АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание ученой степени доктора философии (PhD)
6D073400 - «Химическая технология взрывчатых веществ и пиротехнических средств»
Елемесовой Жанерке Комековны
на тему «Новые нано металл-органические структурные энергетические материалы для пиротехники»

Общая характеристика работы. Диссертационная работа посвящена созданию высокоэффективных каталитически активных энергетических добавок для повышения основных характеристик процесса горения пиротехнических составов. Поставленная цель была достигнута разработкой и созданием металл-органических каркасных структур (MOF) на основе отходов растительного сырья (рисовой шелухи) с добавлением оксидов переходных металлов и дальнейшим исследованием влияния MOF на кинетику процесса термического разложения и горения пиротехнических составов на основе нитрата аммония.

Актуальность темы. Энергетические материалы – это материалы с высоким содержанием накопленной внутренней энергии, высвобождающейся в процессе химической реакции. В перечень энергетических материалов входят: углеводородное горючее, ракетное топливо, взрывчатые вещества, пиротехнические составы и т.д. Энергетические материалы состоят из химических соединений, представляющих собой горючие и окисляющие вещества, вступая в химическую реакцию, интенсивно выделяющие энергию. Такие материалы различаются по энергоемкости – количеству энергии, выделяемой во время полного сгорания, относительно их удельному объему. Интенсивный поиск новых составов для повышения энергоемкости энергетических материалов должен осуществляться без ухудшения их основных характеристик, таких как температура инициации разложения, скорость и температура горения, а также экологическая чистота. Одним из способов повышения эффективности и оптимизации свойств энергетических материалов - использование в качестве каталитических добавок наноразмерных частиц оксидов переходных металлов, а также различных углеродных и углеродсодержащих материалов.

В настоящее время пиротехнические составы, относящиеся к классу энергетических материалов, находят широкое применение во многих областях промышленности. Пиротехнические составы используются в средствах пироавтоматики, в пиротехнических нагревателях, в подушках безопасности, в качестве воспламенителей в ракетных двигателях, в фейерверочных изделиях, в вызывающих дождевые осадки составах для тушения пожаров и т.д. В связи с этим, создание экологически чистых пиротехнических составов с заданными рабочими характеристиками является актуальной задачей. Для решения данной проблемы, одним из перспективных направлений является разработка и создание специальных добавок для пиротехнических составов, позволяющих регулировать основные параметры, такие как начальная

температура разложения, время задержки зажигания, скорость горения, образование токсичных газов и роста давления (с целью предотвращения перехода процесса горения во взрывной режим). Для улучшения перечисленных рабочих характеристик пиротехнических составов самыми перспективными материалами в качестве каталитических добавок являются наночастицы оксидов переходных металлов. В свою очередь, процесс добавления наноразмерных частиц в порошкообразный материал всегда осложнен процессами агрегации и агломерации вводимых наночастиц, что приводит к неравномерности распределения их в объеме порошкового материала. Для предотвращения процесса агломерации, возможно использование методов закрепления наночастиц в пористом материале. Углеродные пористые материалы, характеризующиеся достаточно упорядоченной структурой, содержат множество поверхностных дефектов, позволяющие внедрять в свою структуру различные металлические центры, создавая на их основе металл-органические каркасные структуры (MOF), обладающие рядом уникальных свойств, такие как упорядоченная кристаллическая структура, сильное взаимодействие металл-лиганд, высокая пористость и высокая удельная поверхность. Следует отметить, что использование высокопористых систем с упорядоченной структурой, также способствуют достижению равномерного локального распределения активных центров на их поверхности, что может существенно повысить эффективность катализаторов. Таким образом, возможность изменения каталитической активности MOF путем внедрения в их структуру заданных металлических центров, определяет эти материалы как наиболее перспективные в качестве каталитических добавок для улучшения основных характеристик пиротехнических составов.

Перспективным и экономически эффективным способом производства пористого углеродного материала, обладающего высокой удельной поверхностью, является получение его из возобновляемых источников сырья.

В связи с вышеизложенным, в диссертационной работе проведены исследования по созданию новых MOF на основе отходов растительного сырья рисовой шелухи с добавлением наночастиц оксидов переходных металлов и изучением их влияния на основные характеристики процесса горения полученных пиротехнических составов.

Цель исследования. Разработать металл-органические каркасные структуры (MOF) на основе отходов растительного сырья с добавлением наноразмерных частиц оксидов металлов и исследование возможности их применения для повышения скорости горения, понижения температуры разложения полученных пиротехнических составов.

Задачи исследования. Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Разработать и создать металл-органическую каркасную структуру (MOF) на основе отходов растительного сырья, с добавлением наночастиц оксидов переходных металлов;

2. Исследовать кинетику термического разложения пиротехнического состава на основе нитрата аммония в присутствии металл-органической каркасной структуры (MOF) с добавками различных оксидов перходных металлов;

3. Определить влияние металл-органической каркасной структуры (MOF) с добавками различных наноразмерных частиц оксидов переходных металлов на условия горения пиротехнических составов при значениях начального давления от 1 до 3,5 МПа;

4. Исследовать возможность инициирования процесса горения пиротехнического состава лазерным излучением при добавлении металл-органической каркасной структуры (MOF);

5. Определить влияние металл-органической каркасной структуры (MOF) на величину энергии активации пиротехнического состава AN/Mg/NC.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Предотвращение процесса агломерирования наночастиц оксидов переходных металлов путем изолированного распределения наноразмерных частиц в пористой углеродной матрице повышает каталитическую активность созданных металл-органических каркасных структур MOF (CRH/Me_xO_y).

2. Достижение высокой скорости горения пиротехнического состава до 20,5 мм/с при низком значении показателя давления n=0,42 путем введения добавки металл-органической каркасной структуры (CRH-CuO) при давлении в системе 3,5 МПа.

3. Обеспечение снижения энергии активации пиротехнического состава до 8 кДж/моль введением добавки металл-органической каркасной структуры (CRH-CuO).

4. Обеспечение процесса зажигания пиротехнического состава лазерным инициированием с применением металл-органической каркасной структуры без добавления оптических сенсибилизаторов с временем задержки зажигания 506 мс при энергии лазера в 4,35 Дж.

Объектом исследования являются металл-органические структурные композиты (MOF) на основе карбонизованной рисовой шелухи с добавлением наноразмерных частиц оксидов переходных металлов (CuO, NiO, FeO, TiO, Zr_2O) и пиротехнические составы на их основе, содержащие нитрат аммония, магний и нитрат целлюлозы (AN/Mg/NC).

Предметом исследования является изучение специфики влияния MOF (CRH/Me_xO_y) на кинетику термического разложения пиротехнического композита (AN/Mg/NC) и промотирующее действие MOF (CRH/Me_xO_y) на процесс горения AN/Mg/NC.

Методы исследования. Для достижения необходимых целей и решения поставленных задач были использованы следующие методы исследования: BET анализ (низкотемпературная адсорбция азота) для определения удельной поверхности активированных углей; сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) для изучения характеристик и морфологии поверхности активных углеродов; энергодисперсионный анализ для изучения элементного состава;

адсорбционная способность метиленового синего для исследования адсорбционной способности; дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК); дифференциально-термический и термогравиметрический анализ для изучения кинетики разложения композиций (ДТ-ТГА); высокоскоростная камера (MotionXtra HG-100K); программное обеспечение NASA-CEA (химическое равновесие и применение) для термодинамических расчетов адиабатических температур горения.

Научная новизна работы. Научные результаты, представленные в работе, содержат новые экспериментальные и теоретические данные влияния металл-органических каркасных структур MOF (CRH/Me_xO_y) на характеристики горения и термического разложения пиротехнических составов на основе нитрата аммония.

Следующие результаты были получены впервые:

1. Созданы новые металл-органические каркасные структуры MOF (CRH/Me_xO_y) на основе активированного углерода, полученного из карбонизованной рисовой шелухи с добавлением наноразмерных частиц оксидов переходных металлов, которые впервые применены в качестве катализатора горения в пиротехнических составах.

2. Установлено, что добавки MOF (CRH-CuO) обеспечивают пиротехническому составу AN/Mg/NC высокую скорость горения от 11,6 до 20,5 мм/с при начальном давлении в системе от 1 до 3,5 МПа, при этом расчетная величина показателя давления *n* находится в пределах 0,53-0,42. Из полученных результатов следует важный вывод, что добавка MOF обеспечивает возможность существенно повысить скорость горения пиротехнического состава без перехода процесса горения во взрывной режим.

3. Выявлено, что добавки MOF (CRH-CuO) оказывают непосредственное влияние на механизм разложения пиротехнического состава AN/Mg/NC и уменьшают его энергию активации до 8 кДж/моль.

4. Установлено, что разработанные пиротехнические составы AN/Mg/NC/CRH/Me_xO_y являются высокоэффективными энергоемкими материалами, пригодными для прямого воспламенения лазерным излучением. Разработанный горючий состав не требует добавления оптических сенсибилизаторов для обеспечения стабильного зажигания лазерным излучением, что означает сохранение его химических свойств. Пиротехнический состав AN/Mg/NC/CRH-CuO устойчиво воспламеняется при энергии лазера ≥4,35 Дж (без добавки MOF энергия лазера составляла 25,97 Дж), время задержки зажигания составляет 506 мс (без добавки MOF время задержки зажигания составляла 902 мс).

Теоретическая значимость. Теоретическая значимость работы заключается в установлении основных закономерностей влияния металл-органических каркасных структур (MOF) на характеристики термического разложения и горения энергоемких материалов. Полученные научные результаты могут быть использованы в фундаментальных и прикладных исследованиях, связанных с разработкой составов и изучением свойств энергетических материалов.

Практическая значимость. Разработанные металл-органические каркасные структуры (MOF) являются перспективными материалами для использования в качестве эффективных добавок для улучшения полезных характеристик энергоемких материалов. Полученные результаты могут быть использованы в прикладных исследованиях, связанных с разработкой и созданием высокоэнергетических энергоемких материалов.

Апробация работы. Результаты диссертации были доложены и обсуждены на следующих международных научных конференциях:

• Материалы IV конференции студентов и молодых ученых «Химическая физика и наноматериалы» (Алматы, 19 марта 2019 г.);

• Материалы конференции студентов и молодых ученых, посвященной 30-летию создания Института проблем горения (Алматы, 30 ноября 2017 г.);

• X Международный симпозиум «Физика и химия углеродных и наноэнергетических материалов» (Алматы, 12-14 сентября 2018 г.);

• Международная научная конференция «Современные проблемы физики конденсированных сред, нанотехнологий и наноматериалов» (Алматы, 17-18 мая 2018 г.);

• Первая международная конференция по военным технологиям (Пекин, Китай, 21-25 октября 2018 г.);

• 4-й Международный семинар по наноструктурированным энергетическим материалам (Нанкин, Китай, 2-4 ноября 2018 г.);

Экспериментальные результаты были получены с использованием современного оборудования и методов исследования в Нанкинском университете науки и технологии (г. Нанкин, Китай).

Личный вклад автора заключается в постановке и проведении экспериментов, обобщении и интерпретации полученных результатов, написании научных статей и докладов. Цели и задачи, планирование эксперимента, обсуждение результатов и основные вопросы защиты обсуждались с обоими научными консультантами.

Публикации. Основные результаты диссертационной работы были опубликованы в 12 научных изданиях: 2 статьи индексируются в базе данных Scopus, 1 статья индексируется в базе данных Thomson Reuters, 4 статьи опубликованы в изданиях, рекомендованных ККСОН МОН РК, 4 тезиса докладов опубликованы в сборниках международных научных конференций и подана 1 заявка на полезную модель № 2019/0488.2.

Объем и структура работы. Диссертационная работа представлена на 94 страницах печатного текста и содержит 64 рисунка и 15 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, описания объектов и методов исследования, результатов и их обсуждения, заключения и списка использованных источников из 116 наименований.