УДК 662.2.022

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ И КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ КОМБИНИРОВАННЫХ МЕТАЛЛООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ

И. И. Лебедева¹, К. О. Ухин¹, М. А. Савастьянова¹, Н. Б. Кондрашова¹, В. А. Вальцифер¹, В. Н. Стрельников¹, И. Г. Мокрушин²

¹Институт технической химии УрО РАН, 614013 Пермь, Ukhin_k@mail.ru ²Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614990 Пермь

Представлены комбинированные металлооксидные катализаторы разложения перхлората аммония, сочетающие два оксида переходных металлов (железа и кобальта), нанесенных на поверхность углеродного носителя. Комбинированные катализаторы получены методами пропитки и химического осаждения. В результате варьирования температурного режима прокаливания получены образцы катализаторов, содержащие различные фазы оксидов железа и кобальта. Методами XRD, SEM и BET были исследованы структурные и морфологические особенности синтезированных катализаторов. Результаты исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии показывают, что синтезированные комбинированные катализаторы обладают высокой каталитической активностью при термическом разложении перхлората аммония, снижая значение пиковой температуры высокотемпературной стадии разложения более чем на 60 °C.

Ключевые слова: перхлорат аммония, оксиды переходных металлов, технический углерод, термолиз, дифференциальная сканирующая калориметрия, масс-спектрометрия.

DOI 10.15372/FGV2022.9260

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных путей интенсификации притока и повышения продуктивности скважин нефтяных месторождений с трудноизвлекаемыми запасами является термогазохимическое воздействие на призабойную зону пласта. Это достигается за счет сжигания в интервале перфорации скважины твердотопливного газогенерирующего состава на основе перхлората аммония (ПХА). Массовая доля ПХА в составе топлива газогенерирующего заряда может достигать 70 %. Скорость горения и, как следствие, интенсивность газо- и энерговыделения твердотопливного газогенерирующего заряда напрямую зависят от параметров процесса термолиза ПХА.

В настоящее время известно большое количество различных катализаторов термического разложения ПХА, из них наиболее широко применяемыми являются оксиды переходных металлов и композиты на их основе [1-4]. Среди оксидов переходных металлов наибольшее распространение получил оксид железа, при этом каталитическая активность магнетита Fe₃O₄ в отношении термического разложения ПХА исследовалась редко. Каталитические свойства оксида железа тесно связаны с морфологией поверхности и средним размером его частиц. Установлено, что значения кинетических и термокинетических параметров реакции термического разложения ПХА заметно снижаются в присутствии нанодисперсных частиц оксида железа [5–7]. В работах [8–10] показано, что оксиды кобальта также проявляют каталитические свойства по отношению к процессу термического разложения ПХА. Установлено [11], что частицы оксида кобальта играют существенную роль в ускорении термолиза ПХА, а также способствуют увеличению теплового эффекта реакции. Большое внимание уделяется исследованию частиц оксида кобальта в наноразмерном диапазоне.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Пермского края в рамках научного проекта 20-43-596007.

Доложено на 10-й Международной конференции им. В. В. Воеводского «Химия и физика элементарных химических процессов», 5–9 сентября 2022 г., Новосибирск.

[©] Лебедева И. И., Ухин К. О., Савастьянова М. А., Кондрашова Н. Б., Вальцифер В. А., Стрельников В. Н., Мокрушин И. Г., 2023.

Существенной проблемой исследования наноразмерных оксидных каталитических систем является агломерация их частиц. Повышение эффективности действия металлооксидных катализаторов на термическое разложение ПХА возможно путем создания каталитической системы на основе нанодисперсных частиц оксидов переходных металлов, высаженных на поверхность мезопористого носителя. Ранее мы сообщали о результатах исследования комбинированных катализаторов разложения ПХА на основе аморфного мезопористого углеродного носителя, поверхностно-модифицированного нанодисперсными оксидами меди и никеля [12]. Каталитическая активность оксидных систем, сочетающих два оксида переходных металлов, оказалась более высокой. Также было показано, что мезопористый дисперсный углерод является перспективным носителем нанодисперсных частиц оксидов переходных металлов, так как обеспечивает повышение эффективности их каталитического действия на процесс термолиза ΠXA.

Для синтеза нанодисперсных частиц оксидов металлов, в том числе нанесения их на поверхность мезопористых носителей, в настоящее время предложены различные методы. Наиболее предпочтительными для промышленного применения являются методы химического осаждения [13–16] и пропитки [17, 18] ввиду их простоты, высокого уровня выхода конечного продукта и низких энергетических затрат.

В настоящей работе сообщается о результатах исследования свойств комбинированных металлооксидных катализаторов разложения ПХА, сочетающих в себе оксиды железа и кобальта.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1.1. Синтез образцов

Образцы комбинированных металлооксидных катализаторов синтезированы двумя методами — пропитки ((Fe₃O₄:Co₃O₄)/CB-IM) и химического осаждения ((Fe₃O₄:Co₃O₄)/ CB-CDM). Суть метода пропитки заключается в получении суспензии углеродной основы в водном растворе солей соответствующих металлов с последующим выпариванием растворителя и прокаливанием полученной углеродно-солевой композиции в заданных температурно-временных режимах. Метод химического осаждения подразумевает предварительное осаждение нитратов металлов водным раствором карбамида (мочевины CH₄N₂O) в целях получения на поверхности углеродного носителя их гидролизованные формы, а также последующую термическую обработку. В процессе синтеза катализаторы подвергались термической обработке при различных температурах (450, 600 и 700 °C) с целью варьирования фазового состава активного оксидного компонента катализаторов. В качестве прекурсоров оксидной фазы использовали химически чистые нитраты железа $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и кобальта Co(NO₃)₂ · 6H₂O с массовой долей основного вещества ≥ 99 %. В качестве углеродного носителя использовали коммерчески доступный негранулированный дисперсный углерод с удельной поверхностью $15 \div 20 \text{ м}^2/\text{г}$. Расчетное количество оксидной фазы составило 20 %.

1.2. Методы исследования

Текстурные характеристики определяли методом низкотемпературной сорбции газообразного азота (BET) на приборе ASAP 2020 («Micromeritics», США) после дегазации материала в вакууме при температуре 350 °C в течение трех часов. Фазовый состав катализаторов определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре XRD-7000 («Shimadzu», Япония) при использовании Cu K_{α} -излучения ($\lambda_{\rm cp} = 1.54184$ Å). Сканирование проводилось в интервале углов $2\Theta = 10 \div$ 80° с шагом $0.01 \div 0.005^{\circ}$, время накопления сигнала 1.5 ÷ 2 с. Для идентификации спектров использовали картотеку ICDD. Рамановская спектроскопия была проведена с использованием спектрометра SENTERRA Raman microscope spectrometer («Bruker», Германия). Изображения частиц катализаторов получены методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) с использованием электронного микроскопа FEI Quanta FEG 650. Металлооксидные частицы на поверхности углеродного носителя идентифицировали с помощью энергодисперсионного спектрометра EDAX Octane Elite. Термические испытания выполняли на приборе STA 449 F1 Jupiter® («Netzsch-Geratebau GmbH», Германия) с установленным масс-спектрометром QMS 403 C Aëolos®. Термическое разложение перхлората аммония исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе METTLER TOLEDO DSC 822е при скорости нагрева 2 К/мин. Масса навески ≈ 2 мг.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Характеристика синтезированных образцов

Изображения, полученные методом SEM (рис. 1, 2), показывают, что частицы комбинированных металлооксидных катализаторов, вне зависимости от метода синтеза, представляют собой агрегаты разветвленной формы, состоящие из множества первичных сфероподоб-



Рис. 1. СЭМ-фотографии образцов катализатора (Fe₃O₄:Co₃O₄)/CB-CDM, подвергнутых термообработке при T = 450 (*a*), 600 (*б*), 700 °C (*в*)



Рис. 2. СЭМ-фотографии образцов катализатора (Fe₃O₄: Co₃O₄)/CB-IM, подвергнутых термообработке при $T=450~(a),~600~(\delta),~700~^{\circ}C~(s)$

ных частиц аморфного углерода. Частицы оксидов металлов находятся в виде отдельных частиц на поверхности углеродного носителя. Повышение температуры прокаливания способствует увеличению размера частиц оксидной фазы катализаторов, который может достигать 80 нм.

По данным рентгенофазового анализа (рис. 3) образец катализатора (Fe₃O₄:Co₃O₄)/CB-CDM, не подвергав-



Рис. 3. Дифрактограммы образцов катализатора (Fe₃O₄:Co₃O₄)/CB-CDM, подвергнутых термообработке при T = 110 (*a*), 450 (*б*), 600 (*в*), 700 °C (*г*)

шегося термической обработке, представляет собой рентгеноаморфный продукт. Слаборазрешенные пики в интервале $2\Theta = 30 \div 40^{\circ}$ могут быть отнесены к фазе гетита α -FeOOH (JCPDS No 29-0713). Для исследования состава промежуточных продуктов в процессе синтеза образца $(Fe_3O_4: Co_3O_4)/CB-CDM$ был проведен анализ спектров комбинационного рассеяния (KP). В спектре KP данного образца наблюдаются интенсивные пики при 1 050 и 715 см $^{-1}$, характерные для ν_s (N—O) и δ_d (О—N—O) колебаний NO₃⁻, что, вероятно, обусловлено содержанием в образце основных нитратов $Fe(OH)_x(NO_3)_3$, $Co(OH)_x(NO_3)_2$ и нитрата аммония NH₄NO₃, образующихся в процессе гидролиза нитратов железа и кобальта в присутствии карбамида.

На дифрактограммах катализаторов $(Fe_3O_4:Co_3O_4)/CB-CDM$ и $(Fe_3O_4:Co_3O_4)/CB-CDM$ и $(Fe_3O_4:Co_3O_4)/CB-IM$, полученных при термической обработке при T = 450 °C в условиях отсутствия доступа воздуха, наблюдаются пики, соответствующие рефлексам (220), (311), (400),

(422), (311), (440) кубической структуры шпинели, которые могут быть отнесены к магнетиту (JCPDS No 19-629), магемиту (JCPDS No 39-1346) или $CoFe_2O_4$ (JCPDS)No 22-1086) вследствие схожести параметров кристаллической решетки. Пик 2 $\Theta = 36.7^{\circ}$ соответствует рефлексу (311) фазы Со₃О₄ (JCPDS No 42-1467). Нечетко разрешенные дифракционные максимумы сильно уширены, что указывает на наноразмерный характер оксидов металлов. С увеличением температуры термообработки до 700 °C наблюдается сужение данных дифракционных максимумов, что свидетельствует о росте кристалличности оксидных фаз. Размеры кристаллических блоков (область когерентного рассеяния) оксидных фаз катализатора представлены в табл. 1.

Согласно [19] превращение α -FeOOH \rightarrow Fe₃O₄ является результатом снижения давления кислорода в условиях инертной среды термообработки, приводящего к восстановлению гематита ((Fe³⁺)₂O₃) в магнетит (Fe₃O₄ = (Fe²⁺)O(Fe³⁺)₂O₃). Это свидетельствует о том, что наногетит первоначально трансформируется в наногематит, который с ростом температуры термообработки в инертной среде восстанавливается в наномагнетит.

Повышение температуры термообработки катализатора (Fe₃O₄ : Co₃O₄)/CB-CDM до T = 600 °C приводит к частичному восстановлению Co₃O₄ до металлического Co (JCPDS No 15-0806). На дифрактограммах образцов катализатора, полученного при T = 700 °C, также наблюдаются рефлексы, отвечающие фазе CoO (JCPDS No 43-1004).

Повышение температуры термообработки образцов катализатора (Fe₃O₄: Co₃O₄)/CB-IM (рис. 4), полученного методом пропитки, приводит к восстановлению кобальта Co³⁺ (Co₃O₄, JCPDS No 42-1467) сначала до Co²⁺ (CoO, JCPDS No 43-1004) при T = 600 °C, а затем до металлического кобальта (Co, JCPDS No 15-0806) при T = 700 °C.

Методом синхронного термического анализа и масс-спектрометрии в среде аргона был исследован процесс термического разложения продуктов гидролиза нитратов металлов на поверхности углеродного носителя образца катализатора (Fe₃O₄:Co₃O₄)/CB-CDM. В условиях программируемого нагрева до 1000 °C в среде аргона резкая потеря массы (Δm) этим образцом наблюдается в интервале $T = 25 \div 250$ °C и составляет 32.5 % (данные термогра-

Таблица 1

Образец	T, °C	Текстурные параметры			Размер кристаллитов, нм			
		$S_{\rm BET}, {\rm m}^2/{\rm f}$	$V_{tot}, \mathrm{cm}^3/\Gamma$	$D_{\rm BJH},$ нм	$\mathrm{Fe}_3\mathrm{O}_4$	$\mathrm{Co}_3\mathrm{O}_4$	CoO	Co
Углеродная основа		19	0.06	12				
(Fe ₃ O ₄ : Co ₃ O ₄)/CB-IM	450	25	0.08	30	9.5	7.8	_	_
	600	20	0.06	20	21.3	11.3	13.2	21.6
	700	20	0.06	30	28.6	18.0	21.3	32.1
$(\mathrm{Fe}_3\mathrm{O}_4{:}\mathrm{Co}_3\mathrm{O}_4)/\mathrm{CB}{-}\mathrm{CDM}$	450	43	0.10	9	10.4	11.5		_
	600	23	0.07	25	28.6	14.5	19.6	
	700	26	0.07	34	64.1	65.4		33.2



Рис. 4. Дифрактограммы образцов катализатора (Fe₃O₄:Co₃O₄)/CB-IM, подвергнутых термообработке при T = 450 (*a*), 600 (*б*), 700 °C (*в*)

виметрии (TГ) на рис. 5, M — остаток). В указанном интервале температур установлено выделение газообразных продуктов с массами m/z = 18, 28, 30 и 44, что можно интерпретировать как H₂O, N₂, NO и CO₂.

Сопоставление масс-спектрометрического профиля $H_2O~(m/z = 18)$ и данных рентгенофазового анализа позволяет предположить, что в диапазоне $T = 25 \div 120$ °C происходит удаление адсорбционной воды, в интерва-



Рис. 5. Результаты ТГ и масс-спектрометрии разложения продуктов гидролиза нитратов железа и кобальта на поверхности углеродного носителя в процессе синтеза катализатора (Fe₃O₄:Co₃O₄)/CB-CDM

ле $T = 180 \div 220$ °C идет удаление структурной воды в результате термического разложения продуктов гидролиза по схеме

$$FeOOH + Co(OH)_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow Fe_3O_4 + Co_3O_4 + H_2O.$$
(1)

Как видно из кривой ДСК, потеря массы в интервале $T = 220 \div 240$ °C сопровождается резким экзоэффектом, соответствующим процессу термического разложения продуктов гидролиза (рис. 6). Сопоставление массспектрометрических профилей H₂O (m/z =18), CO₂ (m/z = 44) и N₂ (m/z = 28) с данными KP-спектроскопии показало, что в этих



Рис. 6. Результаты ТГ и ДСК разложения продуктов гидролиза нитратов железа и кобальта на поверхности углеродного носителя в процессе синтеза образца $(Fe_3O_4:Co_3O_4)/CB-CDM$ (в среде аргона)

условиях анализируемый состав газов хорошо соответствует химической схеме превращения $2NH_4NO_3 + C \rightarrow 2N_2 + CO_2 + 4H_2O$, что хорошо согласуется с данными исследования [20]. Сверхстехиометрическое количество кислорода в образцах, установленное методом EDAX, также свидетельствует об окислении сажи, вероятно, с образованием поверхностных кислородных соединений типа $C_n - C = O$.

Потерю массы Δm в интервале $T = 750 \div 800$ °C можно объяснить протеканием при высоких температурах окислительновосстановительных реакций между углеродом и оксидами металлов, что подтверждается появлением в составе образцов катализаторов фазы металлического Со и ростом массовой доли металлов (по данным EDAX).

В условиях термической обработки в аргоне катализатора (Fe₃O₄:Co₃O₄)/CB-IM, полученного методом пропитки, возможно протекание химических реакций:

$$4\mathrm{Co}(\mathrm{NO}_3)_2 \to 2\mathrm{Co}_2\mathrm{O}_3 + 8\mathrm{NO}_2 + \mathrm{O}_2, \quad (2)$$

$$4 \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow 2 \text{Fe}_2 \text{O}_3 + 12 \text{NO}_2 + 3 \text{O}_2, \quad (3)$$

$$2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 5\text{C} \rightarrow 2\text{FeO} + 6\text{NO} + 5\text{CO}_2, (4)$$

$$C + NO_2 \rightarrow CO + NO,$$
 (5)

 $2\mathrm{CO} + 2\mathrm{NO}_2 \to 2\mathrm{CO}_2 + \mathrm{N}_2, \tag{6}$

$$2NO + O_2 \to 2NO_2, \tag{7}$$



Рис. 7. Результаты ТГ и масс-спектрометрии разложения нитратов кобальта и железа на поверхности углеродного носителя в процессе синтеза образца (Fe₃O₄:Co₃O₄)/CB-IM (в среде аргона)



Рис. 8. Результаты ТГ и ДСК разложения нитратов кобальта и железа на поверхности углеродного носителя в процессе синтеза образца (Fe₃O₄ : Co₃O₄)/CB-IM (в среде аргона)

$$C + O_2 \to CO_2. \tag{8}$$

Анализ кривых ТГ, ДСК и профилей массспектрометрии CO₂ (m/z = 44) и NO (m/z = 30), полученных для процесса термического разложения прекурсоров оксидной фазы катализатора (Fe₃O₄:Co₃O₄)/CB-IM на поверхности углеродного носителя, показал, что в инертной среде основные стадии потери массы и сопутствующие эндоэффекты наблюдаются при $T = 80 \div 280$ °C (рис. 7, 8). Первая стадия потери массы, приблизительно на 15 %, происходит в диапазоне температур $T = 80 \div 180 \ ^{\circ}\mathrm{C}$ и связана со ступенчатым удалением кристаллогидратной воды. Термодеструкция нитратов протекает в области $T = 130 \div 280$ °C. По данным масс-спектрометрии при термообработке в данном интервале температур выделяются $H_2O(m/z = 18), N_2(m/z = 28), NO(m/z =$ 30) и CO₂ (m/z = 44), что свидетельствует о разложении нитратов железа и кобальта с образованием оксидов и продуктов восстановления нитрат-аниона. Образование СО₂ можно объяснить окислением части углерода продуктами разложения нитратов. Потерю массы в интервале $T = 720 \div 900$ °C можно объяснить протеканием при высоких температурах окислительно-восстановительных реакций между углеродом и оксидами металлов.

Исследование методом низкотемпературной адсорбции азота показало, что для образцов катализатора ($Fe_3O_4:Co_3O_4$)/CB-IM характерна микромезопористая структура оксидов металлов. При повышении температуры термообработки мезопоры исчезают, что может быть результатом спекания частиц оксидов. Данное предположение подтверждается ростом размеров кристаллических блоков Fe_3O_4 и Co_3O_4 .

Удельная поверхность и объем пор катализатора ($Fe_3O_4:Co_3O_4$)/CB-CDM уменьшаются с увеличением температуры термообработки до значений, отвечающих углеродному носителю, что может быть следствием непористой структуры оксидов металлов, текстурные характеристики которой снижаются с ростом размеров кристаллических блоков оксидов металлов.

Таким образом, в условиях метода химического осаждения с последующей термической обработкой в инертной среде образуются изолированные частицы шпинелей Fe_3O_4 и Co_3O_4 , равномерно распределенные на поверхности углеродного носителя, фазовый состав которых зависит от температуры термообработки (см. табл. 1). С увеличением температуры термообработки происходит восстановление Co_3O_4 вплоть до металлического кобальта.

Использование высоких температур термического разложения катализатора $(Fe_3O_4:Co_3O_4)/CB$ -IM позволит ускорить этот процесс, но, возможно, будет способствовать протеканию агрегирования и спекания оксидных частиц.

2.2. Термическое разложение ПХА в присутствии комбинированных металлооксидных катализаторов

На рис. 9 приведены ДСК-кривые разложения чистого ПХА, в том числе с добавкой 2 % комбинированных металлооксидных катализаторов (Fe₃O₄:Co₃O₄)/CB-IM и (Fe₃O₄:Co₃O₄)/CB-CDM, синтезированных в условиях термообработки при 450, 600 и 700 °C. В табл. 2 представлены обобщенные данные ДСК.

Из ДСК-кривых на рис. 9 следует, что разложение чистого ПХА, используемого для проведения исследований, протекает в две стадии — низкотемпературную и высокотемпературную. Пиковая температура низкотемпературной стадии разложения $T_{\rm H.c.} = 302.8$ °C, высокотемпературной — $T_{\rm B.c.} = 401.9$ °C. Добавление 2 % исследуемых катализаторов приводит к изменению пиковых температур обеих стадий разложения ПХА. Для катализатора (Fe₃O₄:Co₃O₄)/CB-IM, полученного методом пропитки, изменение температуры прокаливания при синтезе оказывает менее значи-

Образец	$T_{\text{H.c.}}, ^{\circ}\text{C}$	$T_{\rm b.c.},^{\circ}{\rm C}$	Тепловой эффект, Дж/г
Чистый ПХА	302.8	401.9	595.1
$\Pi XA + (Fe_3O_4:Co_3O_4)/CB-IM (450 °C)$	307.9	345.9	1 718.3
$\Pi XA + (Fe_3O_4:Co_3O_4)/CB-IM (600 \ ^{\circ}C)$	311.1	341.6	1895.5
$\Pi XA + (Fe_3O_4:Co_3O_4)/CB-IM (700 °C)$	301.1	338.6	1 985.2
$\Pi XA + (Fe_{3}O_{4}:Co_{3}O_{4})/CB-CDM (450 °C)$	311.6	341.0	1 729.7
$\Pi XA + (Fe_3O_4:Co_3O_4)/CB-CDM (600 °C)$	316.6	335.4	1 920.2
$\Pi XA + (Fe_{3}O_{4}: Co_{3}O_{4})/CB-CDM (700 °C)$	321.0	332.4	2097.4

Таблица 2



Рис. 9. ДСК-термограммы термолиза чистого ПХА и ПХА с добавкой катализаторов (Fe₃O₄:Co₃O₄)/CB-IM (*a*) и (Fe₃O₄:Co₃O₄)/CB-CDM (*б*), синтезированных в условиях термообработки при 450, 600 и 700 °C

тельное влияние на пиковую температуру низкотемпературной стадии, основной каталитический эффект приходится на высокотемпературную стадию разложения ПХА — пиковые температуры в этом случае сдвигаются в область более низких значений. Чем выше температура прокаливания (Fe₃O₄:Co₃O₄)/CB-IM при синтезе, тем больший эффект наблюдается при снижении значения $T_{\rm B.C.}$.

Большой интерес представляют данные, полученные для смеси ПХА с катализатором (Fe₃O₄:Co₃O₄)/CB-CDM. Чем выше температура прокаливания катализатора, тем заметнее сдвиг пиковой температуры низкотемпературной стадии разложения ПХА в область более высоких значений. При использовании катализатора (Fe₃O₄:Co₃O₄)/CB-CDM, прокаленного при 700 °C, пиковое значение $T_{\rm H.C.}$ повышается на 18 °C. При этом отмечается обратный эффект в снижении пикового значения $T_{\rm B.C.}$: чем выше температура прокаливания (Fe₃O₄:Co₃O₄)/CB-CDM при синтезе, тем выше каталитический эффект при снижении пиковой температуры термолиза ПХА.

Для всех исследуемых комбинированных металлооксидных катализаторов наблюдается значительный прирост тепловыделения при разложении ПХА более чем на 1000 Дж/г. Ранее нами было установлено, что данный эффект обусловлен протеканием экзотермических реакций взаимодействия хлорной кислоты (HClO₄), образующейся на низкотемпературной стадии термолиза ПХА, с углеродной основой катализаторов и ее разложения на поверхности металлооксидных частиц [12].

При этом стоит отметить влияние фазового состава активного оксидного компонента катализаторов на процесс термолиза ПХА. Как было показано ранее, в результате повышения температуры прокаливания при синтезе катализаторов происходит частичное восстановление оксидов до соответствующих металлов. Можно предположить, что повышение теплового эффекта реакции термического разложения ПХА в смеси с рассматриваемыми катализаторами, одновременно с повышением температуры их прокаливания, связано в первую очередь с появлением в составе активного каталитического компонента восстановленных форм металлов. Частицы металлического кобальта на поверхности углеродного носителя подвергаются экзотермическому окислению продуктами разложения ПХА, повышая тем самым общий тепловой эффект термолиза смеси.

Возможно, наличие восстановленных форм металлов позволяет объяснить повышение каталитической активности комбинированных металлооксидных катализаторов, так как, несмотря на повышение размера кристаллитов и, как следствие, размера частиц оксидов металлов на поверхности углеродного носителя, повышение температуры прокаливания катализаторов обеспечивает более значительное снижение пиковой температуры разложения ПХА в область низких значений.

выводы

Таким образом, комбинированные металлооксидные катализаторы на углеродной основе были успешно синтезированы двумя методами — пропитки и химического осаждения. Методами XRD, SEM и ВЕТ были исследованы структурные и морфологические особенности синтезированных катализаторов, а также их зависимость от температуры прокаливания образцов. Увеличение температуры термообработки приводит к росту кристалличности оксидных фаз. Также происходит частичное восстановление Co_3O_4 до металлического кобальта Со при 700 °C.

Результаты исследования методом ДСК показывают, что синтезированные комбинированные металлооксидные катализаторы, сочетающие оксиды железа и кобальта, обладают высокой каталитической активностью при термическом разложении ПХА, обеспечивая снижение пиковой температуры высокотемпературной стадии разложения более чем на 60 °С. При этом появление восстановленных форм металлов в составе активного каталитического компонента катализаторов повышает их каталитическую эффективность и тепловой эффект реакции термолиза ПХА.

ЛИТЕРАТУРА

- Hosseini S. G., Abazari R. A facile one-step route for production of CuO, NiO, and CuO– NiO nanoparticles and comparison of their catalytic activity for ammonium perchlorate decomposition // RSC Adv. — 2015. — V. 5, N 117. — P. 96777–96784. — DOI: 10.1039/C5RA20155A.
- 2. Mahdavi M., Farrokhpour P., Tahriri M. In situ formation of M_xO_y nanocatalysts (M = Mn, Fe) to diminish decomposition temperature and enhance heat liberation of ammonium perchlorate // Mater. Chem. Phys. — 2017. — V. 196. — P. 9–20. — DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.04.038.

- Babar Z., Malik A. Q. An investigation of thermal decomposition kinetics of nano zinc oxide catalyzed composite propellant // Combust. Sci. Technol. — 2015. — V. 187, N 8. — P. 1295– 1315. — DOI: 10.1080/00102202.2015.1035375.
- 4. Pandas H. M., Fazli M. Preparation and application of La₂O₃ and CuO nano particles as catalysts for ammonium perchlorate thermal decomposition // Propell., Explos., Pyrotech. 2018. V. 43, N 11. P. 1096–1104. DOI: 10.1002/prep.201800036.
- 5. Cao S. B., Han X. G., Zhang L. L., Wang J. X., Luo Y., Zou H. K., Chen J. F. Facile and scalable preparation of α -Fe₂O₃ nanoparticle by high-gravity reactive precipitation method for catalysis of solid propellants combustion // Powder Technol. — 2019. — V. 353. — P. 444–449. — DOI: 10.1016/j.powtec.2019.05.062.
- 6. Hosseini S. G., Ayoman E. Synthesis of α -Fe₂O₃ nanoparticles by dry high energy ballmilling method and investigation of their catalytic activity // J. Therm. Anal. Calorim. — 2016. — V. 128, N 2. — P. 915–924. — DOI: 10.1007/s10973-016-5969-6.
- Sun Z. L., Tai Y. L., Yan X. Synthesis of Fe₃O₄ nanowires and their catalytic activity towards thermal decomposition of ammonium perchlorate // Russ. J. General Chem. 2015. V. 85, N 4. P. 926–929. DOI: 10.1134/S1070363215040283.
- Zhou L., Cao S., Zhang L., Xiang G., Wang J., Zeng X., Chen J. Facet effect of Co₃O₄ nanocatalysts on the catalytic decomposition of ammonium perchlorate // J. Hazard. Mater. — 2020. — V. 392. — 122358. — DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122358.
- Jamil S., Janjua M. R. S. A., Khan S. R. Synthesis and structural investigation of polyhedron Co₃O₄ nanoparticles: Catalytic application and as fuel additive // Mater. Chem. Phys. — 2018. — V. 216. — P. 82–92. — DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.05.051.
- 10. Li G., Bai W. Synthesis of hierarchical flower-like Co_3O_4 superstructure and its excellent catalytic property for ammonium perchlorate decomposition // Chem. Phys. — 2018. — V. 506. — P. 45–51. — DOI: 10.1016/j.chemphys.2018.03.035.
- Li G., Bai W., Ge S., Cheng Z. Facile preparation of Co₃O₄ microspheres and their utilization in the pyrolysis of ammonium perchlorate // Function Mater. Lett. — 2019. — V. 12, N 2. — 1950001. — DOI: 10.1142/S1793604719500012.
- 12. Ukhin K. O., Kondrashova N. B., Valtsifer V. A., Oshchepkova T. E., Savastyanova M. A., Strelnikov V. N., Mokrushin I. G. Metal oxides/carbon black (MOs/CB) composites and their effect on the thermal decomposition of

ammonium perchlorate // Propell., Explos., Pyrotech. — 2021. — V. 46, N 11. — P. 1696–1708. — DOI: 10.1002/prep.202100187.

- Phiwdang K., Suphankij S., Mekprasart W., Pecharapa W. Synthesis of CuO nanoparticles by precipitation method using different precursors // Energy Procedia. 2013. V. 34. P. 740–745. DOI: 10.1016/j.egypro.2013.06.808.
- Sharma R. K., Ghose R. Synthesis of nanocrystalline CuO–ZnO mixed metal oxide powder by a homogeneous precipitation method // Ceram. Int. — 2014. — V. 40, N 7, Pt B. — P. 10919– 10926. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.03.089.
- Lebedeva E. A., Astaf'eva S. A., Istomina T. S., Badica P. Combustion products agglomeration of propellant containing boron with fluorinated coatings // Combust. Flame. 2022. V. 238. 111749. DOI: 10.1016/j.combustflame.2021.111749.
- 16. Лебедева Е. А., Астафьева С. А., Истомина Т. С. Модифицирование порошков бора, используемых в составах энергонасыщенных материалов // Хим. физика. — 2022. — Т. 41, № 4. — С. 24–31. — DOI: 10.31857/S0207401X22010101.

- Tong S., Shi R., Zhang H., Ma C. Catalytic performance of Fe₃O₄-CoO/Al₂O₃ catalyst in ozonation of 2-(2,4-dichlorophenoxy)propionic acid, nitrobenzene and oxalic acid in water // J. Environ. Sci. — 2010. — V. 22, N 10. — P. 1623– 1628. — DOI: 10.1016/s1001-0742(09)60298-9.
- 18. Yao Y., Yang Z., Zhang D., Peng W., Sun H., Wang S. Magnetic CoFe₂O₄–graphene hybrids: Facile synthesis, characterization, and catalytic properties // Ind. Eng. Chem. Res. — 2012. — V. 51, N 17. — P. 6044–6051. — DOI: 10.1021/ie300271p.
- Chen Y. H. Thermal properties of nanocrystalline goethite, magnetite, and maghemite // J. Alloys Compd. 2013. V. 553. P. 194–198. DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.11.102.
- Лурье Б. А., Чжан Ляньшен. Кинетика и механизм термического разложения порошкообразного нитрата аммония под влиянием сажи // Физика горения и взрыва. — 2000. — Т. 36, № 5. — С. 63–73.

Поступила в редакцию 09.11.2022. Принята к публикации 14.12.2022.