

بررسی اثر کاتالیستی نانوذرات منگنز اکسید تهیه شده از نانوپوشش منگنز اگزالات بر عامل‌های ترمودینامیکی تجزیه گرمایی آمونیم پرکلرات

مرجان تحریری^{۱*}، محمد مهدوی^۲ و حسین فرخ‌پور^۳

۱- دانشجوی دکتری، شیمی معدنی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان، ایران

۲- استادیار، شیمی معدنی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان، ایران

۳- دانشیار، شیمی فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

دریافت: مرداد ۱۳۹۶، بازنگری: شهریور ۱۳۹۶، پذیرش: مهر ۱۳۹۶

چکیده: در این پژوهش، تجزیه گرمایی آمونیم پرکلرات (AP) با نانو پوشش ژل منگنز اگزالات دو آبه ($MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$) بررسی شده است. نانو پوشش منگنز اگزالات دو آبه با روش مشخصه‌یابی پراش پرتو ایکس (XRD) شناسایی شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان داد که $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ پوشش یکنواختی بر سطح ذرات آمونیم پرکلرات دارد. در حین تجزیه گرمایی آمونیم پرکلرات، ابتدا نانوذرات منگنز اکسید (Mn_3O_4) غیر کلوخه از منگنز اگزالات دو آبه تهیه شد و سپس به عنوان نانوکاتالیست اکسید فلزی در تجزیه گرمایی آمونیم پرکلرات با دستگاه گرماسنج روبشی تفاضلی (DSC) و روش وزن‌سنجی گرمایی (TG) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که دمای تجزیه گرمایی آمونیم پرکلرات در حضور نانوذرات منگنز اکسید از $428\text{ }^\circ\text{C}$ به $307\text{ }^\circ\text{C}$ ، از طریق سازوکار انتقال الکترون، کاهش یافته است. همچنین، برای ارزیابی عامل‌های سینتیکی ($\log A_a$ و E_{aa}) از روش تجزیه سینتیکی اوزاوا-فلااین-وال و عامل‌های ترمودینامیکی ($S\Delta_a^\#$ ، $H\Delta_a^\#$ ، $G\Delta_a^\#$) از معادلات ترمودینامیک استفاده شد.

واژه‌های کلیدی: آمونیم پرکلرات، تجزیه گرمایی، منگنز اگزالات دو آبه، عامل ترمودینامیکی، سازوکار

مقدمه

اصلاح ویژگی‌های آن‌ها بسیار مهم و کاربردی است. عمده‌ترین اکسندهایی که در فرمولاسیون پیشران‌های جامد چندسازه‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند شامل آمونیم پرکلرات (AP)، آمونیم نیترات (AN)، نیترو گوانیدین (NG)، پتاسیم پرکلرات و ... هستند. مهم‌ترین آن‌ها آمونیم پرکلرات است، که دارای کاربردهای زیادی در پیروتکنیک‌ها، مواد منفجره و پیشران‌ها است. این ترکیب در سامانه‌های هوافضا مانند پرتاب ماهواره نیز کاربرد فراوانی دارد به

پیشران‌های جامد چندسازه‌ای از جمله سوخت‌های پر کاربرد در راکت‌ها و موشک‌ها هستند. ترکیبات اکسید کننده جامد یکی از اجزاء اصلی در فرمولاسیون این نوع پیشران‌ها هستند. وظیفه این ترکیبات، فراهم آوردن اکسیژن مورد نیاز برای احتراق پیشران است [۱ تا ۳]. به توجه به این که اکسندها درصد بالایی از وزن پیشران را تشکیل می‌دهند از اینرو ویژگی‌های آن‌ها و یا

1. Solid propellant

مثال، در سال ۲۰۱۴ سینگ^۲ و همکارانش منگنز اگزالات دو آبه را به آمونیم پرکلرات با روش مخلوط مکانیکی افزودند، اما این روش افزون بر این که دمای تجزیه گرمایی آمونیم پرکلرات را ۹۸ °C کاهش داد، باعث تغییر ریخت ذرات آمونیم پرکلرات هم شد [۲۱]. در این مطالعه، برای رفع معایب روش مخلوط مکانیکی ابتدا سل-ژل در دمای اتاق پوشش داده شد. بنابراین، نانوچندسازه $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O/AP$ بدون تغییر ریخت و با پوشش یکنواخت نانو اگزالات منگنز دو آبه بر ذرات آمونیم پرکلرات تهیه شد. اثرات کاتالیستی نانوذرات منگنز اکسید که از تجزیه گرمایی پوشش $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ پیش از تجزیه گرمایی آمونیم پرکلرات به دست می آید، بر عامل‌های سینتیکی و ترمودینامیکی تجزیه گرمایی AP مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌های مورد استفاده

ترکیبات منگنز نیترات ($Mn(NO_3)_2$) (۹۹٫۸٪)، اگزالیک اسید ($C_2H_2O_4$) (۹۹٫۶٪)، اتانول (C_2H_5OH) (۹۹٫۸٪) از شرکت سیگما-آلدریج^۳ و AP (۱۵۰ میکرومتر) از صنایع شیمیایی پارچین تهیه شدند و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. ریخت‌شناسی آمونیم پرکلرات خالص و نانوچندسازه هسته/پوسته $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O/AP$ با میکروسکوپ الکترونی روبشی Tescan VEGA3, Czech Republic بررسی شد. به منظور مطالعه ساختار فاز بلوری و ریخت نانوذرات $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ، نانوچندسازه $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O/AP$ چندین بار با آب مقطر شسته شد تا AP به طور کامل حل شود و در آخر فقط نانو پوشش $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ باقی ماند. ساختار فاز بلوری نانو پوشش به وسیله پراش پرتو X با دستگاه X'PertPro در گستره ۲θ از ۱۰° تا ۸۰° و ریخت آن با میکروسکوپ الکترونی MIRA3 Tescan بررسی شدند.

همچنین، به منظور بررسی عملکرد کاتالیستی نانو ذرات

طوری که شاتل فضایی در هر بار راه اندازی حدود یک میلیون کیلوگرم سوخت جامد استفاده می‌کند که ۷۰٪ از آن AP است. اما این اکسند با وجود کاربرد بالا در شاتل‌های فضایی یک عیب بزرگ دارد. این عیب مربوط به گستره وسیع دمایی تجزیه گرمایی آمونیم پرکلرات به فرآورده‌های گازی است. آمونیم پرکلرات ابتدا پیش از تجزیه تغییر فاز می‌دهد و سپس در دو مرحله تجزیه می‌شود:

در مرحله اول تجزیه آمونیم پرکلرات به صورت ناقص انجام می‌شود.

در مرحله دوم تجزیه آمونیم پرکلرات به صورت کامل انجام می‌شود. بنابراین، آمونیم پرکلرات باقی مانده از مرحله اول، به فرآورده‌های گازی فرار تجزیه می‌شود. این گستره وسیع دمایی برای تجزیه آمونیم پرکلرات منجر به کاهش کارایی پیشران‌ها شده است [۴ تا ۶].

در این پژوهش، اصلاح رفتار تجزیه گرمایی AP به عنوان متداول‌ترین اکسند، مد نظر است. چون انرژی فعال‌سازی، سرعت واکنش، دمای تفکافت^۱ و به ویژه سرعت احتراق تجزیه گرمایی AP به ویژگی‌های پیشران‌های جامد مرتبط هستند. پیشران‌های جامد چندسازه‌ای بر پایه AP، برای رسیدن به سرعت سوختن بالاتر نیازمند اصلاح احتراقی هستند. همچنین، استفاده از ذرات بسیار ریز AP عملکرد پیشران‌ها را تا حدی بهبود می‌دهد، اما تهیه ذرات بسیار ریز AP بسیار خطرناک است. بنابراین، عملکرد پیشران‌ها را می‌توان با افزودن مقدار کمی کاتالیست به AP بهبود داد [۷ تا ۱۶].

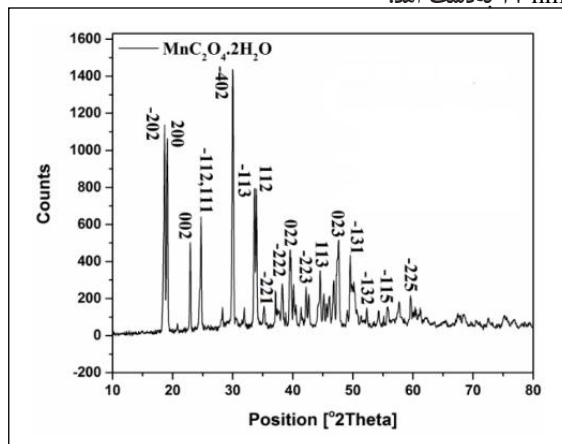
در سال‌های اخیر توجه بسیاری از پژوهشگران، به دلیل این که نانومواد می‌توانند ویژگی‌های جالبی از خود نشان دهند، به سنتز، ساختار، ویژگی‌ها و کاربردهای نانومواد جلب شده است [۱۷]. از میان این نانو مواد، نانو اکسیدهای فلزی واسطه معدنی به دلیل این که دارای ویژگی‌های قابل توجه کاتالیستی، مغناطیسی، نوری و الکتریکی هستند و کاربردهای بالقوه‌ای در زمینه‌های مهندسی و علمی دارند، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۱۸ تا ۲۰]. برای

1. Pyrolysis

2. Singh

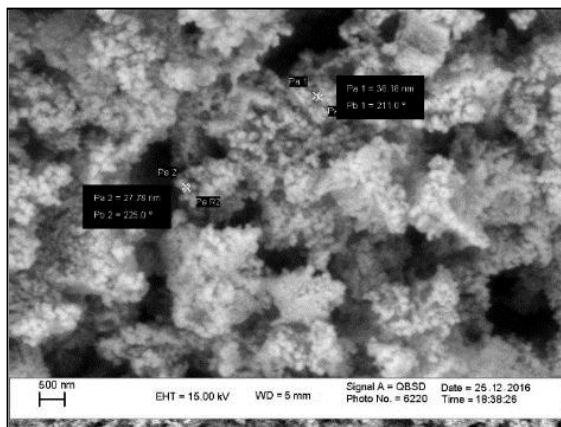
3. Sigma-Aldrich

نانوپوشش منگنز اگزالات دو آبه با ساختار منوکلینیک و گروه فضایی C2/c سنتز شده است [۲۳]. همچنین، اندازه تقریبی نانوبلورهای $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ با استفاده از معادله شرر^۱ در حدود ۲۷ nm به دست آمد.



شکل ۱ الگوی XRD نانوذرات $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$

در شکل ۲ تصویر SEM نانوپوشش اگزالات منگنز آورده شده است. تصاویر نشان می‌دهد که نانوآگزالات منگنز دو آبه از ذرات کلوخه شده تشکیل یافته‌اند که میانگین اندازه آن‌ها کمتر از ۱۰۰ نانومتر است.



شکل ۲ تصویر SEM نانوپوشش $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$

$MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ در تجزیه گرمایی AP از دستگاه DSC و TG با مشخصات Pekin Elmer STA 6000 استفاده شد. برای به دست آوردن عامل‌های سینتیکی و ترمودینامیکی تجزیه گرمایی AP، آزمون TG بر آمونیم پرکلرات خالص و نانوجندسازه تهیه شده تحت اتمسفر آرگون-اکسیژن در گستره دمایی ۳۰ تا ۵۲۰ °C با سرعت‌های گرمادهی ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ °C/min انجام شد.

روش تهیه نانو چندسازه $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O/AP$

برای سنتز نانوپوشش $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ محلولی آبی از اگزالاتیک اسید را به محلولی آبی نمک $Mn(NO_3)_2$ با نسبت ۱:۱ تحت هم‌زدن افزوده شد. برای به دست آوردن یک ژل همگن، این مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۲۵ °C با یک همزن مغناطیسی به آرامی هم‌زده شد و سپس حلال موجود در آن با ساتریفوژ جدا و ژل به دست آمده چندین بار با اتانول برای خارج کردن آب و جلوگیری از حل شدن ذرات آمونیم پرکلرات شسته شد. در نهایت ژل نانوپوشش $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ تهیه شد. برای آماده سازی نمونه نانوجندسازه هسته/پوسته (آمونیم پرکلرات/ منگنز اگزالات دو آبه) ۹/۶ گرم پودر AP به عنوان پایه به ۴ درصد وزنی ژل نانوکاتالیست افزوده شد. این مخلوط به مدت چند دقیقه در محیط آزمایشگاه برای به دست آوردن نانوجندسازه هسته/پوسته $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O/AP$ به آرامی هم‌زده و در نهایت فراورده در دمای محیط خشک شد [۲۲].

نتیجه‌ها و بحث

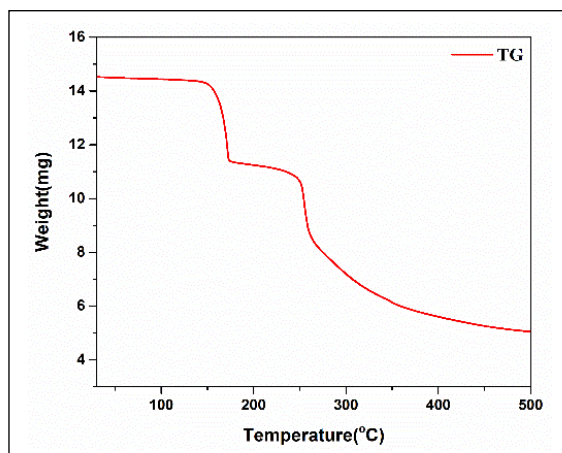
شناسایی نانوپوشش $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$

در شکل ۱ الگوی XRD نانوذرات $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ در ناحیه ۲θ از ۱۰° تا ۸۰° ارائه شده است. تمام قله‌ها نشان‌دهنده تبلور خوب ترکیب است. قله‌های الگوی XRD نمونه براساس (JCPDS No.: 00-025-0544) نشان‌دهنده آن است که

1. Scherrer

2. Agglomerated particles

اثر کاتالیستی نانو پوشش $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ بر روی تجزیه گرمایی آمونیم پرکلرات
 براساس شکل ۴ چون دمای تجزیه گرمایی نانو پوشش
 اگزالات منگنز دو آبه پایین تر از دمای تجزیه گرمایی آمونیم
 پرکلرات است، ابتدا نانو پوشش منگنز اگزالات دو آبه طی دو
 مرحله کاهش وزن (مرحله اول حدود ۱۹٫۶۰٪ در گستره دمایی
 ۱۴۶ تا ۱۷۶ C° مربوط به تبخیر آب تبلور و کاهش وزن دوم
 حدود ۴۹٫۴۱٪ در گستره دمایی ۲۴۷ تا ۳۴۷ C° مربوط به تجزیه
 اگزالات) به نانو اکسید منگنز تهیه شده بر تجزیه گرمایی آمونیم
 پرکلرات اثر می گذارد [۲۴].

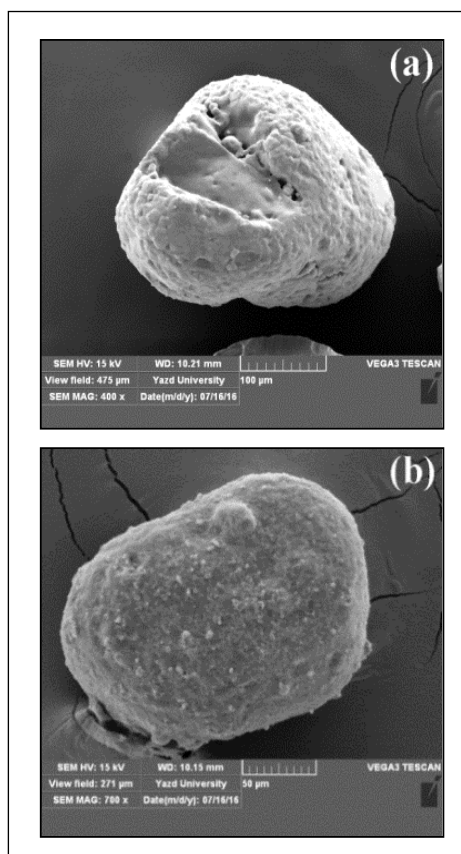


شکل ۴ نمودار TG نانو پوشش اگزالات منگنز دو آبه

در شکل ۵ نمودار TG و DTG آمونیم پرکلرات خالص AP
 در نرخ گرمادهی ۱۰ C°/min آورده شده است، تجزیه گرمایی
 آمونیم پرکلرات خالص از دمای حدود ۳۰۰ C° شروع و تا دمای
 ۴۴۰ C° ادامه می یابد. نمودار TG با یک شیب ملایم نشان
 می دهد که وزن آمونیم پرکلرات خالص با افزایش دما همواره در
 حال کاهش است. بنابراین، دو پدیده مربوط به کاهش وزن آمونیم
 پرکلرات را نشان داده است.

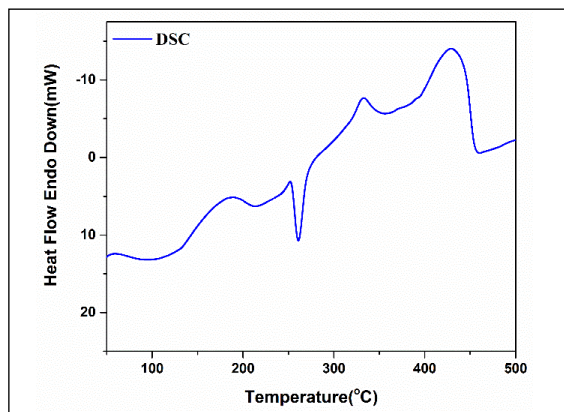
الف- در مرحله اول در گستره دمایی ۲۷۶ تا ۳۴۱ C° حدود ۳۰
 درصد از وزن آمونیم پرکلرات کاهش پیدا کرده که این
 مرحله مربوط به تجزیه ناقص آمونیم پرکلرات است.

ریخت و ساختار نانوچندسازه هسته پوسته $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O/AP$
 در شکل ۳ تصاویر SEM، آمونیم پرکلرات خالص (a) و
 نانوچندسازه $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O/$ (b) نشان داده شده است.
 بلورهای کروی شکل AP خالص (a) دارای سطح ناهموار
 است اما در تصویر ذرات AP پوشش دار شده با نانو (b)
 $(MnC_2O_4 \cdot 2H_2O)$ در مقایسه با AP خالص، سطح ذرات زبر،
 هموار و یکدست است و این امر نشان دهنده این است که
 نانوذرات $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ بر سطح AP قرار گرفته اند که
 منجر به تولید ساختار هسته پوسته $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O/AP$
 شده است.



شکل ۳ تصویرهای SEM، AP خالص (a) و نانو چندسازه هسته پوسته
 $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (b)

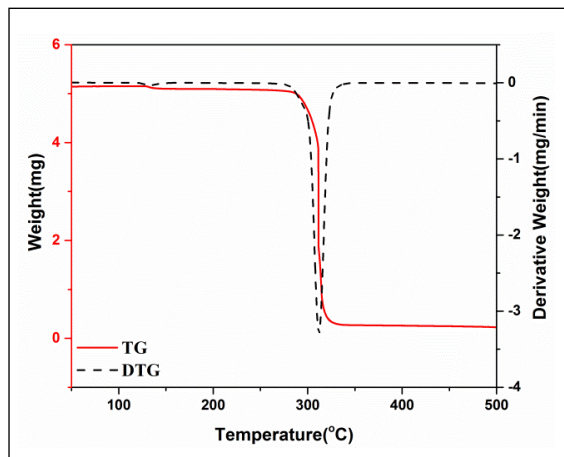
و اصلاح ویژگی‌های احتراقی آن ایجاد کرد.



شکل ۶ نمودار DSC آمونیم پرکلرات خالص

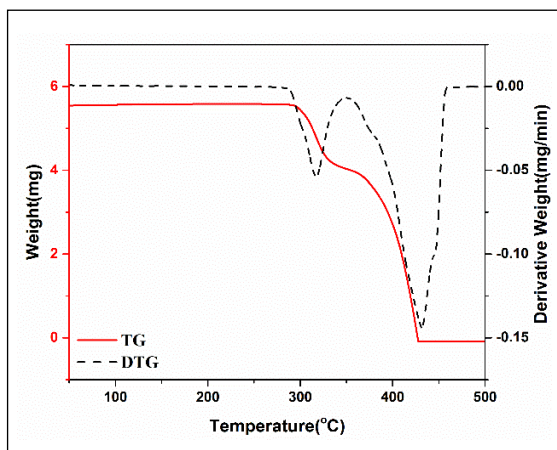
در این پروژه آمونیم پرکلرات با نانوپوشش منگنز اکزالات دو آبه با روش سل-ژل پوشش داده شد. که در واقع از تخریب گرمایی این نانوپوشش منگنز اکزالات دو آبه در اتمسفر آرگون-اکسیژن، نانوذرات منگنز اکسید (Mn_3O_4) گازی شکل به دست آمد و در نتیجه اثر کاتالیستی بسیار فعالی را برای واکنش با آمونیم پرکلرات و اصلاح ویژگی‌های احتراقی آن ایجاد کرد.

در شکل ۷، نمودارهای TG و DTG آمونیم پرکلرات به همراه نانوپوشش اکزالات منگنز دو آبه $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ در نرخ گرمادهی $10^\circ C/min$ ، یک پدیده کاهش وزن در گستره دمایی $283^\circ C$ تا $336^\circ C$ برای آمونیم پرکلرات نشان داده است.



شکل ۷ نمودارهای TG و DTG نانو چندسازه $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O/AP$

ب- در مرحله دوم در گستره دمایی $352^\circ C$ تا $458^\circ C$ حدود ۷۰ درصد از وزن آمونیم پرکلرات کاهش پیدا کرده، یعنی واکنش تا کامل شدن تجزیه آمونیم پرکلرات پیش رفته است.



شکل ۵ نمودارهای TG و DTG آمونیم پرکلرات خالص

همچنین، نمودار گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) در شکل ۶، سه پدیده را نشان داده است.

الف- پیک گرماگیر در دمای $252^\circ C$ نشان دهنده انتقال فاز آمونیم پرکلرات از اورتورومبیک به مکعبی است.

ب- پیک گرمای کوچک در دمای $331^\circ C$ نشان دهنده تجزیه جزئی آمونیم پرکلرات و تشکیل یک حد واسط متناظر یا تشکیل رادیکال‌های مسئول برای فرایند تجزیه است.

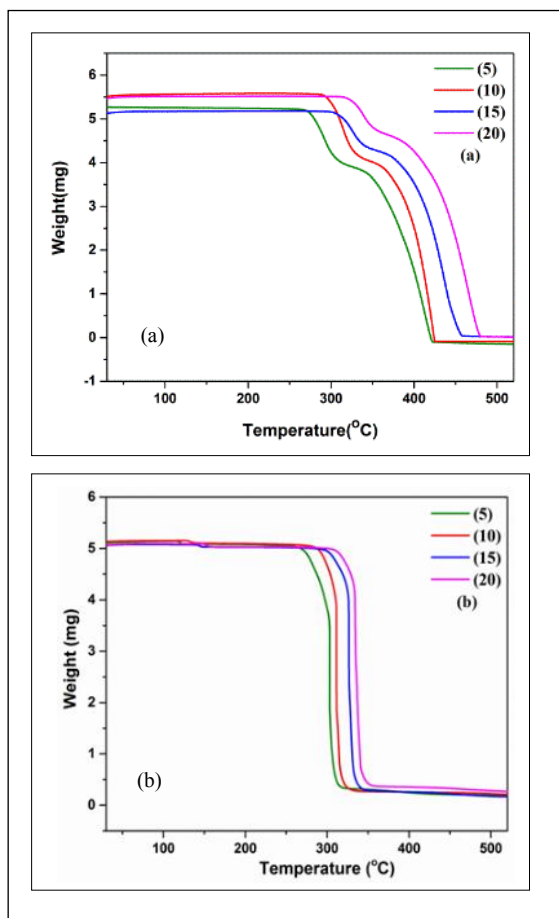
ج- پیک گرمای بزرگ در دمای $428^\circ C$ نشان دهنده تجزیه کامل آمونیم پرکلرات و تبدیل فراورده‌های حد واسط به فراورده‌های فرار متناظر یا گسیختگی پیوندهای کلر-اکسیژن صورت می‌گیرد [۱].

در این پروژه آمونیم پرکلرات با نانوپوشش منگنز اکزالات دو آبه با روش سل-ژل پوشش داده شد. که در واقع از تخریب گرمایی این نانوپوشش منگنز اکزالات دو آبه در اتمسفر آرگون-اکسیژن، نانوذرات منگنز اکسید (Mn_3O_4) گازی شکل به دست آمد و در نتیجه اثر کاتالیستی بسیار فعالی را برای واکنش با آمونیم پرکلرات

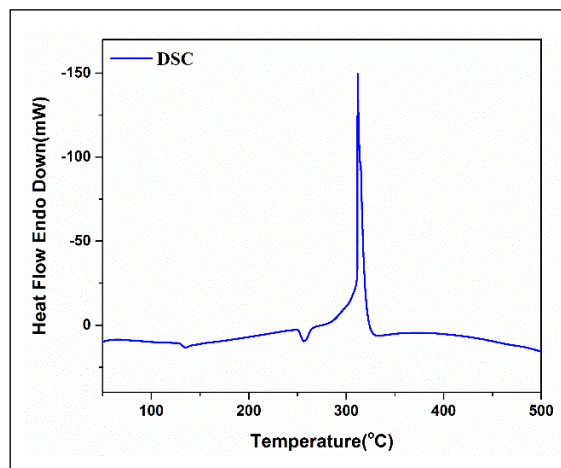
همچنین، در نمودار گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) در شکل ۸، دو پدیده نشان داده است.

الف- پیک گرماگیر در دمای 355°C نشان دهنده انتقال فاز آمونیم پرکلرات از اورتورومبیک به مکعبی است.

ب- پیک گرمای بزرگ در دمای 307°C نشان دهنده تجزیه کامل آمونیم پرکلرات به فرآورده‌های فرار متناظر است.



شکل ۹ نمودار TG آمونیم پرکلرات خالص (a) و نانو چندسازه $\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{AP}$ در سرعت‌های متفاوت گرمادهی ۵، ۱۰، ۱۵ و $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$



شکل ۸ نمودار DSC نانو چندسازه $\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{AP}$

همان‌طور که مشاهده کردید، نانو کاتالیست هیچ تغییری در پیک گرماگیر ایجاد نکرده بود و این بدان معنی است که کاتالیست بر روی انتقال فاز آمونیم پرکلرات اثری ندارد، اما منجر به کاهش دمای تجزیه از 428°C به 307°C برای سامانه $\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{AP}$ شده است. با توجه به این تغییرات، نانوپوشش اگزالات منگنز دو آبه یک کاتالیست خوبی برای تجزیه گرمایی AP به حساب می‌آید.

روش آنالیز سینتیکی اوزاوا-فلاین-وال (OFW)

در این روش، مقادیر دما در درجات تبدیل واکنش (α) ، در سرعت‌های گرمادهی (β) متفاوت اندازه‌گیری می‌شوند. بنابراین، ابتدا درجه تبدیل واکنش (α) ، با توجه به نمودار TG به صورت معادله ۱ به دست می‌آید:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (1)$$

1. Flynn-Wall-Ozawa

اثر کاتالیستی نانوپوشش $\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ بر روی عامل‌های

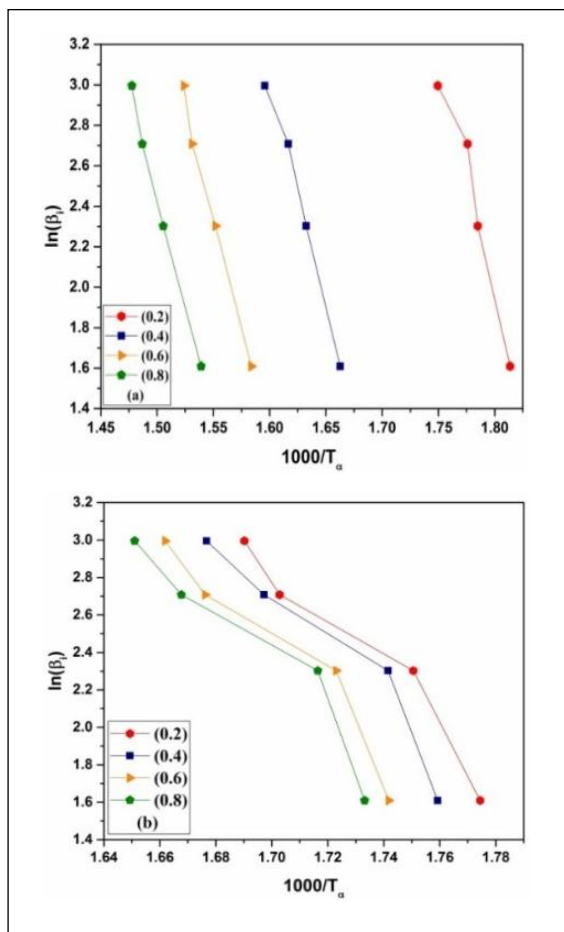
سینتیکی و ترمودینامیکی تجزیه گرمایی آمونیم پرکلرات

همچنین، به منظور بررسی تأثیر کاتالیست مورد نظر بر روی انرژی فعالسازی (E_{a}) و عامل فاکتور فرکانس ($\log A_{\text{a}}$) تجزیه گرمایی آمونیم پرکلرات از روش اوزاوا-فلاین-وال استفاده شد. بنابراین، از آمونیم پرکلرات خالص (a) و نانو چندسازه هسته-پوسته

(K) است. $G(\alpha)$ با توجه به معادله ۶ (n مرتبه واکنش (n=1)) به دست می‌آید.

$$g(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)^{\frac{1}{n}}] \quad (6)$$

در شکل ۱۰ نمودار $\ln(\beta_i)$ بر حسب $1000/T_a$ ، بصورت یک خط مستقیم با ضریب زاویه $(-E_{a,\alpha}/R)$ (شیب) برای آمونیم پرکلرات (a) و نانو چندسازه $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O/AP$ (b) آمده است، که برای هر درجه تبدیل یک نمودار $\ln\beta_i$ بر حسب $1000/T_a$ رسم شد. بنابراین، برای هر یک نمودار، به طور مجزا عامل سینتیکی به دست می‌آید.



برای به دست آوردن مقدار عامل فرکانس، از عرض از مبدأ نمودار $\ln\beta_i$ بر حسب $1000/T_a$ ، انرژی فعال سازی به دست آمده از معادله ۴ و $G(\alpha)$ استفاده می‌شود (جدول ۲) [۲۶].

که در این رابطه m_0 ، m_f و m_t به ترتیب جرم (وزن) اولیه، نهایی و جرم در هر لحظه است. دمای متناظر مربوط به جرم در هر لحظه در جدول ۱ نمونه‌های آمونیم پرکلرات خالص و نانو چندسازه آمده است.

جدول ۱ دماهای متناظر در α های متفاوت با سرعت‌های گرمادهی مشخص در روش (OFW) برای آمونیم پرکلرات خالص و $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O/AP$

α	β	Pure AP				$MnC_2O_4 \cdot 2H_2O/AP$			
		۰/۲	۰/۴	۰/۶	۰/۸	۰/۲	۰/۴	۰/۶	۰/۸
۵		۲۷۸	۳۲۸	۳۵۸	۳۷۶	۲۹۰	۲۹۵	۳۰۱	۳۰۳
۱۰		۲۸۷	۳۳۹	۳۷۱	۳۹۱	۲۹۸	۳۰۱	۳۰۷	۳۰۹
۱۵		۲۹۰	۳۴۵	۳۸۰	۳۹۹	۳۱۴	۳۱۶	۳۲۳	۳۲۶
۲۰		۲۹۸	۳۵۳	۳۸۳	۴۰۳	۳۱۸	۳۲۳	۳۲۸	۳۳۲

معادله اساسی روش تجربه سینتیکی اوزاوا-فلاین-وال (OFW) به صورت معادله ۲ است.

$$\ln\beta_i = \ln\left(\frac{A_\alpha E_{a,\alpha}}{Rg(\alpha)}\right) - p(x) \quad (2)$$

که در معادله ۲، $g(\alpha)$ فرم انتگرالی مدل واکنش و $p(x)$ انتگرال پیش‌نمایی است. در روش (OFW) از تقریب انتگرال خطی دوئل استفاده می‌شود که در آن

$$p(x) = -5.331 - 1.052X \quad (3)$$

از این‌رو، با به‌کارگیری تقریب دوئل بر اساس معادله (OFW)، معادله مربوط برای اندازه‌گیری‌های سینتیکی با این روش به صورت معادله ۴ در می‌آید.

$$X = \frac{E_{a,\alpha}}{RT_a} \quad (4)$$

بر اساس معادله (۵)، برای مقادیر ثابت α ، نمودار $\ln\beta_i$ بر حسب $1000/T_a$ در سرعت‌های گرمادهی متفاوت به دست آمده که به صورت خطوط راستی است، که از شیب آن‌ها انرژی فعال سازی واکنش قابل محاسبه است (جدول ۲) [۲۵].

$$\ln(\beta_i) = \ln\left(\frac{A_\alpha E_{a,\alpha}}{Rg(\alpha)}\right) - 5.331 - 1.052 \frac{E_{a,\alpha}}{RT_a} \quad (5)$$

در این رابطه، α درجه تبدیل واکنش، β_i سرعت گرمادهی ($^{\circ}C/min$)، A_a فاکتور فرکانس ($1/min$)، $E_{a,\alpha}$ انرژی فعال سازی (J/mol)، R ثابت جهانی گازها ($8.314 J/K.mol$) و T دما

جدول ۳ نتیجه‌های به دست آمده از کد نرم افزار متلب برای تعیین مناسب‌ترین مدل واکنش مربوط به روش انتگرالی برای داده‌های نمودار TG (آمونیم پرکلرات خالص)

β (°C/min)	R ²	r	q	d
۰٫۲	۰٫۹۳۶۱	۰٫۹۶۷۵	۰٫۰۶۹۲	۰٫۰۰۲
۰٫۴	۰٫۹۱۲۶	۰٫۹۵۵۳	۰٫۰۹۴۷	۰٫۰۰۴
۰٫۶	۰٫۹۱۷۰	۰٫۹۵۷۶	۰٫۰۸۹۹	۰٫۰۰۳
۰٫۸	۰٫۹۰۲۸	۰٫۹۵۰۱	۰٫۱۰۵۳	۰٫۰۰۵

جدول ۴ نتیجه‌های به دست آمده از کد نرم افزار متلب برای تعیین مناسب‌ترین مدل واکنش مربوط به روش انتگرالی برای داده‌های نمودار TG (نانوچندسازه MnC₂O₄·2H₂O/AP)

β (°C/min)	R ²	r	q	d
۰٫۲	۰٫۹۵۰۷	۰٫۹۷۵۰	۰٫۰۵۳۴	۰٫۰۰۱۰۰
۰٫۴	۰٫۹۸۷۳	۰٫۹۹۶۳	۰٫۰۱۳۷	۰٫۰۰۰۱۰
۰٫۶	۰٫۹۹۲۶	۰٫۹۹۶۳	۰٫۰۰۸۰	۰٫۰۰۰۰۳
۰٫۸	۰٫۹۹۵۵	۰٫۹۹۷۷	۰٫۰۰۴۹	۰٫۰۰۰۰۱

همچنین، عامل‌های ترمودینامیکی مانند: $\Delta G_a^\#$ انرژی آزاد ($\Delta H_a^\#$, (kJ/mol) (انتالپی) و $\Delta S_a^\#$ (kJ/mol.K) از طریق معادلات زیر محاسبه شد [۲].

$$A_\alpha \exp\left(\frac{-E_{a,\alpha}}{RT_\alpha}\right) = \theta_\alpha \exp\left(\frac{\Delta G_a^\#}{RT_\alpha}\right) \quad (7)$$

$$\theta_\alpha = \frac{KT_\alpha}{h} \quad (8)$$

$$\Delta H_a^\# = E_{a,\alpha} - RT_\alpha \quad (9)$$

جدول ۲ مقدار عامل‌های سینتیکی تجزیه گرمایی آمونیم پرکلرات خالص و نانو چندسازه MnC₂O₄·2H₂O/AP

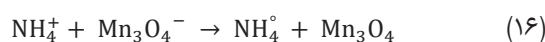
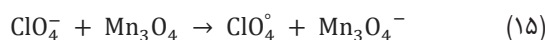
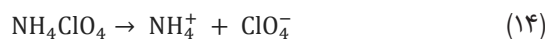
α	Pure AP		MnC ₂ O ₄ ·2H ₂ O/AP	
	Ea, α (kJ/mol)	LogA α (1/min)	Ea, α (kJ/mol)	logA α (1/min)
۰٫۲	۱۷۴٫۷۴	۱۸٫۴۸	۱۱۵٫۸۸	۱۲٫۵۷
۰٫۴	۱۶۶٫۹۶	۱۶٫۶۹	۱۱۸٫۵۹	۱۳٫۱۱
۰٫۶	۱۷۶٫۲۷	۱۶٫۹۸	۱۲۰٫۳۶	۱۳٫۴۱
۰٫۸	۱۷۴٫۴۵	۱۶٫۶۴	۱۱۵٫۷۵	۱۳٫۱۸

همان‌طور که داده‌های جدول ۲ نشان داده است، میزان انرژی فعال‌سازی نانوچندسازه نسبت به مقادیر گزارش شده برای آمونیم پرکلرات خالص کوچک‌تر است. بنابراین، نانوپوشش برای آمونیم پرکلرات خالص کوچک‌تر است. MnC₂O₄·2H₂O منجر به کاهش انرژی فعال‌سازی و عامل فرکانس برای تجزیه گرمایی AP شده است. این امر نشان‌دهنده فعالیت بالای نانوپوشش و نانو کاتالیست به دست آمده از آن است. با استفاده از نتایج برنامه متلب و با استنباطی مبنی بر داشتن ضریب رگرسیون خطی (r) نزدیک‌تر به عدد یک و انحراف معیار از مربعات استاندارد (q) نزدیک‌تر به صفر و در نتیجه داشتن عامل منطقی $d=q(1-r)$ نزدیک به صفر، مناسب‌ترین سازوکار واکنش تجزیه از میان توابع متفاوت براساس نتایج جدول‌های ۳ و ۴، معادله $g(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$ انتخاب شد. [۲ تا ۲۶]. چون واکنش سینتیکی تجزیه گرمایی آمونیم پرکلرات از نوع واکنش مرتبه اول است، n مرتبه واکنش (n=1) در معادله فوق جای‌گذاری می‌شود.

جدول ۵ مقادیر عامل‌های ترمودینامیکی تجزیه گرمایی آمونیم پرکلرات خالص و نانو چندسازه MnC₂O₄·2H₂O/AP

α	Pure AP			MnC ₂ O ₄ ·2H ₂ O/AP		
	$\Delta G_a^\#$ (kJ/mol)	$\Delta H_a^\#$ (kJ/mol)	$\Delta S_a^\#$ (J/mol.K)	$\Delta G_a^\#$ (kJ/mol)	$\Delta H_a^\#$ (kJ/mol)	$\Delta S_a^\#$ (J/mol.K)
۰٫۲	۱۱۰٫۶۷	۱۶۹٫۹۹	-۱۱۳٫۹۲	۱۰۴٫۸۷	۱۱۰٫۹۶	-۰٫۴۸
۰٫۴	۱۱۲٫۳۰	۱۶۱٫۷۵	-۷۸٫۸۹	۱۰۷٫۱۹	۱۱۳٫۶۳	-۱۹٫۱۰
۰٫۶	۱۱۵٫۵۷	۱۷۰٫۷۸	-۸۴٫۱۲	۱۰۵٫۴۷	۱۱۵٫۳۶	-۱۶٫۴۲
۰٫۸	۱۱۶٫۴۵	۱۶۸٫۸۲	-۷۷٫۳۷	۱۰۳٫۴۱	۱۱۰٫۷۱	-۱۲٫۰۴

اکسید به دست آمده از تجزیه گرمایی نانوپوشش اکزالات منگنز دو آبه ($MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$) چون منگنز اکسید دارای یون منگنز است و این یون فلزی برای رسیدن به آرایش الکترونی پر و پایدار تمایل بسیار بالایی برای گرفتن الکترون دارد. بنابراین، فرایند تجزیه گرمایی نانوپوشش $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O/AP$ از سازوکار انتقال الکترون پیش می‌رود و یون منگنز برای تسریع انتقال الکترون به عنوان پل، برای انتقال الکترون ایفای نقش می‌کند [۳۰].



نتیجه گیری

منگنز اکسید به دست آمده از نانو اکزالات منگنز دو آبه بسیار کمتر از انرژی فعال سازی برای تجزیه آمونیم پرکلرات خالص است. هدف از این پژوهش، ایجاد نانوپوشش منگنز اکزالات دو آبه بر روی آمونیم پرکلرات به روش سل-ژل و بررسی اثر کاتالیستی نانوذرات منگنز اکسید (Mn_3O_4) (به دست آمده از تجزیه اکزالات منگنز دو آبه $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$) بود. همچنین، فرایند پوشش دهی بر ذرات آمونیم پرکلرات با تصاویر SEM بررسی شد. آنالیزهای گرمایی DSC و TG نمونه سنتر شده نشان داد که، تجزیه گرمایی آمونیم پرکلرات در حضور این نانوکاتالیست در دمای بسیار پایین تری در مقایسه با آمونیم پرکلرات خالص صورت می‌گیرد و دارای یک مرحله کاهش وزن است. همچنین، با استفاده از داده‌های به دست آمده از تجزیه‌های گرمایی TG انجام شده در سرعت‌های متفاوت گرمادهی، عامل‌های سینتیکی ($E_{a,\alpha}$ و $\log A_{\alpha}$) و ترمودینامیکی ($\Delta H_{\alpha}^{\#}$ ، $\Delta S_{\alpha}^{\#}$ و $\Delta G_{\alpha}^{\#}$) از روش سینتیکی اوزاوا- فلاین- وال (OFW) و معادلات ترمودینامیکی محاسبه شدند. نتایج محاسبات نشان داد، انرژی فعال سازی مورد نیاز برای تجزیه آمونیم پرکلرات در حضور نانو کاتالیست منگنز اکسید به دست آمده از منگنز اکزالات دو آبه بسیار کمتر از انرژی فعال سازی برای تجزیه آمونیم پرکلرات خالص است.

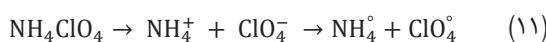
$$\Delta G_{\alpha}^{\#} = \Delta H_{\alpha}^{\#} - T_{\alpha} \Delta S_{\alpha}^{\#} \quad (۱۰)$$

به ترتیب T_{α} دمای بیشینه برحسب $R, (k)$ ثابت گاز ایده آل برحسب $\lambda E_{a,\alpha}, (J/mol) / (3.14 \times 10^{-3})$ انرژی فعال سازی بر حسب $A_{\alpha}, (kJ/mol)$ عامل فرکانس بر حسب $K_{\alpha}, (1/min)$ ثابت بولتزمن برحسب $h, (J/K) / (3.8 \times 10^{-23})$ ثابت پلانک برحسب $J_s / (6.626 \times 10^{-34})$ است.

در نهایت، مقدار عامل‌های ترمودینامیکی ($\Delta S_{\alpha}^{\#}$ ، $\Delta H_{\alpha}^{\#}$ ، $\Delta G_{\alpha}^{\#}$) به دست آمده از روش آنالیز سینتیکی اوزاوا- فلاین- وال (OFW) برای تجزیه گرمایی آمونیم پرکلرات خالص و نانوپوشش $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O/AP$ در جدول ۵ آمده است.

سازوکار کاتالیستی تجزیه گرمایی AP با نانو کاتالیست $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ سازوکار انتقال الکترون

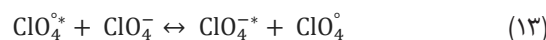
بر اساس این سازوکار، تجزیه آمونیم پرکلرات از طریق انتقال الکترون از آمونیم به کاتیون رخ می‌دهد [۲۷ تا ۲۹].



پس از انتقال الکترون، رادیکال آمونیم به آمونیاک و اتم هیدروژن تجزیه می‌شود.



سپس انتقال اتم H در شبکه رخ می‌دهد و الکترون به طور دقیقی مانند آمونیم در شبکه انتقال پیدا می‌کند.



پس در نتیجه برهم کنش بین رادیکال H و $HClO_4, HIO_4^\circ$ تشکیل می‌شود.

به طور کلی، واکنش فاز جامد فقط با یک رابط، که در آن واکنش دهنده و کاتالیست با یکدیگر مخلوط شده‌اند، رخ می‌دهد. بنابراین، باید انتظار داشت که ارتباط میان این دو گونه باعث بهبودی واکنش می‌شود. شایان ذکر است، نتایج به وضوح ثابت می‌کنند که کاتالیست در مقیاس نانومتر می‌تواند در تجزیه گرمایی AP به خوبی تأثیر گذارد. همچنین، با توجه به نانوذرات منگنز

مراجع

- [1] Boldyrev, V.V.; *Thermochim. Acta. J.* 443, 1–36, 2006.
- [2] Pei, J.F.; Zhao, F.Q.; Song, X.D.; Ren, X.N.; Gao, H.X.; An, T.; An, J.; Hu, R.Z.; *J. Anal. Appl. Pyrol.* 112, 88–93, 2015.
- [3] Kadiresh, P.N.; Sridhar, B.T.N.; *J. Therm. Anal. Calorim.* 100, 331–5, 2010.
- [4] Chaturvedi, S.; Dave, P. N.; *J. Saud. Chem. Soc.* 17, 135–149, 2013.
- [5] Alizadeh-Gheshlaghi, E.; Shaabani, B.; Khodayari, A.; Azizian-Kalandaragh Y.; Rahimi, R.; *Powder Technol.* 217, 330–339, 2012.
- [6] Chaturvedi, Sh.; Dave, P. N.; Patel, N.; *Met. Org. Nano. Met. Chem.* 10, 1080–1091, 2013.
- [7] Alizadeh-Gheshlaghi, E.; Shaabani, B.; Khodayari, A.; Azizian-Kalandaragh, Y.; Rahimi, R.; *Powder Technol.* 217, 330–339, 2011.
- [8] Chen, L.; Zhu, D.; *Solid State Sci.* 27, 69–72, 2014.
- [9] Shalaby, M. S.; Abdallah, H.; *Front. Chem. Sci. Eng.* 7, 329–337, 2013.
- [10] Hosseini, S.G.; Eslami, A.; *Prog. Org. Coat.* 68, 313–318, 2010.
- [11] John, A.; Christopher, J.; Second edition: CRC Press, 2011.
- [12] Singh, S.; Chawla, M.; Siril, P.F.; Singh, G.; *Thermochimica Acta.* 597, 85–92, 2014.
- [13] Zou, M.; Jiang, X.; Lu, L.; Wang, X.; *J. Hazard. Mater.* 225–226, 124–130, 2012.
- [14] Singh, G.; Kapoor, I.P.S.; Dubey, R.; Srivastava, P.; *J. Alloys Compd.* 513, 499–505, 2012.
- [15] Zhou, Z.; Tian, S.; Zeng, D.; Tang, G.; Xie, C.; *J. Alloys. Compd.* 513, 213–219, 2012.
- [16] Hosseini, S. Gh.; Ayoman, E.; *J. Therm. Anal. Calorim.* 5, 969–976, 2016.
- [17] Rodriguez, J.A.; Liu, G.; Jirsak, T.; Hrbek, J.; Chang, Z.; Dvorak, J.; Maiti, A.; *J. Am. Chem. Soc.* 124, 42–52, 2002.
- [18] Zou, M.; Jiang, X.; Lu, L.; Wang, X.; *J. Hazard. Mater.* 130, 225–226, 2012.
- [19] Zhou, W.; Tang, K.; Zeng, S.; Qi, Y.; *Nano. technol.* 19, 602–605, 2008.
- [20] Gheshlaghi, E.A.; Shaabani, B.; Khodayari, A.; Kalandaragh, Y.A.; Rahimi, R.; *Powder Technol.* 217, 330–339, 2012.
- [21] Singh, S.; Chawla, M.; Siril, P.F.; Singh, G.; *Thermochimica Acta.* 597, 85–92, 2014.
- [22] Donkova, B.; Mehandjiev, D.; *Thermochimica. Acta.* 421, 141–149, 2004.
- [23] Huizing, A.; et al. *Mater. Res. Bull.* 12, 605, 1977.
- [24] Davar, F.; Salavati-Niasari, M.; *Inorg. Chim. Acta.* 362, 3663–3668, 2009.
- [25] Jankovi, B.; *Chem. Eng. J.* 139, 128–135, 2008.
- [26] Sbirrazzuoli, N.; Vincent, L.; Mija, A.; Guigo, N.; *Chemometr. Intell. Lab.* 96, 219–226, 2009.
- [27] Eslami, A.; Hosseini, S.G.; Asadi, V.; *Prog. Org. Coat.* 65, 269–274, 2009.
- [28] Hosseini, S.G.; Eslami, A.; *Prog. Org. Coat.* 68, 313–318, 2010.
- [29] Criado, J.M.; Perez-Maqueda, L.A.; Sanchez-Jimenez, P.E.; *J. Therm. Anal. Calorim.* 82, 671–675, 2005.
- [30] Dubey, BL.; Singh, N.B.; Srivastava, J.N.; Ojha, A.K.; *Indian J Chem.* 40A, 841–847, 2001.

Study of catalytic effect of nano-manganese oxide prepared from nano-manganese oxalate coating on the thermodynamic parameters of the thermal decomposition of ammonium perchlorate

M. Tahriri^{1,*}, M. Mahdavi² and H. Farrokhpour³

1. Student PhD, Department of Chemistry, Malek-ashtar University of Technology, Shahin-shahr, Iran
2. Assistant Prof., Department of Chemistry, Malek-ashtar University of Technology, Shahin-shahr, Iran
3. Associate Prof., Department of Chemistry, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

Received: August 2017, Revised: September 2017, Accepted: October 2017

Abstract: In this study, the thermal decomposition of ammonium perchlorate (AP) with the coating of nano-manganese oxalate ($\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) gel has been investigated. The Coating of nano-manganese oxalate has characterized by X-ray diffraction (XRD). The image of the sample obtained by scanning electron microscope (SEM) has indicated a uniform coating of $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ on the ammonium perchlorate particles. At the beginning, non-agglomerated nano-manganese oxide has been prepared from nano-manganese oxalate during the thermal decomposition of ammonium perchlorate (AP) and then has been considered as a nano-metal oxide catalyst on the thermal decomposition of ammonium perchlorate using differential scanning calorimetry (DSG) and thermal gravimetric analysis (TG). The results have shown that the decomposition temperature of ammonium perchlorate in the presence of nano-manganese oxide has reduced from 417 to 311 °C through the mechanism of electron transfer. In addition, the result of TG analysis is used to evaluate the theoretical kinetic parameters (E_a and $\log A_a$) by Flynn–Wall–O method.

Keywords: Cu_2O nanoparticles, Azo dye, Photocatalytic degradation, Isotherm study