

## ОСОБЕННОСТЬ И МОДЕЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕРОКСИДА НАТРИЯ С СУЛЬФАТАМИ 3d-МЕТАЛЛОВ

В.В. Шаповалов, В.О. Громенко, Е.Ю. Капитанчук, В.В. Афанасьев

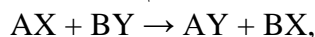
ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон», Донецк  
Отдел синтеза неорганических веществ

Пероксид натрия вследствие высокой реакционной способности является важным реагентом в обменных реакциях синтеза кислородсодержащих функциональных материалов, в том числе микро- и наноразмерных. В качестве объекта исследования рассмотрен механизм твердофазного обмена  $\text{Na}_2\text{O}_2$  с сульфатами ряда двухвалентных 3-d металлов. На примере системы  $\text{Na}_2\text{O}_2 - \text{CoSO}_4$  показано, что определяющей стадией процесса является разупорядочение кристаллической решетки пероксида натрия. Температура саморазогрева в системах достигающая 1000 К, достаточна для взаимодействия в режиме самораспространяющейся экзотермической реакции эквивалентной горению. Предложены математические модели реакций обмена, протекающих как при динамическом нагреве систем в условиях дифференциально-термического анализа (ДТА), так и в режиме горения. Температура начала взаимодействия пероксида натрия с сульфатами металлов в условиях ДТА незначительно изменяется от природы сульфатов, кинетических характеристик процесса, размера частиц реагентов и определяется процессом разупорядочения решетки  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . В режиме горения, в котором градиенты температуры достигают  $10^5 - 10^6$  К/м, а скорость роста температуры превышает  $10^3$  К/с, разупорядочение решетки пероксида натрия значительно ускоряется и лимитирующей стадией процесса являются реакции пероксида натрия с сульфатом металла.

**Ключевые слова:** пероксид натрия, сульфаты металлов, твердофазный обмен, горение, механизм, математическая модель.

### Введение

Реакции твердофазного обмена (SSM - solid-state metathesis) протекающие в соответствии с общей схемой



где AY – синтетический целевой материал, а BX – побочный продукт, лежат в основе перспективного направления неорганического синтеза функциональных материалов. Побочный продукт может препятствовать спеканию частиц основного вещества и способствовать получению его в

субмикронном и наноразмерном виде. Вследствие высоких значений энергии активации требуются повышенные температуры, при которых структурные единицы веществ могут разрушаться и условия твердофазного обмена не выполняются. Перспективными для твердофазного обмена явились моноатомные структурные составляющие молекул, в частности галогениды разных металлов. Образующиеся галогениды щелочных и щелочноземельных металлов легко отделяются от целевого продукта растворением в воде. При простых структурных составляющих взаимодействием  $MgB$  или  $Mg/B$  с  $FeCl_2$ ,  $CoCl_2$  и  $NiCl_2$  синтезированы  $FeB$ ,  $CoB$ ,  $NiB$  и  $Co_{1-x}Fe_xB$  [1, 2], являющиеся электрокатализаторами разложения воды [3, 4]. Обменом в системе  $AlCl_3$  с  $Mg_3N_2$  получены нанокристаллы  $AlN$  [5]. Взаимодействием  $Ca_3N_2$  с  $AlCl_3$  и  $TiCl_3$  в режиме горения синтезированы фазово-чистые нитриды алюминия  $AlN$  и  $TiN$  [6, 7]. Реакции между хлоридами соответствующих металлов и  $Li_3N$  или  $Ca_3N_2$  использованы для синтеза нитридов металлов включая  $TiN$ ,  $ZrN$ ,  $NbN$ ,  $TaN$ ,  $CrN$  и  $\gamma$ - $Mo_2N$  [8]. Твердофазным обменом между  $SiO_2$  и  $Mg_3N_2$  получен нитрид магния-кремния  $MgSiN_2$  [9]. Нанокристаллические  $Ni_3N$ ,  $Fe_2N$  и  $MnN$  синтезированы из  $NiBr_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $MnCl_2$  и  $NaN_3$  в результате твердофазного обмена порошков компонентов в перегретом толуоле. При этом азид-анион распадается до нитрид-иона [10]. В [11, 12] в режиме самораспространяющегося синтеза между  $NaN_3$  и галогенидами солями титана и бора получены нитридные композиции  $TiN - BN$  и  $TiN - SiN$ . Использование азидата натрия в обменных реакциях лежит в основе азидной технологии синтеза нитридов [13]. В экзотермических реакциях галогенидов переходных металлов с  $CaC_2$  или  $Al_4C_3$ , образуются карбиды  $TiC$ ,  $ZrC$ ,  $HfC$ ,  $V_8C_7$ ,  $NbC$ ,  $TaC$ ,  $Cr_3C_2$ ,  $Mo_2C$  и  $WC$  [14]. Фосфиды  $ZrP$  и  $HfP$  получают в реакциях обмена между хлоридами металлов и фосфидом натрия [15]. Самораспространяющиеся реакции обмена между сульфидами щелочных металлов и хлоридами типа  $MCl_n$  приводят к образованию соединений от  $NiS$  до  $MoS_2$  [16, 17]. Ряд анионов кислородсодержащих кислот достаточно устойчивы при высоких температурах и выступают в реакциях твердофазного обмена в виде единой структурной единицы. Реакции  $CaCl_2$ ,  $SrCl_2$ ,  $BaCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $MnCl_2$ ,  $NiCl_2$  с  $Na_2WO_4$  использованы для синтеза важных вольфраматных материалов перечисленных металлов [18]. Взаимодействием  $CuCl$  с  $Li_2MO_3$  ( $M - Sn, Ti$ ) получены полупроводники типа  $Cu_2SnO_3$  и  $Cu_{2-x}Li_xTiO_3$  [19]. Данные о синтезе методом твердофазного обмена сложных соединений типа карбодиимидов  $Ca(CN_2)$ ,  $La_2Cl(CN_2)N$ ,  $Eu_2(CN_2)_3$ ,  $KEu[Si(CN_2)_4]$ , карбонитридов типа  $C_3N_4$  и манганитов  $LaMnO_3$  приведены в [20, 21, 22]. Многие реакции твердофазного обмена осуществляются с участием соединений

щелочных и щелочноземельных металлов. Оксидные соединения щелочных металлов основное применение находят в системах регенерации воздуха [23]. В то же время они являются перспективными реагентами при синтезе функциональных материалов. В [24] отмечается химическая гибкость метода SSM для синтеза наноразмерных частиц  $\text{TiO}_2$ , являющихся фотокатализаторами из  $\text{TiCl}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Интересен синтез  $\text{TiO}_2$ , при котором  $\text{TiBr}_4$ , растворенный в гексадекане, взаимодействует с дисперсией  $\text{Na}_2\text{O}_2$  с образованием  $\text{TiO}_2$  и  $\text{NaBr}$  [25].  $\text{TiO}_2$  является активным УФ-фотокатализатором окисления метиленового синего. Взаимодействием смесей  $\text{TiCl}_3$  с добавлением  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  и  $\text{CuCl}_2$  с  $\text{Na}_2\text{O}_2$  получены образцы  $\text{TiO}_2$  легированные 3d-металлами и проявляющие фотокаталитическую активность [26]. Сульфат-анион обладает достаточно высокой термической стабильностью и в реакциях твердофазного обмена выступает как единая структурная единица. Взаимодействием в системе  $\text{ZnSO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Na}_2\text{O}_2$  синтезирован феррит цинка  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  [27]. Образующийся в качестве побочного продукта сульфат натрия отделяется от феррита цинка растворением в воде. Метод SSM с получением феррита никеля и функциональных соединений меди предложен для утилизации пероксидных компонентов, частично потерявших свою активность [28, 29]. Энергетика реакций твердофазного обмена часто достаточна для их протекания в режиме самораспространяющейся реакции, но температура не достигает значений плавления целевого продукта, что позволяет получать его в виде частиц микронного или наноразмерного диапазона. Так, например, сравнение характеристик реакций получения нитридов и карбидов (табл. 1) методом классического самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и твердофазного обмена показывает, что из-за наличия в твердофазном обмене в качестве одного из компонентов различных солей, температура процесса ограничивается их плавлением или испарением и недостаточна для спекания частиц продукта.

Объектом исследования являются процессы получения функциональных материалов, в том числе микро-, субмикро- и наноразмерного диапазона, методом твердофазного обмена. Цель работы состояла в выяснении общности и различия во взаимодействии пероксида натрия с сульфатами металлов в режиме динамического нагрева и горения.

Т а б л и ц а 1

Адиабатическая температура реакций синтеза некоторых нитридов и карбидов в методах СВС [30] и расчет для реакций твердофазного обмена. 1655°C – температура кипения LiCl

Реакция СВС	Т <sub>ад.</sub> , К [30]	Реакция твердофазного обмена	Т <sub>ад.</sub> , К (Расчет)	Целевой продукт	Т <sub>плав.</sub> продукта, К
Zr + ½ N <sub>2</sub>	4900	ZrCl <sub>4</sub> + 4/3 Li <sub>3</sub> N	1655(0.48)*	ZrN	3250
Ti + ½ N <sub>2</sub>	4900	TiCl <sub>3</sub> + Li <sub>3</sub> N	1655(0.64)*	TiN	3220
Ta + ½ N <sub>2</sub>	3360	TaCl <sub>5</sub> + 5/3 Li <sub>3</sub> N	1655(0.90)*	TaN	3360
Zr + C	3400	3 ZrCl <sub>4</sub> + Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	420	ZrC	3690
Ti + C	3210	TiCl <sub>3</sub> + 3/2 CaC <sub>2</sub>	1900	TiC	3210

\* – в скобках приведены степени испарения хлорида лития.

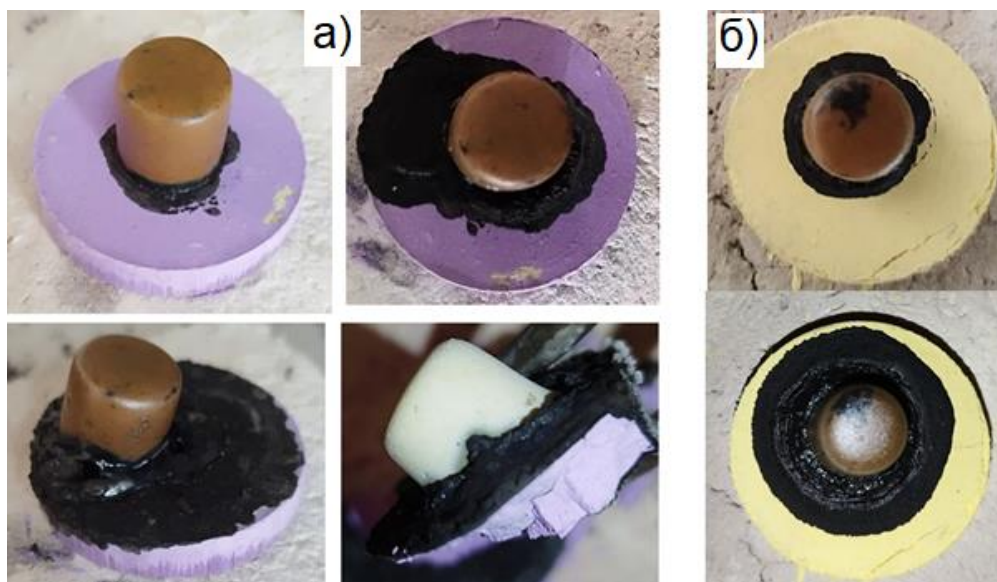
### Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов использовались кристаллогидрат CoSO<sub>4</sub>·6 H<sub>2</sub>O квалификации “ч.д.а”, который сушили под вакуумом при постепенном повышении температуры до 300°C в течение 16 часов. Степень дегидратации солей контролировали методами ДТА и ДСК по эндотермическим эффектам потери солями воды. Пероксид натрия ТУ 6-16-124-93 (РФ) использовали непосредственно. Все операции с приготовлением образцов проводились в изолированном боксе с оксидом кальция в качестве осушителя. Приготовление смесей осуществлялось в шаровой мельнице в отсутствии или присутствии мелющих тел. Средний размер частиц в смеси оценивали по данным прибора ПСХ 12. Цилиндрические образцы для исследований получали путем прессования смесей под давлением 1500 кг/см<sup>2</sup>. Измерения скорости горения и температуры образцов проводилось на установке, включающей весы на основе тензометрического минисенсора Zemic FAB-47-Xg-0,05-100g и модуля ввода сигналов тензодатчиков ОБЕН MB110-224.1ТД. Температура измерялась термопарами хромель-алюмель диаметром 0.1 мм, подключаемыми через модуль измерения температуры MAX31855 к микроконтроллеру ESP32. Система измерения обеспечивала малую инерционность процесса измерения температуры и минимальные потери тепла через термопару из зоны реакции. Калибровка и настройка элементов системы температуры осуществлялись по показаниям юстированного измерительного модуля ОБЕН 2TPM1. Частота опроса датчиков веса и температуры составляла 10 Гц. Управление работой установки и сбор информации осуществлялись разработанной авторами программой на основе измерительно-управляющего комплекса Master SCADA (РФ).

### Результаты и обсуждение

Взаимодействие сульфатов 3d-металлов с пероксидами щелочных металлов значительным тепловым эффектом и при определенных условиях реакции протекают в режиме горения. Независимо от природы сульфата 3-d металла, состава смеси, размеров ее частиц нижний температурный предел начала его взаимодействия с  $\text{Na}_2\text{O}_2$  находится в небольшом диапазоне температуры. При скорости нагрева 10-12 К/мин диапазон температуры составляет для всех сульфатов 240-260°C [27 - 29], незначительно смещаясь при изменении скорости нагрева. При этом линейная скорость движения фронта самораспространяющегося взаимодействия, проходящего в режиме горения, чувствительна как к составу смеси, так и к размеру частиц, увеличиваясь с нескольких сантиметров в минуту до десятков сантиметров при уменьшении размеров частиц смеси. Известно, что твердофазному взаимодействию способствуют процессы плавления, фазовые переходы, разупорядочение кристаллических решеток, критическое накопление дефектов, образование эвтектик на границах соприкосновения реагентов и т.д., что приводит к появлению в образце электропроводимости [31]. Увеличение концентрации дефектов в ряде случаев обуславливает частичное или полное разупорядочение подрешетки, образованной одним из сортов ионов. Оставшиеся подрешетки, образованные другими ионами, сохраняют при этом «жесткость», сохраняя механическую прочность кристалла как целого. Кристаллы со структурным разупорядочением могут находиться в двух качественно различных фазах. При температурах ниже критической они ведут себя подобно обычным ионным кристаллам (диэлектрическая фаза); при температурах выше критической они переходят в суперионное состояние [32]. Образование подвижных ионов и дефектов оказывает влияние на реакционную способность веществ. Так частичное разупорядочение кристаллической решетки  $\text{LiNO}_3$  после 180°C с образованием подвижных ионов  $\text{Li}^+$  диффундирующих в кристаллическую решетку  $\text{CaO}$ , вызывает настолько сильную ее дестабилизацию, что  $\text{CaO}$  реагирует с  $\text{CO}_2$  в режиме горения [33, 34]. Эффект активации коррелирует с размером катиона щелочного металла и межатомным расстоянием в кристаллической решетке  $\text{CaO}$ . Ионы  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  оказывают активирующее влияние, в то время как более объемные ионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Cs}^+$  этим свойством не обладают [35]. Пероксид натрия при температуре более 200°C приобретает высокую электропроводимость, как и оксидное соединение состава  $\text{Na}_2\text{O}_{3.6}$ , образующееся при разложении  $\text{NaO}_2$  [36]. Кинетические характеристики разложения  $\text{Na}_2\text{O}_{3.6}$  при температуре более 200°C составили:  $\ln k_0 =$

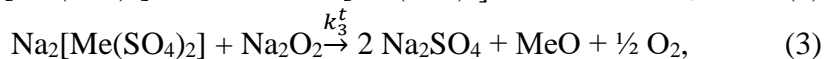
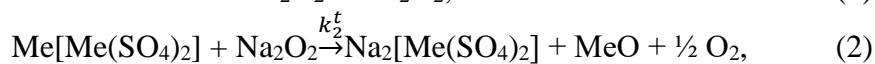
$23,0 \pm 3,0$ ,  $E/R = 15,5 \pm 2$  кДж/моль.  $\text{Na}_2\text{O}_2$  ведет себя аналогично. Его порошкообразные образцы при нагреве более  $200^\circ\text{C}$  спекаются и дают усадку, что свидетельствует о подвижности ионов в составе пероксида. Для визуального подтверждения этого явления таблетки пероксида натрия были помещены на большие по размеру разогретые до  $t > 250^\circ\text{C}$  пластины безводных сульфатов кобальта и никеля (рис. 1).



Р и с . 1. Взаимодействие  $\text{Na}_2\text{O}_2$  с горячей поверхностью безводных  $\text{CoSO}_4$  (а) и  $\text{NiSO}_4$  (б).

При соприкосновении с горячей поверхностью солей таблетки  $\text{Na}_2\text{O}_2$  теряют форму типа разогретого воска, а затем растекаются по поверхности сульфатов, реагируя с ними с образованием на поверхности черного цвета оксидов кобальта или никеля. Излом пластины соли показывает, что распространение  $\text{Na}_2\text{O}_2$  вглубь пластины начинается после покрытия ее поверхности продуктами взаимодействия с пероксидом. Можно сделать вывод, что взаимодействие с солями определяется образованием подвижного состояния пероксида натрия. Причиной такого состояния может быть разупорядочение одной из подрешеток пероксида, вероятно натриевой, как это наблюдалось с солями лития. В качестве первого приближения, основываясь на близких свойствах пероксида натрия и продукта разложения супероксида  $\text{Na}_2\text{O}_{3.6}$ , можно принять кинетические параметры разупорядочения такими же как приведены выше. Исходя из представлений координационной химии, взаимодействие пероксида с солями 3d-металлов можно представить как

процесс поэтапного замещения ионов металла в безводных сульфатах на ионы натрия по схеме:



где  $\text{Na}_2\text{O}_2^0$  - исходный «неактивный» пероксид натрия.

Образование соединений типа  $\text{Na}_2[\text{Me}(\text{SO}_4)_2]$  подтверждается данными рентгенофазового анализа продуктов реакции при избытке в реакционной смеси сульфатов Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn.

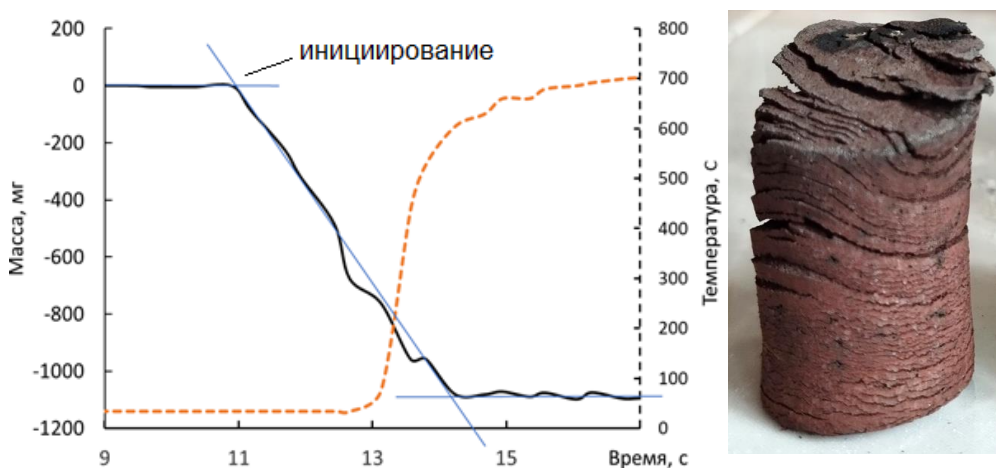
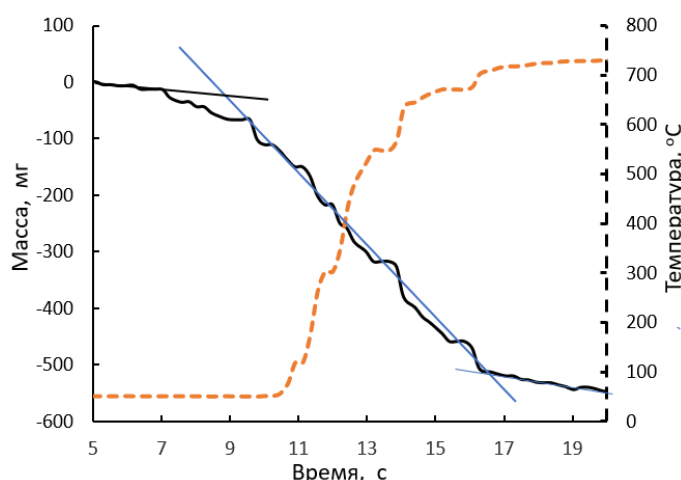


Рис. 2. Изменение массы и температуры при горении таблетки из смеси  $\text{Co}[\text{Co}(\text{SO}_4)_2] - \text{Na}_2\text{O}_2$  и внешний вид продукта после реакции содержащего  $\text{CoO}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Средний размер частиц исходных реагентов 0.8 мкм. Начальная высота таблетки 14 мм. Скорость горения образца 430 мм/мин.

Реакции солей с пероксидом натрия сопровождаются выделением большого количества теплоты и протекают в режиме самораспространяющегося взаимодействия (горения). Так, например, спрессованные таблетки смеси  $\text{Co}[\text{Co}(\text{SO}_4)_2] : \text{Na}_2\text{O}_2$  при мольном соотношении 1 : 2 и смешении в шаровой мельнице с мелющими телами горят с высокой скоростью до 450 мм/мин. Горение сопровождается разбуханием образца и изменением цвета со слабо желтого до темно-серого, характерного для оксида кобальта (рис. 2).



Р и с . 3. Изменение массы и температуры при горении таблетки из смеси  $\text{Co}[\text{Co}(\text{SO}_4)_2] - \text{Na}_2\text{O}_2$ . Средний размер частиц соли 0.8 мкм, пероксида натрия  $60 < d < 100$  мкм. Высота таблетки 10 мм. Скорость горения  $\sim 50 \pm 6$  мм/мин.

На скорость горения существенное влияние оказывают как размеры частиц соли, так и пероксида натрия (рис.3).

С учетом вышеизложенных фактов схеме 1 – 3 соответствует система кинетических уравнений:

$$\frac{dm_{\text{Na}_2\text{O}_2^0}}{d\tau} = -m_{\text{Na}_2\text{O}_2^0}^0 k_1^t \cdot f(\alpha_{\text{Na}_2\text{O}_2^0}). \quad (4)$$

$$\frac{dm_{\text{Me}[\text{Me}(\text{SO}_4)_2]}}{d\tau} = -m_{\text{Me}[\text{Me}(\text{SO}_4)_2]}^0 \frac{k_2^t}{D_{\text{Me}} \cdot D_{\text{Na}}} f(\alpha_{\text{Me}[\text{Me}(\text{SO}_4)_2]}) \cdot C_{\text{Na}_2\text{O}_2}, \quad (5)$$

$$\frac{dm_{\text{Na}_2\text{O}_2}}{d\tau} = -\frac{dm_{\text{Na}_2\text{O}_2}}{d\tau} + \frac{1}{v_1} \cdot \frac{dm_{\text{Me}[\text{Me}(\text{SO}_4)_2]}}{d\tau} - \frac{k_3^t}{D_{\text{NaMe}} \cdot D_{\text{Na}}} (m_{\text{Na}_2[\text{Me}(\text{SO}_4)_2]}) \times C_{\text{Na}_2\text{O}_2} \quad (6)$$

$$\frac{dm_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{d\tau} = -v_5 \cdot \frac{k_3^t}{D_{\text{NaMe}} \cdot D_{\text{Na}}} (m_{\text{Na}_2[\text{Me}(\text{SO}_4)_2]}) \cdot C_{\text{Na}_2\text{O}_2} \quad (7)$$

$$\frac{dm_{\text{Na}_2[\text{Me}(\text{SO}_4)_2]}}{d\tau} = -\frac{v_2}{v_1} \cdot \frac{dm_{\text{Me}[\text{Me}(\text{SO}_4)_2]}}{d\tau} - v_4 \cdot \frac{k_3^t}{D_{\text{NaMe}} \cdot D_{\text{Na}}} \cdot C_{\text{Na}_2\text{O}_2} \quad (8)$$

$$\frac{dm_{\text{MeO}}}{d\tau} = -\frac{v_3}{v_1} \cdot \frac{dm_{\text{Me}[\text{Me}(\text{SO}_4)_2]}}{d\tau} + v_6 \cdot \frac{k_3^t}{D_{\text{NaMe}} \cdot D_{\text{Na}}} (m_{\text{Na}_2[\text{Me}(\text{SO}_4)_2]}) \cdot C_{\text{Na}_2\text{O}_2} \quad (9)$$

$$\text{где } C_{\text{Na}_2\text{O}_2} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{O}_2/78}}{m_{\text{Na}_2\text{O}_2^0/78} + m_{\text{Na}_2\text{O}_2/78} + m_{\text{Na}_2\text{SO}_4/142}}; k_i^t = k_{0i} \exp(-E_i/RT)$$

$v_i$  – массовые стехиометрические коэффициенты, пропорциональные отношению молярных масс реагентов к молярной массе  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ;  $D_{\text{Na}}$  – диаметр частиц  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $D_{\text{Me}}$  – диаметр частиц  $\text{Me}[\text{Me}(\text{SO}_4)_2]$ ,  $D_{\text{NaMe}}$  – диаметр частиц  $\text{Na}_2[\text{Me}(\text{SO}_4)_2]$ ;  $f(\alpha_{\text{Na}_2\text{O}_2^0}) = (1 - \alpha_{\text{Na}_2\text{O}_2^0})$ ;  $f(\alpha_{\text{Me}[\text{Me}(\text{SO}_4)_2]}) = (1 - \alpha_{\text{Me}[\text{Me}(\text{SO}_4)_2]})^{2/3}$ .



Анализ системы 4 – 9 проводился путем ее совместного решения с уравнениями энергетического баланса в условиях нагрева с постоянной скоростью и в режиме горения. И в том, и другом случае адекватность решений легко проверяется экспериментально.

В условиях термического анализа, нагрев образца, представляющего собой неограниченный цилиндр и пластину, а также шар, тепло внутри которых передается преимущественно теплопроводностью, при отсутствии внутреннего источника тепла в виде химической реакции описывается уравнением:

$$\frac{\partial T(r, \tau)}{\partial \tau} = a \left( \frac{\partial^2 T(r, \tau)}{\partial \tau^2} + \frac{k}{r} \frac{\partial T(r, \tau)}{\partial r} \right), \quad (\tau > 0; 0 < r < R_o), \quad (10)$$

где  $k = 0, 1, 2$  для пластины, цилиндра и шара, соответственно;  $T(r, \tau)$  – температура в каждой точке образца как функция радиуса ( $r$ ) и времени ( $\tau$ );  $R$  – радиус (толщина пластины) образца,  $a$  – коэффициент температуропроводности.

Решение уравнения (10) при квазистационарном нагреве, когда температуры в любой точке образца зависят от радиуса (толщины пластины), но изменяются с одинаковой скоростью  $T(\tau) = T_0 + b\tau$ , известно [37] и имеет вид:

$$T(r, \tau) = T_0 + \frac{bR^2}{a} \left\{ Fo - \frac{1}{2k} \left[ \left( 1 + \frac{2}{Bi} \right) - \frac{r^2}{R^2} \right] \right\}, \quad (11)$$

где  $Fo = a\tau / R^2$  – критерий Фурье;  $Bi$  – критерий Био;  $b$  – скорость нагрева,  $K \cdot c^{-1}$ ;  $a$  – коэффициент температуропроводности,  $m^2 \cdot c^{-1}$ ;  $k = 1, 2, 3$  для пластины, цилиндра и шара соответственно,  $T_0$  – начальная температура.

Разница между  $T(r=R, \tau)$  и  $T(r=0, \tau)$ , то есть поверхностью и центром образца составляет:

$$\Delta T = bR^2 / (2ka). \quad (12)$$

Обычные значения коэффициента температуропроводности  $a$  для неметаллических материалов изменяются в диапазоне от  $1 \cdot 10^{-7}$  до  $1 \cdot 10^{-6} m^2 \cdot c^{-1}$ . Из уравнения 12 следует, что при скоростях нагрева до  $\sim 30 K \cdot min^{-1}$  и диаметре образца до  $\sim 4$  мм перепад температур в образце составит несколько десятых градуса. Величиной  $\Delta T$  в держателе образца можно пренебречь, так как для его материалов обычно значения  $a > n \cdot 10^{-5} m^2 / c$ . Для малоразмерных образцов можно принять гипотезу об однородном температурном поле, т.е.  $T(r, \tau) = T(\tau)$ . Тогда, с учетом тепловых потерь, уравнение нагрева образца можно представить следующим образом:

$$\frac{dT}{d\tau} = b + \frac{1-h}{c} \cdot \sum_{i=1}^N Q_i \frac{dm_i}{d\tau} - \frac{2}{c\rho R_o} [\beta(T - T_n) + \sigma_0 \varepsilon (T^4 - T_n^4)]. \quad (13)$$

$$T_{\Pi} = b \cdot \tau + T_0. \quad (14)$$

где:  $Q_i$  – удельный тепловой эффект  $i$ -й реакции, Дж·кг<sup>-1</sup>;  $dm_i/d\tau$  – скорость  $i$ -й реакции, кг·с<sup>-1</sup>;  $\beta$  – эффективный коэффициент конвективного теплообмена образца со средой, Вт·К<sup>-1</sup>·м<sup>-2</sup>;  $\rho$  – плотность образца, кг/м<sup>3</sup>;  $C$  – теплоемкость системы как функция состава и температуры, Дж·кг<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>;  $\varepsilon$  – степень черноты;  $\sigma_0$  – постоянная Стефана-Больцмана, Вт·м<sup>-2</sup>·К<sup>-4</sup>;  $h$  – фактор тигля (доля держателя образца в системе образец-тигель);  $T_{\Pi}$  – текущая температура печи.

Самораспространяющуюся реакцию в режиме горения можно представить как процесс перемещения тепловой волны вдоль цилиндрического стержня согласно одномерному уравнению Фурье. При наличии внутреннего источника тепла в виде химической реакции и теплопотерь в окружающую среду через боковую поверхность цилиндрического образца уравнение будет иметь вид:

$$\frac{dT}{d\tau} = a \frac{d^2T}{dx^2} + \frac{1}{c} \sum_{i=1}^n \left( Q_i \frac{d\alpha_i}{d\tau} \right) - \frac{4}{c\rho D} [\beta(T - T_c) + \sigma_0 \varepsilon (T^4 - T_c^4)]. \quad (15)$$

При постоянной скорости движения вдоль оси образца фронта реакции  $dx/d\tau = U$ . Тогда:

$$U \frac{dT}{dx} = a \frac{d^2T}{dx^2} + \frac{U}{c} \sum_{i=1}^n \left( Q_i \frac{dm_i}{dx} \right) - \frac{4}{c\rho D} [\beta(T - T_c) + \sigma_0 \varepsilon (T^4 - T_c^4)], \quad (16)$$

$$1) x = 0: m_i = m_{0i}; \alpha_i = 0, T = T_0; 2) x \rightarrow \infty: \alpha_i = 1, m_i = 0; T_0 < T \leq T_{\max},$$

где  $U$  – линейная скорость горения, м/с;  $T_0$  – исходная температура образца, К;  $T_c$ ,  $T_{\max}$  – температура окружающей среды, максимальная температура саморазогрева продуктов, К;  $x$  – координата, м.

Вследствие того, что зависимость скорости реакции от температуры выражена в экспоненциальной форме  $\exp(-E/RT)$ , полученная модель кинетических уравнений 4 – 9 представляет собой систему нелинейных дифференциальных уравнений, решение которой совместно с уравнениями энергетических балансов 13 и 16 можно получить численным методом. Численный эксперимент в настоящем сообщении в качестве примера представлен для системы  $\text{Co}[\text{Co}(\text{SO}_4)_2] - \text{Na}_2\text{O}_2$  с использованием данных приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Массовые стехиометрические коэффициенты реакций 1 – 3 для системы  
 $\text{Co}[\text{Co}(\text{SO}_4)_2] - \text{Na}_2\text{O}_2$

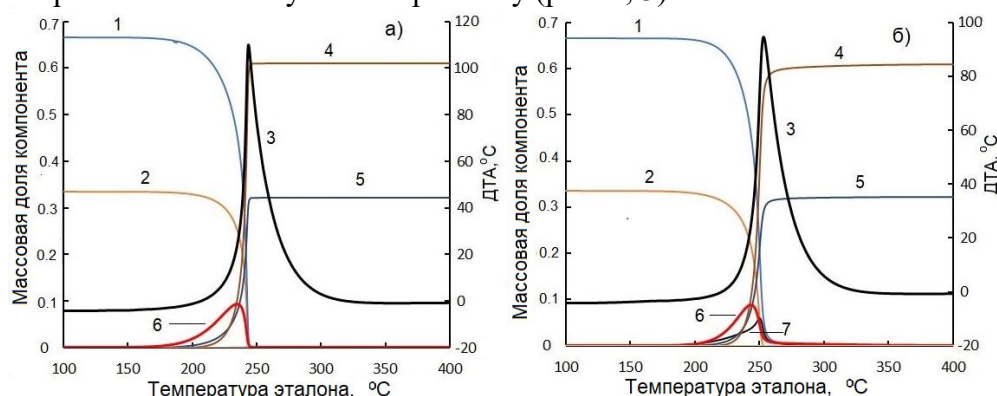
Уравнение реакции	$v_1$		$v_i$		$v_i$	
$1 \text{ Na}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_9^f} 1 \text{ Na}_2\text{O}_2$					-	-
$\text{Na}_2\text{O}_2 + v_1 \text{ Co}[\text{Co}(\text{SO}_4)_2] \xrightarrow{k_3^f} v_2 \text{ Na}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 + v_3 \text{ CoO} + \text{O}_2$	$v_1$	3.98	$v_2$	3.81	$v_3$	0.96

$Q_{298} = 225.5 \text{ кДж/моль}$						
$v_4 \text{ Na}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 + \text{Na}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_1^*} v_5 \text{ Na}_2\text{SO}_4 + v_6 \text{ CoO} + \text{O}_2$	$v_4$	3.81	$v_5$	3.64	$v_6$	0.96
$Q_{298} = 228.4 \text{ кДж/моль}$						

Использовались также следующие геометрические и теплофизические характеристики:  $\rho = 1500 - 1650 \text{ кг/м}^3$ ;  $\beta = 5 \text{ Вт} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$ ;  $\varepsilon \cdot \sigma_0 = 3 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-4}$ ;  $h = 0.8$ .  $C = 1.25 \cdot 10^3 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ;  $a = 2.5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , диаметр образца в ДТА 0.002 м, в режиме горения – 0.02 м.

Результаты расчета в условиях термического анализа при разных размерах частиц сульфата кобальта представлены на рис. 4. Видно, что положение максимума кривой ДТА практически не изменилось несмотря на то, что размер частиц соли изменился в 50 раз. Подтверждается тот факт, что определяющей положения максимума кривой ДТА является реакция 1 разупорядочения (активации) решетки пероксида натрия.

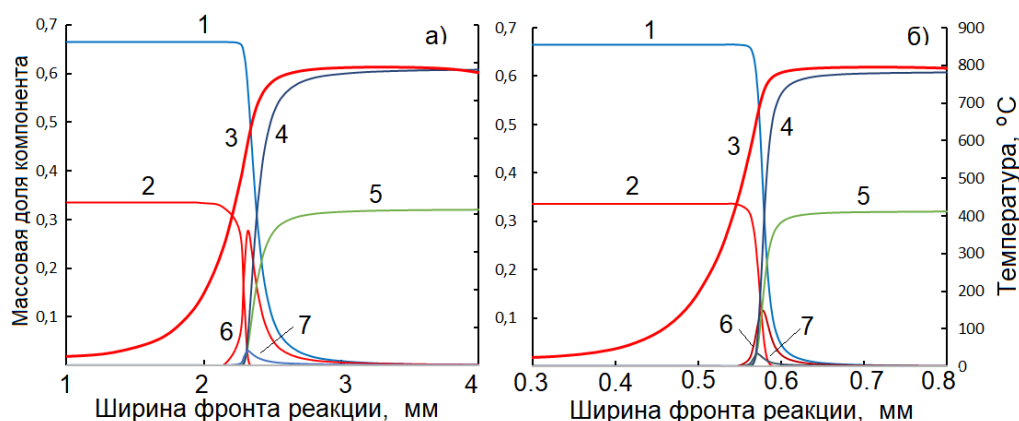
Расчет скорости горения (рис. 5) при тех же значениях кинетических параметров (рис. 4) показывает, что с уменьшением размера частиц резко сужается ширина фронта реакции, растет градиент температуры и скорость ее роста, и как следствие скорость горения. Рост скорости соответствует эксперименту (рис. 2, 3).



Р и с . 4. Расчет системы  $\text{Co}[\text{Co}(\text{SO}_4)_2] - \text{Na}_2\text{O}_2$  в условиях дифференциально-термического анализа. 1 –  $\text{Co}[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]$ , 2 –  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , 3 – кривая ДТА, 4 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 5 –  $\text{CoO}$ , 6 –  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (активная), 7 –  $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]$ .  $k_{01} = 9.5 \cdot 10^9$ ,  $E_1/R = 15500 \text{ К}$ ;  $k_{02} = 1 \cdot 10^7$ ,  $E_2/R = 8000 \text{ К}$ ;  $k_{03} = 5 \cdot 10^8$ ,  $E_3/R = 10000 \text{ К}$ .

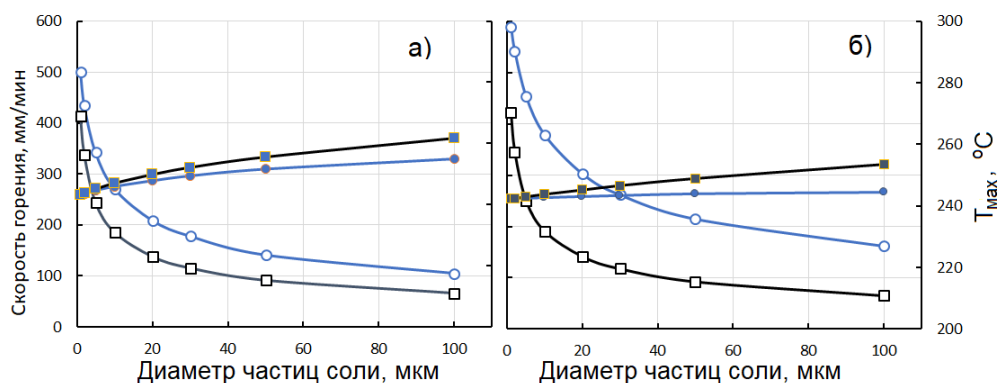
а) – диаметр частиц соли 2 мкм, б) – 100 – мкм. Скорость нагрева – 12 К/мин.  
Радиус образца 2 мм.

Обращает внимание на себя и тот факт, что в процессе горения скорость роста температуры настолько высока ( $\sim 10^3 - 10^4 \text{ К/с}$ ), что происходит перегрев реагентов, которые начинают взаимодействовать при  $\sim 600^\circ\text{C}$  (рис. 5, а) и  $\sim 700^\circ\text{C}$  (рис. 5, б), в то время как при динамическом медленном нагреве реакция начинается после  $200^\circ\text{C}$ .



Р и с . 5. Расчет системы  $\text{Co}[\text{Co}(\text{SO}_4)_2] - \text{Na}_2\text{O}_2$  в условиях самораспространяющейся реакции (горения). 1 –  $\text{Co}[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]$ , 2 –  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , 3 – Температура, 4 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 5 –  $\text{CoO}$ , 6 –  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (активная), 7 –  $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{SO}_4)_2]$ .  $k_{01} = 9.5 \cdot 10^9$ ,  $E_1/R = 15500$  К;  $k_{02} = 1 \cdot 10^7$ ,  $E_2/R = 8000$  К;  $k_{03} = 5 \cdot 10^8$ ,  $E_3/R = 10000$  К. а) – диаметр частиц соли 100 мкм, скорость горения 69 мм/мин; б) – 2 мкм, скорость горения 345 мм/мин.

Изменения размера частиц соли и кинетических параметров реакций 2 и 3 не оказывают существенного влияния на положение максимума кривой ДТА, но при этом имеет место значительная зависимость скорости горения от этих величин на (рис. 6). Видно, что смещение максимума температуры несколько усиливается с уменьшением размера частиц, но температура максимума ДТА имеет ограничение, обусловленное свойствами пероксида натрия, и в целом изменяется незначительно. Это отчетливо проявляется в эксперименте. Независимо от тщательности измельчения шихты не удавалось снизить начало взаимодействия ниже  $230^\circ\text{C}$  (при  $b = 12$  К/мин) для всех изученных систем. Расчет показывает, что зависимость скорости горения от размера частиц в области достаточно больших частиц как соли, так и пероксида натрия размером в несколько десятков микрон выразена достаточно слабо, но резко усиливается при достижении размеров реагирующих компонентов двадцать и менее микрон. Экспериментально резкое увеличение скорости горения до десятков сантиметров в минуту наблюдается у составов, приготовленных совместным смешением исходных реагентов в шаровой мельнице. Если до помола скорость горения шихты составляет менее 100 мм/мин, то после измельчения в шаровой мельнице при размере частиц менее 1 мкм превышает 400 мм/мин.



Р и с . 6. Расчетные зависимости скорости горения и температуры максимума кривой ДТА (точки с заливкой) от размера частиц соли. Диаметр частиц  $\text{Na}_2\text{O}_2$  1 мкм.  $k_{01} = 9.5 \cdot 10^9$ ,  $E_1/R = 15500$  К;  $E_2/R = 8000$  К,  $k_{03} = 5 \cdot 10^8$ . Окружности –  $k_{02} = 7 \cdot 10^7$ , квадраты –  $k_{02} = 1 \cdot 10^7$ . а)  $E_3/R = 12400$  К; б)  $E_3/R = 10000$  К.

### Закключение

Взаимодействие пероксида натрия с сульфатами 3d-металлов определяется разупорядочением его кристаллической решетки. В условиях нагрева систем пероксид – соль с небольшой скоростью внешнего нагрева лимитирующую роль во взаимодействии играют процессы разупорядочения решетки  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . При самораспространяющемся взаимодействии, протекающем в режиме горения, в котором градиенты температуры достигают  $10^5$ -  $10^6$  К/м, а скорость роста температуры превышает  $10^3$  К/с, разупорядочение решетки пероксида натрия значительно ускоряется и лимитирующей стадией процесса являются реакции пероксида натрия с разупорядоченной решеткой с сульфатом металла. При этом существенное влияние на скорость горения оказывают как кинетические параметры, так и дисперсность компонентов. Выводы предложенных математических моделей взаимодействия в системе соль-пероксид в условиях динамического нагрева и горения находятся в соответствии с экспериментальными данными.

### Информация о финансовой поддержке

Исследования проводились в рамках государственного задания (номер госрегистрации 123121500053-1).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных им конкурирующих интересов, которые могли бы повлиять на работу, представленную в настоящей статье.

### Список литературы:

1. Abeysinghe J.P., Kölln A.F., Gillan E.G.. Rapid and Energetic Solid-State Metathesis Reactions for Iron, Cobalt, and Nickel Boride Formation and Their Investigation as Bifunctional Water Splitting Electrocatalysts // *ACS Mater. Au*. 2022. V. 2. № 4. P. 489–504.  
<https://doi.org/10.1021/acsmaterialsau.1c00079>
2. Abeysinghe J.P., Gillan E.G. Rapid solid-state metathesis reactions for the formation of cobalt–iron monoboride solid-solutions and investigation of their water splitting electrocatalytic activity // *Mater. Adv.* 2024. №5. P. 705–718.  
<https://doi.org/10.1039/D3MA00728F>
3. Patil K., Babar P., Li X., Karade V. [et al.] Co–Fe–B Nanochain Electrocatalysts for Oxygen Evolution at High Current Density // *ACS Appl. Nano Mater.* 2022. №5(5). P. 6260–6267.  
<https://doi.org/10.1021/acsanm.2c00312>
4. Qihang He, Lei Wang, Feng Xiao [et al.] Strongly coupled cobalt-molybdenum-boron nanoparticles anchored on graphene oxide as highly efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction // *Ionics: international journal of ionics*. 2024. V30. P. 2259–2271. <https://doi.org/10.1007/s11581-024-05443-2>
5. Yan Guojun, Chen Guangde, Lu Huiming. Solid-state metasynthesis and characterization of AlN nanocrystals // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2008. V26., №1. P. 5–8.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2007.03.003>
6. Janes R.A., Low M.A., Kaner R.B.. Rapid Solid-State Metathesis Routes to Aluminum Nitride // *Inorg. Chem.* 2003. V 42, №8. P. 2714–2719.  
<https://doi.org/10.1021/ic026143z>
7. Janes R.A., Aldissi M., Kaner R.B. Controlling Surface Area of Titanium Nitride Using Metathesis Reactions // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. №23. P. 4431 – 4435. <https://doi.org/10.1021/cm034629n>
8. O'Loughlin J.L., Wallace C.H., Knox M.S., Kaner R.B.. Rapid solid-state synthesis of tantalum, chromium, and molybdenum nitrides // *InorgChem.* – 2001. 40(10). P. 2240–2245. <https://doi.org/10.1021/ic001265h>
9. Blair R.G., Anderson A., Kaner R.B.. Solid-State Metathesis Route to MgSiN<sub>2</sub> // *Chem. Mater.* 2005. № 17 (8). P. 2155–2161.  
<https://doi.org/10.1021/cm048234v>
10. Jonglak Choi, Gillan E.G.. Solvothermal Metal Azide Decomposition Routes to Nanocrystalline Metastable Nickel, Iron, and Manganese Nitrides // *Inorg. Chem.* 2009. №48. P. 4470–4477. <https://doi.org/10.1021/ic900260u>
11. Шиганова Л.А., Бичуров Г.В., Керсон И.А. Исследование возможности получения микро- и нанопорошка нитридной композиции TiN-BN в системе галогенид титана – азид натрия – галогенид бора по азидной технологии СВЧ // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2014. Т. 16. № 6. С. 56–65.
12. Кондратьева Л.А., Керсон И.А., Бичуров Г.В., Амосов А.П. Исследование возможности получения микро-и нанопорошка нитридной композиции

- $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$  в системе «галогенид кремния – азид натрия – галогенид титана» по азидной технологии СВС // Вестн. Самар. гос. техн. ун-та. Сер. технические науки. 2016. № 4 (52). С. 130–138.
13. Амосов А.П., Бичуров Г.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов: Монография. Москва: Машиностроение. 2007. 526 с.
  14. Nartowski A.M., Parkin I.P., Mac Kenzie M., Craven A.J., Mac Leod I. Solid state metathesis routes to transition metal carbides // J. Mater. Chem. 1999. № 9. P. 1275–1281. <https://doi.org/10.1039/A808642G>
  15. Jarvis R.F., Jacubinas R.M., Kaner R.B. Self-propagating metathesis routes to metastable group 4 phosphides // Inorg. Chem. 2000. № 39(15). P. 3243–3246. <https://doi.org/10.1021/ic000057m>
  16. Bonneau P.R., Jarvis R.F., Kaner R.B. Rapid solid-state synthesis of materials from molybdenum disulphide to refractories // Nature. 1991. № 349. P. 510–512.
  17. McAuliffe R.D., Huang G., Montiel D., et al. Thin-Film Paradigm to Probe Interfacial Diffusion during Solid-State Metathesis Reactions// Chem. Mater. 2022. V. 34. № 14. P. 6279–6287. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c00303>
  18. Purnendu Parhi, Karthik T.N., Manivannan V. Synthesis and characterization of metal tungstates by novel solid-state metathetic approach// Journal of Alloys and Compounds. 2008. V. 465. № 1–2. P. 380 – 386. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.10.089>
  19. O'Donnell Shaun, Kremer R.K., Maggard P.A. Metastability and Photoelectrochemical Properties of  $\text{Cu}_2\text{SnO}_3$  and  $\text{Cu}_{2-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ : Two Cu(I)-Based Oxides with Delafossite Structures // Chem. Mater. 2023, V.35. № 3. P. 1404–1416. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2022-fkldz>
  20. Dutczak D., Ströbele M., Ensling D., Jüstel Th.  $\text{Eu}_2(\text{CN}_2)_3$  and  $\text{KEu}[\text{Si}(\text{CN}_2)_4]$ : Missing Members of the Rare Earth Metal Carbodiimide and Tetracyanamidosilicate Series // Eur J Inorg Chem. 2016. № 25. P. 4011. <https://doi.org/10.1002/ejic.201600118>
  21. Meyer H-Jürgen. Solid state metathesis reactions as a conceptual tool in the synthesis of new materials // Dalton Trans. 2010. № 39. P. 5973–5982. <https://doi.org/10.1039/c001031f>
  22. Gia Thinh Tran, Wustrow A., O’Nolan D. et al. Selective Synthesis of Defect-Rich  $\text{LaMnO}_3$  by Low-Temperature Anion Cometathesis // Inorg Chem. 2024. №63(7). P. 3250–3257. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c03305>
  23. Гладышев Н.Ф. Системы и средства регенерации и очистки воздуха обитаемых герметичных объектов / Н.Ф. Гладышев, Т.В. Гладышева, С.И. Дворецкий. Москва: Издательский дом «Спектр», 2016. 204 с.
  24. Perera S., Zelenski N., Gillan E.G. Synthesis of Nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  and Reduced Titanium Oxides via Rapid and Exothermic Metathesis Reactions// Chem. Mater. 2006. Vol. 18. №9. P. 2381–2388. <https://doi.org/10.1021/CM0528328>

25. Perera S., Gillan E.G. A facile solvothermal route to photocatalytically active nanocrystalline anatase  $\text{TiO}_2$  from peroxide precursors // *Solid State Sciences*, 2008. V. 10. № 7. P. 864 – 872.  
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.10.032>.
26. Coleman N.Jr., Perera S., Gillan E.G. Rapid solid-state metathesis route to transition-metal doped titanias // *Journal of Solid State Chemistry*. 2015. V. 232. P. 241 – 248. <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2015.09.028>
27. Шаповалов В.В., Берестовая А.А. Анализ процесса образования феррита цинка при твердофазном обмене в системе  $\text{ZnSO}_4\text{--Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--Na}_2\text{O}_2$  в условиях динамического нагрева / В.В. Шаповалов, А.А. Берестовая // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2024. № 3(57). С. 50–67. <https://doi.org/10.26456/vtchem2024.3.5>
28. Берестовая А.А., Шаповалов В.В. Использование отходов пероксидных компонентов средств регенерации воздуха в технологии получения функциональных материалов // Вестник Донецкого национального университета. Серия Г: Технические науки. 2022. № 3. С. 57 – 64.
29. Шаповалов В.В., Журавлев С.В., Берестовая А.А. Утилизация пероксидных компонентов средств регенерации воздуха с получением функциональных медьсодержащих материалов // Научный вестник НИИ «Респиратор». 2024. № 4(61). С. 86 – 96.
30. Новиков Н. П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. // Сб. Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка. Редакционно-издательский отдел ОИХФ АН СССР. 1975. С.174.
31. Вест А. Химия твердого тела / М.: Мир. 1988. Т.2. 329 с.
32. Гуревич Я.Ю., Харкац Ю.И. Особенности термодинамики суперионных проводников // Успехи физических наук. 1982. Вып. 4. Т. 136. С. 693 – 728. <https://doi.org/10.1070/PU1982v025n04ABEH004539>.
33. Куликовская О.В., Шаповалова Т.В. Модель взаимодействия в системах  $\text{LiNO}_3\text{--CaO}$  и  $\text{LiNO}_3\text{--CaO--CO}_2$  // Научные труды ДонНТУ. Серия: Химия и химическая технология. 2010. Вып. 15 (163). С. 76 – 86.
34. Куликовская О.В., Шаповалов В.В. Взаимодействие в системе  $\text{CaO--LiNO}_3$  // Научные труды ДонНТУ. Серия: Химия и химическая технология. 2010. Вып. 14(162). С. 57 – 62.
35. Куликовская О.В., Шаповалов В.В., Ванин В.И. Термически активированные процессы в поликристаллических образцах нитратов натрия, калия, рубидия, цезия и галогенидов лития // Научные труды ДонНТУ. Серия: Химия и химическая технология. 2011. Вып.17(187). С. 64 – 70.
36. Шаповалов В.В., Ванин В.И., Мнускина Ю.В. Кинетика термического разложения надпероксида натрия // Вопросы химии и химической технологии. 2002. № 2. С. 23 – 26.
37. Лыков А.В. Теория теплопроводности. Издательство: Высшая школа. 1967. 599 с.



*Об авторах:*

ШАПОВАЛОВ Валерий Васильевич – доктор химических наук, профессор, заведующий отделом синтеза неорганических веществ ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон» (283049, г. Донецк, ул. Бакинских комиссаров, д. 17а); e-mail: wwshapovalov@gmail.com

ГРОМЕНКО Виктория Олеговна – младший научный сотрудник отдела синтеза неорганических веществ ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон» (283049, г. Донецк, ул. Бакинских комиссаров, д. 17а); e-mail: vika\_gromenko@mail.ru

КАПИТАНЧУК Евгения Юрьевна – инженер-исследователь 1 категории отдела синтеза неорганических веществ ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон» (283049, г. Донецк, ул. Бакинских комиссаров, д. 17а); e-mail: iguana-igu@yandex.ru

АФАНАСЬЕВ Владимир Викторович – научный сотрудник отдела тугоплавких соединений и композиционных материалов (283049, г. Донецк, ул. Бакинских комиссаров, д. 17а); e-mail: ferrit\_dn@mail.ru

**FEATURE AND MODEL OF INTERACTION OF SODIUM PEROXIDE WITH 3d-METAL SULFATES**

**V.V. Shapovalov, V.O. Gromenko, E.Yu. Kapitanchuk, V.V. Afanasyev**

*Research Institute "Reaktivelektron", Donetsk*

Due to its high reactivity, sodium peroxide is an important reagent in exchange reactions of synthesis of oxygen-containing functional materials, including micro- and nanosized ones. The object of study is the mechanism of solid-phase exchange of  $\text{Na}_2\text{O}_2$  with sulfates of a number of divalent 3-d metals. Using the example of the  $\text{Na}_2\text{O}_2\text{-CoSO}_4$  system, it is shown that the determining stage of the process is the disordering of the sodium peroxide crystal lattice. The self-heating temperature in the systems reaches 1000 K, which is sufficient for interaction in the mode of self-propagating exothermic reaction equivalent to combustion. Mathematical models of exchange reactions occurring both during dynamic heating of the system under differential thermal analysis (DTA) conditions and in the combustion, mode is proposed. The temperature of the onset of interaction of sodium peroxide with metal sulfates under DTA

conditions varies slightly depending on the nature of the sulfate, the kinetic characteristics of the process, and the size of the reagent particles, and is determined by the process of disordering of the  $\text{Na}_2\text{O}_2$  lattice. In the combustion mode, in which temperature gradients reach  $10^5 - 10^6$  K/m, and the rate of temperature increase exceeds  $10^3$  K/s, the disordering of the sodium peroxide lattice is significantly accelerated, and the rate-limiting stage of the process is the reaction of sodium peroxide with metal sulfate.

**Keywords:** *sodium peroxide, metal sulfates, solid-phase exchange, combustion, mechanism, mathematical model.*

Дата поступления в редакцию: 07.10.2025.

Дата принятия в печать: 14.10.2025.