

Влияние добавок Ti_3C_2 (MXene) на разложение перхлората аммония

Ж. Коркембай^{1,2}, К. Тоштай¹, А.Н. Алипбаев², М.К. Атаманов^{1*}, Ф. Мальчик¹

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

²Казахский национальный медицинский университет им. С.Д. Асфендиярова, ул. Толе би, 94, Алматы, Казахстан

АННОТАЦИЯ

В данной статье описываются результаты исследования, связанного с синтезом Ti_3C_2 (MXene) и его использованием в качестве катализатора для разложения перхлората аммония (ПХА). С помощью дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГ) был исследован процесс термического разложения ПХА при содержании катализатора 2-10 % от общей массы. Результаты анализа показывают, что присутствие катализатора MXene существенно модифицирует процесс термического разложения ПХА. Наблюдается снижение энергетических затрат для инициирования реакции разложения, сопровождающегося увеличением выделения тепловой энергии. Повышение количества высвобождаемой энергии обусловлено высокой каталитической активностью данной добавки.

Ключевые слова: MXene, катализатор, энергия, перхлорат аммония, термическое разложение

1. Введение

Твердое ракетное топливо (ТРТ) является основным источником энергии для ракет и их двигателей. ТРТ традиционно состоит из окислителей, связующих, катализаторов и других важных компонентов. Физико-химические свойства и характеристики термического разложения окислителей существенно влияют на характеристики сгорания ТРТ. Перхлорат аммония (ПХА) часто используется в качестве окислителя из-за его высокого содержания кислорода, а также превосходной термической и химической стабильности. Массовая доля ПХА в составе ТРТ варьируется в диапазоне от 60 до 75 % [1-3].

ПХА чрезвычайно чувствителен к добавкам, таким как катализаторы или промоутеры. Эти добавки вносят изменения в характеристики разложения и горения, что впоследствии оказывают значительное воздействие на скорость горения ТРТ. В связи с этим, разработка эффективных добавок, способных увеличивать скорости разложения ПХА, представляет собой важную задачу в области создания новых рецептур ТРТ [4]. Наиболее заметной особенностью термического разложения ПХА является двухступенчатый процесс разложения, а именно низкотемпературное разло-

жение (НТР) и высокотемпературное разложение (ВТР), которые происходят в диапазонах температур 210-350 °С и 350-450 °С, соответственно [5]. Процесс НТР обусловлен частичным разложением ПХА на аммиак и хлорную кислоту, а процесс ВТР соответствует полному разложению промежуточных продуктов на низкомолекулярные летучие продукты. Вследствие чего увеличение скорости горения ТРТ имеет тесную связь с удельным тепловыделением и значением энергии активации (E_a) при термическом разложении ПХА [6-10].

Описанные в научных источниках методы для уменьшения энергии активации и повышения теплового выделения при разложении ПХА включают в себя применение катализаторов или модификацию самого окислителя [11]. По сравнению с модификацией добавление катализатора показало простоту приготовления и превосходный эффект, что указывает на широкие перспективы применения [12].

Благодаря большой площади поверхности, обеспечивающей высокую поверхностную энергию, 2D наноматериалы пользуются большим спросом для применения в топливных композициях [13].

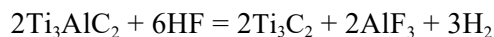
Ti_3C_2 (далее в тексте MXene) – это слоистый

композитный материал, образующийся путем слияния различных фаз. Благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам MXene можно использовать в качестве катализаторов, а также в качестве носителя, обеспечивающего синергию с различными активными веществами. В этом контексте материалы MXene изучаются как потенциальные инструменты для проведения катализирующих химических реакций. Было обнаружено, что, в некоторых случаях, каталитическая активность этих материалов аналогична или даже превосходит активность катализаторов, содержащих благородные металлы. Кроме того, они обладают способностью улучшать скорость горения твердого топлива. В настоящее время эти материалы являются чрезвычайно перспективными для различных каталитических приложений, однако их химический состав и термическая стабильность еще полностью не изучены [14].

2. Экспериментальная часть

2.1 Получение однослойных наночастиц MXene

MXene был получен выщелачиванием алюминия из Ti_3AlC_2 . Процедура заключалась в обработке смесью HCl и LiF с использованием стандартного протокола MILD (химического травления слоев алюминия в смеси HCl-кислоты и LiF), при котором к 20 мл 32 % раствора HCl добавляли 1,6 г LiF. К полученному раствору постепенно (небольшими порциями) добавляли 1 г Ti_3AlC_2 . В упрощенном виде эту реакцию можно представить следующим образом:



Фтористый водород образуется в результате реакции обмена между хлороводородом и фторидом лития. Процесс выщелачивания продолжается в течение 24 ч при перемешивании при температуре 35 °C (с использованием песчаной бани). Для синтеза используют пластиковую посуду из-за агрессивности фторид-ионов. После выщелачивания следует процесс промывки методом центрифугирования (3500 об/мин, 5 мин) с декантированием раствора и разбавлением дистиллированной водой. Выщелоченный компонент промывали до достижения pH приблизительно 5,0-5,5, что обычно требует 6-7 циклов центрифугирования (рис. 1).

На шестом этапе цикла промывки наблюдается помутнение раствора, указывающее на инициацию процесса деляминации, характеризующегося разделением выщелоченного материала на отдельные слои. Для интенсификации процесса деляминации применяли ультразвуковую обработку (метод соникации) в течение 5 минут. Для эффективного разделения деляминированных и неделяминированных частиц проводили последующее центрифугирование при 5000 об/мин на протяжении 5 минут. В результате формируется суспензия индивидуальных лепестков MXene, которую затем переносили в отдельную емкость, подвергали дегазации и вакуумированию. Оставшаяся неделяминированная фракция MXene оседала, образуя осадок, который сушили при 100 °C в течение 12 часов под вакуумом.

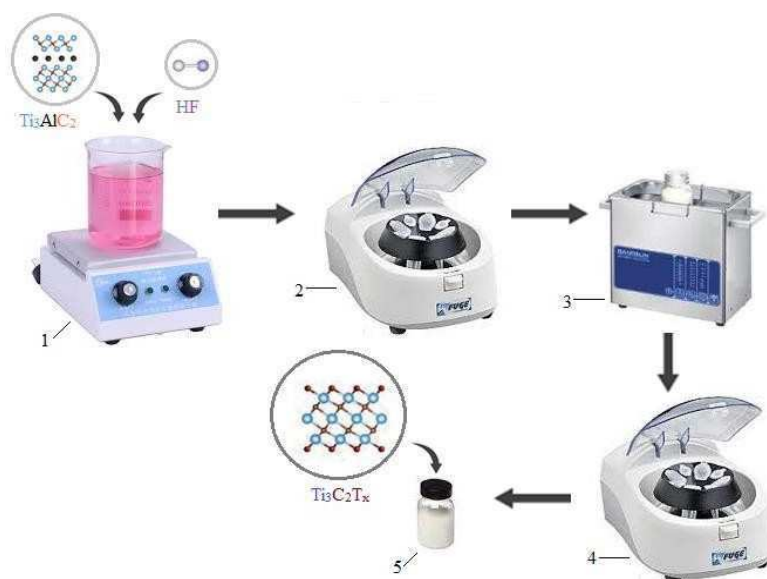


Рис. 1. Схема получения MXene: 1 – магнитная мешалка; 2, 4 – центрифуга; 3 – ультразвуковой диспергатор; 5 – MXene.

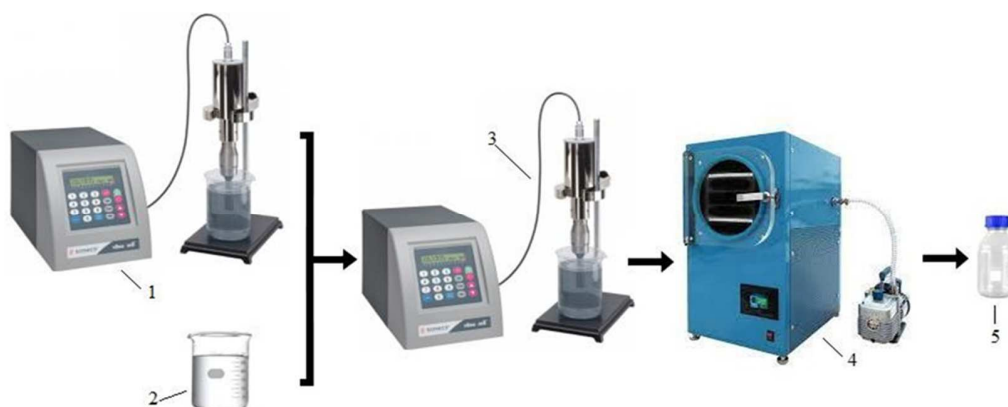


Рис. 2. Схема изготовления композита MXene/ПХА: 1-3 – ультразвуковой диспергатор; 2 – ПХА; 4 – вакуумная сушилка; 5 – композит MXene/ПХА.

2.2 Приготовление композита MXene/ПХА

Композит MXene/ПХА готовили с различным содержанием катализатора 2-10% от общей массы. MXene массой 4,5 мг предварительно диспергировали в воде и далее перемешивали с различными концентрациями водных растворов ПХА для регулирования соотношения компонентов. После проводили вакуумную фильтрацию с последующей криогенной сушкой (рис. 2.).

2.3 Характеристика образцов и термический анализ

Морфологию и размер частиц полученных MXene определяли с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (JEOL JSM-6360) после покрытия испаряющейся пленкой Au.

Термогравиметрические измерения исследуемых образцов проводили с использованием дифференциально-сканирующей калориметрии

(ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГ), DSC-TG 209 F1 Iris фирмы NETZSCH в диапазоне температур 20-600 °С, нагреваемых в потоке (70 мл/мин) среды 20 % O₂-Ar. Масса образцов – 10-20 мг. Результаты экспериментов обрабатывали с использованием стандартного пакета программного обеспечения Proteus Analysis фирмы NETZSCH.

3. Результаты и обсуждение

Анализ микроструктуры и морфологии образца MXene показан на рис. 3. Изображения, полученные с помощью СЭМ, показывают, что MXene имеет характерную двумерную листовую структуру с несколькими слоями, расположенными аналогично слоям графена. Анализ методом энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) показывает наличие Ti, O, Al, F, Si и C в следующих соотношениях: 54,1 мас. %, 11,28 мас. %, 4,19 мас. %, 14,6 мас. %, 0,42 мас. % и 15,5 мас. % соответственно (рис. 4).

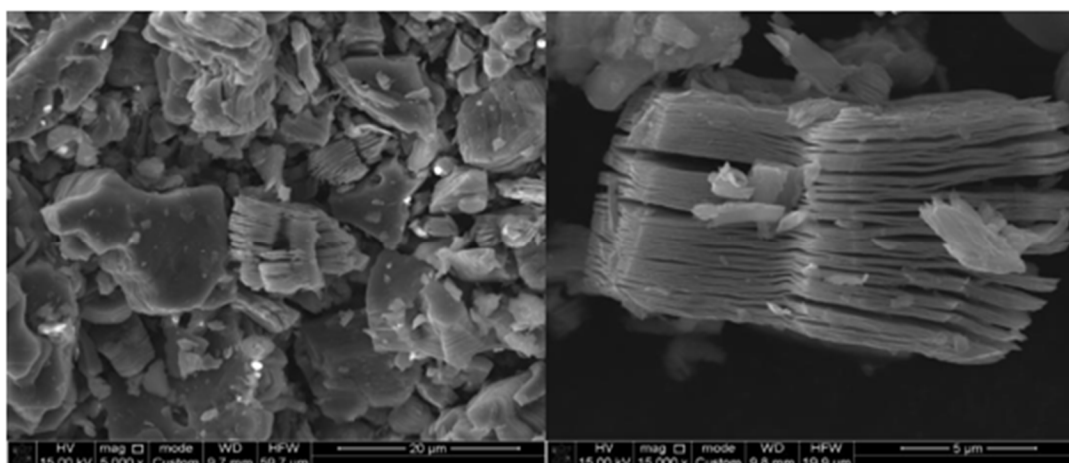


Рис. 3. СЭМ-изображения полученных MXene в различных масштабах.

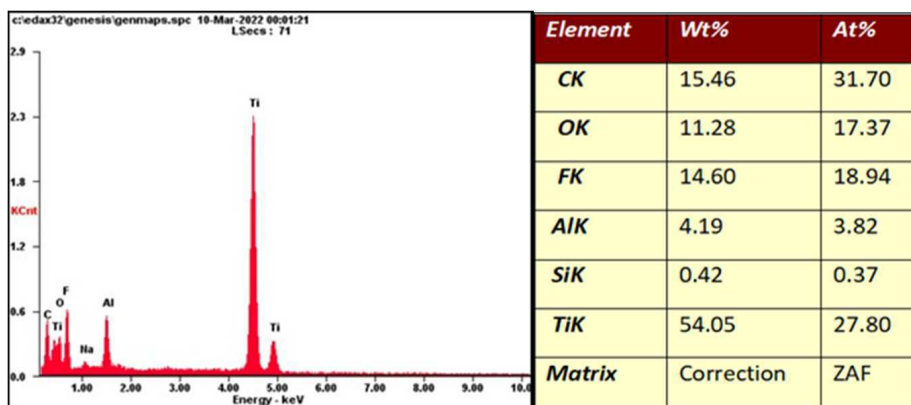


Рис. 4. ЭДРС-спектр полученных МХене.

На рис. 5 представлена термограмма исходного чистого ПХА без добавления катализатора.

Установлено наличие эндотермического пика, расположенного примерно при 418,5 °С, что связано с изменением фазы ПХА из орторомбической фазы в кубическую [15, 16]. Имеется один экзотермический пик с центром около 245 °С, что соответствует низкотемпературному разложению. Известно, что при низкотемпературном разложении протекают неоднородные процессы, в том числе перенос протонов в слой ПХА с образованием NH_3 и HClO_4 [17, 18].

На рис. 6, 7 и 8 представлены результаты термического разложения ПХА в присутствии МХене с содержанием 2, 5 и 10 %, соответственно. Установлено, что добавление МХене существенно снижает температуру разложения ПХА во всех образцах с катализатором и увеличивает тепловыделение по сравнению с чистым ПХА. Наибольший эффект снижения температуры по-

казал образец с содержанием 10 % МХене (температура разложения – 280 °С). Результаты свидетельствуют о том, что МХене обладает высокой каталитической активностью при термическом разложении ПХА, причем порядок этой активности связан с его содержанием.

4. Заключение

Исследование демонстрирует значительный потенциал использования МХене в качестве катализатора для термического разложения ПХА. Основные результаты показывают, что присутствие МХене в количестве от 2 до 10 % значительно модифицирует процесс разложения ПХА, снижая энергетические затраты на инициирование реакции и одновременно увеличивая количество выделяемой тепловой энергии. Это связано с высокой каталитической активностью МХене, которая, как было обнаружено, увеличивается с повышением его содержания в ПХА.

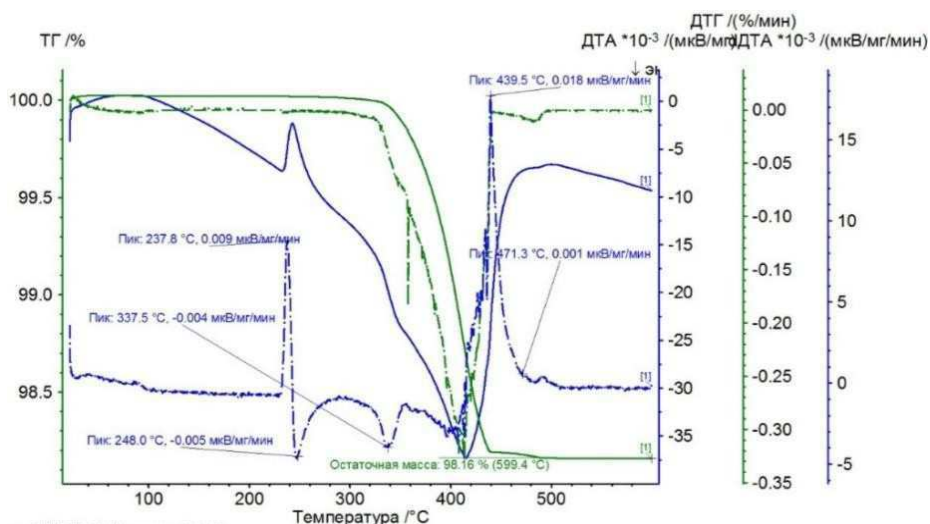


Рис. 5. ДСК-ТГ анализ чистого ПХА без добавок.

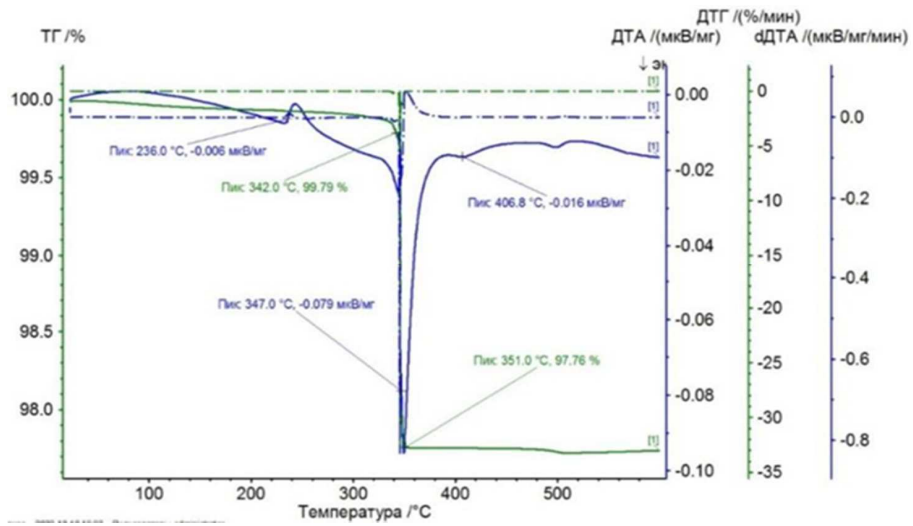


Рис. 6. ДСК-ТГ анализ чистого ПХА с добавкой 2% МХене .

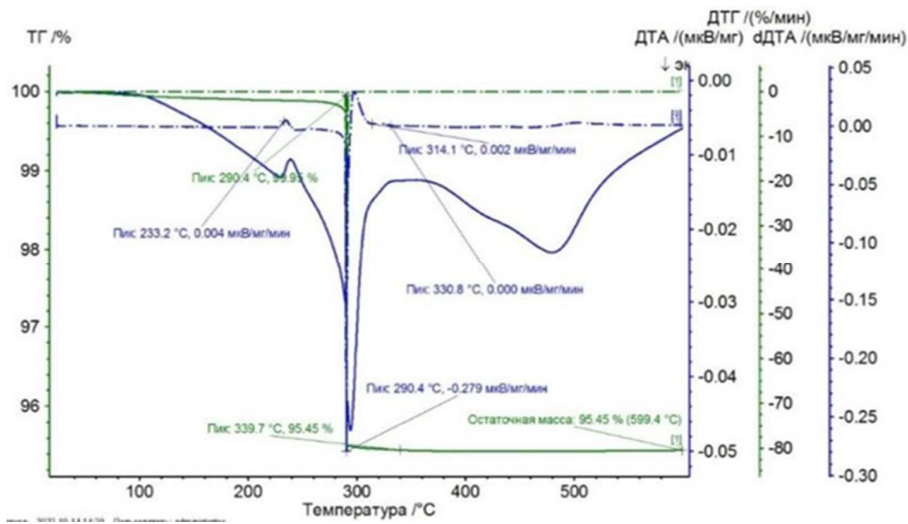


Рис. 7. ДСК-ТГ анализ чистого ПХА с добавкой 5% МХене .

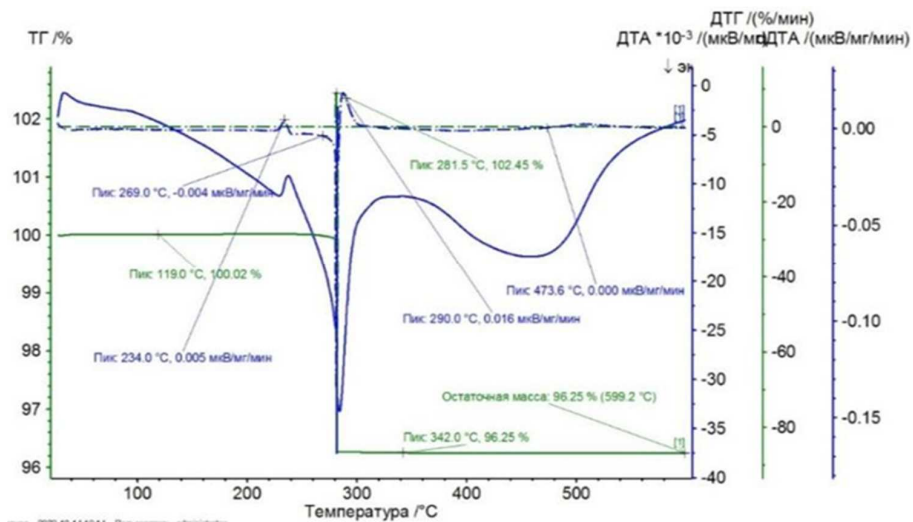


Рис. 8. ДСК-ТГ анализ чистого ПХА с добавкой 10% МХене .

Установлено, что добавление МХене значительно снижает температуру разложения ПХА во всех образцах, особенно при 10 % содержании МХене, где температура разложения составляет 280 °С. Эти данные свидетельствуют о высокой эффективности МХене как катализатора в процессах термического разложения ПХА, открывая новые перспективы для его практического применения в этой области.

Список литературы

- [1]. A.P. Denisyuk, L.A. Demidova, V.I. Galkin. The primary zone in the combustion of solid propellants containing catalysts // *Combustion, Explosion and Shock Waves*. – 1995. – Vol. 31. – P.161-167.
- [2]. V.V. Boldyrev. Thermal decomposition of ammonium perchlorate // *Thermochimica Acta*. – 2006. – Vol. 443(1). – P.1-36.
- [3]. A. Dey, A.K. Sikder, M.B. Talawar, S. Chottopadhyay, Towards New Directions in Oxidizers/Energetic Fillers for Composite Propellants: an Overview // *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* – 2015. – Vol. 12(2). – P.377-399.
- [4]. M.A.S. Khan, R. Vijayalakshmi, A. Singh, A.K. Nandi, M.B. Talawar. Morphology of ammonium perchlorate in presence of ethylene glycol as an additive: A first principle study // *CrystEngComm*. – 2019. – Vol. 48.
- [5]. S. Singh, P. Srivastava, G. Singh. Nano oxalates of Fe, Co, Ni: Burning rate modifiers for composite solid propellants // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2014. – Vol. 27. – P.88-95.
- [6]. P.W.M. Jacobs, H.M. Whitehead. Decomposition and combustion of ammonium perchlorate // *Chemical Reviews*. – 1969. – Vol. 69(4). – P.551-590.
- [7]. J. Chen, B. Huang, Y. Liu, Zh. Qiao, X. Li, G. Lv, G. Yang. 3D Hierarchically ordered porous carbon entrapped Ni nanoparticles as a highly active catalyst for the thermal decomposition of ammonium perchlorate // *Energetic Materials Frontiers*. – 2021. – Vol. 2(1). – P.14-21.
- [8]. P. Ye, P. Xu, H. Guo, B. Gao, G. Yang, B. Huang, C. Guo. Construction of environment-friendly core-shell ammonium perchlorate@1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene composites with high safety and excellent thermal decomposition properties // *Materials & Design*. – 2020. – Vol. 191. – P.108666.
- [9]. S. Jain, S. Chakraborty, L. Qiao. Burn rate enhancement of ammonium perchlorate–nitrocellulose composite solid propellant using copper oxide–graphene foam micro-structures // *Combustion and Flame*. – 2019. – Vol. 206. – P.282-291.
- [10]. Y. Zhang, K. Li, J. Liao, X. Wei, L. Zhang. Microwave-assisted synthesis of graphitic carbon nitride/CuO nanocomposites and the enhancement of catalytic activities in the thermal decomposition of ammonium perchlorate // *Applied Surface Science*. – 2020. – Vol. 499. – P.143875.
- [11]. D. Li, J. Li, L. Qin, Y. Hu, T. Gong, W. Zhang, L. Hui, H. Feng. H-titanate nanotube supported Fe₂O₃ nanoparticles for enhancing the thermal decomposition of ammonium perchlorate: The superb catalytic activity of interface sites // *Applied Surface Science*. – 2021. – Vol. 563. – P.150207
- [12]. S. Isert, L. Xin, J. Xie, S.F. Son. The effect of decorated graphene addition on the burning rate of ammonium perchlorate composite propellants // *Combustion and Flame*. – 2017. – Vol. 183. – P.322-329.
- [13]. A. Aziz, R. Mamat, W.K. Wan Ali, M.R. Mohd Perang. Review on Typical Ingredients for Ammonium Perchlorate Based Solid Propellant // *Applied Mechanics and Materials*. – 2015. – Vol. 773-774. – P.470-475.
- [14]. V. Babuk, I. Dolotkazin, A. Gamsov, A. Glebov, L. DeLuca, L. Galfetti. Nanoaluminum as a Solid Propellant Fuel // *Journal of Propulsion and Power*. – 2009. – Vol. 25(2). – P.482-489.
- [15]. P. Tang, B. Yang, R. Li, Y. Wang, X. Li, G. Yang. Ti₃C₂ MXene: A reactive combustion catalyst for efficient burning rate control of ammonium perchlorate based solid propellant // *Carbon*. – 2022. – Vol. 186. – P.678-687
- [16]. Y. Lu, J. Chen, R. Wang, P. Xu, X. Zhang, B. Gao, Ch. Guo, G. Yang. Bio-inspired Cu-alginate to smartly enhance safety performance and the thermal decomposition of ammonium perchlorate // *Applied Surface Science*. – 2019. – Vol. 470. – P. 269-275.
- [17]. S. Vyazovkin, C.A. Wight. Kinetics of Thermal Decomposition of Cubic Ammonium Perchlorate // *Chemistry of Materials*. – 1999. – Vol. 11(11). – P.3386-3393.
- [18]. X. Sun, X. Qiu, L. Li, G. Li. ZnO Twin-Cones: Synthesis, Photoluminescence, and Catalytic Decomposition of Ammonium Perchlorate // *Inorganic Chemistry*. – 2008. – Vol. 47(10). – P.4146–4152.

Reference

- [1]. Denisyuk AP, Demidova LA, Galkin VI (1995) *Combustion, Explosion and Shock Waves* 31:161-167. <https://doi.org/10.1007/BF00755743>
- [2]. Boldyrev VV (2006) *Thermochimica Acta*. 443(1):1-36. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.11.038>
- [3]. Dey A, Sikder AK, Talawar MB, Chottopadhyay S (2015) *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 12(2):377-399.
- [4]. Khan MAS, Vijayalakshmi R, Singh A, Nandi

- AK, Talawar MB (2019) CrystEngComm 48. <https://doi.org/10.1039/C9CE01262A>.
- [5]. Singh S, Srivastava P, Singh G (2015) Journal of Industrial and Engineering Chemistry 27:88-95 <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.11.047>
- [6]. Jacobs PWM, Whitehead HM (1969) Chemical Reviews 69(4):551-590. <https://doi.org/10.1021/cr60260a005>
- [7]. Chen J, Huang B, Liu Y, Qiao Zh, Li X, Lv G, Yang G (2021) Energetic Materials Frontiers 2(1):14-21. <https://doi.org/10.1016/j.enmf.2021.01.003>
- [8]. Ye P, Xu P, Guo H, Gao B, Yang G, Huang B, Guo C (2020) Materials & Design 191:108666. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108666>
- [9]. Jain S, Chakraborty S, Qiao L (2019) Combustion and Flame 206:282-291. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.05.004>
- [10]. Zhang Y, Li K, Liao J, Wei X, Zhang L (2020) Applied Surface Science 499:143875. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143875>
- [11]. Li D, Li J, Qin L, Hu Y, Gong T, Zhang W, Hui L, Feng H (2021) Applied Surface Science 563:150207. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150207>
- [12]. Isert S, Xin L, Xie J, Son SF (2017) Combustion and Flame 183:322-329. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.05.024>
- [13]. Aziz A, Mamat R, Wan Ali WK, Mohd Perang MR (2015) Applied Mechanics and Materials 773-774:470-475. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.773-774.470>
- [14]. Babuk V, Dolotkazin I, Gamsov A, Glebov A, DeLuca L, Galfetti L (2009) Journal of Propulsion and Power 25(2):482-489. <https://doi.org/10.2514/1.36841>
- [15]. Tang P, Yang B, Li R, Wang Y, Li X, Yang G (2002) Carbon 186:678-687. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.10.069>
- [16]. Lu Y, Chen J, Wang R, Xu P, Zhang X, Gao B, Guo Ch, Yang G (2019) Applied Surface Science 470:269-275. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.108>
- [17]. Vyazovkin S, Wight CA. (1999) Chemistry of Materials 11(11):3386-3393. <https://doi.org/10.1021/cm9904382>
- [18]. Sun X, Qiu X, Li L, Li G (2008) Inorganic Chemistry 47(10):4146-4152. <https://doi.org/10.1021/ic702348c>

Effect of Ti_3C_2 (MXene) additives on the decomposition of ammonium perchlorate

Zh. Korkembay^{1,2}, K. Toshtay¹, A. N. Alipbayev², M.K. Atamanov¹, F. Malchik¹

¹Al-Farabi Kazakh National University, 71, Al-Farabi ave., Almaty, Kazakhstan

²S.D. Asfendiyarov Kazakh National Medical University, 94 Tole Bi str., Almaty, Kazakhstan

ABSTRACT

This paper describes the results of a study involving the synthesis of Ti_3C_2 (Mxene) and its use as a catalyst for the decomposition of ammonium perchlorate (AP). Using differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TG), the process of thermal decomposition of AP was studied at a catalyst content of 2-10% of the total mass. The analysis results show that the presence of the Mxene catalyst significantly modifies the process of thermal decomposition of AP. There is a decrease in energy costs to initiate the decomposition reaction, accompanied by an increase in the release of thermal energy. The increase in the amount of released energy is due to the high catalytic activity of this additive.

Keywords: Mxene, catalyst, energy, ammonium perchlorate, thermal decomposition.

Аммоний перхлоратының ыдырауына Ti_3C_2 (MXene) қоспасының әсері

Ж. Көркембай^{1,2}, Қ. Тоштай¹, А. Н. Алипбаев², М.Қ. Атаманов¹, Ф. Мальчик¹

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, әл-Фараби даңғылы, 71, Алматы, Қазақстан

²С.Ж. Асфендияров атындағы Қазақ ұлттық медицина университеті, Төле би көшесі, 94, Алматы, Қазақстан

АНДАТПА

Бұл жұмыс Ti_3C_2 (Мхене) синтезін және оны аммоний перхлоратының (AP) ыдырауы үшін катализатор ретінде пайдалануды қамтитын зерттеу нәтижелерін сипаттайды. Дифференциалды сканерлеуші калориметрияны (ДСК) және термогравиметриялық талдауды (ТГ) пайдалана отырып, жалпы массаның 2-10% катализатор құрамында АПХ термиялық ыдырау процесі зерттелді. Талдау нәтижелері Мхене катализаторының болуы АПХ термиялық ыдырау процесін айтарлықтай өзгертетінін көрсетеді. Ыдырау реакциясын бастау үшін энергия шығындарының төмендеуі байқалады, бұл жылу энергиясының бөлінуінің жоғарылауымен бірге жүреді. Бөлінетін энергия мөлшерінің артуы осы қоспаның жоғары каталикалық белсенділігіне байланысты.

Түйін сөздер: Мхене, катализатор, энергия, аммоний перхлораты, термиялық ыдырау