

УДК 544.4+66.092-977+661.78

## КИНЕТИКА И СОСТАВ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ, ЖЕЛЕЗА И МЕДИ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ АНИОНАМИ

А. Г. Шмаков<sup>1</sup>, А. А. Палецкий<sup>1</sup>, О. В. Нецкина<sup>2</sup>, К. А. Дмитрук<sup>2,3</sup>,  
О. В. Комова<sup>2</sup>, С. А. Муха<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, 630090 Новосибирск, shmakov@kinetics.nsc.ru

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск

<sup>3</sup>Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

Для синтеза наноразмерных материалов, применяемых в различных областях, в том числе для химического катализа, в качестве перспективных прекурсоров рассматриваются металлоорганические комплексы переходных металлов с неорганическими анионами. В данной работе синтезированы и охарактеризованы металлоорганические комплексы никеля, железа, меди с органическим лигандом — имидазолом и с неорганическим — нитрат-анионом. С помощью методов термогравиметрического анализа при низкой скорости нагрева, а также динамического масс-спектрометрического высокоскоростного термического анализа определены кинетические параметры термического разложения синтезированных металлоорганических комплексов. В условиях высокоскоростного нагрева идентифицированы основные газообразные продукты термического разложения исследованных комплексов. Изучен химический и фазовый состав конденсированных продуктов сгорания металлоорганических комплексов на воздухе.

Ключевые слова: металлоорганические комплексы, имидазол, оксид железа, оксид никеля, оксид меди, кинетика термического разложения, наноразмерные материалы.

DOI 10.15372/FGV2022.9266  
EDN WSKUFM

### ВВЕДЕНИЕ

Наноразмерные материалы, такие как наночастицы металлов и их оксидов, находят широкое применение в различных областях: микроэлектронике, медицине, синтезе новых композитных материалов и многих других. Однако самым перспективным направлением можно считать их использование в качестве катализаторов, в том числе для получения экологически чистых моторных топлив, утилизации CO<sub>2</sub> с одновременным получением метана и других ценных веществ, а также для управления скоростью горения конденсированных энергетических материалов, используемых в различных газогенерирующих устройствах, таких, например, как автомобильные подушки безопасности и т. д. В литературе описано множество подходов к синтезу нанопорошков никеля, меди и

железа, а также их оксидов, однако все эти методы имеют как определенные преимущества, так и недостатки. Широко используется гидротермальный метод, в котором синтез наночастиц происходит при разложении соединений металлов в специальных реакторах в водной среде при высоких давлениях и температурах [1–7].

Наночастицы оксидов никеля, меди и железа получают прокалкой соответствующих гидроксидов металлов, образующихся в реакциях щелочей с солями этих металлов [8–10], а также путем пиролиза в инертной среде полимерных матриц, в которые внедрены неорганические соли никеля [11–14].

Наночастицы меди, используемые в качестве катализатора термического разложения перхлората аммония и других энергетических материалов, также получают путем пиролиза полимерной или графеновой матриц, в которые введены соли меди [15, 16], а также методами механохимического синтеза [17, 18]. Для получения нанопорошков металлов также ши-

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект 075-15-2020-781).

© Шмаков А. Г., Палецкий А. А., Нецкина О. В.,  
Дмитрук К. А., Комова О. В., Муха С. А., 2024.

роко используется метод термического разложения органических солей металлов, например формиатов [19], оксалатов [20], малеатов и фталатов [21, 22], различных металлоорганических комплексов меди [23, 24] и железа [25]. К преимуществам этого способа синтеза нанопорошков металлов относится то, что термическое разложение органических соединений металлов происходит при относительно низких температурах, их пиролиз возможен не только в восстановительной, но и в инертной среде. Основными продуктами термического разложения являются газообразные вещества, поэтому они не загрязняют порошок металла углеродом.

Вместе с тем, наиболее перспективными с технологической точки зрения можно считать методы синтеза металлических и оксидных наночастиц, в которых количество стадий минимально, а исходные реагенты производятся в промышленных масштабах. В последнее время все более широкое применение получает метод синтеза наночастиц металлосодержащей фазы из энергоемких металлоорганических комплексов в процессе их горения [26, 27]. При горении этих соединений происходит интенсивное выделение низкомолекулярных газообразных продуктов, что способствует образованию металлосодержащей фазы с высокой дисперсностью и пористостью. Степень окисления металла в конденсированных продуктах, образующихся во фронте горения, зависит от кислородного баланса металлоорганического комплекса. Недостаток кислорода приводит к восстановлению металлов, что нашло применение для получения мелкодисперсных и пористых металлов, например никеля и меди [26]. Таким образом, каталитическими свойствами металлосодержащих частиц, образующихся непосредственно в волне горения, можно управлять путем варьирования природы структурных компонентов металлоорганических комплексов.

В настоящее время для получения высокодисперсных частиц NiO, Ni, а также смешанных композитов NiO—Ni применяется метод горения глицин-нитратных предшественников [27–39]. В этом случае при варьировании соотношения между органическим компонентом, выполняющим роль восстановителя, и окислителем, к числу которых относятся нитрат никеля и кислород, можно управлять составом композитов NiO—Ni. При термоллизе нитрата никеля (без глицина) образуется оксид никеля. В работе [37] показано, что добавление к нему

даже небольшого количества глицина способствует образованию примеси Ni<sup>0</sup>. В дальнейшем многочисленные исследования показали, что при избытке органического компонента в качестве продукта горения образуется металлическая фаза никеля [40–44]. Исследованиями *in situ* установлено, что она образуется в результате восстановления оксида никеля, формирующегося на стадии горения [38, 45–47]. В роли восстановителя после высокотемпературной стадии выступает прежде всего аммиак, который, как известно, является продуктом термоллиза глицина [38, 48].

Расчеты термодинамических характеристик подтверждают, что повышение содержания глицина в составе топливной композиции, а значит, и количества образующегося в зоне реакции аммиака увеличивает адиабатическую температуру горения, содержание водорода и долю восстановленного металла в продуктах горения [46, 47]. Сопоставительное исследование показывает, что органические компоненты, содержащие азот, и их высокая концентрация в составе топливной композиции, как правило, являются предпочтительным условием получения металла в продуктах горения [49]. Отметим, что другими азотсодержащими топливными компонентами, которые достаточно часто используются для получения нанодисперсных металлов методом горения, являются гексаметилентетрамин (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>) [50], гидразин (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) [51], мочевины [52], лецитин [53].

Таким образом, в настоящий момент в литературе отсутствуют сведения о термическом разложении и горении никелевых, железных и медных металлоорганических комплексов с нитрат-анионами, что подчеркивает необходимость изучения этих процессов для разработки подходов целенаправленного синтеза никель-, железо- и медьсодержащих наночастиц с заданным составом и свойствами, в которых скорость нагрева играет важную роль.

Целью данной работы являлось исследование структуры синтезированных нитратных комплексов никеля, железа и меди с имидазолом, определение кинетических закономерностей их термического разложения при скорости нагрева 5 °C/мин и в условиях высокоскоростного нагрева, характерного для процессов горения (100 ÷ 1 000 °C/с), а также изучение химического и фазового состава конденсированных продуктов сгорания изученных металлоорганических комплексов на воздухе.

## 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 1.1. Синтез энергоемких комплексных соединений

*Нитрат гексаимидазолникеля* (II) —  $\text{Ni}(\text{Im})_6(\text{NO}_3)_2$ . В качестве исходных соединений для синтеза нитрата гексаимидазолникеля (II) использовали имидазол ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ , CAS № 288-32-4, 99 % (мас.)) и нитрат никеля ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ГОСТ 4055-78, 98 % (мас.)).

Синтез был реализован двумя способами. В первом варианте комплекс готовили в этаноле. К 0.06 моль имидазола (Im) в 10 мл этанола прикапывали при непрерывном перемешивании раствор 0.01 моль  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 10 мл этанола. Раствор приобретал синий цвет, и после добавления всей порции соли никеля выпадал сине-фиолетовый осадок. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством холодной воды и этанолом. Высушивали в вакуумном шкафу, затем в эксикаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Выход продукта составил 91 %.

Во втором случае комплекс был синтезирован без использования растворителей — в расплаве имидазола. В разогретый керамический тигель, помещенный на плитку с заданной температурой 170 °C, насыпали 0.06 моль имидазола. К полученному расплаву (90 °C) быстро, при непрерывном перемешивании, прибавляли 0.01 моль  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В результате образовывался зеленый расплав, который моментально превращался в бледно-фиолетовую комковатую массу. Далее температуру плитки увеличивали до 200 °C, и продолжали перемешивание еще в течение  $\approx 1$  ч. Это обеспечило нагрев реакционной смеси до 150 °C и ее постепенное высыхание до состояния сыпучего порошка. Порошок остужали до комнатной температуры в эксикаторе с  $\text{CaCl}_2$ .

*Нитрат тетраимидазолмеди* (II) —  $\text{Cu}(\text{Im})_4(\text{NO}_3)_2$ . В качестве исходных соединений для синтеза нитрата тетраимидазолмеди (II) использовали имидазол ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ , CAS № 288-32-4, 99 % (мас.)) и нитрат меди ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ , CAS 19004-19-4, 98 % (мас.)).

Синтез был реализован двумя способами. В первом варианте комплекс готовили в водном растворе. Для этого к раствору 0.04 моль имидазола в 5 мл воды при непрерывном перемешивании добавляли по каплям 0.01 моль нитрата меди в 5 мл воды. Через 5 ÷ 7 мин перемешивания выпал синий осадок. Реакционную

смесь продолжали перемешивать еще 30 мин, после чего выдерживали при 2 °C в течение  $\approx 17$  ч. Далее осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством холодной воды и этанолом. Сушили в вакуумном шкафу и над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Выход продукта составил 65 %.

Во втором случае комплекс готовили без использования растворителей — в расплаве имидазола. В разогретый керамический тигель, помещенный на плитку с заданной температурой 130 °C, насыпали 0.04 моль имидазола. К полученному расплаву (90 °C) быстро, при непрерывном перемешивании прибавляли 0.01 моль  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ . В результате образовывался фиолетовый расплав, который быстро превращался в ярко-фиолетовую комковатую массу. Далее температуру плитки увеличивали до 180 °C и продолжали перемешивание еще в течение  $\approx 1$  ч. Это обеспечило нагрев реакционной смеси до 120 °C и ее постепенное высыхание до состояния сыпучего порошка. Порошок остужали до комнатной температуры в эксикаторе с  $\text{CaCl}_2$ .

*Нитрат тетраимидазолжелеза* (III) —  $\text{Fe}(\text{Im})_4(\text{NO}_3)_3$ . В качестве исходных соединений для синтеза нитрата тетраимидазолжелеза (III) использовали имидазол ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ , CAS № 288-32-4, 99 % (мас.)) и нитрат железа ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , CAS 7782-61-8, > 99 % (мас.)).

Синтез был реализован двумя способами. В первом варианте комплекс готовили в этаноле. Для этого к 0.06 моль имидазола в 10 мл этанола приливали 0.01 моль нитрата железа в 10 мл этанола. В результате образовывался рыже-коричневый осадок, который отфильтровывали, промывали небольшим количеством этанола, высушивали в вакуумном шкафу и над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Выход продукта составил 62 %.

Во втором случае комплекс готовили без использования растворителей — в расплаве имидазола. В разогретый керамический тигель, помещенный на плитку с заданной температурой 180 °C, насыпали 0.06 моль имидазола. К полученному расплаву (90 °C) быстро, при непрерывном перемешивании, прибавляли 0.01 моль  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . В результате образовывался темно-коричневый расплав, наблюдалось газовыделение. Далее температуру плитки увеличивали до 220 °C и продолжали непрерывное перемешивание еще в течение  $\approx 2$  ч. Расплав при этом медленно загустевал, а затем постепенно «высыхал» до состо-

яния сыпучего красновато-коричневого порошка. Порошок остужали до комнатной температуры в эксикаторе с  $\text{CaCl}_2$ .

## 1.2. Методы исследования энергоемких комплексных соединений никеля, железа и меди

Количественное содержание Ni, Fe, Cu в комплексных соединениях определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе Optima 4300 DV («Perkin Elmer», США). Количественное содержание C, H, N проводили на автоматическом CHNS-анализаторе EURO EA 3000 («Euro Vector S.p.A.», Италия) в вертикальном реакторе в динамическом режиме при  $1\,050\text{ }^\circ\text{C}$  в токе He с добавкой  $\text{O}_2$ , навески проб  $0.5 \div 2.0$  мг. Основные результаты элементного анализа представлены в табл. 1.

Инфракрасные спектры нарушенного полного внутреннего отражения (ИК-спектры НПВО) снимали на спектрометре Agilent

Cary 600 («Agilent Technologies», США), оснащенном приставкой Gladi ATR («PIKE Technologies», США) в диапазоне  $4\,000 \div 250\text{ см}^{-1}$ , а также на приборе Cary 630 («Agilent Technologies», США) в диапазоне  $4\,000 \div 500\text{ см}^{-1}$ . Для записи спектра использовали порошок комплекса или исходного лиганда, который помещали непосредственно на рабочую поверхность спектрометра без прессования.

Термический анализ соединений выполняли на установке Netzsch STA 449 C Jupiter, оснащенной держателем ДСК/ТГ, в интервале температур  $20 \div 500\text{ }^\circ\text{C}$  в токе He ( $20\text{ мл/мин}$ ). Скорость нагрева образцов составляла  $5\text{ }^\circ\text{C/мин}$ , масса навески — 5 мг.

Анализ состава газообразных продуктов и кинетики термического разложения в условиях высокоскоростного нагрева в инертной газовой среде проводился методом динамического масс-спектрометрического термического анализа (ДМСТА) с использованием молекулярно-

Таблица 1

Характеристики синтезированных комплексных соединений никеля, меди и железа

Комплекс (метод синтеза)	Брутто-формула, молярная масса, энтальпия образования	Состав комплексов, %		Кислородный баланс, %
		расчет	эксперимент	
Ni(Im) <sub>6</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (из спиртового раствора)	Ni(C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ni — 9.93	Ni — 9.30	–116
	NiC <sub>18</sub> H <sub>24</sub> N <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	C — 36.57	C — 36.53	
Ni(Im) <sub>6</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (из расплава)	M = 591 г/моль	H — 4.09	H — 4.17	
	$\Delta H_f^0 = -240\text{ кДж/моль}$	N — 33.17	N — 33.66	
Cu(Im) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (из расплава)	Cu(C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cu — 13.9	Cu — 14.2	–94
	CuC <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	C — 31.3	C — 30.9	
Cu(Im) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (из водного раствора)	M = 460 г/моль	H — 3.5	H — 3.4	
	$\Delta H_f^0 = -360\text{ кДж/моль}$	N — 30.4	N — 30.1	
Fe(Im) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (из расплава)	Fe(C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Fe — 10.9	Fe — 9.6	–76
	FeC <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>11</sub> O <sub>9</sub>	C — 28.0	C — 28.9	
Fe(Im) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (из спиртового раствора)	M = 514 г/моль	H — 3.1	H — 3.6	
	$\Delta H_f^0 = -690\text{ кДж/моль}$	N — 30.0	N — 29.4	
Fe(Im) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (из спиртового раствора)		O — 28.0	Fe — 27.4	
			C — 20.7	
			H — 3.0	
			N — 20.2	

пучковой системы отбора проб [54, 55]. Метод ДМСТА позволяет определять кинетику процесса разложения конденсированных веществ с одновременной идентификацией газообразных продуктов, которые вводятся в масс-спектрометр в режиме молекулярного пучка. Времяпролетный масс-спектрометр МСХ-4 с разрешением по массам  $\approx 70$  в диапазоне масс  $1 \div 150$  а. е. м. позволяет регистрировать интенсивность шести пиков в масс-спектре за 0.02 с. Процесс термического разложения никелевых комплексов проводили в проточном реакторе в потоке инертного газа (аргон) при давлении 1 атм.

Реактор представлял собой кварцевую трубку с внутренним диаметром 1 см. В реакторе установлена кювета из танталовой фольги, открытая со стороны зонда. В кювету помещалась навеска порошка исследуемых комплексов  $\approx 0.7$  мг. Кювета нагревалась пропусканием через нее электрического тока, скорость нагрева варьировалась от 25 до 150 °C/с и задавалась регулируемым блоком питания. Температура кюветы измерялась приваренной к ее центральной части хромель-копелевой термопарой диаметром 50 мкм. Объемный расход газа-носителя через реактор составлял 5 см<sup>3</sup>/с (н. у.). Продукты разложения отбирались кварцевым зондом с внутренним углом раствора конуса 40° и диаметром входного отверстия 70 мкм, расположенного на расстоянии около 2 ÷ 3 мм от кюветы. Для предотвращения забивания отверстия зонда конденсирующимися продуктами разложения кончик зонда нагревался до температуры около 200 °C с помощью электрического нагревателя [56].

В методе ДМСТА регистрируется зависимость от времени интенсивности пиков  $I_i$  в масс-спектре пробы, отобранной на выходе реактора. Интенсивность пиков  $I_i$  прямо пропорциональна скорости образования соответствующих продуктов разложения  $W_i$ :

$$W_i = W_{\text{Ar}} \frac{I_i}{I_{\text{Ar}}} \frac{1}{K_i},$$

где  $K_i$  — калибровочный коэффициент;  $I_{\text{Ar}}, W_{\text{Ar}}$  — интенсивность массового пика аргона и объемная скорость потока аргона [55].

Одновременное измерение зависимости температуры образца и интенсивностей пиков масс продуктов разложения от времени позволяет исследовать кинетику разложения. Скорость образования продукта разложения в

предположении  $n$ -го порядка реакции имеет вид

$$W = \frac{dx}{dt} = k(1 - x)^n,$$

где  $n$  — порядок реакции,  $x$  — доля образования соответствующего продукта, которая определялась как

$$x(t) = \int_0^t I_i dt / \int_0^\infty I_i dt,$$

$k$  — константа скорости реакции,  $k = k_0 \exp(-E_a/RT)$ .

Обработка экспериментальных зависимостей интенсивностей пиков масс, соответствующих  $i$ -му продукту в аррениусовских координатах, позволяет определить энергию активации и предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции, по которой образуется данный продукт.

Для идентификации газообразных продуктов разложения исследованных комплексов были использованы индивидуальные масс-спектры веществ из базы данных NIST [57].

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 2.1. Характеристика полученных комплексных соединений

Для подтверждения состава синтезированных в данной работе металлоорганических комплексов никеля, железа, меди с органическим лигандом — имидазолом и с неорганическим — нитрат-анионом был определен их элементный состав и соотнесен с теоретическим. В табл. 1 приведены характеристики изученных комплексов.

Также для синтезированных комплексов были получены ИК-спектры НПВО, представленные в табл. 2 и 3, и проведено соотнесение наблюдаемых полос поглощения с литературными данными.

Данные табл. 2 и 3 позволяют утверждать, что взаимодействие имидазола с катионом металла при формировании внутренней координационной сферы металлоорганического комплекса происходит за счет неподеленной электронной пары азота в имидазоле, что согласуется с работами [58, 59].

Таблица 2

Соотнесение частот колебаний ( $\text{см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах НПВО имидазола и комплекса  $\text{Ni}(\text{Im})_6(\text{NO}_3)_2$ , полученного в расплаве (идентификация колебаний выполнена на основании литературных данных)

Имидазол (данная работа)	$\text{Ni}(\text{Im})_6(\text{NO}_3)_2$ (данная работа)	$\text{Ni}(\text{Im})_6(\text{NO}_3)_2$ [48]	$\text{Ni}(\text{Im})_6(\text{NO}_3)_2$ [47]	Соотнесение
3 120 (vs) 3 104 (sh) 3 014 (vs) 2 911 (vs) 2 817 (vs) 2 788 (vs) 2 696 (vs) 2 617 (vs)	3 180 (vs) 3 135 (vs) 3 063 (m) 2 950 (m) 2 857 (w)	3 180 (s)  3 060 (s)	3 173 (s)  3 135	$\nu(\text{N—H})$  $\nu(\text{C—H})$
1 540 (s) 1 495 (m) 1 481 (m) 1 448 (s)	1 537 (m) 1 502 (w) 1 490 (w) 1 439 (w)	1 540 (s) 1 500 (m, br)	1 540 1 503 1 490	$\nu$ ring
—	1 370 (vs)	1 380 (vs, br)	1 373	$\nu_3(\text{NO}_3)$
1 325 (s)	1 324 (s)	1 329 (s)	1 326	$\nu$ ring
1 261 (w)	1 253 (w)	1 256 (s)	1 255	$\delta(\text{CH})$
1 244 (w)	1 233 (w)	1 240 (br, sh)	1 235	$\delta(\text{NH})$
1 146 (w)	1 138 (w)	1 140 (br)	1 141	$\nu$ ring
1 098 (m)	1 098 (m)	1 105 (s) 1 097 (s)	1 104 1 099	$\delta(\text{C—H})$
1 054 (s)	1 067 (s)	1 074 (s)	1 072	$\delta(\text{CH})$
933 (s)	933 (m)	937 (s)	938	$\gamma(\text{N—H})$ , $\delta$ ring, $\gamma(\text{C—H})$
921 (s) 895 (m) 838 (s) 825 (s)	921 (w) 845 (m)	920 (m) 848 (s)	921 848	$\delta$ ring, $\gamma(\text{C—H})$
—	825 (w)	828 (m)	827	$\nu_2(\text{NO}_3)$
747 (m) 734 (s)	743 (s)	748 (vs)	747	$\gamma(\text{C—H})$
—	712 (w)	712 (m)	715	$\nu_4(\text{NO}_3)$
655 (s) 616 (m)	665 (m) 613 (m)	661 (s)	670 616	$\gamma$ ring
—	260 (w)	—	261	$\nu(\text{Ni—N})$

Примечания. vs — very strong (очень сильная), s — strong (сильная), m — medium (средняя), w — weak (слабая), br — broad (широкая), sh — shoulder (плечо), ring — деформационные колебания ароматического кольца.

## 2.2. Термолиз комплексов в неизотермических условиях в инертной среде

Термохимические превращения комплексных соединений никеля, железа и меди были изучены методом термического анализа при скорости нагрева  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$  в потоке инертного

газа (гелий). Закономерности изменения массы при нагреве выбранных объектов исследования и наблюдаемые тепловые эффекты приведены на рис. 1.

Из кривых, полученных методом дифференциальной термогравиметрии (ДТГ), исследуемых комплексов видно, что их термическое

Таблица 3

Характеристические полосы поглощения синтезированных комплексных соединений меди и железа в ИК-спектрах НПВО и их идентификация в соответствии с литературными данными

Характерные колебания	Полосы поглощения				Источник
	Im	Cu(Im) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		Fe(Im) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
		из расплава	из водного раствора	из расплава	
$\nu(\text{N—H}) + \nu(\text{C—H})$	3 130 3 010 2 910 2 820 2 780 2 690 2 610	3 160 3 140 2 960 2 860	3 160 3 140 2 960 2 860	3 210 3 130 2 960 2 850 2 760 2 640	[60]
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1 670	1 760	1 760	1 760	[61]
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1 540 1 500	1 540 1 510	1 540 1 510	1 590 1 540	
$\nu(\text{C—N})$	1 480 1 450	1 490 1 440	1 490 1 440	1 530 1 490	
$\nu(\text{C—C})$	1 330 1 320	1 330 1 320	1 330 1 320	1 340 1 320	
$\nu_3(\text{NO}_3)^-$	—	1 310 1 390	1 310 1 390	1 300 1 380	
$\delta(\text{C—H}) + \delta(\text{N—H})$	1 260 1 240 1 140 1 100	1 260 1 240 1 170 1 130	1 260 1 240 1 170 1 130	1 250 1 240 1 170 1 130	
$\delta(\text{C}=\text{N—H})$	1 050	1 090	1 090	1 090	
$\nu_1(\text{NO}_3)^-$	— —	1 070 1 050	1 070 1 050	1 070 1 040	[61, 62]
$\delta(\text{C—C})$	930	950	950	950	
$\gamma(\text{C—H})$	920 890	940 920	940 920	940 900	
$\gamma(\text{N—H})$	840	860	860	870	
Деформационные колебания ароматического кольца	830	850	850	860	
$\nu_2(\text{NO}_3)^-$	—	820	820	830	
$\gamma(\text{C—H})$	750 740	760 750	760 750	790 760	
$\nu_4(\text{NO}_3)^-$	—	710	710	720	
Деформационные колебания ароматического кольца	660 620	660 620	660 620	660 620	

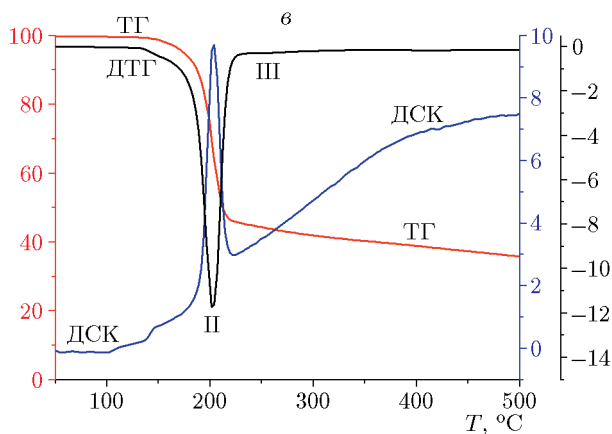
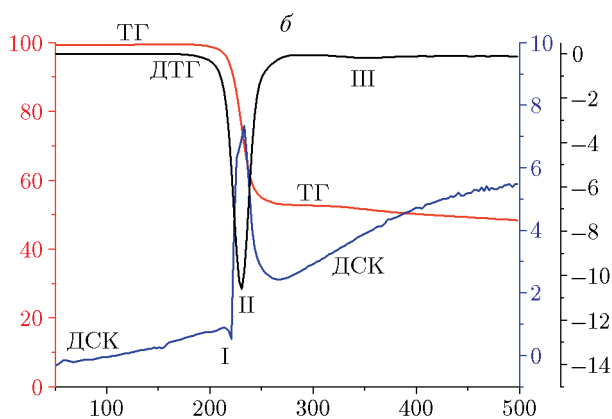
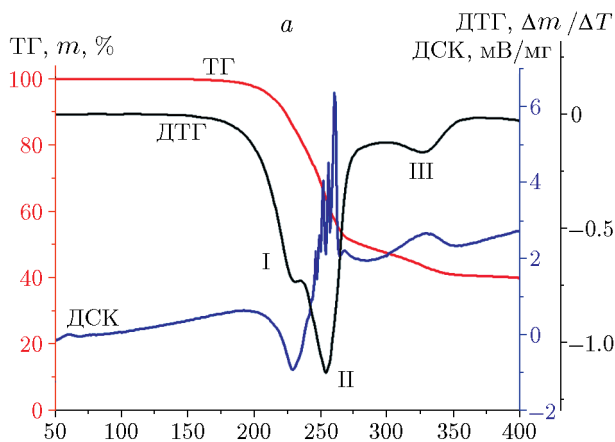


Рис. 1. Данные термического анализа  $\text{Ni}(\text{Im})_6(\text{NO}_3)_2$  (а),  $\text{Cu}(\text{Im})_4(\text{NO}_3)_2$  (б),  $\text{Fe}(\text{Im})_4(\text{NO}_3)_3$  (в) (поток  $\text{He}$ , 5 мг,  $\beta = 5^\circ\text{C}/\text{мин}$ )

разложение имеет ряд стадий, особенно хорошо это проявляется для нитрат-имидазольного комплекса никеля (рис. 2,а). Заметная потеря массы происходит при температуре выше  $200^\circ\text{C}$ , а при  $230^\circ\text{C}$  на кривой ДТГ наблюдается первый пик (стадия I), амплитуда которого соответствует потере массы  $\Delta m \approx 20\%$ ,

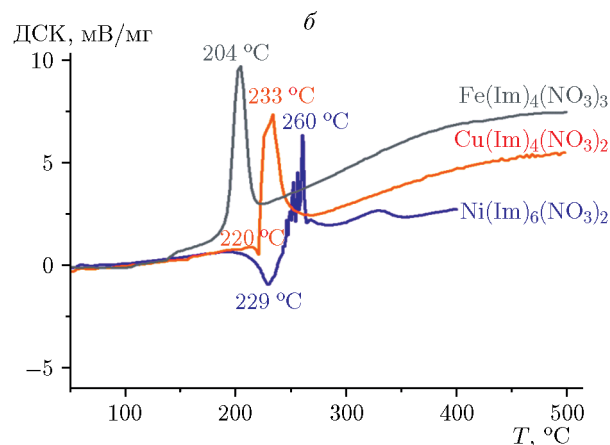
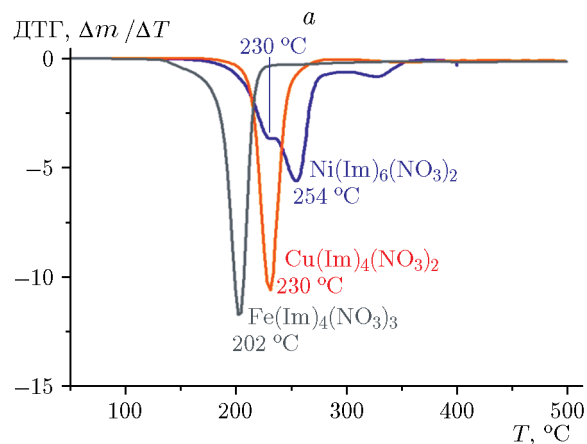


Рис. 2. Влияние природы металла на температуру начала разложения нитрат-имидазольных комплексов (а) и на тепловой эффект (б)

что соотносится с отщеплением двух молекул имидазола из этого соединения. Такое поведение типично для термоллиза комплексных соединений, в координационную сферу которых входят нейтральные N-донорные лиганды [63, 64]. Важно отметить, что эта стадия сопровождалась слабым эндотермическим эффектом. Согласно расчетам отщепление двух молекул имидазола из структуры этого комплекса повышает кислородный баланс, но не так значительно: с  $-116$  до  $-93\%$ . Такая структурная перестройка, по-видимому, приводит к тому, что с дальнейшим ростом температуры скорость разложения образца увеличивается, стадия I переходит в стадию II, которая достигает максимума при температуре  $250^\circ\text{C}$  (см. рис. 2,а). При этой же температуре наблюдается максимальный экзотермический эффект, обусловленный окислительно-восстановительными превращениями, где молекулы имидазола выполняют роль топлива,



а нитрат-анионы действуют как окислители. С дальнейшим ростом температуры скорость разложения уменьшается, но при 330 °С на кривых ДТГ и ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии) появляются пики, указывающие на карбонизацию продуктов неполного разложения органического лиганда с выделением газообразных продуктов (стадия III).

Проведенный анализ результатов термического разложения комплексных соединений меди и железа также показал, что они имеют аналогичные стадии термолитиза, которые могут быть выражены в разной степени. Так, для нитрат-имидазольного комплекса меди (рис. 1,б) хорошо идентифицируются все три стадии, аналогично рассмотренным выше комплексам никеля. Для нитрат-имидазольного комплекса железа (рис. 1,в) не зафиксирована стадия I, на которой происходит удаление лигандов из ближайшего окружения металла, но стадия II протекает с интенсивным выделением тепла. По-видимому, лиганды, выходя из окружения металла, мгновенно окисляются анионами.

Учитывая полученные результаты, можно сделать вывод, что при разложении комплексов образуется металлсодержащая фаза, которая ускоряет взаимодействие органического компонента комплекса с анионами-окислителями.

При этом в присутствии железа термохимические превращения его нитрат-имидазольного комплекса протекают эффективнее, чем в случае никеля и меди (рис. 2).

Следовательно, природа металла играет ключевую роль в термохимических превращениях комплексных соединений, поскольку она определяет температуру начала разложения комплекса (рис. 2,а) и величину теплового эффекта (рис. 2,б).

### 2.3. Кинетика превращений комплексов в условиях низкоскоростного нагрева

На основе результатов исследования термохимических превращений синтезированных комплексных соединений в инертной среде (гелий) была сделана оценка кинетических параметров этого процесса. Полученные термогравиметрические данные при скорости нагрева 5 °С/мин для комплексов  $\text{Ni}(\text{Im})_6(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{Im})_4(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cu}(\text{Im})_4(\text{NO}_3)_2$  были обработаны методами Коутса — Редферна [65] и Горовица — Мецгера [66] с построением прямых в линейных координатах, а также методом Коутса — Редферна с подбором кинетических параметров генетическим алгоритмом [67, 68] (табл. 4). Полученные кривые разложения хорошо описываются

Таблица 4

Кинетические параметры термического разложения синтезированных комплексов, полученных разными методами

Образец	Параметр	Коутс — Редферн		Горовиц — Мецгер		Коутс — Редферн с применением генетического алгоритма	
		стадия I	стадия II	стадия I	стадия II	стадия I	стадия II
$\text{Ni}(\text{Im})_6(\text{NO}_3)_2$	$E$ , кДж/моль	88.5	252.7	125.4	260.6	122.9	260.2
	$\alpha$	0.02 ÷ 0.18	0.35 ÷ 0.72	0.02 ÷ 0.32	0.35 ÷ 0.72	0.06 ÷ 0.76	
	$R^2$	0.9938	0.9902	0.9965	0.9914	0.9995	
$\text{Cu}(\text{Im})_4(\text{NO}_3)_2$	$E$ , кДж/моль	245.7		283		256.3	
	$\alpha$	0.01 ÷ 0.80		0.01 ÷ 0.80		0.06 ÷ 0.85	
	$R^2$	0.9944		0.9982		0.9940	
$\text{Fe}(\text{Im})_4(\text{NO}_3)_3$	$E$ , кДж/моль	175.9		198.5		217.4	
	$\alpha$	0.05 ÷ 0.82		0.05 ÷ 0.82		0.08 ÷ 0.81	
	$R^2$	0.9948		0.9976		0.9962	

Примечания.  $E$  — энергия активации реакции термолитиза,  $\alpha$  — степень разложения вещества,  $R^2$  — коэффициент детерминации.

кинетикой первого порядка, поскольку все коэффициенты детерминации  $R^2$  выше 0.95.

#### 2.4. Газообразные продукты, выделяющиеся в условиях высокоскоростного нагрева комплексов

Было изучено термическое превращение никелевых, железных и медных комплексов в условиях высокоскоростного нагрева в среде аргона, приближенных к условиям горения высокоэнергетических твердотопливных композиций в обедненной кислородом среде. Эти комплексы способны при тепловом инициировании к самопроизвольному превращению (горению) в инертной среде, о чем свидетельствовала яркая световая вспышка с характерным звуком.

Методом ДМСТА были получены сведения о составе газообразных продуктов термического разложения нитрат-имидазольных комплексов никеля, меди и железа. При их разложении наблюдается выделение имидазола, поскольку в масс-спектрах присутствует пик  $m/z = 68$ , характерный для этого соединения. Однако для медного и железного комплексов количество свободного имидазола значительно меньше, чем у никелевого комплекса (рис. 3). С повышением температуры количество свободного лиганда уменьшается, но возрастает количество продуктов полного окисления (рис. 4).

Таким образом, с помощью масс-спектрометрии были зафиксированы основные продукты термораспада монометаллических комплексных соединений с разными комплексообразующими металлами. Путем сопоставления результатов масс-спектрометрии с литературными данными были описаны кинетика и механизм термохимических превращений имидазольных комплексов никеля, железа и меди в условиях высокоскоростного нагрева.

#### 2.5. Кинетика превращений комплексов в условиях высокоскоростного нагрева

Зависимости масс-спектральных пиков от времени при нагреве комплексов  $\text{Ni}(\text{Im})_6(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{Im})_4(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Cu}(\text{Im})_4(\text{NO}_3)_2$  были обработаны методом Коутса — Редферна с применением генетического алгоритма (табл. 5). Поскольку в данном случае анализируются продукты реакции, сделать выводы о кинетических параметрах разложения можно только в том случае, если

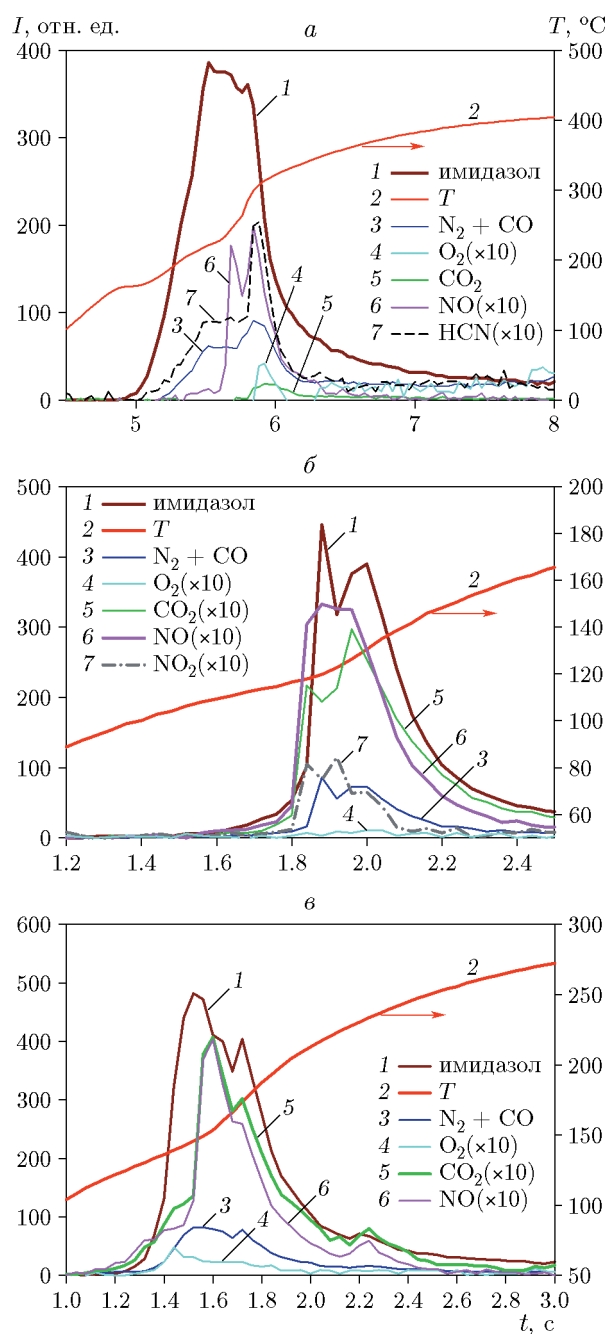


Рис. 3. Выделение газов при термическом распаде комплексов  $\text{Ni}(\text{Im})_6(\text{NO}_3)_2$  (а),  $\text{Fe}(\text{Im})_4(\text{NO}_3)_3$  (б),  $\text{Cu}(\text{Im})_4(\text{NO}_3)_2$  (в)

параллельно не идут побочные процессы, влияющие на количество идентифицированных продуктов, и их выход в процессе близок к 100 %. В литературе потеря массы на первой стадии разложения имидазольных комплексов объясняется удалением части лигандов, что позволяет описывать эту стадию разложения через скорость образования продуктов. В

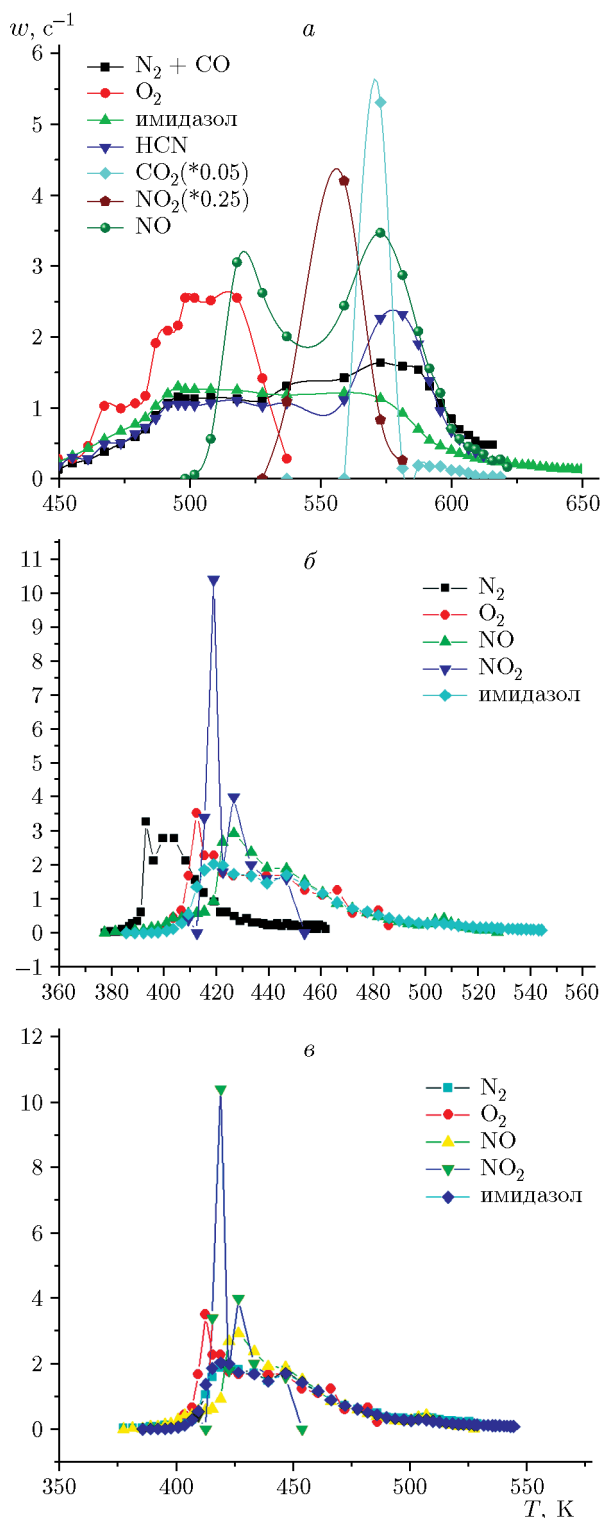


Рис. 4. Экспериментальные скорости выделения газов в зависимости от температуры при термическом распаде комплексов  $\text{Ni(Im)}_6(\text{NO}_3)_2$  (а),  $\text{Fe(Im)}_4(\text{NO}_3)_3$  (б),  $\text{Cu(Im)}_4(\text{NO}_3)_2$  (в)

таком случае доля разложения в произвольный момент времени соответствует доле выделившегося продукта к этому времени от всего выделившегося в ходе реакции продукта, поэтому описанные выше подходы остаются

неизменными, а  $\alpha(t) = \int_{t_0}^t I(t)dt / \int_{t_0}^{t_{fin}} I(t)dt$ ,

где  $I(t)$  — интенсивность пика продукта в масс-спектре,  $t$  — текущее время,  $t_0$  — время начала реакции,  $t_{fin}$  — время окончания реакции. Остальные продукты разложения были также обработаны в предположении, что они образуются с выходом 100 %.

Как отмечалось ранее, в масс-спектрах продуктов разложения имидазольных комплексов присутствует пик  $m/z = 68$ , который относится к имидазолу. По динамике их выделения можно судить об энергии активации первой стадии.

Для имидазольных комплексов кривые выделения имидазола плохо описываются кинетикой первого порядка, а также параллельно с имидазолом наблюдаются пики  $m/z = 28$  и  $30$ , соответствующие  $\text{N}_2$  и  $\text{NO}$ , что свидетельствует об окислении имидазола нитрат-анионом уже на этой стадии. Это существенно влияет на вид кинетической кривой и значение энергии активации, однако не исключает возможности качественного сравнения энергий активации стадии удаления лиганда из разных комплексов.

Вторая стадия разложения может быть описана через выделение  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  или других газообразных продуктов, однако вследствие протекания большого количества параллельных процессов сложно судить об их выходе. Несмотря на это, качественное сравнение энергий активации по  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$  приводит к одинаковым выводам.

Анализ полученных результатов позволяет сделать заключение, что энергия активации стадии отщепления лиганда, а следовательно энергия связи лиганда с металлом, возрастает в ряду  $\text{Ni(Im)}_6(\text{NO}_3)_2 < \text{Fe(Im)}_4(\text{NO}_3)_3 < \text{Cu(Im)}_4(\text{NO}_3)_2$ , в то время как энергия активации стадии экзотермического разложения возрастает в ряду  $\text{Fe(Im)}_4(\text{NO}_3)_3 < \text{Ni(Im)}_6(\text{NO}_3)_2 < \text{Cu(Im)}_4(\text{NO}_3)_2$ . Важно сказать, что эти результаты не могли быть получены из данных стандартного термического анализа, поскольку стадии отщепления

Таблица 5

Кинетические параметры термического разложения комплексов, полученных методом Коутса — Редферна с применением генетического алгоритма

Образец	$m/z$	Скорость нагрева, К/с	Продукт	$E$ , кДж/моль	
				стадия I	стадия II
$\text{Ni(Im)}_6(\text{NO}_3)_2$	68, 28, 30, 32, 44, 46	75	68 — имидазол	74.6	155.4
			28 — $\text{N}_2$	96.5	160.7
			32 — $\text{O}_2$	180.1	—
$\text{Fe(Im)}_4(\text{NO}_3)_3$	68, 28, 30, 32, 44, 46	75	68 — имидазол	149.6	
			28 — $\text{N}_2$	151.6	
			32 — $\text{O}_2$	74.7	
$\text{Cu(Im)}_4(\text{NO}_3)_2$	68, 28, 30, 32, 44, 46	75	68 — имидазол	194.5	179.8
			28 — $\text{N}_2$	217.0	205.1
			32 — $\text{O}_2$	162.9	—

Таблица 6

Данные рентгенофазового анализа конденсированных продуктов газификации комплексов, синтезированных безрастворным методом из расплава при  $T_{set} = 500\text{ }^\circ\text{C}$

Исходный комплекс	Фазовый состав	Номер PDF	Содержание, % (мас.)	Средний размер ОКР, нм	
				LVol-IB	LVol-FWHM
$\text{Ni(Im)}_6(\text{NO}_3)_2$	NiO	47-1049	80	20 (1)	26 (1)
	$\text{Ni}^0$	04-0850	20	59 (5)	74 (7)
$\text{Cu(Im)}_4(\text{NO}_3)_2$	CuO	45-937	74	28	37
	$\text{Cu}_2\text{O}$	5-667	24	30	37
	Cu	4-836	2	76	72
$\text{Fe(Im)}_4(\text{NO}_3)_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	33-664	89	40	54
	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	19-629	11	30	41

Примечания. ОКР — область когерентного рассеяния, LVol-IB — размеры ОКР, вычисленные по интегральной интенсивности рефлексов, LVol-FWHM — по полуширине рефлексов.

лиганда и окислительно-восстановительная реакция между лигандом и анионом для комплексов  $\text{Ni(Im)}_6(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe(Im)}_4(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Cu(Im)}_4(\text{NO}_3)_2$  протекают одновременно.

2.6. Характеристика металлсодержащей фазы, формирующейся в волне горения

Продукт горения комплекса  $\text{Ni(Im)}_6(\text{NO}_3)_2$  был получен на воздухе в кварцевом тигле при температуре  $T_{set} = 300\text{ }^\circ\text{C}$  с дальнейшим повышением до  $T_{set} = 500\text{ }^\circ\text{C}$  и выдерживанием в течение 15 мин, что обеспечило газификацию комплекса на 60 %.

Это было сделано целенаправленно, чтобы изучить продукт термоллиза комплекса, поскольку степень его газификации соответствует степени разложения образца на стадии II термохимических превращений (см. рис. 2). Рентгенофазовый анализ (табл. 6) выявил, что продукт горения  $\text{Ni(Im)}_6(\text{NO}_3)_2$  содержит только две кристаллические фазы никеля —  $\text{Ni}^0$  и NiO.

Метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) подтвердил, что этот образец преимущественно состоит из мелких частиц NiO и более крупных частиц металлического  $\text{Ni}^0$ . Можно предполо-

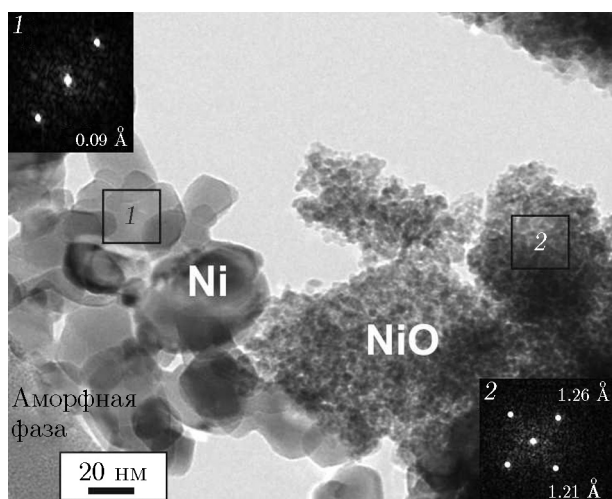


Рис. 5. Изображения ПЭМ ВР продуктов газификации комплекса  $\text{Ni}(\text{Im})_6(\text{NO}_3)_2$ , полученного плавлением

жить, что формирование  $\text{Ni}^0$  при горении на воздухе связано с восстановлением оксида никеля аммиаком, который образуется при распаде молекулы имидазола [69–71], аналогично случаю горения глицин-нитратных композиций [38, 48].

Кроме того, в продукте горения комплекса  $\text{Ni}(\text{Im})_6(\text{NO}_3)_2$  присутствует аморфная фаза (рис. 5). По-видимому, она представляет собой

углеродсодержащий остаток неполного разложения органического лиганда комплекса, который при достижении температуры  $\approx 400^\circ\text{C}$  начинает окисляться с образованием  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$  [72].

Продукты горения комплексов  $\text{Cu}(\text{Im})_4(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Fe}(\text{Im})_4(\text{NO}_3)_3$ , полученных в аналогичных условиях на воздухе при  $T_{\text{set}} = 500^\circ\text{C}$ , представляют собой крупные агрегаты разной морфологии (рис. 6), состоящие из более мелких частиц (рис. 7).

Локальный анализ кристаллической структуры отдельных частиц (рис. 7) показал, что в случае  $\text{Cu}(\text{Im})_4(\text{NO}_3)_2$  они представляют собой оксиды меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  (PDF № 5-667: [220] —  $1.5100 \text{ \AA}$ ),  $\text{CuO}$  (PDF № 45-937: [-113] —  $1.5058 \text{ \AA}$ ; [022] —  $1.4184 \text{ \AA}$ ; [112] —  $1.7769 \text{ \AA}$ ). Кроме того, присутствуют частицы металла (PDF № 4-836: [220] —  $1.2780 \text{ \AA}$ ; [311] —  $1.0900 \text{ \AA}$ ), окруженные аморфным углеродом (рис. 6,б), который, по-видимому, предотвращает их окисление при горении. Ранее нами было отмечено (см. рис. 1,б), что, в отличие от железосодержащего комплекса, термолиз комплекса  $\text{Cu}(\text{Im})_4(\text{NO}_3)_2$  на воздухе сопряжен с образованием трудноокисляемого продукта неполного термолиза имидазола.

Для образца, полученного при горении комплекса  $\text{Fe}(\text{Im})_4(\text{NO}_3)_3$  (рис. 8), обнаружены

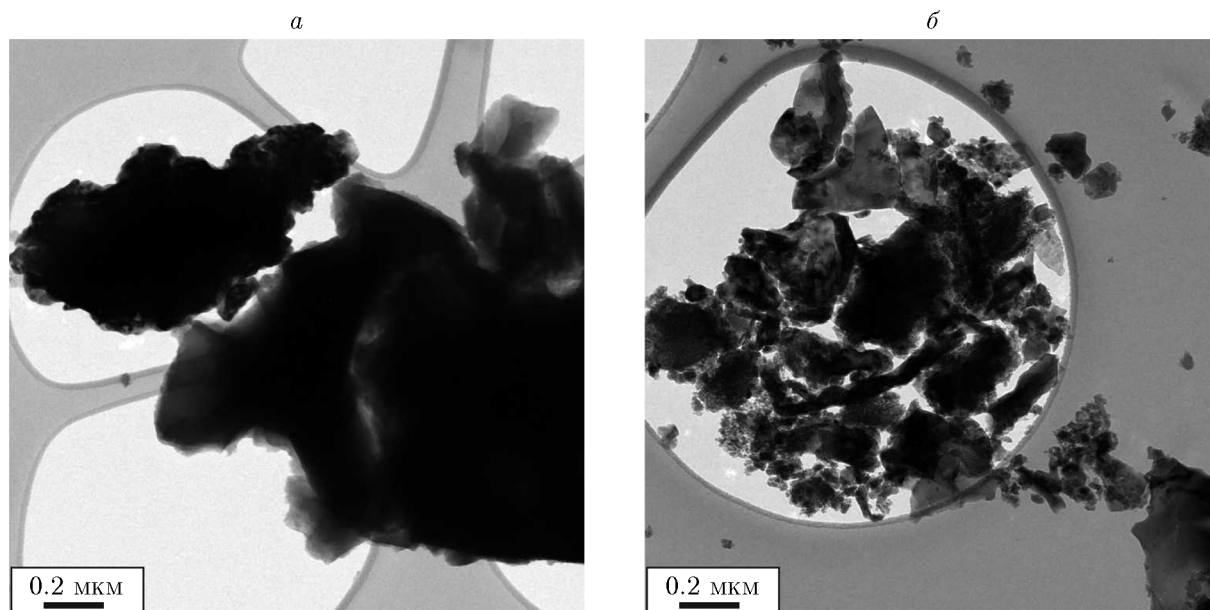


Рис. 6. Изображение ПЭМ ВР продуктов газификации комплексов  $\text{Cu}(\text{Im})_4(\text{NO}_3)_2$  (а) и  $\text{Fe}(\text{Im})_4(\text{NO}_3)_3$  (б), полученных плавлением

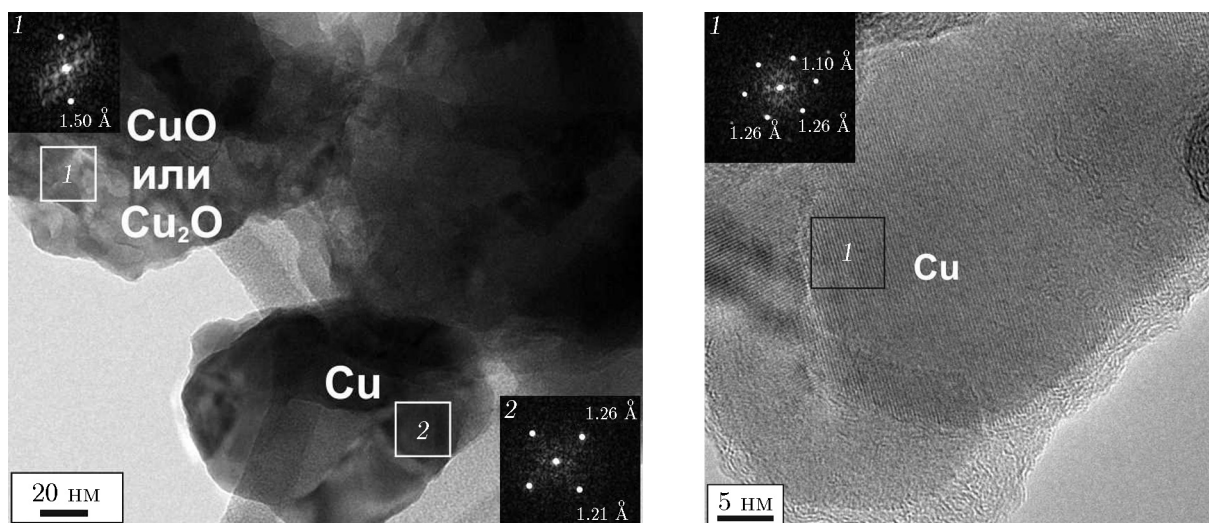


Рис. 7. Детальный анализ структуры продуктов горения комплекса  $\text{Cu}(\text{Im})_4(\text{NO}_3)_2$ , полученного плавлением:

квадраты с цифрами 1 и 2 — области локального анализа кристаллической структуры частицы, которым соответствуют дифрактограммы, показанные на врезках в углу рисунка с соответствующим номером

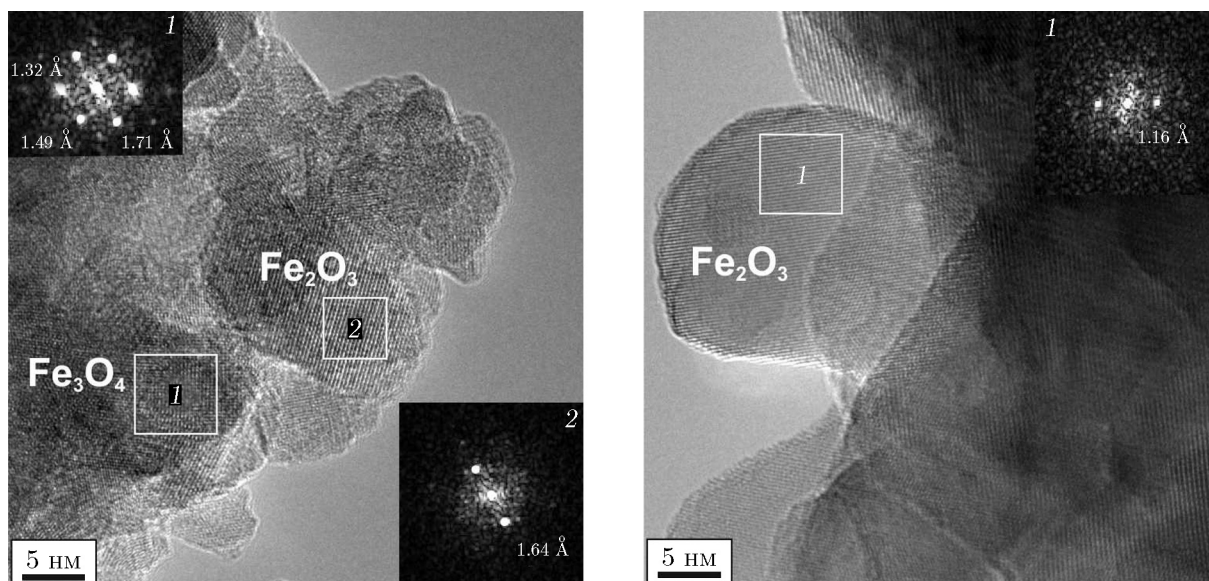


Рис. 8. Детальный анализ структуры продуктов горения комплекса  $\text{Fe}(\text{Im})_4(\text{NO}_3)_3$ , полученного плавлением:

квадраты с цифрами 1 и 2 — области локального анализа кристаллической структуры частицы, которым соответствуют дифрактограммы, показанные на врезках в углу рисунка с соответствующим номером

только оксиды железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (PDF № 33-664: [211] — 1.6367 Å; [122] — 1.6033 Å; [018] — 1.5992 Å; [214] — 1.4859 Å; [208] — 1.3497 Å; [0210] — 1.1632 Å),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (PDF № 19-629: [422] — 1.7146 Å; [440] — 1.4845 Å; [620] — 1.3277 Å).

Рентгенофазовый анализ также под-

твердил преимущественное образование оксидов (см. табл. 6) при горении комплексов  $\text{Cu}(\text{Im})_4(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Fe}(\text{Im})_4(\text{NO}_3)_3$ . В медьсодержащем образце была зафиксирована примесь восстановленного металла в количестве 2 %. Размер кристаллитов образующихся фаз укладывается в нанодиапазон. Для оксидов

он составляет  $28 \div 54$  нм. Более крупные кристаллиты характерны для металлической меди, но их размер не превышает 76 нм.

Таким образом, в волне горения комплекса  $\text{Fe(Im)}_4(\text{NO}_3)_3$ , характеризующегося более низкими температурами стадии II взаимодействия имидазол — лиганд и стадии III доокисления продуктов неполного термоллиза имидазола воздухом (см. рис 1,б), образуются оксиды железа (преимущественно  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Для более термостабильных медь- и никельсодержащих комплексов характерно образование металла наряду с оксидными фазами. Сделано предположение, что восстановление металлов осуществляется под действием аммиака, который выделяется при термическом распаде азотнасыщенных лигандов. Благодаря экранированию аморфным углеродсодержащим слоем (см. рис. 8) металл не подвергается окислению.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были синтезированы и охарактеризованы комплексные соединения состава  $\text{Ni(Im)}_6(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe(Im)}_4(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Cu(Im)}_4(\text{NO}_3)_2$ . Результаты термического анализа показали, что природа металла оказывает существенное влияние на скорость термического разложения изученных комплексов. Тем не менее для них характерны три стадии термодеструкции: (I) удаление лигандов из внутренней координационной сферы катиона металла; (II) окисление органического лиганда нитрат-анионом, сопровождаемое сильным экзотермическим эффектом; (III) пиролиз продуктов неполного разложения органического лиганда в инертной среде. Было установлено, что энергия активации экзотермической стадии окислительно-восстановительных превращений в системе лиганд — нитрат зависит от строения комплекса и при существенно отличающихся скоростях нагрева увеличивается в ряду  $\text{Fe(Im)}_4(\text{NO}_3)_3 < \text{Ni(Im)}_6(\text{NO}_3)_2 < \text{Cu(Im)}_4(\text{NO}_3)_2$ . Изучение химического и фазового состава конденсированных продуктов сгорания изученных металлоорганических комплексов на воздухе показало, что в случае никелевого комплекса они содержат две кристаллические фазы никеля —  $\text{Ni}^0$  и  $\text{NiO}$  в случае медьсодержащего — оксиды меди I и II с небольшим количеством восстановленной меди, в случае железосодержащего комплекса — только окисленные формы этого элемента —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

### ЛИТЕРАТУРА

1. **Elbasuney S., Yehia M.** Thermal decomposition of ammonium perchlorate catalyzed with CuO nanoparticles // *Defence Technol.* — 2019. — V. 15, N 6. — P. 868–874. — DOI: 10.1016/j.dt.2019.03.004.
2. **Vargeese A. A.** A kinetic investigation on the mechanism and activity of copper oxide nanorods on the thermal decomposition of propellants // *Combust. Flame.* — 2016. — V. 165. — P. 354–360. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2015.12.018.
3. **Vargeese A. A., Muralidharan K.** Kinetics and mechanism of hydrothermally prepared copper oxide nanorod catalyzed decomposition of ammonium nitrate // *Appl. Catal. A: General.* — 2012. — V. 447–448. — P. 171–177. — DOI: 10.1016/j.apcata.2012.09.027.
4. **Benhammada A., Trache D., Kesraoui M., Tarchoun A. F., Chelouche S., Mezroua A.** Synthesis and characterization of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles from different precursors and their catalytic effect on the thermal decomposition of nitrocellulose // *Thermochim. Acta.* — 2020. — V. 686. — P. 178570. — DOI: 10.1016/j.tca.2020.178570.
5. **Pei J., Zhao H., Yang F., Yan D.** Graphene oxide/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanocomposite as an efficient catalyst for thermal decomposition of ammonium perchlorate via the vacuum-freeze-drying method // *Langmuir.* — 2021. — V. 37, N 20. — P. 6132–6138. — DOI: 10.1021/acs.langmuir.1c00108.
6. **Li D., Li J., Qin L., Hu Y., Gong T., Zhang W., Hui L., Feng H.** H-titanate nanotube supported  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles for enhancing the thermal decomposition of ammonium perchlorate: The superb catalytic activity of interface sites // *Appl. Surf. Sci.* — 2021. — V. 563. — P. 150207. — DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.150207.
7. **Ma Y., Zhao H., Ma D., Zhang J.** Synthesis, characterization, and catalytic behaviour of nanobimetallic nickel oxide on the thermal decomposition of dihydroxylammonium-5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* — 2022. — V. 97, N 7. — P. 1781–1791. — DOI: 10.1002/jctb.7049.
8. **Ramesh M., Rao M. P. C., Anandan S., Nagaraja H.** Adsorption and photocatalytic properties of NiO nanoparticles synthesized via a thermal decomposition process // *J. Mater. Res.* — 2018. — V. 33. — P. 601–610. — DOI: 10.1557/jmr.2018.30.
9. **Tzvetkov G., Spassov T., Tsvetkov M., Rangelova V.** Mesoporous cauliflower-like  $\text{CuO/Cu(OH)}_2$  hierarchical structures as an excellent catalyst for ammonium perchlorate thermal decomposition // *Mater. Lett.* — 2021. — V. 291. — P. 129534. — DOI: 10.1016/j.matlet.2021.129534.
10. **Chen J., He S., Liu Y., Qiao Z., Huang B., Li X., Hao Q., Huang H., Yang G.**



- Highly active catalysts based on 3D hierarchically ordered porous carbon with entrapped  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles for the thermal decomposition of ammonium perchlorate // *Appl. Surf. Sci.* — 2021. — V. 538. — 148148. — DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.148148.
11. **Tang B., Song W.-C., Yang E.-C., Zhao X.-J.** MOF-derived Ni-based nanocomposites as robust catalysts for chemoselective hydrogenation of functionalized nitro compounds // *RSC Adv.* — 2017. — V. 7, N 3. — P. 1531–1539. — DOI: 10.1039/C6RA26699A.
  12. **Zhou Y., Long J., Li Y.** Ni-based catalysts derived from a metal-organic framework for selective oxidation of alkanes // *Chin. J. Catal.* — 2016. — V. 37, N 6. — P. 955–962. — DOI: 10.1016/S1872-2067(15)61067-1.
  13. **Lan Y., Jin B., Deng J., Luo Y.** The graphene/nickel aerogel: an effective catalyst for thermal decomposition of ammonium perchlorate // *RSC Adv.* — 2016. — V. 6, N 85. — P. 82112–82117. — DOI: 10.1039/C6RA15661D.
  14. **Tarpani L., Mencarelli E., Nocchetti M., Fanò L., Taglieri L., Latterini L.** Spectrophotometric analysis of nickel colloid performances as catalysts for hydrogenation of nitrophenol: Influence of the stabilizing agents // *Catal. Commun.* — 2016. — V. 74. — P. 28–32. — DOI: 10.1016/j.catcom.2015.10.036.
  15. **Lu Y., Li S., Li H., Guo C., Yang L.** Facile fabrication of well-dispersed  $\text{Cu}_x\text{O}$  nanoneedle on porous carbonized nano sponge and its promising application in the thermal decomposition of ammonium perchlorate // *Powder Technol.* — 2021. — V. 391. — P. 206–213. — DOI: 10.1016/j.powtec.2021.05.010.
  16. **Hosseini S. G., Khodadadipoor Z., Mahyari M.**  $\text{CuO}$  nanoparticles supported on three-dimensional nitrogen-doped graphene as a promising catalyst for thermal decomposition of ammonium perchlorate // *Appl. Organomet. Chem.* — 2017. — V. 32, N 1. — e3959. — DOI: 10.1002/aoc.3959.
  17. **Patel V. K., Gupta A.** Facile synthesis of  $\text{CuO}$  nanobricks for high combustion characteristics with nanoaluminum and catalytic thermal decomposition of lithium perchlorate // *Part. Sci. Technol.* — 2021. — V. 39, N 7. — P. 790–796. — DOI: 10.1080/02726351.2020.1822482.
  18. **Hosseini S. G., Ayoman E., Kashi A.** Preparation, characterization and catalytic behavior of copper oxide nanoparticles on thermal decomposition of ammonium perchlorate particles // *Part. Sci. Technol.* — 2018. — V. 36, N 6. — P. 751–761. — DOI: 10.1080/02726351.2017.1301608.
  19. **Fox P. G., Ehretsmann J., Brown C. E.** The development of internal structure during thermal decomposition: Nickel formate dihydrate // *J. Catal.* — 1971. — V. 20, N 1. — P. 67–73. — DOI: 10.1016/0021-9517(71)90007-8.
  20. **Małecka B., Małecki A., Drożdż-Cieśla E., Tortet L., Llewellyn P., Rouquerol F.** Some aspects of thermal decomposition of  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  // *Termochim. Acta.* — 2007. — V. 466, N 1-2. — P. 57–62. — DOI: 10.1016/j.tca.2007.10.010.
  21. **Юданова Л. И., Логвиненко В. А., Шелудякова Л. А., Корольков И. В., Рудина Н. А., Ищенко А. В., Алферова Н. И.** Закономерности термоллиза солей малеиновой и фталевой кислот  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  с образованием металлических наночастиц // *Журн. физ. химии.* — 2019. — Т. 93, № 7. — С. 1053–1059. — DOI: 10.1134/S004445371907032X. — EDN: RPKVXU.
  22. **Юданова Л. И., Логвиненко В. А., Корольков И. В., Ищенко А. В., Рудина Н. А.** Особенности термического разложения в системах кислых малеатов  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  с образованием металлических наночастиц // *Журн. физ. химии.* — 2018. — Т. 92, № 11. — С. 1753–1759. — DOI: 10.1134/S004445371811047X. — EDN: YMFUHHJ.
  23. **Chatragadda K., Vargeese A. A.** Synergistically catalysed pyrolysis of hydroxyl terminated polybutadiene binder in composite propellants and burn rate enhancement by free-standing  $\text{CuO}$  nanoparticles // *Combust. Flame.* — 2017. — V. 182. — P. 28–35. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2017.04.007.
  24. **Rishikeshi S. N., Joshi S.**  $\text{Cu-ZnO}$  nanocrystallites by aqueous thermolysis method // *J. Therm. Anal. Calorim.* — 2012. — V. 109. — P. 1473–1479. — DOI: 10.1007/s10973-012-2212-y.
  25. **Morelos-Santos O., Reyes de la Torre A. I., Melo-Banda J. A., Schacht-Hernández P., Portales-Martínez B., Soto-Escalante I., José-Yacamán M.** A novel direct method in one-step for catalytic heavy crude oil upgrading using iron oxide nanoparticles // *Catal. Today.* — 2022. — V. 392–393. — P. 60–71. — DOI: 10.1016/j.cattod.2021.04.024.
  26. **Болдырев В. В., Тухтаев Р. К., Гаврилов А. И., Ларионов С. В., Савельева З. А., Лавренова Л. Г.** Горение комплексных соединений нитратов никеля и меди с замещенными гидразина как метод получения мелкодисперсных и пористых металлов // *Журн. неорг. химии.* — 1998. — Т. 43 № 3. — С. 362–366.
  27. **Tappan B. C., Huynh M. H., Hiskey M. A., Chavez D. E., Luther E. P., Mang J. T., Son S. F.** Ultralow-density nanostructured metal foams: Combustion synthesis, morphology, and composition // *J. Am. Chem. Soc.* — 2006. — V. 128, N 20. — P. 6589–6594. — DOI: 10.1021/ja056550k.
  28. **Zhou Q.-P., Zhang G.-F., Zhao F.-Q., Li J.-Z., Fan X.-Z.** Syntheses, crystal structures and thermodecomposition behaviors of three



- energetic compounds // *J. Coord. Chem.* — 2008. — V. 61, N 19. — P. 3180-3188. — DOI: 10.1080/00958970802029807.
29. **Zhou C.-S., Fan G., Chen S.-P., Zhao F.-Q., Jiao B.-J., Gao S.-L.** Synthesis, crystal structure and characterization of a novel energetic complex  $[\text{Mn}(\text{BTA})(\text{phen})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]_n$  // *Acta Chim. Sinica.* — 2008. — V. 66, N 15. — P. 1776-1780.
30. **Fan G., Zhang Y.-L., Zheng M.-Y., Sun J.-J.** Energetic cuprous azide complex: synthesis, crystal structure and effect on the thermal decomposition of HMX // *J. Chem. Cryst.* — 2012. — V. 42, N 9. — P. 923-927. — DOI: 10.1007/s10870-012-0337-2.
31. **Wei J., Zhang D., Yang Q., Chen S., Gao S.** 0D Cu(II) and 1D mixed-valence Cu(I)/Cu(II) coordination compounds based on mixed ligands: Syntheses, structures and catalytic thermal decomposition for HMX // *Inorg. Chem. Commun.* — 2013. — V. 30. — P. 13-16. — DOI: 10.1016/j.inoche.2013.01.006.
32. **Liu J., Liu Z., Lin X., Cheng J., Fang D.** Preparation and properties of three novel energetic complexes of 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxides // *J. Nanjing Univ. Sci. Technol.* — 2013. — V. 37, N 4. — P. 640-646.
33. **Su Q., Wang X. J., Shu Q. H., Chen S. S., Jin S. H., Li L. J.** Synthesis, crystal structure, and properties of energetic complexes constructed from transition metal cations (Fe, Co, Cu, and Pb) and  $\text{BTO}^{2-}$  // *J. Heterocycl. Chem.* — 2017. — V. 54, N 6. — P. 3227-3234. — DOI: 10.1002/jhet.2940.
34. **Li S., Jiang Z., Yu S.** Thermal decomposition of HMX influenced by nano-metal powders in high energy fuel // *Fuel Chem. Div. Prepr.* — 2002. — V. 47, N 2. — P. 596-597.
35. **Yuan Z. F., Zhao F. Q., Zhang J. Q., Song X. D., Gao H. X., Zheng W., Wang Y., Pei J. F., Wang J.** Effect of nano-nickel powder on combustion properties of Al-CMDB and CL-20-CMDB propellants // *Chin. J. Explos. Propell.* — 2016. — V. 39. — P. 99-103.
36. **Gromov A. A., Sergienko A. V., Popenko E. M., Slyusarsky K. V., Larionov K. B., Dzidziguri E. L., Nalivaiko A. Y.** Characterization of aluminum powders: III. Non-isothermal oxidation and combustion of modern aluminized solid propellants with nanometals and nanooxides // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2020. — V. 45, N 5. — P. 730-740. — DOI: 10.1002/prep.201900163.
37. **Deraz N. M.** Magnetic behavior and physicochemical properties of Ni and NiO nano-particles // *Curr. Appl. Phys.* — 2012. — V. 12 N 3. — P. 928-934. — DOI: 10.1016/j.cap.2011.12.011.
38. **Manukyan K. V., Cross A., Roslyakov S., Rouvimov S., Rogachev A. S., Wolf E. E., Mukasyan A. S.** Solution combustion synthesis of nano-crystalline metallic materials: Mechanistic studies // *J. Phys. Chem. C.* — 2013. — V. 117, N 46. — P. 24417-24427. — DOI: 10.1021/jp408260m.
39. **Thoda O., Xanthopoulou G., Prokof'ev V., Roslyakov S., Vekinis G., Chroneos A.** Influence of preheating temperature on solution combustion synthesis of Ni-NiO nanocomposites: Mathematical model and experiment // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* — 2018. — V. 27, N 4. — P. 207-215. — DOI: 10.3103/S1061386218040088.
40. **Khaliullin S. M., Zhuravlev V. D., Bamburov V. G., Khort A. A., Roslyakov S. I., Trusov G. V., Moskovskikh D. O.** Effect of the residual water content in gels on solution combustion synthesis temperature // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* — 2020. — V. 93, N 2. — P. 251-261. — DOI: 10.1007/s10971-019-05189-8.
41. **Jung C. H., Jalota S., Bhaduri S. B.** Quantitative effects of fuel on the synthesis of Ni/NiO particles using a microwave-induced solution combustion synthesis in air atmosphere // *Mater. Lett.* — 2005. — V. 59, N 19-20. — P. 2426-2432. — DOI: 10.1016/j.matlet.2005.03.021.
42. **Erri P., Nader J., Varma A.** Controlling combustion wave propagation for transition metal/alloy/cermet foam synthesis // *Adv. Mater.* — 2008. — V. 20, N 7. — P. 1243-1245. — DOI: 10.1002/adma.200701365.
43. **Xanthopoulou G., Thoda O., Roslyakov S., Steinman A., Kovalev D., Levashov E., Vekinis G., Sytschev A., Chroneos A.** Solution combustion synthesis of nano-catalysts with a hierarchical structure // *J. Catal.* — 2018. — V. 364. — P. 112-124. — DOI: 10.1016/j.jcat.2018.04.003.
44. **Guo Q., Zhao Y., Liu J., Ma C., Zhou H., Chen L., Huang B., Wei W.** Novel solid metal-organic self-propagation combustion for controllable synthesis of hierarchically porous metal monoliths // *J. Mater. Chem. A.* — 2015. — V. 3, N 19. — P. 10179-10182. — DOI: 10.1039/C5TA01709B.
45. **Kulkarni P. B., Reddy T. S., Nair J. K., Nazare A. N., Talawar M. B., Mukundan T., Asthana S. N.** Studies on salts of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) and 2,4,6-trinitroanilino benzoic acid (TABAC): Potential energetic ballistic modifiers // *J. Hazard. Mater.* — 2005. — V. 123, N 1-3. — P. 54-60. — DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.04.010.
46. **Kumar A., Wolf E. E., Mukasyan A. S.** Solution combustion synthesis of metal nanopowders: Nickel-reaction pathways // *AIChE J.* — 2011. — V. 57, N 8. — P. 2207-2214. — DOI: 10.1002/aic.12416.
47. **Kumar A., Wolf E. E., Mukasyan A. S.** Solution combustion synthesis of metal nanopowders:

- Copper and copper/nickel alloys // *AIChE J.* — 2011. — V. 57, N 12. — P. 3473–3479. — DOI: 10.1002/aic.12537.
48. **Weiss I. M., Muth C., Drumm R., Kirchner H. O. K.** Thermal decomposition of the amino acids glycine, cysteine, aspartic acid, asparagine, glutamic acid, glutamine, arginine and histidine // *BMC Biophys.* — 2018. — V. 11, N 1. — Article N 2. — DOI: 10.1186/s13628-018-0042-4.
49. **Podbolotov K. B., Khort A. A., Tarasov A. B., Trusov G. V., Roslyakov S. I., Mukasyan A. S.** Solution combustion synthesis of copper nanopowders: The fuel effect // *Combust. Sci. Technol.* — 2017. — V. 189, N 11. — P. 1878–1890. — DOI: 10.1080/00102202.2017.1334646.
50. **Kuvshinov D. G., Kurmashov P. B., Bannov A. G., Popov M. V., Kuvshinov G. G.** Synthesis of Ni-based catalysts by hexamethylenetetramine-nitrates solution combustion method for co-production of hydrogen and nanofibrous carbon from methane // *Int. J. Hydrogen Energy.* — 2019. — V. 44, N 31. — P. 16271–16286. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.179.
51. **Wen W., Wu J.-M., Cao M.-H.** Rapid one-step synthesis and electrochemical performance of NiO/Ni with tunable macroporous architectures // *Nano Energy.* — 2013. — V. 2, N 6. — P. 1383–1390. — DOI: 10.1016/j.nanoen.2013.07.002.
52. **Sahu R. K., Ray A. K., Das S. K., Kailath A. J., Pathak L. C.** Microwave-assisted combustion synthesis of Ni powder using urea // *J. Mater. Res.* — 2006. — V. 21, N 7. — P. 1664–1673. — DOI: 10.1557/jmr.2006.0211.
53. **Zhuravlev V. D., Bamburov V. G., Ermakova L. V., Lobachevskaya N. I.** Synthesis of functional materials in combustion reactions // *Phys. Atomic Nuclei.* — 2015. — V. 78, N 12. — P. 1389–1405. — DOI: 10.1134/S1063778815120169.
54. **Korobeinichev O. P., Shmelev A. S., Voronov V. G., Anisiforov G. I.** Application of dynamic mass spectrometry and computers for kinetic study. Construction of a kinetic model and determination of kinetic constants in thermal decomposition reactions // *Thermal Analysis: Proc. 4th Int. Conf., Heyden, London, 1975.* — V. 1. — P. 77–83.
55. **Korobeinichev O. P., Kuibida L. V., Paletsky A. A., Shmakov A. G.** Molecular-beam mass-spectrometry to ammonium dinitramide combustion chemistry studies // *J. Propul. Power.* — 1998. — V. 14, N 6. — P. 991–1000. — DOI: 10.2514/2.5364.
56. **Korobeinichev O. P., Trubachev S. A., Joshi A. K., Kumar A., Paletsky A. A., Tereshchenko A. G., Shmakov A. G., Glaznev R. K., Raghavan V., Mebel A. M.** Experimental and numerical studies of downward flame spread over PMMA with and without addition of tri phenyl phosphate // *Proc. Combust. Inst.* — 2021. — V. 38, N 3. — P. 4867–4875. — DOI: 10.1016/j.proci.2020.07.082.
57. <https://webbook.nist.gov/chemistry>.
58. **Eilbeck W. J., Holmes F., Underhill A. E.** Cobalt(II), nickel(II), and copper(II) complexes of imidazole and thiazole // *J. Chem. Soc. A: Inorg., Phys., Theor.* — 1967. — P. 757–761. — DOI: 10.1039/J19670000757.
59. **Amini S. K., Hadipour N. L., Elmi F.** A study of hydrogen bond of imidazole and its 4-nitro derivative by *ab initio* and DFT calculated NQR parameters // *Chem. Phys. Lett.* — 2004. — V. 391, N 1-3. — P. 95–100. — DOI: 10.1016/j.cplett.2004.04.065.
60. **Trivedi M. K., Branton A., Trivedi D., Nayak G., Saikia G., Jana S.** Physical and structural characterization of biofield treated imidazole derivatives // *Nat. Prod. Chem. Res.* — 2015. — V. 3, N 5. — 1000187. — DOI: 10.4172/2329-6836.1000187.
61. **Madanagopal A., Periandy S., Gayathri P., Ramalingam S., Xavier S., Ivanov V. K.** Spectroscopic and computational investigation of the structure and pharmacological activity of 1-benzylimidazole // *J. Taibah Univ. Sci.* — 2017. — V. 11, N 6. — P. 975–996. — DOI: 10.1016/j.jtusci.2017.02.006.
62. **Bauer M., Barthélémy C.** Solvent Use in Various Industries: Pharmaceutical Industry: Use of Solvents in the Manufacture of Drug Substances (DS) and Drug Products (DP) // *Handbook of Solvents / G. Wypych (Ed.).* — 2nd ed. — Oxford, UK, 2014. — P. 165–185.
63. **George T. D., Wendlandt W. W.** The thermal decomposition of metal complexes — II Some ammine and ethylenediamine complexes of nickel (II) // *J. Inorg. Nucl. Chem.* — 1963. — V. 25, N 4. — P. 395–405. — DOI: 10.1016/0022-1902(63)80190-6.
64. **Ranninger M. C. N., Andrade M. G., Franco M. A. A.** Thermal decomposition of some imidazole and N-methyl substituted imidazole complexes of palladium (II) // *J. Therm. Anal.* — 1978. — V. 14. — P. 281–290. — DOI: 10.1007/BF01915166.
65. **Coats A. W., Redfern J. P.** Kinetic parameters from thermogravimetric data // *Nature.* — 1964. — V. 201, N 4914. — P. 68–69. — DOI: 10.1038/201068a0.
66. **Horowitz H. H., Metzger G.** A new analysis of thermogravimetric traces // *Anal. Chem.* — 1963. — V. 35, N 10. — P. 1464–1468. — DOI: 10.1021/ac60203a013.
67. **Richter F., Rein G.** Pyrolysis kinetics and multi-objective inverse modeling of cellulose at the microscale // *Fire Saf. J.* — 2017. — V. 91. — P. 191–199. — DOI: 10.1016/j.firesaf.2017.03.082.

68. **Rein G., Lautenberger C., Fernandez-Pello A. C., Torero J. L., Urban D. L.** Application of genetic algorithms and thermogravimetry to determine the kinetics of polyurethane foam in smoldering combustion // *Combust. Flame.* — 2006. — V. 146, N 1-2. — P. 95–108. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2006.04.013.
69. **Sun Y. H., Zhang T. L., Zhang J. G., Qiao X. J., Yang L.** Flash pyrolysis study of M<sub>2</sub>TNR (M: Carbohydrazide or Semicarbazide) by *T*-jump/FTIR spectroscopy // *Chin J. Chem.* — 2006. — V. 24, N 6. — P. 761–764. — DOI: 10.1002/cjoc.200690144.
70. **Rejitha K. S., Mathew S.** Thermal behaviour of nickel(II) sulphate, nitrate and halide complexes containing ammine and ethylenediamine as ligands: Kinetics and evolved gas analysis // *J. Therm. Anal. Calorim.* — 2011. — V. 106, N 1. — P. 267–275. — DOI: 10.1007/s10973-011-1726-z.
71. **Schaber P. M., Colson J., Higgins S., Thielen D., Anspach B., Brauer J.** Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel // *Thermochim. Acta.* — 2004. — V. 424, N 1-2. — P. 131–142. — DOI: 10.1016/j.tca.2004.05.018.
72. **Netskina O., Mucha S., Veselovskaya J., Bolotov V., Komova O., Ishchenko A., Bulavchenko O., Prosvirin I., Pochtar A., Rogov V.** CO<sub>2</sub> methanation: Nickel–alumina catalyst prepared by solid-state combustion // *Materials.* — 2021. — V. 14, N 22. — 6789. — DOI: 10.3390/ma14226789.

*Поступила в редакцию 09.11.2022.  
Принята к публикации 14.12.2022.*