

Получение и кинетический анализ термического разложения координационного комплекса на основе меди

А. Акинжанова¹, Т.С. Атаманова², Ж. Тауанов¹, Т.Д. Махсutow^{1,2*},
Е. Мусатай¹, М.К. Атаманов^{2,3}

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

²Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

³Казахский национальный женский педагогический университет, ул. Гоголя, 114, Алматы, Казахстан

Информация о статье

Получено
05.09.2025

Получено в исправленном виде
06.10.2025

Принято
12.11.2025

Ключевые слова:

горение; скорость горения;
координационные соединения;
медь; термический анализ

АННОТАЦИЯ

В данной работе представлены результаты получения и исследования термического разложения координационного комплекса нитрата тетраамминмеди (ТАСН). На основе снимков сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследована морфологическая структура полученных кристаллов. С помощью дифрактометра проанализированы размеры кристаллитов. Средний размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Дебая-Шеррера, для наиболее интенсивного пика на дифрактограмме, составляет 37 нм. По результатам термогравиметрического анализа (DTG) установлено, что потеря массы начинается при температуре около 170 °С, а основное разложение происходит при температуре 237 °С. Газовыделение фиксируется в диапазоне температур 170-275 °С.

1. Введение

Координационные соединения представляют собой важный класс веществ, в которых центральный атом металла связан с лигандами, определяющими его реакционную способность. Их строение во многом влияет на каталитические и энергетические свойства таких систем [1].

Координационные соединения меди, в частности амминные комплексы состава $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, относятся к числу функционально значимых веществ, характеризующихся специфическими особенностями термического разложения. Современные исследования свидетельствуют о том, что пространственная и электронная организация таких комплексов оказывает определяющее влияние на кинетические параметры и энергетический барьер их разложения, что имеет принципиальное значение при создании и оптимизации энергетических материалов с заданными свойствами [2]. В последние годы исследователи уделяют особое внимание повышению эффективности и селективности химических процессов. Показано, что правильный подбор лигандов в координа-

ционной сфере металлов позволяет создавать катализаторы с заданными характеристиками. Следовательно, каталитическая активность комплексных соединений в значительной мере определяется их структурой. Существенное значение имеет также минимизация загрязнения окружающей среды, что соответствует основным принципам «зеленой химии». Наиболее востребованными исходными веществами для синтеза оксидных и металлических материалов считаются нитраты металлов (гидраты). На их основе получают катализаторы с большой удельной поверхностью, керамические материалы, полупроводники, газовые сенсоры, а также высокотемпературные сверхпроводники [3].

Координационные комплексы, образованные катионами металлов и окислительными анионами-лигандами, рассматриваются как перспективные кандидаты для создания газогенерирующих энергетических композитов благодаря их потенциалу в области хранения, экологической безопасности, высокой энергоемкости и мощности, а также возможности регулирования температурных параметров [4]. Нитрат тетрааммина

*Corresponding author: T.D. Makhsutov; E-mail address: tair.makhsutov@mail.ru

меди (TACN) представляет собой соединение с высокой концентрацией энергии и относительно невысокой температурой разложения, что делает его удобным для применения в качестве дополнительного энергетического компонента [5]. Его природный аналог – минерал шилловит обнаружен в 2013 году в отложениях гуано на территории Чили, а синтетический вариант данного вещества был получен и описан учеными еще около полувека назад [6]. Нитрат тетрааммина меди, а также родственные ему комплексы – броматы, перхлораты и другие – относятся к взрывчатым веществам, чувствительным к механическим воздействиям и способным к горению даже в инертной атмосфере. Однако влияние начального давления на скорость горения TACN выражено значительно слабее по сравнению с указанными соединениями, что делает его более перспективным для применения в газогенераторных и топливных системах [7]. По недавно опубликованным данным, при термическом разложении метастабильного композита на основе алюминия тепловыделение TACN может достигать до 300 Дж/г. В случае комплекса $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ аммиачные группы, координирующие ионы Cu^{2+} , формируют почти плоский октаэдр. Для таких структур характерны межатомные расстояния Cu–N в пределах 1,95–2,07 Å и Cu–O в диапазоне 2,45–2,87 Å [8]. Так как ион NO_3^- выступает эффективным окислителем, а аминные лиганды проявляют восстановительные свойства, был инициирован детальный анализ возможностей применения данного комплекса в соответствующих областях [9].

Энергетические материалы рассматриваются как уникальные носители «скрытой» энергии, способные сохранять свои свойства на протяжении десятилетий и при этом обеспечивать быстрый выход газа, тепла и активных химических веществ. В качестве примера можно отметить разложение термитных составов, при котором выделяется около 4 МДж/кг энергии. Количество энергии, высвобождаемое при разложении подобных составов, можно сопоставить с теплотой сгорания углеводородов, которая составляет около 50 МДж/кг. Для сравнения, современные литий-ионные аккумуляторы аккумулируют лишь порядка 0,5 МДж/кг [10].

Благодаря этому энергетические материалы продолжают представлять интерес, несмотря на сравнительно невысокий коэффициент преобразования энергии (порядка 10%), поскольку сочетают высокую энергоемкость, быструю реакционную способность и длительный срок хранения. Такая со-

вокупность свойств делает их более надежными и эффективными для автономного функционирования в редких или экстремальных условиях по сравнению с другими существующими системами [11].

В данной работе анализируются новые безопасные и нетоксичные газогенерирующие материалы, основанные на комплексах, в которых катион меди (Cu^{2+}) координируется с окислительными анионными лигандами NO_3^- [12].

Комплексы состава $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ привлекают внимание исследователей благодаря их интересным термическим свойствам и особенностям разложения. По данным Attwa (2024), термическое разложение комплекса проходит в несколько последовательных стадий, сопровождающихся выделением аммиака и оксидов азота. Показано, что строение и состав комплекса оказывают значительное влияние на кинетику и энергию активации процессов термолитиза, что делает такие соединения перспективными для использования в области энергетических и каталитических материалов [13].

Wu (2021) провел исследование термического разложения меди амминатных нитратов и выявил, что изменение координационной среды комплекса, скорости нагрева и природы анионов влияет на кинетику и энергетические характеристики процесса. В частности, было показано, что более высокая скорость нагрева приводит к снижению времени до начала разложения и уменьшению активационной энергии, что открывает перспективу управления термическими свойствами таких соединений для применения в составных энергетических материалах [14].

Целью данной работы является изучение процессов синтеза и термического разложения нитрата тетраамминмеди $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, а также исследование его морфологических, фазовых и термических свойств. В ходе исследования выполнены следующие задачи: синтезирован координационный комплекс $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ и подтверждена его структура методами рентгеновской дифракции (XRD) и инфракрасной спектроскопии (FTIR); изучены морфология и размер частиц методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ); определены фазовый состав и средний размер кристаллитов по данным рентгенодифракционного анализа; проведен термогравиметрический и дифференциально-сканирующий калориметрический анализ (TG–DSC) для установления основных стадий термического разложения комплекса; проанализированы газофазные продукты разложения методом FTIR и предложена схема стадийного термолитиза TACN.

2. Экспериментальная часть

2.1. Получение TACN

Синтез комплекса меди проводили по следующей методике. Для синтеза комплекса меди использовали $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), аммиак (25% водный раствор, химически чистый) и этанол (ч.д.а., 96%). Для этого готовили 0,02 М раствор медного нитрата тригидрата, который тщательно перемешивали до полного растворения в дистиллированной воде. Затем раствор охлаждали до температуры 2–5 °С и при постоянном перемешивании добавляли 15 мл 25%-ного раствора аммиака. Образовавшийся кристаллический осадок отделяли фильтрованием, промывали 96%-ным этанолом и высушивали при 70 °С до установления постоянной массы. Выход полученного соединения составил 38%. Относительно низкий выход может быть связан с частичным испарением аммиака в процессе синтеза, неполным взаимодействием ионов меди с лигандом, а также потерями вещества при фильтрации и промывке осадка. Повышение выхода возможно за счет поддержания оптимального pH среды, стабильной температуры и контролируемого дозирования аммиака. Для подтверждения структуры координационного комплекса был проведен рентгеноструктурный анализ порошка, результаты которого, по сравнению с литературными данными, показали, что полученное вещество представляет собой $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ (рис. 1).

2.2. Анализы с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ)

Исследование морфологии образцов проводилось методом сканирующей электронной

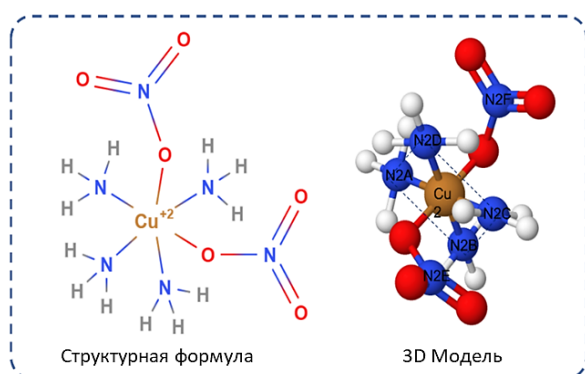


Рис. 1. Структурная схема комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, где атом меди координируется четырьмя молекулами аммиака и двумя нитрат-ионами.

микроскопии на установке Quanta 3D 200i. Рабочие параметры прибора составляли: расстояние между образцом и объективом – около 10 мм, ускоряющее напряжение – 5–20 кВ. Перед началом измерений микроскоп был откалиброван в соответствии с методическими рекомендациями производителя. Образцы предварительно высушивали при 60 °С в течение 12 ч, наносили на проводящую подложку и покрывали тонким слоем углерода для предотвращения зарядки поверхности.

2.3. Дифракция рентгеновских лучей

Для анализа фазового состава и определения среднего размера кристаллитов применяли метод рентгеновской дифракции (XRD). Измерения выполняли на дифрактометре Rigaku SmartLab (Токио, Япония) с использованием медного излучателя $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda \approx 1,54 \text{ \AA}$). Сканирование проводили в диапазоне углов 5–90° при шаге 0,02°.

Калибровку прибора проводили регулярно с использованием стандартного образца поликристаллического кремния, что обеспечивало точность определения межплоскостных расстояний. Образцы измельчали до однородного порошкообразного состояния для повышения разрешающей способности.

2.4. Изучение термических свойств

Кинетика термического разложения исследуемых образцов охарактеризована методами дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) и термогравиметрического анализа (TGA). Измерения выполняли на приборе Rigaku TG8120 в атмосфере азота ($100 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$) в интервале температур 50–300 °С при массе образца 1,5–2,0 мг. Калибровку термогравиметра выполняли по температуре и массе с использованием стандартных эталонов. Каждое измерение проводили не менее трех раз для оценки воспроизводимости данных.

2.5. Термогравиметрический анализ (TG/DTG)

Термогравиметрические (TG) и дифференциально-термогравиметрические (DTG) измерения проводили при скорости нагрева $10 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ в потоке азота $50 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$. Перед запуском камеру продували азотом для удаления примесей.

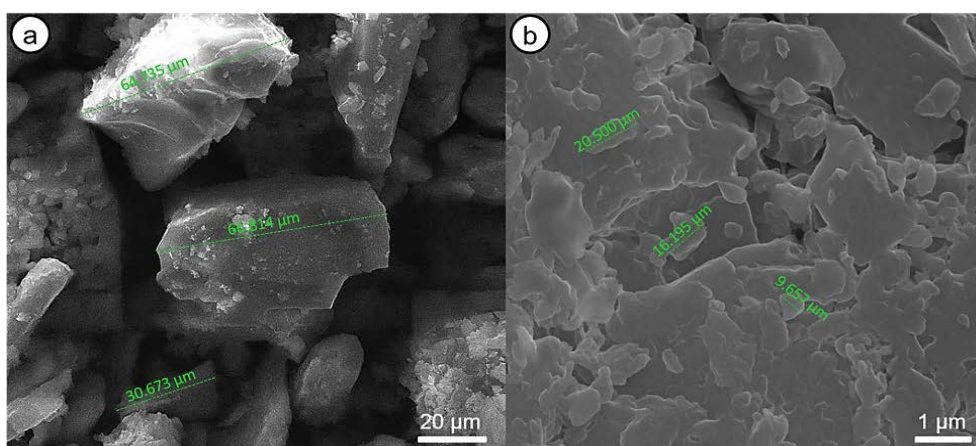


Рис. 2. Снимки СЭМ при разрешении 20 (а) мкм и 1 (б) мкм.

2.6. Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC)

Дифференциальную сканирующую калориметрию выполняли при скоростях нагрева 2,5, 5,0, 7,5 и 10 К·мин⁻¹ в атмосфере азота. Навески 5-7 мг помещали в стандартные алюминиевые тигли.

2.7. Инфракрасная спектроскопия (FTIR) твердого образца

ИК-спектры твердых образцов регистрировали методом ATR в диапазоне 4000-400 см⁻¹ при разрешении 4 см⁻¹. Образец предварительно высушивали до постоянной массы.

2.8. FTIR-анализ газообразных продуктов разложения

Газофазные продукты собирали при температурах 172 и 250 °С и анализировали методом FTIR в кювете с KBr-окнами, предварительно продуваемой азотом. Спектры регистрировали сразу после отбора газов.

3. Результаты и обсуждения

По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), частицы исследуемого образца формируют агломерированные структуры с выраженной неоднородностью размеров. На изображении при масштабе 20 μm (рис. 2а), измеренном с использованием программного обеспечения ImageJ, наблюдаются крупные фрагменты размером около 30-66 μm. Отдельные частицы имеют неправильную форму и представлены сколовидными и массивными элементами с характерной слоистой поверхностью.

На изображении при большем увеличении (рис. 2б, масштаб 1 μm) фиксируются более мелкие элементы – тонкие пластинчатые образования размером от 9 до 21 μm, которые образуют плотную агрегированную структуру. Измерения выполнены в программе ImageJ на основе линейных профилей (Line Tool), что обеспечивает высокую точность определения размеров.

Полученная морфология свидетельствует о хрупком характере частиц и их склонности к агрегации за счет развитой поверхностной структуры и неоднородной фрагментации.

На основании рентгенофазового анализа установлено, что образец комплексного соединения меди не содержит аморфных фаз. Средний размер кристаллитов рассчитан по формуле Дебая-Шеррера:

$$D = \frac{K_x \cdot \lambda}{\beta_{2\theta} \cdot \cos \theta},$$

где: D – средний размер кристаллитов, нм; K_x – постоянная, характеризующая форму частиц (константа Шеррера, K_x = 0,9); λ – длина волны рентгеновского излучения Cu Kα (λ = 1,5406 Å); β_{2θ} – параметр, связанный с шириной дифракционного пика. Значения параметров определяли на основе данных рентгеновской дифракции, полученных на установке Rigaku SmartLab. На рентгенограмме (рис. 3) наблюдаются интенсивные пики при 2θ = 22,4°, 28,3°, 33,8°, 389° и 46,1°, которые хорошо совпадают с эталонными данными JCPDS № 00-035-1227, соответствующими фазе [Cu(NH₃)₄](NO₃)₂. Индексация основных пиков проведена в соответствии с литературными данными: (110), (200), (211), (220) и (310). Совпадение позиций и относительных интенсивностей пиков подтверждает кристаллическую природу и чистоту полученного комплекса TACN.

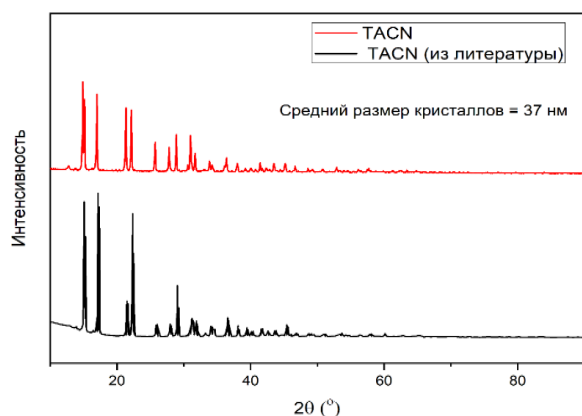


Рис. 3. Рентгенодифракционный спектр синтезированного медьсодержащего комплекса.

Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) показали, что до достижения температуры $\sim 210^\circ\text{C}$ существенных термических эффектов не наблюдается (рис. 4). При этой температуре фиксируется отчетливо выраженный эндотермический пик, обусловленный плавлением комплекса и десорбцией аммиака. Дальнейшее повышение температуры сопровождается началом разложения соединения, которое регистрируется примерно при температуре 259°C .

Термические измерения проводили при скоростях нагрева $2,5$, $5,0$, $7,5$ и $10\text{ K}\cdot\text{мин}^{-1}$ (рис. 4). С увеличением скорости нагрева наблюдается смещение температур пиков в область более высоких значений, что обусловлено тепловыми инерционными эффектами. При низкой скорости ($2,5\text{ K}\cdot\text{мин}^{-1}$) эндотермический пик выражен более отчетливо, что указывает на равномерный прогрев образца и позволяет точнее зафиксировать начало разложения комплекса.

Результаты термогравиметрического анализа традиционно представляются в виде кривых, отражающих зависимость потери массы образ-

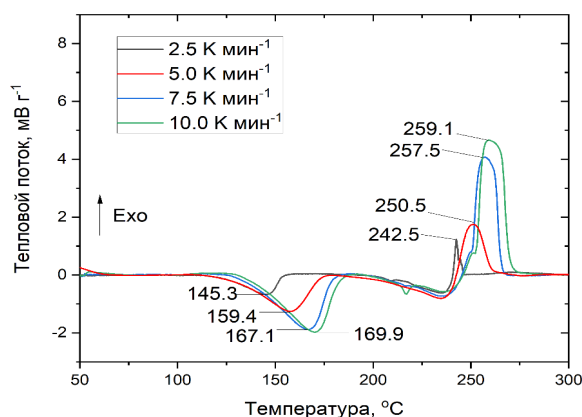


Рис. 4. DSC-анализ разложения TACN при различных скоростях нагрева ($2,5$; $5,0$; $7,5$ и $10\text{ K}\cdot\text{мин}^{-1}$) в среде азота.

ца от температуры (рис. 5). Анализ результатов показал, что термическое разложение исследуемого комплекса происходит в несколько последовательных стадий. В процессе распада координационного соединения меди выделяются газообразные продукты, основную часть которых составляют оксиды азота (N_2O и NO_2).

Суммарная потеря массы, определенная по TG-кривой (рис. 5), составляет около 17% . Теоретическое значение потери массы при полном разложении комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ до CuO рассчитывается как $\approx 75\%$. Полученное расхождение объясняется тем, что разложение при температуре до 300°C протекает неполностью и ограничивается стадией десорбции аммиака и частичного распада нитрат-ионов.

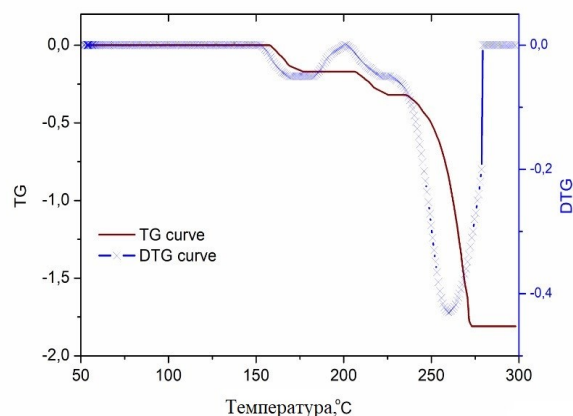


Рис. 5. Термогравиметрические (TG) и дифференциально-термогравиметрические (DTG) кривые разложения TACN при нагреве со скоростью $10\text{ K}\cdot\text{мин}^{-1}$ в атмосфере N_2 .

На рисунке 5 представлены термогравиметрическая (TG) и катедифференциально-термогравиметрическая (DTG) зависимости, полученные для исследуемого комплекса в диапазоне температур 50 – 300°C . Из графиков видно, что процесс термического распада начинается при температуре около 170°C и достигает наибольшей скорости разложения при температуре 237°C . Завершение деградации комплекса наблюдается примерно при температуре 275°C , при этом суммарная потеря массы составляет около 17% .

Совместный анализ данных DSC, TGA и FTIR позволяет предложить поэтапный механизм термического разложения комплекса TACN.

Первая стадия (170 – 210°C) соответствует десорбции и деамминации координированных NH_3 -лигандов, что подтверждается потерей массы на TGA и появлением полос газообразного NH_3 в FTIR ($\text{vas, vs NH}_3 = 3300$ – 3400 см^{-1} , $\delta\text{NH}_3 = 1600$ – 1650 см^{-1}).

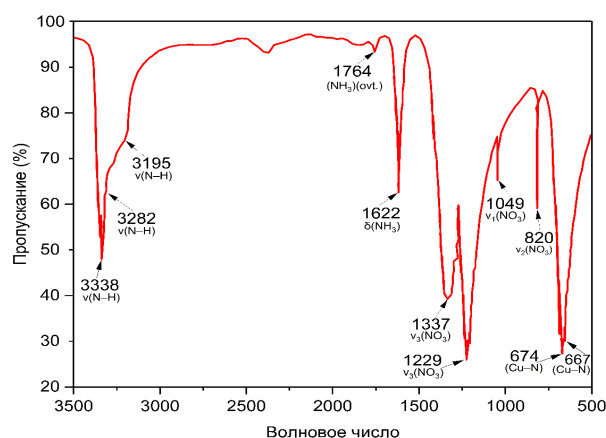


Рис. 6. FTIR-спектр исходного тетраамминнитрата меди (II) (TACN) в твердом состоянии, содержащий характерные полосы валентных и деформационных колебаний координированных NH_3 и вибрационные моды нитрат-аниона (NO_3^-).

Вторая стадия (210–250 °C) сопровождается распадом нитрат-анионов. В газовой фазе регистрируются полосы NO_2/NO (1350–1450 cm^{-1} , 820–880 cm^{-1}), что указывает на частичную денитратацию комплекса.

Третья стадия (>250 °C) соответствует полному разрушению координационной сферы и образованию остаточного оксида меди, что согласуется с общей потерей массы и отсутствием летучих продуктов на позднем участке FTIR-анализа.

На рисунке 6 представлен ИК-спектр исходного комплекса TACN, спектральные особенности которого полностью соответствуют структуре тетраамминнитрата меди (II). В областях 3338, 3282 и 3195 cm^{-1} наблюдаются полосы валентных колебаний $\nu(\text{N-H})$ координированных молекул NH_3 . Согласно классическим данным литературы [15, 16], валентные колебания свободного NH_3 проявляются при 3300–3400 cm^{-1} , тогда как координация аммиака к Cu^{2+} приводит к понижению частоты до 3180–3300 cm^{-1} . Таким образом, полученные значения однозначно подтверждают присутствие NH_3 -лигандов в координационной сфере комплекса. Слабая полоса при 1764 cm^{-1} относится к комбинационному overtone-колебанию NH_3 . В соответствии с данными [15], овертоны $\delta(\text{NH}_3)$ аммиачных групп наблюдаются в области 1700–1800 cm^{-1} , что полностью согласуется с экспериментом. Основная деформационная полоса $\delta(\text{NH}_3)$, характерная для «umbrella»-мода аммиака, фиксируется при 1622 cm^{-1} . Согласно литературным данным, диапазон 1600–1650 cm^{-1} соответствует деформационным колебаниям координированного NH_3 [15, 16], что подтверждает корректность идентификации. Полученный

спектр демонстрирует типичные полосы нитрат-аниона. Асимметричные валентные колебания $\nu_3(\text{NO}_3^-)$ расположены при 1337 и 1229 cm^{-1} . Координация NO_3^- или снижение симметрии приводит к сплиттингу данного режима, что подробно описано в работе [17] и подтверждается диапазоном 1300–1450 cm^{-1} для $\nu_3(\text{NO}_3^-)$. Симметричное валентное колебание $\nu_1(\text{NO}_3^-)$ проявляется при 1049 cm^{-1} , что соответствует универсальному диапазону 1030–1050 cm^{-1} для нитрат-анионов [15]. Деформационный мод $\nu_2(\text{NO}_3^-)$ наблюдается при 820 cm^{-1} , полностью совпадая с литературным диапазоном 820–830 cm^{-1} [16]. В низкочастотной области фиксируются полосы 674 и 667 cm^{-1} , соответствующие совмещенному вкладу $\nu_4(\text{NO}_3^-)$ и колебаний связи Cu-N . Для нитрат-аниона характерен диапазон 650–690 cm^{-1} , в то время как колебания связей M-N в амминных комплексах Cu^{2+} располагаются в интервале 500–650 cm^{-1} и могут смещаться до 660–670 cm^{-1} [15]. Наблюдаемое перекрытие мод однозначно подтверждает наличие как NO_3^- , так и Cu-NH_3 -фрагментов в структуре TACN. Таким образом, совокупность полос ИК-спектра полностью подтверждает строение исследуемого комплекса, состоящего из четырех координированных молекул NH_3 и нитрат-анионов, и совпадает с классическими диапазонами, приведенными в фундаментальных источниках по вибрационной спектроскопии [15–17]. Это свидетельствует о сохранности структуры TACN до начала его термического разложения.

FTIR-спектроскопия газовой фазы позволила идентифицировать основные летучие соединения, выделяющиеся при нагреве TACN (рис. 7). При температуре 172 °C в спектре наблюдаются полосы валентных колебаний аммиака NH_3 в области ≈ 3300 –3400 cm^{-1} , что подтверждает десор-

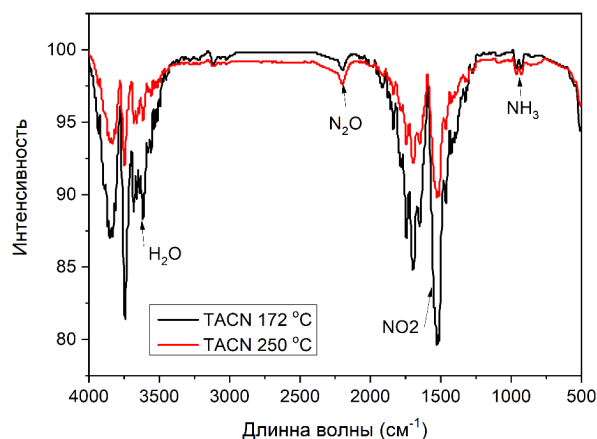


Рис. 7. FTIR-спектры газообразных продуктов, выделяющихся при термическом разложении комплекса TACN при температурах 172 и 250 °C.

бцию координированных амминных лигандов на ранней стадии разложения. В этой же температурной области фиксируются полосы воды: широкое валентное поглощение H_2O при $\approx 3600\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ и деформационная полоса $\delta(\text{H}_2\text{O})$ около $\approx 1630\text{--}1640\text{ см}^{-1}$, которая частично перекрывается с деформационной модой NH_3 ($\approx 1600\text{--}1650\text{ см}^{-1}$). При дальнейшем повышении температуры до $250\text{ }^\circ\text{C}$ в спектре усиливается интенсивная полоса в диапазоне $\approx 1520\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, соответствующая асимметричным валентным колебаниям NO_2/NO – признак разложения нитрат-анионов и развития стадии денитратации комплекса. Одновременно наблюдаются уменьшение интенсивности полос NH_3 и усиление сигналов NO_2/NO , что согласуется с данными TG/DTG и DSC и подтверждает переход процесса на следующую стадию. Таким образом, FTIR-данные газообразных продуктов демонстрируют последовательный механизм разложения TACN: на первой стадии ($\approx 170\text{--}210\text{ }^\circ\text{C}$) доминирует выделение NH_3 , тогда как при более высоких температурах ($\approx 210\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$) преобладают продукты распада нитрат-анионов (NO_2/NO и родственные фрагменты) (табл. 1.).

4. Заключение

В данной работе проведен комплексный анализ свойств нитрата тетраамминмеди (TACN), включая синтез, морфологическое исследование, рентгеноструктурный анализ и изучение термического разложения. Полученный комплекс обладает нанодисперсной кристалличностью

($\approx 37\text{ нм}$), что обеспечивает относительно низкую температуру начала разложения ($\approx 170\text{ }^\circ\text{C}$). Термолиз проходит в три стадии: десорбция координированных NH_3 -лигандов, распад нитрат-анионов и образование остаточного оксида меди (CuO). Анализ газовой фазы подтвердил последовательное выделение NH_3 , H_2O и NO_x . Результаты демонстрируют влияние морфологии на кинетику разложения и подтверждают потенциал TACN как газогенерирующего и энергетического материала. Дальнейшие исследования могут включать кинетическое моделирование, модификацию комплекса добавками и применение методов непосредственного наблюдения в ходе реакции для уточнения промежуточных стадий разложения.

Список литературы (ГОСТ)

- [1]. Sevely F., Liu X., Wu T., et al. Effect of process parameters on the properties of direct written gas-generating reactive layers // ACS Appl. Polym. Mater. – 2021. – Vol. 3. – № 8. – P. 3972–3980.
- [2]. Akhinzhanova A., Sultahan S., Tauanov Z., et al. Preparation and evaluation of effective thermal decomposition of tetraamminecopper (II) nitrate carried by graphene oxide // Combust. Flame. – 2023. – Vol. 250. – P. 112672.
- [3]. Ahn J.Y., Kim W.D., Cho K., et al. Effect of metal oxide nanostructures on the explosive property of metastable intermolecular composite particles // Powder Technol. – 2011. – Vol. 211. – № 1. – P. 65–71.
- [4]. Southern T.M., Wendlandt W.W. The thermal

Таблица 1. Характеристические частоты в инфракрасной спектроскопии

Группа (фаза)	Диапазон поглощения, см^{-1}	Характер полосы / комментарий
NH_3 – валентные $\nu(\text{N-H})$ (газ)	$\approx 3300\text{--}3400$	острые/средней интенсивности – соответствует десорбции аммиака (газ)
NH_3 – валентные $\nu(\text{N-H})$ (конденсат)	$\approx 3200\text{--}3500$	смещение и расширение связаны с взаимодействиями и водородными связями
NH_3 – деформационные (ν_2 , «umbrella» / bending)	$\approx 1600\text{--}1650$	средняя интенсивность – подразделяется между NH_3 и H_2O при совпадении частот
H_2O – валентные $\nu(\text{O-H})$ (пар/конденсат)	$\approx 3600\text{--}3700$ (широкая)	широкая полоса для водяного пара/конденсата
H_2O – деформационные $\delta(\text{H-O-H})$	$\approx 1600\text{--}1650$	средняя, перекрывается с NH_3 деформацией
NO_2 (газ) – асимметричные $\nu_{\text{as}}(\text{N-O})$	$\approx 1520\text{--}1600$	сильная интенсивность при разложении нитратов \rightarrow образование NO_2/NO
NO_3^- (нитрат-анион, конденсат) – асимм. $\nu_3(\text{NO}_3^-)$	$\approx 1300\text{--}1400$	часто наблюдается в твердой фазе; положение зависит от катиона/среды

- decomposition of metal complexes-XX: Some amine copper(II) nitrate complexes // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1970. – Vol. 32. – № 12. – P. 3783-3792.
- [5]. Armbruster T., Simoncic P., Döbelin N., et al. Cu²⁺-acetate and Cu²⁺-ammine exchanged heulandite: a structural comparison // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2003. – Vol. 57. – № 2. – P. 121-131.
- [6]. Wu T., Sevely F., Pelloquin S., et al. Enhanced reactivity of copper complex-based reactive materials via mechanical milling // *Combust. Flame.* – 2021. – Vol. 233. – 111598.
- [7]. Chukanov N.V., Britvin S.N., Möhn G., et al. Shilovite, natural copper (II) tetrammine nitrate, a new mineral species // *Mineral. Mag.* – 2015. – Vol. 79. – № 3. – P. 613-623.
- [8]. Liszka-Skoczylas M., Mikuli E., Szklarzewicz J., et al. Thermal behaviour, phase transition and molecular motions in [Co(NH₃)₆](NO₃)₂ // *Thermochim. Acta.* – 2009. – Vol. 496. – № 1-2. – P. 38-44.
- [9]. Eslami A., Hosseini S.G., Asadi V. The effect of microencapsulation with nitrocellulose on thermal properties of sodium azide particles // *Prog. Org. Coatings.* – 2009. – Vol. 65. – № 2. – P. 269-274.
- [10]. Migdał-Mikuli A., Mikuli E., Dziembaj R., et al. Thermal decomposition of [Mg(NH₃)₆](NO₃)₂, [Ni(NH₃)₆](NO₃)₂ and [Ni(ND₃)₆](NO₃)₂ // *Thermochimica Acta.* – 2004. – Vol. 419. – № 1-2. – P. 223-229.
- [11]. Mathew S., Nair C.G.R., Ninan K.N. Thermal Decomposition Studies on Amine Complexes of Copper (II) Nitrate in Solid State // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1991. – Vol. 64. – № 10. – P. 3207-3209.
- [12]. Rossi C. Engineering of Al/CuO reactive multilayer thin films for tunable initiation and actuation // *Propellants, Explos. Pyrotech.* – 2019. – Vol. 44. – № 1. – P. 94-108.
- [13]. Attwa M., Tantawy H., Elbasuney S. Customized green energetic tetra(imidazole) copper (II) nitrate (Cu-Im) complex/ammonium nitrate co-crystal: A novel reactive halogen-free oxidizer with superior stability and decomposition kinetics // *J. Inorg Organomet. Polym. Mater.* – 2024. – Vol. 34. – № 11. – P. 5229-5246.
- [14]. Wu T. Enhanced reactivity of copper complex based composites (Cu(NH₃)₄(NO₃)₂) in nanothermite formulations // *Combust. Flame.* – 2021. – Vol. 233. – Article 111598.
- [15]. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B.* 6th ed. Hoboken, NJ: Wiley; 2009.
- [16]. Socrates G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts.* 3rd ed. Chichester: Wiley; 2001.
- [17]. Cotton F.A., Wilkinson G., Murillo C.A., Bochmann M. *Advanced Inorganic Chemistry.* 6th ed. New York: Wiley; 1999.

References

- [1]. F. Sevely, X. Liu, T. Wu, et al. Effect of process parameters on the properties of direct written gas-generating reactive layers, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 3 (2021) 3972-3980. <https://doi.org/10.1021/acsapm.1c00513>.
- [2]. A. Akhinzhanova, S. Sultahan, Z. Tauanov, et al. Preparation and evaluation of effective thermal decomposition of tetraamminecopper (II) nitrate carried by graphene oxide, *Combust. Flame*, 250 (2023) 112672. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2023.112672>.
- [3]. J.Y. Ahn, W.D. Kim, K. Cho, et al. Effect of metal oxide nanostructures on the explosive property of metastable intermolecular composite particles, *Powder Technol.*, 211 (2011) 65-71. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.03.033>.
- [4]. T.M. Southern, W.W. Wendlandt. The thermal decomposition of metal complexes—XX: Some amine copper (II) nitrate complexes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32 (1970) 3783-3792. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(70\)80552-8](https://doi.org/10.1016/0022-1902(70)80552-8).
- [5]. T. Armbruster, P. Simoncic, N. Döbelin, et al. Cu²⁺-acetate and Cu²⁺-ammine exchanged heulandite: a structural comparison, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 57 (2003) 121-131. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00559-0](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00559-0).
- [6]. T. Wu, F. Sevely, S. Pelloquin, S. Assié-Souleille, A. Estève, C. Rossi. Enhanced reactivity of copper complex-based reactive materials via mechanical milling, *Combust. Flame*, 233 (2021) 111598. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111598>.
- [7]. N.V. Chukanov, S.N. Britvin, G. Möhn, et al. Shilovite, natural copper (II) tetrammine nitrate, a new mineral species, *Mineral. Mag.*, 79 (2015) 613-623. <https://doi.org/10.1180/minmag.2015.079.3.07>.
- [8]. M. Liszka-Skoczylas, E. Mikuli, J. Szklarzewicz, et al. Thermal behaviour, phase transition and molecular motions in [Co(NH₃)₆](NO₃)₂, *Thermochim. Acta*, 496 (2009) 38-44. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.06.017>.
- [9]. A. Eslami, S.G. Hosseini, V. Asadi. The effect of microencapsulation with nitrocellulose on thermal properties of sodium azide particles, *Prog. Org. Coatings*, 65 (2009) 269-274. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.12.004>.

- [10]. A. Migdał-Mikuli, E. Mikuli, R. Dziembaj, et al. Thermal decomposition of $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ and $[\text{Ni}(\text{ND}_3)_6](\text{NO}_3)_2$, *Thermochimica acta.*, 419 (1-2) (2004) 223-229. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.01.035>.
- [11]. S. Mathew, C.G.R. Nair, K.N. Ninan. Thermal decomposition studies on amine complexes of copper (II) nitrate in solid state, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64 (1991) 3207-3209. <https://doi.org/10.1246/bcsj.64.3207>.
- [12]. C. Rossi. Engineering of Al/CuO reactive multilayer thin films for tunable initiation and actuation, *Propell. Explos. Pyrotech.*, 44 (2019) 94-108. <https://doi.org/10.1002/prep.201800045>.
- [13]. M. Attwa, H. Tantawy, S. Elbasuney. Customized green energetic tetra (Imidazole) copper (II) nitrate (Cu-Im) complex/ammonium nitrate co-crystal: A novel reactive halogen-free oxidizer with superior stability and decomposition kinetics, *J. Inorg Organomet. Polym. Mater.*, 34 (2024) 5229-5246. <https://doi.org/10.1007/s10904-024-03139-8>.
- [14]. T. Wu., F. Sevely, S. Pelloquin, et al. Enhanced reactivity of copper complex based composites ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$) in nanothermite formulations, *Combust. Flame*, 233 (2021) 111598. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111598>.
- [15]. K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B.* 6th ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2009. <https://doi.org/10.1002/9780470405840>.
- [16]. G. Socrates. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts.* 3rd ed. Chichester: Wiley, 2001.
- [17]. F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochmann. *Advanced Inorganic Chemistry.* 6th ed. New York: Wiley, 1999.

Сведения об авторах

А. Акинжанова – PhD студент, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

E-mail: aigeriminvictus@gmail.com

Т.С. Атаманова – PhD, Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

E-mail: tolganay.temirgaliyeva@gmail.com

Ж. Тауанов – PhD, ассоциированный профессор, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

E-mail: zhtauanov@nu.edu.kz

Т.Д. Махсутов – бакалавр, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

E-mail: tair.makhsutov@mail.ru

Е. Мусатай – PhD студент, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

E-mail: esenshon98@mail.ru

М.К. Атаманов – PhD, Казахский национальный женский педагогический университет, Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

E-mail: mk.atamanov@gmail.com

Synthesis and Kinetic Analysis of Thermal Decomposition of a Copper-Based Coordination Complex

A. Akinzhanova¹, T.S. Atamanova², Zh. Tauanov¹, T.D. Makhsutov^{1,2*}, Y. Mussatay¹, M.K. Atamanov^{2,3}

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

²Institute of Combustion Problems, Bogenbai Batyr st., 172, Almaty, Kazakhstan

³Kazakh National Women's Pedagogical University, Gogol st., 114, Almaty, Kazakhstan

ABSTRACT

This paper presents the results of the synthesis and study of the thermal decomposition of the tetraamminecopper(II) nitrate coordination complex (TACN). The morphological structure of the obtained crystals was examined using scanning electron microscopy (SEM). The crystallite sizes were analyzed with a diffractometer. The average crystallite size, calculated by the Debye-Scherrer formula for the most intense diffraction peak, was found to be 37 nm. According to thermogravimetric analysis (DTG), mass loss begins at approximately 170 °C, with the main decomposition occurring at 237 °C. Gas evolution is observed within the temperature range of 170-275 °C.

Keywords: combustion, burning rate, coordination compounds, copper, thermal analysis.

Мыс негізіндегі координациялық комплексің термиялық ыдырауын алу және кинетикалық талдау

А. Акинжанова¹, Т.С. Атаманова², Ж. Тауанов¹, Т.Д. Махсұтов^{1,2*}, Е. Мусатай¹, М.К. Атаманов^{2,3}

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

²Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр к., 172, Алматы, Қазақстан

³Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Гоголь к., 114, Алматы, Қазақстан

АҢДАТПА

Бұл жұмыста тетраамминмеди(II) нитраты (TACN) координациялық кешенінің алынуы және оның термиялық ыдырауының зерттеу нәтижелері келтірілген. Алынған кристалдардың морфологиялық құрылымы сканирлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) суреттері негізінде зерттелді. Кристаллиттердің өлшемдері рентгендік дифракция әдісі арқылы талданды. Дифрактограммадағы ең интенсивті пик үшін Дебай-Шеррер теңдеуі бойынша есептелген орташа кристаллит өлшемі 37 нм құрайды. Термогравиметриялық (DTG) талдау нәтижелері бойынша массаның азаюы шамамен 170 °C температурада басталатыны, ал негізгі ыдырауы 237 °C температурада жүретіні анықталды. Газ бөлінуі 170-275 °C температура аралығында байқалады.

Түйін сөздер: жану, жану жылдамдығы, координациялық қосылыстар, мыс, термиялық талдау.