

горения и термического разложения компонентов молекулярного комплекса;

3. Получение молекулярного комплекса НА/ПЭО из расплава позволяет блокировать полиморфные переходы НА в интервале температур от -50°C до $+50^{\circ}\text{C}$;

4. Чувствительность к удару и трению молекулярных комплексов ниже, по сравнению с аналогичными по составу механическими смесями. Это обусловлено более гомогенной структурой молекулярного комплекса, по сравнению с механической смесью;

5. Для молекулярных комплексов характерны более низкие значения $r_{пр}$, более высокие значения скорости горения, меньшее количество шлаков, что показывает большую эффективность горения молекулярных комплексов, по сравнению с механическими смесями и позволяет реализовать устойчивое воспламенение и горения комплекса при давлении $\sim 0,1$ МПа.

Дальнейшие исследования по созданию молекулярных комплексов должны быть направлены на исследования и выбор пластификаторов для обеспечения технологичности получаемых молекулярных комплексов, оп-

тимизацию рецептуры комплексов для обеспечения фазовой стабильности нитрата аммония и реализации высоких энергомассовых показателей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gray F. M. Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications. – New York: VCH, 1991. – 370 p.
2. Андриянова М.В., Апостолова Р.Д., Недужко Л.И. и др. // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – № 1. – С. 119–123.
3. Cudziiio S., Kicinski W. // Propellants Explosives, Pyrotechnics. – 2009 – № 34. – P. 155–160.
4. Mimani T., Patil K.C. // Mater. Phys. Mech. – 2001. – № 4. – P. 134–137.
5. Lang A.J., Vyazovkin S. // J. Phys. Chem – 2008. – № 112 (36). – P. 1236–11243.
6. Keromnes-Wuillaume A., Beaucamp A. // Materials of 41 International Annual Conference of ICT, June 29 - July 02 2010 (Karlsruhe, Germany). – P. 341–349.
7. Popok V.N., Popok N.I., Bychin N.V. // High Energy Materials: Demilitarization, Antiterrorism and Civil Applications: Abstracts of IV International Workshop HEMs-2008 (September 3–5, 2008, Belokurikha). – Bysk: FSUE FR&PC ALTAI. – P. 58–60.

ВЛИЯНИЕ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПРОЦЕСС ТЕРМОЛИЗА ПЛЕНКООБРАЗУЮЩЕГО РАСТВОРА НА ОСНОВЕ НИТРАТА ЦЕРИЯ(III)

О.С. Халипова, С.А. Кузнецова, В.В. Козик

На основании термического анализа высушенных пленкообразующих растворов (ПОР) на основе нитрата церия(III), нитрата церия(III) с салициловой кислотой (Sal) и салицилата церия(III), с использованием аппроксимационных методов Метцгера-Горовица и Ерофеева-Колмагорова, установлено влияние салициловой кислоты на процесс разложения ПОР. Определены основные стадии и кинетические параметры формирования оксида церия(IV) из данных растворов.

Ключевые слова: нитрат церия(III), раствор, термический анализ, термолиз.

ВВЕДЕНИЕ

Оксид церия(IV) – полифункциональный материал, широко используемый в различных областях промышленности [1, 2]. Особый интерес представляет его применение в качестве катализаторов дожигания угарного газа или беспламенного горения [4], способствующих снижению концентрации вредных веществ выбрасываемых в атмосферу.

При целенаправленном синтезе диоксида церия важной задачей является установ-

ление процессов его формирования, которая может быть решена при анализе термической деструкции ПОР. Определение оптимальных температур получения оксида и кинетических параметров реакции при термическом анализе позволяет не только провести описание процессов (последовательность элементарных стадий, температурные интервалы и т.д.), но и установить влияние различных добавок на процессы формирования диоксида церия [3], что является необходимым при

ВЛИЯНИЕ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПРОЦЕСС ТЕРМОЛИЗА ПЛЕНКООБРАЗУЮЩЕГО РАСТВОРА НА ОСНОВЕ НИТРАТА ЦЕРИЯ(III)

решении вопросов их моделирования и оптимизации.

Ранее нами была показана возможность получения CeO_2 из ПОР на основе нитрата церия с добавлением салициловой кислоты [5]. Настоящая работа посвящена установлению влияния салициловой кислоты на последовательность элементарных стадий и кинетические параметры реакций термической деструкции ПОР на основе нитрата церия(III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термический анализ высушенных при 60°C ПОР, состав которых представлен в работе [5], а также индивидуального вещества – салицилата церия(III), проведен на синхронном анализаторе STA 449 в температурном интервале $60^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$ и атмосфере кислорода. По термографическим и термогравиметрическим измерениям (ТГ и ДТА кривым) с использованием аппроксимационных методов Метцгера-Горовица и Ерофеева-Колмагорова установлены кинетические параметры реакций [3]. Фазовый состав продуктов термической деструкции ПОР исследован методом рентгенофазового анализа (РФА), который проведен на дифрактометре XRD – 6000 (CuKa – излучении) с использованием баз данных PCPDFWIN и программы полнопрофильного анализа POWDER CELL.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты термического анализа высушенных ПОР и салицилата церия(III) представлены на рисунках 1 – 3.

По данным ТГ-кривой раствора на основе $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 - \text{HNO}_3$ (рис. 1а), указывающей на потерю массы образца, рассчитана молярная масса высушенного ПОР ($366,20 \text{ г/моль}$). На основании этого сделано предположение о том, что в его состав входит $\text{Ce}(\text{OH})_x(\text{NO}_3)_{3-x} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где $x=1, 2$ ($389,20 \text{ г/моль}$ и $344,20 \text{ г/моль}$ соответственно) – гидратированный гидроксонитрат церия(III). Полученные данные подтверждаются результатами ИК-спектроскопии [5] высушенного ПОР.

Термолиз ПОР на основе $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 - \text{HNO}_3$, как видно из термограммы (рис. 1а) протекает в две стадии, что подтверждается и кривой зависимостью уравнения Ерофеева-Колмогорова (рис. 1б), изменение угла наклона которой свидетельствует о наступлении второго этапа разложения. На первой стадии в области температур $50^\circ\text{C} - 240^\circ\text{C}$ наблюдаются эндотермические ($51^\circ\text{C}, 71^\circ\text{C},$

106°C) и экзотермические ($146^\circ\text{C}, 236^\circ\text{C}$) эффекты.

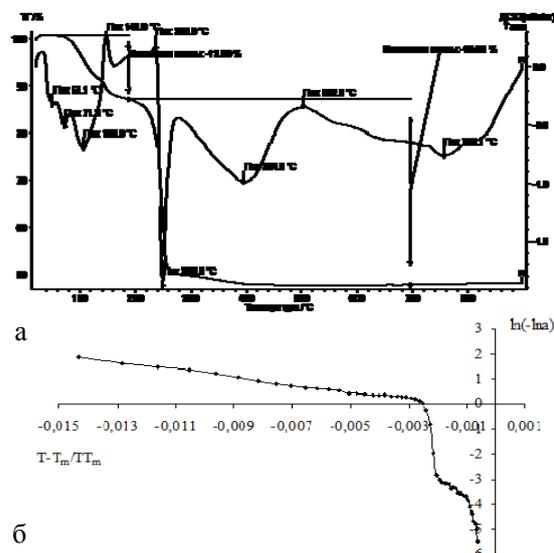


Рисунок 1. Анализ ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 - \text{HNO}_3$. Примечание – а – термограмма; б – кривая Ерофеева-Колмогорова.

Величина энергии активации (E_a) данной стадии представлена в таблице 1.

Таблица 1
Величины энергий активации процессов при термолизе ПОР разного состава

Образец	Температурный интервал, $^\circ\text{C}$	E_a , кДж/моль
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$	55 – 260 ($T_m=236^\circ\text{C}$)	16,37
	145 – 520 ($T_m=502,5^\circ\text{C}$)	231,00
$\text{Ce}(\text{Sal})_3$	150 – 320 ($T_m=224,9^\circ\text{C}$)	72,14
	320 – 400 ($T_m=355,6^\circ\text{C}$)	57,49
	400 – 600 ($T_m=537,3^\circ\text{C}$)	41,55
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{Sal}$	0 – 230 ($T_m=199,4^\circ\text{C}$)	27,64
	230 – 320 ($T_m=301^\circ\text{C}$)	138,61
	320 – 450 ($T_m=384,7^\circ\text{C}$)	112,39

Такое низкое значение E_a может свидетельствовать о разрушении физических связей [3] с молекулами гидратной воды. По ТГ-кривой установлено, что на данном этапе потеря массы составляет около 29,50 %, теоретически рассчитанная для $\text{Ce}(\text{OH})_x(\text{NO}_3)_{3-x} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ потеря массы равняется 29,49 % и эквивалентна удалению именно 6 молекул воды. Энергия активации второй стадии разложения намного выше (231,00 кДж/моль), что характерно разрушению химических связей в

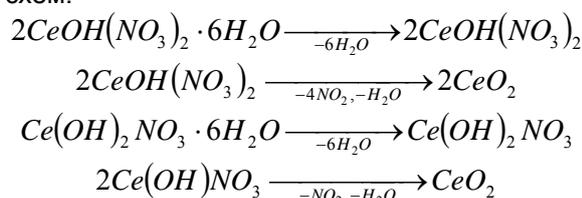
соединении. Можно предположить, что в области температур 249°C – 755°C идет разложение безводного гидроксонитрата, сопровождающееся поглощением (T = 249°C) и выделением (T = 550°C) теплоты, с образованием оксида церия(IV), 100 % фазы со структурой флюорита (таблица 2).

Таблица 2

Данные РФА продуктов термоллиза высушенных ПОР

Интенсивность, %	Величина межплоскостных расстояний, Å		
	CeO ₂ [5]	Продукт термоллиза ПОР Ce(NO ₃) ₃ – HNO ₃	Продукт термоллиза ПОР Ce(NO ₃) ₃ – Sal
100	3,12	3,12	3,13
90	1,91	1,91	1,91
80	1,63	1,63	1,63
60	2,71	2,71	2,71
10	1,56	1,56	1,56

Таким образом, образование CeO₂ из высушенного ПОР на основе Ce(NO₃)₃ – HNO₃ может быть представлено в виде следующих схем:



Термический анализ соли салицилата церия(III) (рис. 2) в сравнении с высушенным раствором на основе Ce(NO₃)₃ – Sal (рис. 3) показал, что в последнем не образуется индивидуальное соединение Ce(C₆H₄ОНСОО)₃.

Из термограммы салицилата церия(III) (рис. 2а) видно, что процесс разложения соли можно разделить на две стадии. Это подтверждается одним перегибом на кривой зависимости Ерофеева-Колмогорова (рисунок 2б).

На первой стадии в области температур 220°C – 310°C наблюдается процесс, сопровождаемый поглощением теплоты и характеризующийся высоким значением энергии активации (72,14 кДж/моль). При этом до температуры 253°C, возможно, происходит удаление салицилат-иона без его окисления с образованием олигомеров Ce₂(C₆H₄ОНСОО)₄ (молярная масса рассчитанная экспериментально 828,69 г/моль хорошо согласуется с теоретической 828,69 г/моль). При повышении температуры до 310°C его структура меняется Ce₂(C₆H₄ОНСОО)₃ (M_{расчет.} = 691,58 г/моль, а M_{эксп.} = 691,41 г/моль). За-

тем в области температур 310°C – 550°C идет разложение промежуточного продукта с образованием CeO₂ при температуре 550°C, протекающие с экзотермическим эффектом. Высокие значения энергии активации (E_a=57,50 кДж/моль при 320°C – 400°C; E_a=41,50 кДж/моль при 400°C – 600°C) свидетельствуют о разрушении химических связей в соединении, что согласуется с процессами окисления салицилат-иона до CO₂ и H₂O и перехода Ce(III) в Ce(IV).

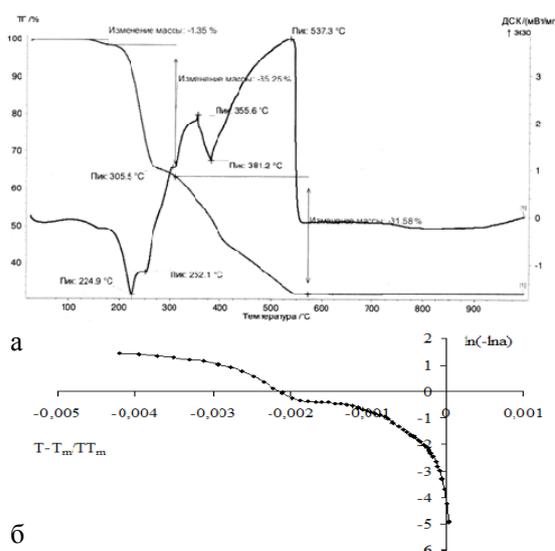
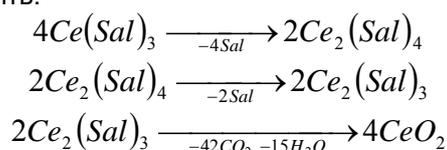


Рисунок 2. Анализ Ce(C₆H₅ОНСОО)₃. Примечание – а – термограмма; б – кривая Ерофеева-Колмогорова

Таким образом, схему разложение безводного салицилата церия(III) можно представить:



Молярная масса высушенного ПОР на основе нитрата церия(III) с салициловой кислотой (465,17 г/моль), рассчитанная по данным ТГ-кривой (рис. 3а), подтверждает данные ИК-спектроскопии [5] о том, что в состав высушенного ПОР входит гидратированный нитрат гидрокосалицилата церия(III) с 6 молекулами кристаллизационной воды (M_{теор.} (CeOH(C₆H₄ОНСОО)NO₃·6H₂O) составляет 464,35 г/моль).

Из рисунка 3а видно, что процесс термоллиза высушенного ПОР на основе Ce(NO₃)₃ – Sal также идет в 2 стадии (только один перегиб на кривой Ерофеева-Колмогорова (рисунок 3б)).

ВЛИЯНИЕ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПРОЦЕСС ТЕРМОЛИЗА ПЛЕНКООБРАЗУЮЩЕГО РАСТВОРА НА ОСНОВЕ НИТРАТА ЦЕРИЯ(III)

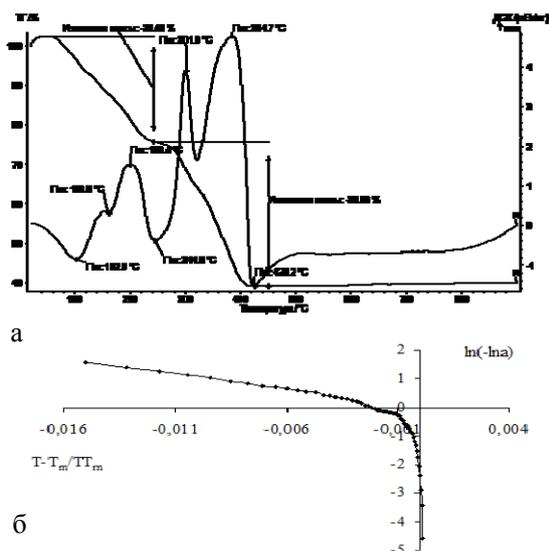
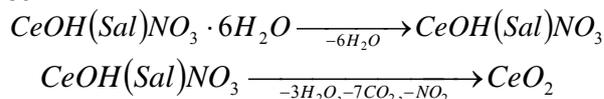


Рисунок 3. Анализ ПОР $Ce(NO_3)_3 - Sal$. Примечание – а – термограмма; б – кривая Ерофеева-Колмогорова.

В температурном интервале $102^\circ C - 240^\circ C$, сопровождаясь эндотермическими и экзотермическими эффектами, происходит удаление молекул кристаллизационной воды с образованием безводных гидроксосоединений. Экспериментально рассчитанная потеря массы образца составляет 24,00 % и хорошо согласуется с потерей образцом 6 молекул воды (теоретический процент потерь 23,30 %). Низкое значение энергии активации ($27,64 \text{ кДж/моль}$) доказывает разрушение физических связей в соединении на данном этапе.

В температурном интервале $240^\circ C - 425^\circ C$, возможно, происходит разложение нитрата гидроксосалицилата церия(III) с выделением теплоты. Разрыв химических связей в соединении и процессы окисления, приводящие к образованию оксида церия(IV) (таблица 2), подтверждаются высокими значениями энергии активации ($E_a = 138,60 \text{ кДж/моль}$ при $230^\circ C - 320^\circ C$ и $E_a = 112,40 \text{ кДж/моль}$ при $320^\circ C - 450^\circ C$) данной стадии.

Следовательно, разложение высушенного ПОР на основе $Ce(NO_3)_3 - Sal$ может быть схематично представлено следующим образом:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, по результатам термического анализа установлены основные стадии формирования оксида церия(IV) из высушенного ПОР на основе нитрата церия(III). Показано, что введение салициловой кислоты в состав ПОР способствует снижению энергии активации процессов разложения и температуры синтеза CeO_2 направляя реакцию термической деструкции высушенного раствора по другому пути. Окисление органического лиганда в процессе термолиза ПОР $Ce(NO_3)_3 - Sal$ сопровождается выделением теплоты, что может оказывать влияние на морфологию поверхности оксида церия(IV), а, следовательно, и его свойства. Регулируя скорость и время разложения высушенных растворов можно проводить целенаправленный синтез CeO_2 с заданными характеристиками при меньших энергетических затратах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.К., Щербаков А.Б., Усатенко А.В. // Успехи химии. 2009. 79 (9) С. 924 – 937.
2. Иванов В.К., Полежаева О.С., Третьяков Ю.Д. // Российский химический журнал химического общества им. Д.И. Менделеева. 2009. т. LIII. № 2. С. 56 – 67.
3. Фиалко М.Б. Неизотермическая кинетика в термическом анализе. Томск.: Томск. ун-та, 1981. 110 с.
4. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004. 679 с.
5. Козик В.В., Кузнецова С.А., Халипова О.С. // Химическая технология. 2010. вып. 4. С. 203 – 208.
6. American Society for Testing Materials Inorganic Plain Cords. Philadelphia. 1946 - 1969.