

into account, examples of stable stationary flows in engine-like channels with combustion in a compressed detonation wave given in this paper serve as an additional stimulus for further study of such flows.

The investigation is carried out at support of RFBR (projects 17-01-00126 and 18-31-20059).

## References

1. Heiser W.H., Pratt D.T. Thermodynamic Cycle Analysis of Pulse Detonation Engines // J. of Propulsion and Power. 2002. V. 18. No. 1. P. 68-76.
2. Zeldovich Ya.B. To the Question of Energy Use of Detonation Combustion // J. Propulsion and Power. 2006. V. 22. No. 3. P. 588-592.
3. Kraiko A.N., Egoryan A.D. Comparison of Thermodynamic Efficiency and Thrust Characteristics of Air-Breathing Jet Engines with Subsonic Combustion and Burning in Stationary and Nonstationary Detonation Waves // AIP Conference Proceedings. V. 2027: Proceedings of the 19th International Conference on the Methods of Aerophysical Research (ICMAR 2018) / Ed. by Vasily Fomin. American Institute of Physics, 2018. P. 020006-1-020006-5; doi: 10.1063/1.5065084.
4. Landau L.D. and E.M. Lifshitz E.M. Fluid Mechanics. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1987.
5. Kraiko A.N. Theoretical and experimental substantiation of the concept of a pulsating engine with a detonation wave moving against a supersonic flow // Impulse detonation engines / Ed. C.M. Frolov. M.: Torus Press, 2006. P. 569-590.
6. Levin V.A., Manuylovich I.S., Markov V.V. Excitation and disruption of detonation in gases // Engineering Physics Journal. 2010. T. 83. No. 6. P. 1174-1201.
7. Zhuravskaya T.A., Levin V.A. Stability of the flow of a gas mixture with a stabilized detonation wave in a flat channel with a constriction // Fluid Dynamics. 2016. No. 4. P. 544-551.

## ЭНЕРГОЕМКИЕ НАНОУГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

З.А. Мансуров<sup>1,2</sup>, М.К. Атаманов<sup>1,2</sup>, М. Елеуов<sup>1,3</sup>, М.А. Сейтжанова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>РГП на ПХВ “Институт проблем горения”, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

<sup>3</sup>Сатпаев Университет, Алматы, Казахстан

## Введение

Металл-органические каркасные структуры (MOFs) – одно из интересных направлений в широкой области применения, в том числе для энергоемких материалов. Пористая кристаллическая структура привлекает все большее внимание из-за ее высокой удельной поверхности и возможности улучшения их физико-химических свойства путем внедрения металлических центров. Однако способ получения этих объемных полимеров являются дорогостоящим и многоступенчатым процессом. В связи с этим представляет интерес поиск альтернативных методов получения объемных материалов на основе многослойных графенов [1-4].

Использование графен оксидных структур в качестве энергоемких добавок может стать одним из перспективных способов для повышения эффективности высокоэнергетических ракетных топлив. Представляет интерес использования двухслойных и многослойных графеновых структур в качестве таких добавок. Перспективным, простым и экономически эффективным путем является получение многослойных графенов из рисовой шелухи (РШ) и скорлупы грецкого ореха (СГО). В институте проблем горения разработан метод синтеза многослойных графен оксидных структур (graphene oxide frameworks (GOFs)) из растительных отходов таких как рисовая шелуха или скорлупа грецкого ореха [5-10].

## Материалы и методы

Были проведены исследования по разработке методов карбонизации с последующей термохимической активацией рисовой шелухи и скорлупа грецкого ореха и получен нанопористый углеродный материал, обладающий оптимальными структурными характеристиками и удельной поверхностью до 4300 м<sup>2</sup>/г. Для выявления физико-химических свойств и структурных характеристик полученные образцы были исследованы методом Рамановской спектроскопии и методом низкотемпературной физической адсорбции азота (метод БЭТ).

Для синтеза нанопористых углеродных материалов использовали СГО и РШ. Примерно 80% химического состава рисовой шелухи являются органическими компонентами (~ 22% лигнина, ~ 38% целлюлозы, ~20% гемицеллюлозы), а неорганический диоксид кремния (SiO<sub>2</sub>) составляет приблизительно 20%. Содержание каждого из этих отдельных компонентов зависит от разнообразия риса, климатических условий и географического положения. Использование рисовой шелухи и скорлупа грецкого ореха расширит сферу их применения в качестве энергоемких добавок для повышения эффективности высокоэнергетических ракетных топлив. РШ и СГО являются отходами агроиндустрии и ежегодно возобновляемым сырьем.

Разработанная технология получения нанопористых многослойных графен оксидных структур с большой удельной поверхностью состояла в активации РШ и СГО с использованием КОН. Ранее на основе элементного анализа установлено, в активированных РШ присутствие атомов железа и кремния, а в активированных СГО хрома [7]. Все это позволяет представить многослойные графеновые структуры с включениями атомов Fe, Si и Cr. (рисунок 1) [6].



Рисунок 1. Иллюстрация процесса получения нанопористых многослойных графен оксидных структур [6]

Карбонизация проводилась при следующих параметрах: температура карбонизации 450±5°C, скорость подачи азота или аргона (чистотой 99,9%) ~0,005 л/мин, время карбонизации 90 минут. Повышение температуры в печи до 450°C осуществлялось автоматически при заданной скорости нагрева 7,5°C/мин. При достижении заданной температуры термоконтроллер поддерживал температуру 450°C в течение 90 минут. Этого времени было достаточно для карбонизации исходного материала. Было установлено, что данные параметры карбонизации обеспечивают выход материала с максимальной удельной поверхностью. В процессе карбонизации при температуре 450°C удаляются неуглеродные элементы, содержащиеся в исходной РШ и СГО, такие как азот, кислород, водород в виде летучих газообразных продуктов. Остаточные атомы углерода собираются в ароматические листы (сшитые случайным образом) и образуют свободные промежутки, которые приводят к образованию пор.

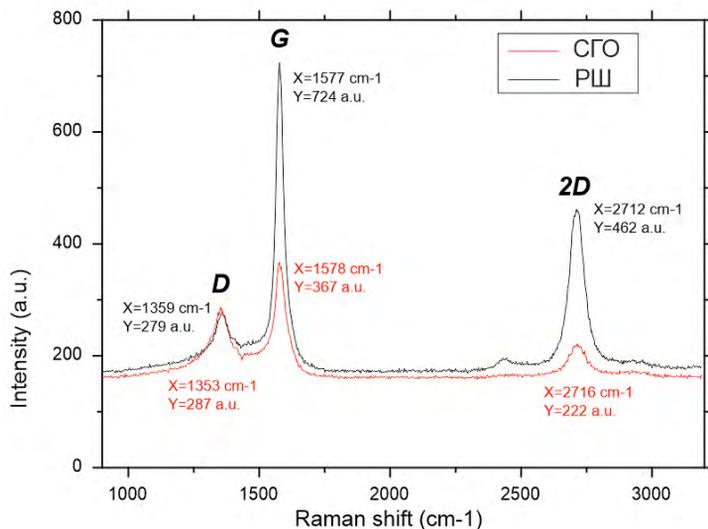
Для увеличения удельной поверхности, карбонизованную РШ и СГО подвергали процессу активации. Активация расширяет существующие поры, сжигая стенки между соседними порами и удаляя неупорядоченный углерод, который блокирует поры в карбонизованной РШ и СГО. Процесс подготовки образцов для термохимической активации состоял из следующих этапов. Карбонизованные образцы перемешивали с порошком гидроксида калия в соотношении 1:4. Полученную смесь нагревали в сушильном шкафу до температуры 150°C и выдерживали в течение двух часов, что обеспечивало хорошую пропитку карбонизованной РШ и СГО расплавленным гидроксидом калия. Качество пропитки между химическим активирующим агентом и карбонизованной РШ и СГО является одним из основных факторов, который в значительной степени влияет на массовый выход карбонизованной РШ и СГО от исходного продукта и структурную характеристику продукта.

После чего проводили процесс термической активации приготовленной смеси при температуре нагрева 850°C в течение 1,5 часов в среде инертного газа. Повышение температуры в реакторе осуществляли со скоростью 9,5°C/мин до достижения конечной температуры. Для исключения процессов окисления в реакторе поддерживалась инертная атмосфера путем подачи газообразного азота со скоростью 0,005 л/мин. После окончания процесса термохимической активации, полученные образцы промывали горячей дистиллированной водой для удаления соединений калия до достижения pH ~ 6-7. Далее образцы сушили в сушильной камере при температуре 120°C в течение 10 часов, а затем в вакуумной сушильной камере при температуре 150°C в течение 2 часов.

### Результаты и обсуждение

Был проведен БЭТ анализ обработанных образцов. Стандартные расчеты по определению удельной поверхности по методу БЭТ карбонизованной РШ и СГО до активации показывают, что удельная поверхность образцов составляет от 270 до 350 м<sup>2</sup>/г. В результате проведенных исследований было выявлено, что оптимальной температурой для термохимической активации является 850±5°C и время активации 90 минут. При этих условиях образуется углеродный материал обладающий удельной поверхностью 2800 м<sup>2</sup>/г (СГО), 4300 м<sup>2</sup>/г (РШ), с удельным объемом пор – 1,1-1,8 см<sup>3</sup>/г и средним размером пор 2,6-1,7 нм. Химически активированная КРШ имеет более развитую удельную поверхность и более высокую удельную пористость по сравнению с СГО. Полученный углеродный материал имеет выдающиеся показатели удельной поверхности около 4300 м<sup>2</sup> на грамм, что сопоставимо удельной поверхностью MOFs [1].

В результате проведенных исследований была использована методика получения графеновых слоев, полученных согласно технологии, описанной в работах [5-10]. Известно, что Рамановская спектроскопия является информативным методом для исследования графена [10]. В настоящей работе количество графеновых слоев, полученные из РШ и СГО определено методом Рамановской спектроскопии. Такая методика позволяет оценить количество слоев графена, присутствие химических примесей и дефекты структуры графена (рисунок 2).



**Рисунок 2.** Рамановские спектры графена полученного из РШ и СГО

Раман-спектроскопия является универсальным методом для идентификации углеродных наноматериалов. В работе [12] представлены метод определения числа графеновых слоев по интенсивностям пиков  $I_D$ ,  $I_G$  и  $I_{2D}$  и их отношениям, соответственно. Данные для определения числа слоев представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Значения отношений интенсивностей  $I_D$ ,  $I_G$  и  $I_{2D}$  для многослойных графенов

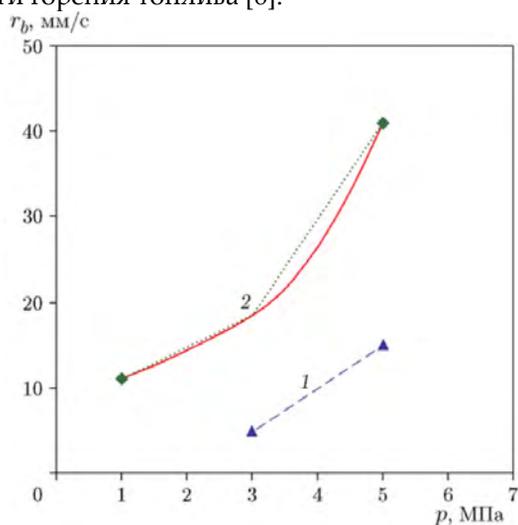
№	$I_D/I_G$	$I_{2D}/I_G$	Примечание
1	0.85	0.05	графены не образуются
2	1.5	1	2-слойные графены
3	1.29	0.55	5-слойные графены
4	1.16	0.58	4-слойные графены
5	0.62	0.65	3-слойные графены

Раман-спектры графенов, полученных из РШ показал: интенсивность пиков G и 2D свидетельствует о том, что графеновая пленка состоит из областей с четырьмя и более слоями ( $I_G/I_{2D} = 1.57$  и  $I_D/I_G = 0.39$ ). Спектральный анализ графена полученного из СГО: интенсивность пиков G и 2D свидетельствует о том, что пленка состоит из областей с мульти-слоями ( $I_G/I_{2D} = 1.65$  и  $I_D/I_G = 0.78$ ). Рамановские спектры распределения 2D указывают, что в большей мере сформированная структура состоит из многослойных графенов. На всех спектрах присутствуют D, G и 2D пики, свидетельствующие о наличии деформаций в кристаллической структуре графеновой пленки, а также механических напряжений. Детальное наблюдение спектроскопии комбинационного рассеяния показало, что полученные образы из рисовой шелухи и скорлупы грецкого ореха состояли из графеновых слоев с содержанием аморфных компонентов.

Методом дифференциального термического анализа исследовано влияние активированных углей с многослойными графенами (три и более слоев) на термическое разложение состава на основе нитрата гидроксиламмония (НГА) и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). Показано, что добавка активированного угля с многослойными графенами приводит к увеличению до четырех раз скорости горения нитрата гидроксиламмония. Установлено снижение температуры и времени химической реакции до полного разложения нитрата аммония при добавке активированных углей в процессе термического разложения.

В результате проведенных экспериментов (рис. 3, а) установлено, что добавление активированного угля в смесь НГА/КМЦ приводит к увеличению скорости горения состава почти в

четыре раза: в смеси без угля  $r_b=13$  мм/с при  $p_0=5$  МПа, тогда как в смеси с углем  $r_b=41$  мм/с при  $p_0=5$  МПа. Очевидно, что активированный уголь проимитирует реакцию горения двухкомпонентного состава НГА/КМЦ. Если горение смеси НГА/КМЦ начинается лишь при  $p_0=3$  МПа, то в присутствии 1% (от общей массы) активированного угля горение начинается уже при  $p_0=1$  МПа. Горение образцов сопровождается ярким пламенем с выделением большого количества оранжевого дыма (диоксид азота). Горение НГА сопровождается образованием большого объема газов, состоящих преимущественно из  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$  [13]. В ракетной технике такие вещества, как НГА, используются в газогенераторах для создания избыточного давления. Активированный уголь и многослойные графены имеют на поверхности множество реакционноспособных центров в виде пор и дефектов, свободных атомов на углах и гранях, а также характеризуются большой удельной поверхностью. Считается, что на структурных неоднородностях, дефектах и порах углерода образуются активные центры, которые промотируют химические процессы. Можно предположить, что при разложении НГА в присутствии активированных углей именно в этих центрах происходит аккумуляция тепла, что, в свою очередь, поднимает температуру всей системы. Вышеперечисленные факторы, несомненно, играют роль в увеличении скорости окисления и скорости горения топлива [6].



а



б

**Рисунок 3.** а) Расчет линейной скорости горения исследуемых составов в зависимости от начального давления системы: 1 — НГА/КМЦ, 2 — НГА/КМЦ + активированный уголь; б) распространение волны горения при сжигании НГА в жидкой фазе при  $p_0 = 6$  МПа

Схема горения НГА с добавкой активированного угля в жидкой фазе при  $p_0 = 6$  МПа представлена на рисунке 3, б. Процесс характеризуется как конвективное горение, присущее горению большинства однокомпонентных жидких топлив. В присутствии активированного угля горение протекает более бурно, образуется турбулентное пламя, а также выделяется большой объем газов. Процесс горения происходит в трех зонах (жидкость — смешанная зона, пузыри и газ — газ). Предполагается, что при этом частицы активированного угля находятся преимущественно внутри пузырей топлива, которые формируются при нагреве НГА, где и накапливается большое количество тепла за счет химической реакции разложения топлива [6].

### Заключение

В результате проведенных исследований был отработан метод карбонизации и термохимической активации исходной РШ и СГО. Полученный данным методом продукт отвечает основным требованиям по его использованию в качестве энергоемких добавок для повышения

эффективности высокоэнергетических ракетных топлив. В работе продемонстрирован простой химический подход к синтезу графена из отходов сельскохозяйственной промышленности, таких как рисовая шелуха и грецкий орех. СЭМ и ПЭМ-изображение и Рамановские пики свидетельствуют о наличии многослойных графеновых структур в образце. Подробное наблюдение спектроскопии комбинационного рассеяния показало, что полученные образы из РШ и СГО состояли из графеновых слоев с содержанием аморфных компонентов. Предполагается, что получение графен из РШ и СГО открывает возможность для применения в новых объемных материалах, вместо традиционно применяемых полимеров, и использовать их как каркасные структуры для ионов или малых кластеров оксидов металлов. Определено, что графен оксидные структуры с высокой удельной поверхностью и развитыми текстурными характеристиками при добавке от 1% являются эффективными инициаторами термического разложения нитрата гидроксиламмония и способны снижать температуру начала разложения вещества на значение в диапазоне от 40 до 100°C, а также снижать энергию активации с  $110 \pm 5$  кДж моль до  $85 \pm 9$  кДж/моль. Установлено увеличение линейной скорости горения нитрата гидроксиламмония до 400 мм/с (начальное давление 6 МПа).

### Список литературы

1. R.Di Capua, V. Gargiulo, and M. Alfe Graphene-Like Layers from Unconventional Carbon Sources: New Perspectives on Hybrid Materials and  $\pi$ -system Synergisms // Eurasian Chemico-Technological Journal. 2016. Vol. 18, № 4. P. 263-274.
2. J.S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. Im Jun, J. Oh, Y.J. Jeon and K. Kim A homochiral metal-organic porous material for enantioselective separation and catalysis // Nature. 2000. 404 (6781). P. 982.
3. G. Srinivas, J.W. Burrell, J. Ford and T. Yildirim Porous graphene oxide frameworks: synthesis and gas sorption properties // Journal of Materials Chemistry. 2011. Vol. 21 (30). P. 11323-11329.
4. J.W. Burrell, S. Gadipelli, J. Ford, J.M. Simmons, W. Zhou and T. Yildirim Graphene oxide framework materials: theoretical predictions and experimental results // Angewandte Chemie International Edition. 2010. 49 (47). P. 8902-8904.
5. M.A. Seitzhanova, D.I. Chenchik, Z.A. Mansurov, R.D. Capua Development of a method of obtaining graphene layers from rice husk // J. FUNCTIONAL NANOSTRUCTURES PROCEEDINGS. 2017. Vol. 1(3). P. 6-8.
6. З.А. Мансуров, М.К. Атаманов, Ж. Елемесова, Б.Т. Лесбаев, М.Н. Чикрадзе Новые наноуглеродные энергоемкие материалы. Физика горения и взрыва, 2019, т. 55, №4
7. Елеуов, М.А., Сейтжанова, Д.И. Ченчик, А.Т. Таурбеков, Ж.К. Елемесова, Ж.А. Супиева, З.А. Мансуров. Получение многослойных графенов из рисовой шелухи и скорлупы грецкого ореха. М.А. Горение и плазмохимия, 2018, 16- том, №1, 8 - 14 стр., 7 - стр.
8. M.A. Seitzhanova, Z.A. Mansurov, D.I. Chenchik, S. Azat, J.M. Jandosov, A.G. Galin Obtaining graphene oxide from rice husk // 3<sup>rd</sup> International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials, ASIA, City University of Hong Kong, Hong Kong SAR, PR, 2017. – P. 21.
9. М.А. Сейтжанова, Д.И. Ченчик, С.К. Танирбергенова, З.А. Мансуров Получение графена из рисовой шелухи // Горение и плазмохимия. 2017. Т. 15, № 3. С. 248.
10. J.M. Jandosov, N.V. Shikina, M.A. Bijsenbayev, M.E. Shamalov, Z.R. Ismagilov, Z.A. Mansurov Evaluation of Synthetic Conditions for  $H_3PO_4$  Chemically Activated Rice Husk and Preparation of Honeycomb Monoliths // Eurasian ChemTech Journal. 2009. Vol. 11. P. 245-252.
11. R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio, M.S. Dresselhaus Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. <http://www.tandfonline.com/loi/tadp20>
12. Umber Kalsoom, M. Shahid Rafique, Shamaila Shahzadi, Khizra Fatima, Rabia Shaheen. Bi- tri- and few-layer graphene growth by PLD technique using Ni as catalyst // Materials Science-Poland. 2017. Vol 35(4). P. 687-693.

13. Chehroudi B. Minimum ignition energy of the light-activated ignition of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) // *Combust. Flame.* — 2012. — V. 159, N . — P. 753–756. — <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2011.08.013>.

## О ЗАВИСИМОСТИ ДЕТОНАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СМЕСЕВОГО ВВ НА ОСНОВЕ ГЕКСОГЕНА ОТ СТРУКТУРЫ ВЗРЫВЧАТОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

*М.Ю. Батьков, Д.В. Мильченко, С.Е. Гришина, Н.Н. Титова,  
С.А. Вахмистров, В.А. Бурнашов, А.И. Пятойкина*

РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Россия

### Введение

В теории инициирования и развития детонации предложенная Боуденом [1] концепция «горячих точек» – структурных неоднородностей заряда ВВ на которых происходит концентрация энергии внешнего импульса, приводящая к локальному воспламенению ВВ, является общепризнанной. Структурные неоднородности могут быть связаны как с межзеренными (межкристаллическими) границами, так и с внутризеренными (внутрикристаллическими) дефектами. Увеличение дисперсности обычно приводит к увеличению детонационной способности ВВ [2], [3], [4]. Однако, известны и противоположные результаты [5]. Вопрос о том, какие дефекты и неоднородности в структуре заряда ВВ являются наиболее эффективными «горячими точками», остается предметом дискуссии [6], [7], как и то, какой из двух факторов - дисперсность или дефектность, является определяющим для детонационной способности заряда ВВ.

В Институте экспериментальной газодинамики и физики взрыва РФЯЦ-ВНИИЭФ активно исследуются свойства ВВ и составов на их основе, полученных способом термовакuumной перекристаллизации индивидуальных ВВ [8], основанным на сублимации ВВ в высоком вакууме с последующей конденсацией паров ВВ на подложку. При этом, формирующийся слой ВВ, в зависимости от условий процесса, может иметь различные дефекты в структуре (поры, границы раздела кристаллов) [9], [10]. В совокупности с имеющимися методами жидкостной кристаллизации это позволяет в более широких пределах варьировать дисперсность и дефектность частиц ВВ.

В настоящей работе, на примере пластичного взрывчатого состава (ВС) на основе гексогена, показано, как структура наполнителя – дефектность и дисперсность частиц ВВ – влияет на детонационную способность ВС, мерой которой можно принять величину, обратную критическому диаметру.

### Результаты исследований

Для исследований использовали гексоген с различной дефектностью и дисперсностью.

Гексоген типа 1 – продукт, изготовленный методом окислительной кристаллизации. Величина удельной поверхности частиц ( $S_{уд}$ ), определенная по воздухопроницаемости, составила  $800 \text{ см}^2/\text{г}$ . Плотность частиц гексогена ( $\rho_{gr}$ ), определенная пикнометрическим способом, составила  $1,799 \text{ г/см}^3$ , что несколько ниже плотности монокристалла гексогена ( $\rho_{мкг} = 1,816 \text{ г/см}^3$ ) и свидетельствует о пористости ( $k$ ) частиц на уровне 1 % от собственного объема. На рисунке 1 показан внешний вид (а) частиц гексогена типа 1 и их структура (б) в иммерсионной жидкости.

Частицы представляли собой отдельные кристаллы ВВ формой, близкой к равноосной, размером от 20 мкм до 100 мкм, на поверхности которых агломерированы более мелкие частицы, размером до десяти микрон. При съемке в иммерсионной жидкости (рисунок 1 б) поры в частицах отображаются в виде темных пятен. Форма пятен округлая или несколько вытянута в одном из направлений. Размер пор в плоскости снимка лежит в диапазоне от единиц до десятков