

بررسی فعالیت کاتالیستی نانو پوشش اگزالات مس بر روی پارامترهای ترمودینامیکی تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات

مرجان تحریری^{۱*}، محمد مهدوی^۲، حسین فرخ پور^۳

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

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

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

* m.tahriri@mut-es.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۳/۰۵، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۶/۰۹)

چکیده

برای بهبود فرایند تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات (جهت اصلاح و بهبود سرعت سوزش پیشراانه‌ها)، نانو اگزالات مس بر روی آمونیوم پرکلرات به روش سل-ژل پوشش داده شد. برای بررسی فرایند پوشش دهی اگزالات مس بر روی آمونیوم پرکلرات و تغییرات رفتار تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات در حضور نانو ذرات اگزالات مس به ترتیب از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز حرارتی (TG/DSC) استفاده شد. نتایج بدست آمده از آنالیزهای حرارتی نشان داد که، پوشش دادن نانو ذرات اگزالات مس بر روی آمونیوم پرکلرات علاوه بر کاهش دمای تجزیه حرارتی از 422°C به 299°C ، سبب ادغام پیک‌های تجزیه آمونیوم پرکلرات (در مقایسه با آمونیوم پرکلرات خالص) شده است. همچنین برای بررسی اثر نانو کاتالیست بر روی پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات، از روش مستقل از مدل به نام اوزاوا-فلاین-وال (OFW) استفاده شد. از اینرو، مشاهده شد این نانو کاتالیست سبب کاهش مقادیر انرژی فعالسازی، عامل فاکتور فرکانس و پارامترهای ترمودینامیکی در درجات تبدیل مختلف به ترتیب $0/2$ ، $0/4$ ، $0/6$ و $0/8$ شده است، همچنین موجب کاهش پارامترهای ترمودینامیکی در فرایند تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات می‌شود.

واژه‌های کلیدی:

اگزالات مس، آمونیم پرکلرات، پوشش دهی.

۱- مقدمه

تحت شرایط کنترل شده‌ای، انرژی مورد نیاز برای حرکت موشک‌ها را فراهم می‌کنند. پیشراانه‌های جامد کامپوزیتی

پیشراانه‌های جامد، مخلوط یکنواختی از مواد شیمیایی هستند که قابلیت احتراق و تولید گاز به مقدار فراوان را داشته و سپس

تحقیقات اخیر نشان داده است که با استفاده از مواد افزودنی از قبیل اکسید فلزات و اسپینل فلزات می‌توان سرعت احتراق آمونیم پرکلرات را بهبود داد، به طور گسترده‌ای اثر کاتالیستی بسیاری از اکسیدهای فلزی واسطه بر تجزیه گرمایی AP مورد بررسی قرار گرفته است. در میان این افزودنی‌ها نانوکاتالیست‌های CuO در تجزیه AP به عنوان یک کاتالیست بسیار موثر گزارش شده است، به علت اینکه عملکرد کاتالیزوری عمدتاً یک پدیده سطحی می‌باشد، بنابراین عملکرد کاتالیستی نانوکاتالیست‌های CuO نسبت به میکروکاتالیست‌های CuO بهتر است. از اینرو کاهش اندازه ذرات کاتالیست منجر به افزایش سطح ویژه واکنش و بهبود عملکرد کاتالیزوری می‌شود [۱۲-۱۴].

همچنین، در کارهای قبلی، اثر نانو کاتالیست ZnO ، Fe_2O_3 و NiO بر روی اصلاح تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات [۱۵-۱۶] مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا این نانو کاتالیست‌ها توسط روش مکانیکی با ذرات آمونیم پرکلرات مخلوط شدند و سپس با تکنیک‌های DSC و TG اثر نانو کاتالیست‌های فلزی بر روی سرعت سوزش سوختن آمونیم پرکلرات مورد بررسی قرار گرفت. در این فرایند اختلاط مکانیکی، به دلیل آلگومره شدن ذرات اکسیدهای فلزی یا عدم توزیع یکنواخت کاتالیست بر روی سطح AP، فعالیت کاتالیست کاهش یافت. بنابراین، برای رفع این مشکل باید از مقادیر زیادتری کاتالیست استفاده شود. که این امر منجر به کاهش درصد AP در سوخت و در آخر کاهش عملکرد موتور می‌گردد. گروه تانگ و همکارانش [۱۱] برای جلوگیری از تجمع نانو ذرات کاتالیست فلزی بر روی سطح ذرات آمونیم پرکلرات از روش حلال-غیرحلال برای پوشش‌دهی نانو اکسیدهای NiO، ZnO و Fe_2O_3 استفاده کردند. بنابراین، نتایج خوبی در تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات مشاهده شد، زیرا نانو اکسیدهای فلزی مورد نظر به طور یکنواخت بر روی سطح ذرات آمونیم پرکلرات قرار گرفتند. اما به دلیل حل شدن آمونیم پرکلرات در حلال و تغییر مورفولوژی آمونیم پرکلرات، در این پروژه از روش سل-ژل برای پوشش‌دهی نانو

ترکیبی از سوخت، اکسید کننده و برخی مواد افزودنی‌ها هستند. عمده‌ترین اکسند هایی که در فرمولاسیون پیشرانه‌های جامد کامپوزیتی مورد استفاده قرار می‌گیرند شامل آمونیم پرکلرات (AP)، آمونیم نترات (AN)، نیترو گوانیدین (NG)، پتاسیم پرکلرات و ... هستند. علاوه بر اکسیدکننده، افزودنی‌های مختلف دیگری در فرمولاسیون پیشرانه‌ها برای بهبود خواص مکانیکی و بالستیک گنجانده می‌شود. یکی از انواع اصلاح کننده‌های سرعت سوزش، استفاده از مواد افزودنی است [۱]. همچنین عوامل دیگری مانند دما و فشار بر سرعت سوزش موثر هستند [۲]. AP بدلیل خواص ویژه نظیر عملکرد خوب، سازگاری با سایر اجزاء پیشرانه و در دسترس بودن، بطور گسترده‌ای به عنوان یک اکسید کننده ممتاز در پیشرانه‌های جامد مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳]. علی‌رغم مزایای ذکر شده، محدوده دمای تجزیه شدن آمونیم پرکلرات وسیع می‌باشد (آمونیم پرکلرات قبل از تجزیه تغییر فاز می‌دهد و سپس در دو مرحله تجزیه می‌شود):

۱- در مرحله اول تجزیه آمونیم پرکلرات به صورت ناقص انجام می‌شود، بنابراین تنها ۳۰٪ از آن تجزیه می‌شود.
 ۲- در مرحله دوم تجزیه آمونیم پرکلرات به صورت کامل انجام می‌شود بنابراین ۷۰٪ باقی مانده آمونیم پرکلرات از مرحله اول، تجزیه می‌شود. این محدوده وسیع دمایی برای تجزیه آمونیم پرکلرات منجر به کاهش کارایی پیشرانه‌ها شده است [۴-۷]. ساده‌ترین راه برای اصلاح سرعت سوزش پیشرانه‌های کامپوزیت، استفاده از کاتالیست‌ها یا اصلاح‌گرهای بالستیک است. که از بین آنها اثر نانو کاتالیست‌ها به دلیل افزایش سطح واکنش‌دهنده در برابر میکروکاتالیست‌ها بیشتر می‌باشد [۸]. اما یک مشکل اساسی، یعنی تجمع نانو ذرات در محیط واکنش برای به کارگیری نانو کاتالیست‌ها در پیشرانه‌های کامپوزیتی وجود دارد [۹-۱۰]. تنها راه برای رفع مشکل تجمع نانو ذرات و بهبود رفتار تجزیه‌ای آمونیم پرکلرات، پوشش‌دهی نانو کاتالیست بر روی سطح آمونیم پرکلرات می‌باشد [۱۱].

به منظور مطالعه ساختار نانوذرات Cu_2O_4 ، ابتدا برای بدست آوردن نانو پوشش Cu_2O_4 ، نانو کامپوزیت $\text{Cu}_2\text{O}_4/\text{AP}$ چندین بار با آب مقطر شسته شد تا AP به طور کامل حل شد. سپس ساختار کریستال نانو پوشش Cu_2O_4 توسط دستگاه پراش اشعه X'PertPro X در محدوده 2θ از 10° تا 80° مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، برای بررسی چگونگی پوشش دهی در نانو کامپوزیت هسته/پوسته $\text{Cu}_2\text{O}_4/\text{AP}$ ، تصاویری از آمونیم پرکلرات خالص و نانو کامپوزیت به ترتیب توسط میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی MIRA3 TESCAN و TESCAN VEGA3, Czech Republic ثبت شد. برای بررسی عملکرد کاتالیستی نانو پوشش Cu_2O_4 در تجزیه حرارتی AP از دستگاه DSC و TG با مشخصات Pekin Elmer STA 6000 استفاده شد و آزمون‌های DSC و TG تحت گاز Ar در محدوده دمای 50°C – 30°C با سرعت حرارت دهی $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ، 10° و 15° گرفته شد.

۲-۲- تهیه نانو کامپوزیت ۴٪ وزنی $\text{Cu}_2\text{O}_4/\text{AP}$ با روش

سل-ژل

برای سنتز Cu_2O_4 ، ابتدا یک محلول آبی از اگزالیک اسید ($1/25$ میلی مول) تهیه شد (محلول ۱) و سپس، $1/25$ میلی مول از $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ در آب مقطر حل شد (محلول ۲) و به محلول ۱ اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در دمای 25°C توسط یک همزن مغناطیسی به آرامی هم زده شد و سپس رسوب حاصله توسط سانتریفوژ جداسازی و برای خارج نمودن آب موجود در رسوب چندین بار توسط اتانول شستشو داده شد، در نهایت ژل همگن از نانو کاتالیست Cu_2O_4 به $9/6$ گرم پودر AP اضافه گردید و به مدت ۱۵ دقیقه برای بدست آوردن نانو کامپوزیت با ساختار هسته/پوسته $\text{Cu}_2\text{O}_4/\text{AP}$ به آرامی بهم زده شد. در نهایت محصول در دمای 25°C خشک شد [۱۸].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ساختار نانو کاتالیست Cu_2O_4

کاتالیست فلزی بر روی سطح آمونیم پرکلرات بدون تغییر مورفولوژی ذرات آمونیم پرکلرات استفاده شد. از آنجایی که اثر فعالیت کاتالیستی اکسید فلزات از فلزات بالاتر می‌باشد، گروه سینگ و همکارانش اثر نانو کاتالیزورهای CdO و Cd بر روی تجزیه حرارتی AP مورد بررسی قرار دادند. به طوری که تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات با اضافه کردن ۱٪ وزنی نانو کاتالیزور CdO با اندازه 20nm به شدت تحت تاثیر قرار گرفت. به علت اینکه یون کادمیم (Cd^{2+}) دارای اوربیتال خالی 5s می‌باشد. مکانیسم انتقال الکترون اتفاق می‌افتد بنابراین تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات سریع تر صورت می‌گیرد، و دو پیک گرمازا به شدت تحت تاثیر قرار می‌گیرند. دو پیک گرمازا به یک پیک گرمازا تبدیل می‌شود. اما زمانی که از Cd استفاده شود، چون اوربیتال‌های الکترونی فلز کادمیم (Cd) پر و پایدار هستند تمایلی به گرفتن الکترون ندارند. بنابراین مکانیسم انتقال الکترون تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات کند انجام می‌شود و دو قله گرمازا تغییر زیادی نمی‌کنند [۱۷].

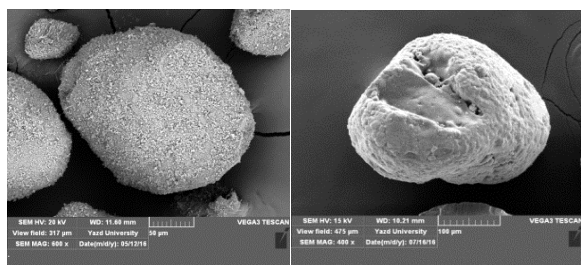
بنابراین می‌توان با استفاده از اکسید فلزی، که از تخریب نانو پوشش اگزالات فلزی بدست می‌آید. اثر خوبی در کاهش بیشتر انرژی فعال‌سازی و پارامترهای ترمودینامیکی، افزایش بیشتر سرعت احتراق و بهبود کارایی پیش‌رانه‌های حاوی آمونیم پرکلرات ایجاد کرد، با این حال، هیچ گزارشی از رفتار نانو کاتالیستی Cu_2O_4 در تجزیه حرارتی AP از طریق روش پوشش دهی ارائه نشده است.

۲- مواد و روش انجام تحقیق

۲-۱- مواد و تجهیزات مورد استفاده

همه مواد شامل نیترات مس سه آب $(99/8\%) \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ، اگزالیک اسید $(99/6\%) (\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ ، اتانول $(99/8\%) (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ از شرکت مرک آلمان خریداری شدند و آمونیم پرکلرات (AP) از صنایع شیمیایی پارچین خریداری شد. همه مواد بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند.

قرار گرفته‌اند و منجر به تولید ساختار هسته/پوسته $\text{Cu}_2\text{O}_4/\text{AP}$ شده است.



(الف) (ب)

شکل (۲): تصاویر SEM: (الف): AP خالص و (ب): نانو کامپوزیت هسته/پوسته ($\text{Cu}_2\text{O}_4/\text{AP}$)

۳-۳-۳ اثر فعالیت کاتالیستی Cu_2O_4 بر روی تجزیه

حرارتی آمونیوم پرکلرات

۳-۳-۳-۱ تجزیه حرارتی Cu_2O_4 به نانو اکسید مس (CuO)

اگرالات مس یک مرحله کاهش وزن در محدوده دمایی $260-320^\circ\text{C}$ دارد، که این کاهش وزن نشان‌دهنده تجزیه اگرالات مس به نانو ذرات اکسید مس (CuO) می‌باشد [۲۰].

۳-۳-۲ مقایسه و بررسی تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات

خالص و نانو کامپوزیت $\text{Cu}_2\text{O}_4/\text{AP}$

در شکل ۳ منحنی DSC و در شکل ۴ منحنی TG آمونیم پرکلرات خالص از دمای 30°C تا 500°C در نرخ حرارت‌دهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ آورده شده است، منحنی کالری سنجی روبشی دیفرانسیلی (DSC) سه پدیده را نشان داده است.

الف- پیک گرماگیر در دمای 245°C نشان‌دهنده انتقال فاز آمونیم پرکلرات از اورتورومبیک به مکعبی است.

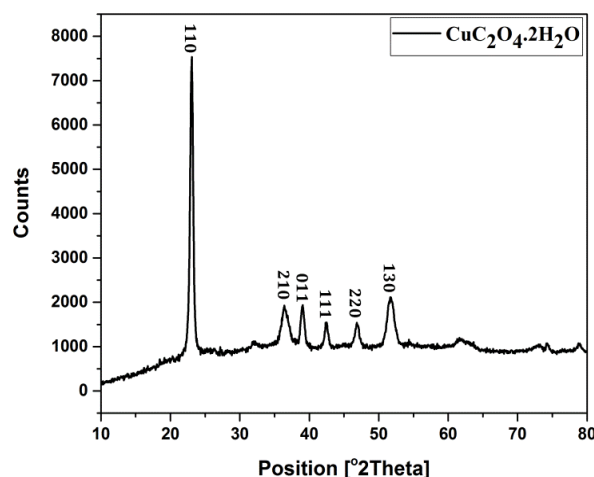
ب- پیک گرمازای کوچک در دمای 317°C نشان‌دهنده تجزیه جزئی آمونیم پرکلرات و تشکیل یک حد واسط متناظر است.

ج- پیک گرمازای بزرگ در دمای 422°C نشان‌دهنده تجزیه کامل آمونیم پرکلرات و تبدیل محصولات حد واسط به محصولات فرار متناظر می‌باشد [۲۱-۲۳].

در شکل ۱ خلوص و اندازه کریستال‌های Cu_2O_4 در ناحیه 2θ از 10° تا 80° توسط الگوی XRD بررسی شده است. تمام پیک‌ها، نشان‌دهنده تبلور خوب نانو پوشش Cu_2O_4 می‌باشند (JCPDS No. 21-0297) [۱۹]. همچنین اندازه تقریبی بلورک Cu_2O_4 با استفاده از معادله ۱ شرر محاسبه شده است.

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

در معادله ی ۱: d اندازه ذرات برحسب نانومتر، λ طول موج استفاده شده در آنالیز XRD (1.5406 \AA)، θ زاویه براگ و β عرض پیک برحسب رادیان در نصف حداکثر شدت است. با توجه به معادله ۱ و طیف XRD در شکل ۱ اندازه نانو ذرات حدوداً ۲۱ nm تخمین زده شد.



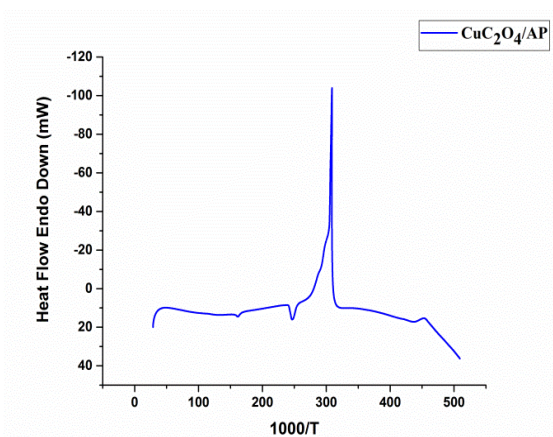
شکل (۱): الگوی XRD نانو ذرات Cu_2O_4

۳-۳-۲ مورفولوژی آمونیم پرکلرات خالص و نانو کامپوزیت

$\text{Cu}_2\text{O}_4/\text{AP}$

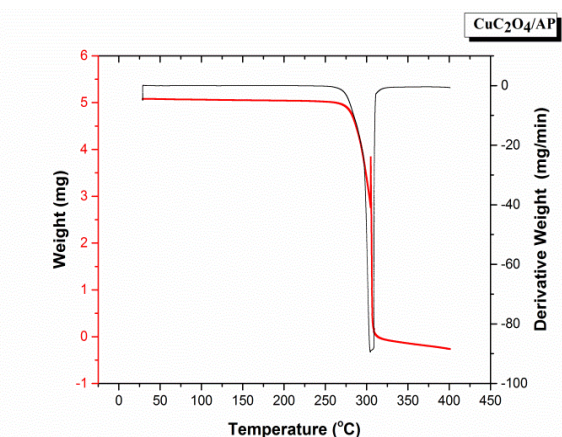
در شکل ۲ تصاویر SEM کریستال‌های کروی AP خالص و نانو کامپوزیت $\text{Cu}_2\text{O}_4/\text{AP}$ نشان داده شده است، همانطور که مشاهده می‌شود، سطح نانو کامپوزیت $\text{Cu}_2\text{O}_4/\text{AP}$ نسبت به AP خالص به طور یک دست بسیار زبر و ناهموار می‌باشد و این نشان‌دهنده این است که نانو ذرات Cu_2O_4 بر روی سطح AP

نمودار DSC آمونیم پرکلرات AP به همراه نانو پوشش آگزالات مس CuC_2O_4 در نرخ حرارت دهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ در شکل ۵ آورده شده است، منحنی کالری سنجی روبشی دینفرانسیلی (DSC) دو پدیده را نشان داده است. الف- پیک گرماگیر در دمای 245°C نشان دهنده انتقال فاز آمونیم پرکلرات از اورتورومبیک به مکعبی است. ب- پیک گرمازای بزرگ در دمای 299°C نشان دهنده تجزیه کامل آمونیم پرکلرات به محصولات فرار متناظر می باشد.

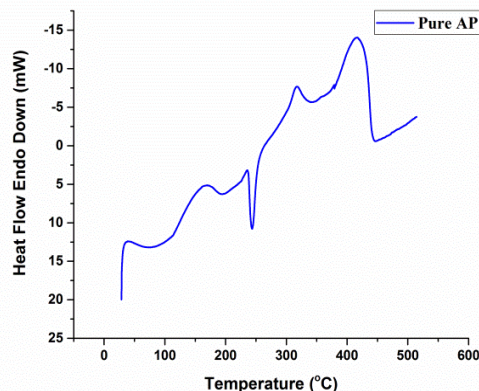


شکل (۵): منحنی DSC نانو کامپوزیت $\text{CuC}_2\text{O}_4/\text{AP}$

همچنین، منحنی TG در شکل ۶ برای تجزیه حرارتی نانو کامپوزیت $\text{CuC}_2\text{O}_4/\text{AP}$ یک پدیده کاهش وزن را نشان داده است.



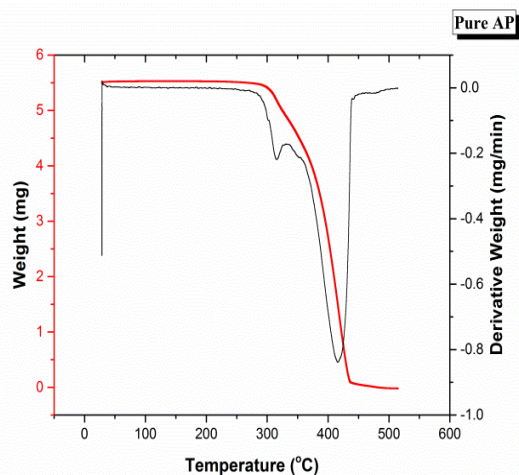
شکل (۶): منحنی های TG و DTG نانو کامپوزیت $\text{CuC}_2\text{O}_4/\text{AP}$



شکل (۳): منحنی DSC آمونیم پرکلرات خالص

در منحنی TG آمونیم پرکلرات خالص (AP) در نرخ حرارت-دهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ، تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات خالص از دمای حدود 300°C شروع و تا دمای 440°C با یک شیب ملایم به همراه دو پدیده کاهش وزن آمونیم پرکلرات نشان می دهد. الف- در مرحله اول حدود ۳۰ درصد از وزن آمونیم پرکلرات کاهش پیدا کرده که این مرحله مربوط به تجزیه ناقص آمونیم پرکلرات است.

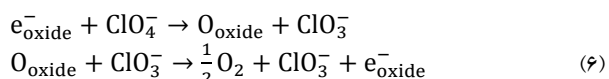
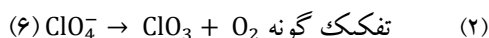
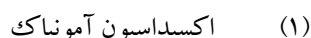
ب- در مرحله دوم حدود ۷۰ درصد از وزن آمونیم پرکلرات کاهش پیدا کرده، یعنی در این مرحله واکنش تا کامل شدن تجزیه آمونیم پرکلرات پیش رفته است.



شکل (۴): منحنی های TG و DTG آمونیم پرکلرات خالص

الکترون برای تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات به صورت مکانیسم انتقال الکترون کمک می‌کند.

این مکانیسم شامل دو مرحله بسیار مهم است:

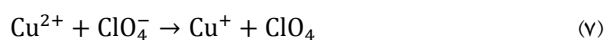


e_{oxide}^- یک حفره مثبت در باند والانس اکسید فلزی است.

O_{oxide} یک اتم اکسیژن حاصل از تجزیه اکسید فلزی است.

در مرحله اول، ابتدا اکسیداسیون آمونیاک توسط اکسید مس صورت می‌گیرد و در مرحله دوم اکسید مس الکترون اهدا شده از اکسیداسیون آمونیاک را می‌پذیرند، که باعث تفکیک ClO_4^- می‌شود [۲۳].

CuO نقش خوبی از نظر کاتالیستی در تجزیه حرارتی AP ایفای کرد و دلیل آن یون مس Cu^{2+} که دارای اوربیتال $3d^9$ است و تمایل دارد با گرفتن الکترون از یون منفی ClO_4^- به یک آرایش پر و پایدار برسد، که این امر باعث پیش بردن تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات از طریق مکانیسم انتقال الکترون شده است.



۳-۵- بررسی پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات توسط روش اوزاوا- فلاین- وال (OFW)

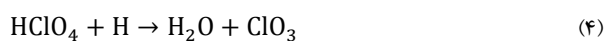
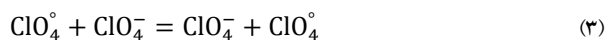
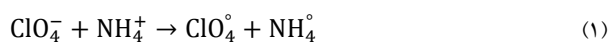
به منظور بررسی تاثیر کاتالیست مورد نظر بر روی انرژی فعالسازی (E_a) و عامل فاکتور فرکانس ($\text{Log}A$) برای تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات از روش اوزاوا- فلاین- وال استفاده شد، بنابراین از آمونیم پرکلرات خالص (شکل ۷-الف) و نانو کامپوزیت هسته/پوسته $\text{CuC}_2\text{O}_4/\text{AP}$ (شکل ۷-ب) در سرعت-های مختلف حرارت‌دهی $5, 10, 20, 15$ °C/min آزمون TG گرفته شد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، 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 422 °C به 299 °C برای سیستم $\text{CuC}_2\text{O}_4/\text{AP}$ شده است. با توجه به این تغییرات، نانو پوشش اغزالات مس یک کاتالیست خوبی برای تجزیه حرارتی AP به حساب می‌آید.

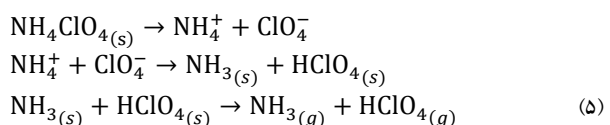
۳-۴- مکانیسم تجزیه حرارتی AP

بر اساس مطالعات انجام شده در سال‌های اخیر [۲۴-۲۶]، برای تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات دو مکانیسم مهم پیشنهاد شده است.

۱- مکانیسم انتقال الکترون: انتقال الکترون از یون پرکلرات به یون آمونیم، که به شرح زیر به ترتیب ۱، ۲، ۳ و ۴ است:



۲- مکانیسم انتقال پروتون: انتقال پروتون از یون آمونیم به یون پرکلرات، که به شرح زیر ۵ است:



از آنجایی که CuO نیمه هادی نوع P هست و دارای سایت‌های موثر یا حفره‌های مثبت بر روی سطح کاتالیست برای پذیرش الکترون از یون پرکلرات هستند. بنابراین، این کاتالیست به انتقال

جدول (۱): دماهای متناظر با سرعت‌های حرارت‌دهی مشخص در روش

$\alpha=0.2$ در (OFW)

نانو کامپوزیت CuC ₂ O ₄ /AP	آمونیم پرکلرات خالص	$\alpha=0.2$
T(°C)	T(°C)	β
۲۷۸/۳۵	۲۸۲/۱۹	۵
۲۸۷/۲۳	۲۹۰/۵۱	۱۰
۲۹۰/۰۸	۳۰۰/۴۷	۱۵
۲۹۸/۶۱	۳۱۱/۵۵	۲۰

جدول (۲): دماهای متناظر با سرعت‌های حرارت‌دهی مشخص در روش

$\alpha=0.4$ در (OFW)

نانو کامپوزیت CuC ₂ O ₄ /AP	آمونیم پرکلرات خالص	$\alpha=0.4$
T(°C)	T(°C)	β
۲۹۱/۹۳	۳۲۸/۴۲	۵
۲۹۹/۸۴	۳۳۹/۵۵	۱۰
۳۰۹/۷۱	۳۴۵/۵۹	۱۵
۳۲۱/۷۹	۳۵۳/۷	۲۰

جدول (۳): دماهای متناظر با سرعت‌های حرارت‌دهی مشخص در روش

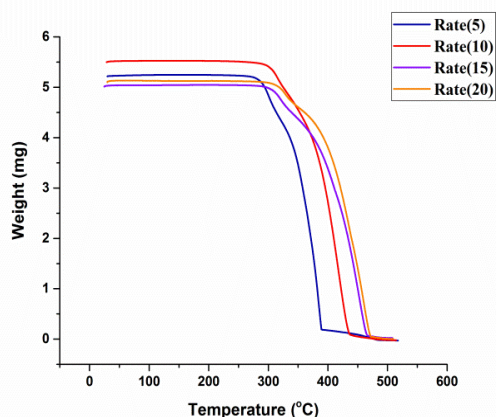
$\alpha=0.6$ در (OFW)

نانو کامپوزیت CuC ₂ O ₄ /AP	آمونیم پرکلرات خالص	$\alpha=0.6$
T(°C)	T(°C)	β
۲۹۹/۵۳	۳۵۸/۴۱	۵
۳۰۶/۳۲	۳۷۱/۳۳	۱۰
۳۱۸/۳۲	۳۸۰/۱۲	۱۵
۳۲۶/۴	۳۸۳/۲۴	۲۰

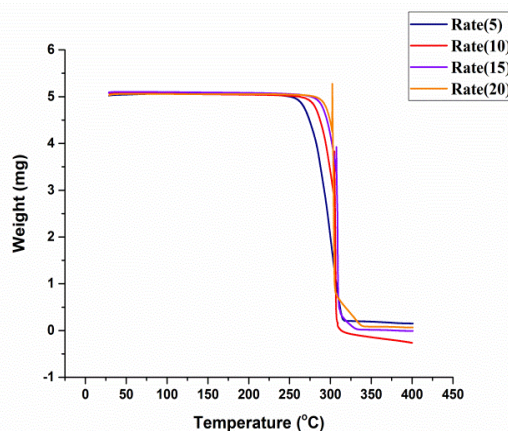
جدول (۴): دماهای متناظر با سرعت‌های حرارت‌دهی مشخص در روش

$\alpha=0.8$ در (OFW)

نانو کامپوزیت خالص AP/CuC ₂ O ₄	آمونیم پرکلرات	$\alpha=0.8$
T(°C)	T(°C)	β
۳۰۶/۶۳	۳۷۶/۷۱	۵
۳۱۴/۳	۳۹۱/۲۲	۱۰
۳۲۸/۳	۳۹۹/۵۷	۱۵
۳۳۶/۵	۴۰۳/۷۵	۲۰



(الف)



(ب)

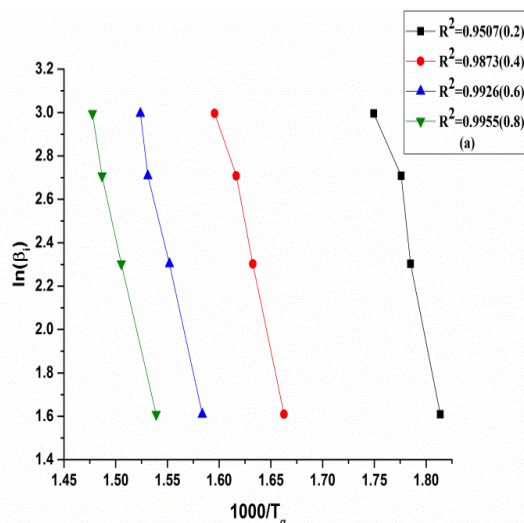
شکل (۷): منحنی TG: (الف): آمونیم پرکلرات خالص و (ب): نانو کامپوزیت CuC₂O₄/AP در سرعت‌های مختلف حرارت‌دهی ۵ °C/min، ۱۰، ۱۵ و ۲۰

در این روش، مقادیر دما در درجات تبدیل واکنش (α)، در سرعت‌های حرارت‌دهی (β) مختلف اندازه‌گیری می‌شوند. بنابراین، درجه تبدیل واکنش α ، با توجه به منحنی TG به صورت معادله ۲ بدست می‌آید:

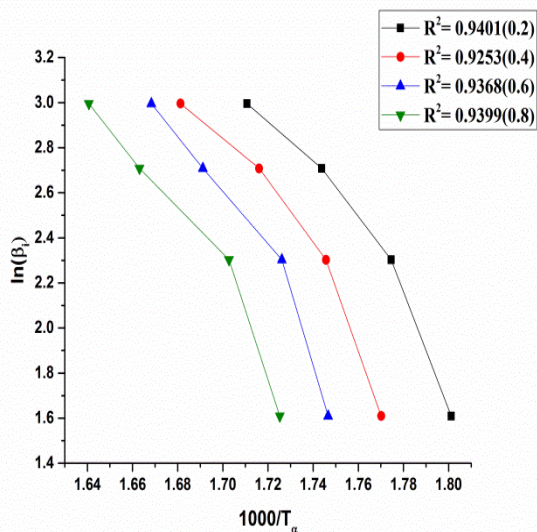
$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (2)$$

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 جداول (۴ تا ۱) آورده شده است.

منحنی $\ln(\beta)$ برحسب $1000/T$ ، بصورت یک خط مستقیم با ضریب زاویه $(-E_a/R)$ برای آمونیم پرکلرات (شکل ۸-الف) و نانو کامپوزیت $\text{CuC}_2\text{O}_4/\text{AP}$ (شکل ۸-ب) آمده است، که برای هر درجه تبدیل یک منحنی $\ln\beta$ برحسب $1000/T$ رسم شد. بنابراین، برای هر یک منحنی، بطور مجزا پارامتر سینتیکی بدست می آید.



(الف)



(ب)

شکل (۸): منحنی $\ln(\beta)$ برحسب $1000/T$: (الف): برای تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات خالص و (ب): نانو کامپوزیت $\text{CuC}_2\text{O}_4/\text{AP}$

معادله اساسی روش آنالیز سینتیکی اوزاوا-فلاین-وال (OFW) بصورت معادله ۳ است:

$$\ln\beta = \ln\left(\frac{A \cdot E_a}{R \cdot g(\alpha)}\right) + \ln p(x) \quad (3)$$

که در معادله ۳، $g(\alpha)$ فرم انتگرالی مدل واکنش و $p(x)$ انتگرال پیش‌نمایی است. در روش (OFW) از تقریب انتگرال خطی دوپل استفاده می‌شود که در آن:

$$\ln p(x) = -5.331 - 1.052(x) \quad (4)$$

از این‌رو، با بکارگیری تقریب دوپل معادله ۴ بر اساس معادله (OFW)، معادله مربوطه برای اندازه‌گیری‌های سینتیکی با این روش بصورت معادله ۵ در می‌آید:

$$x = \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (5)$$

بر اساس معادله ۶، برای مقادیر ثابت α ، منحنی $\ln\beta$ برحسب $1000/T$ در سرعت‌های حرارت‌دهی مختلف بدست آمده که بصورت خطوط راستی می‌باشد، که از شیب آنها انرژی فعال-سازی واکنش قابل محاسبه است (جدول ۵) [۲۷].

$$y = b - mx$$

$$\ln\beta = \ln\left(\frac{A \cdot E_a}{R \cdot g(\alpha)}\right) - 5.331 - 1.052 \left(\frac{E_a}{R}\right) \cdot \frac{1}{T} \quad (6)$$

در این رابطه، α درجه تبدیل واکنش، β سرعت حرارت‌دهی $(^\circ\text{C}/\text{min})$ ، A فاکتور فرکانس $(1/\text{min})$ ، E_a انرژی فعال‌سازی (kJ/mol) ، R ثابت جهانی گازها $(8.314 \text{ J}/\text{K} \cdot \text{mol})$ و T دما (K) است.

برای بدست آوردن مقدار عامل فاکتور فرکانس، از عرض از مبدا منحنی $\ln\beta$ برحسب $1000/T$ ، انرژی فعال‌سازی بدست آمده از معادله ۵ و $g(\alpha)$ استفاده می‌شود (جدول ۵) [۲۸].

جدول (۶): نتایج حاصل از کد نرم افزار متلب برای تعیین مناسب ترین مدل واکنش مربوط به روش انتگرالی برای داده های نمودار TG (آمونیم پرکلرات

خالص

β (°C/min)	R^2	r	q	d
۰/۲	۰/۹۵۰۷	۰/۹۷۵۰۵	۰/۰۵۳۴۲	۰/۰۰۱
۰/۴	۰/۹۸۷۳	۰/۹۹۶۳۶	۰/۰۱۳۷۷	۰/۰۰۰۰۹
۰/۶	۰/۹۹۲۶	۰/۹۹۶۳۱	۰/۰۰۸	۰/۰۰۰۰۳
۰/۸	۰/۹۹۵۵	۰/۹۹۷۷۲	۰/۰۰۴۹۳	۰/۰۰۰۰۱

جدول (۷): نتایج حاصل از کد نرم افزار متلب برای تعیین مناسب ترین مدل واکنش مربوط به روش انتگرالی برای داده های نمودار TG (نانو کامپوزیت

(CuC₂O₄/AP

β (°C/min)	R^2	r	q	d
۰/۲	۰/۹۴	۰/۹۶۹۵۱	۰/۰۶۵۱	۰/۰۰۱
۰/۴	۰/۹۲۵۳	۰/۹۶۱۹۳	۰/۰۸۰۹۸	۰/۰۰۳
۰/۶	۰/۹۳۶۸	۰/۹۶۷۸۸	۰/۰۶۸۵۴	۰/۰۰۲
۰/۸	۰/۹۳۹۹	۰/۹۶۹۵	۰/۰۶۵۱۳	۰/۰۰۱

همچنین پارامترهای ترمودینامیکی از قبیل: $\Delta G^\#$ انرژی آزاد (kJ/mol)، $\Delta H^\#$ آنتالپی (kJ/mol) و $\Delta S^\#$ آنتروپی (J/mol.K) از طریق معادلات زیر محاسبه شد [۳۰-۳۴].

$$A \exp\left(\frac{-E_a}{RT_m}\right) = \vartheta \exp\left(\frac{\Delta G^\#}{RT_m}\right) \quad (7)$$

$$\vartheta = \frac{KT_m}{h} \quad (8)$$

$$\Delta H^\# = E_a - RT_m \quad (9)$$

$$\Delta G^\# = \Delta H^\# - T_m \Delta S^\# \quad (10)$$

به ترتیب T_m دمای ماکزیمم بر حسب (K)، R ثابت گاز ایده آل بر حسب ($10^{-3} * 8.314 \text{ J/mol K}$)، E_a انرژی فعال سازی بر حسب (kJ/mol)، A عامل فاکتور فرکانس بر حسب (1/min)، K ثابت بولتزمن بر حسب ($10^{-23} * 1.38065 \text{ J/K}$)، h ثابت پلانک بر حسب ($10^{-34} * 6.62607 \text{ Js}$) است.

جدول (۵): مقدار پارامترهای سینتیکی تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات

خالص و نانو کامپوزیت CuC₂O₄/AP

نانو کامپوزیت CuC ₂ O ₄ /AP		آمونیم پرکلرات خالص		نمونه
E_a (kJ/mol)	logA (1/min)	E_a (kJ/mol)	logA (1/min)	α
۱۱۷/۹۲	۱۲/۴۳	۱۷۴/۷۴	۱۶/۸۴	۰/۲
۱۱۹/۱۶	۱۲/۳۶	۱۶۶/۹۶	۱۵/۹۴	۰/۴
۱۳۱/۲۹	۱۳/۳۷	۱۷۶/۲۷	۱۶/۰۳	۰/۶
۱۲۰/۸۲	۱۲/۲۲	۱۷۴/۴۵	۱۴/۴۵	۰/۸

E_a و logA به ترتیب انرژی فعال سازی بر حسب kJ/mol و عامل فاکتور فرکانس بر حسب 1/min می باشند، میزان انرژی فعال سازی نانو کامپوزیت نسبت به مقادیر گزارش شده برای آمونیم پرکلرات خالص کوچکتر است، بنابراین پوشش CuC₂O₄ منجر به کاهش انرژی فعال سازی برای تجزیه حرارتی AP شده است. این امر نیز نشان دهنده فعالیت بالای نانو پوشش و نانو کاتالست حاصل از آن می باشد. بنابراین، تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات راحت تر و سریع تر صورت می گیرد.

با استفاده از نتایج برنامه متلب و با استنباطی مبنی بر داشتن ضریب رگرسیون خطی (r) نزدیک تر به عدد یک و انحراف معیار از مربعات استاندارد (q) نزدیک تر به صفر و در نتیجه داشتن فاکتور منطقی $d=q(1-r)$ نزدیک به صفر، مناسب ترین مکانیسم واکنش تجزیه از میان توابع مختلف براساس نتایج جداول ۶ و ۷، رابطه $g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$ انتخاب شد [۲۸-۲۹].

چون واکنش سینتیکی تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات از نوع واکنش مرتبه اول می باشد، n مرتبه واکنش (n=1) در رابطه فوق جایگذاری می شود.

سینتیکی اوزاوا-فلاین-وال (OFW) و معادلات ترمودینامیکی نشان داد که انرژی فعال‌سازی مورد نیاز برای تجزیه آمونیم پرکلرات در حضور نانو ذرات کاتالیست اگزالات مس بسیار کمتر از مقادیر مورد نیاز برای آمونیم پرکلرات خالص می‌باشد.

۵- مراجع

- [1] P. N. Kadiresh & B. T. N. Sridhar, "Experimental study on ballistic behaviour of an aluminised AP/HTPB propellant during accelerated aging", *Journal Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 100, pp. 331-335, 2010.
- [2] John & J. Christopher, "Chemistry of pyrotechnics basic principles and theory", *Chromatographia*, Vol. 75, pp. 79-80, 2012.
- [3] J. P. Agrawal, "High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics", Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Vol. 5, pp. 464-494, 2010.
- [4] V. V. Boldyrev, "Review: Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate", *Thermochimica Acta*, Vol. 443, pp. 1-36, 2006.
- [5] S. Chaturvedi & P. N. Dave, "A review on the use of nanometals as catalysts for the thermal decomposition of ammonium perchlorate", *Journal of Saudi Chemical Society*, Vol. 17, pp. 135-149, 2013.
- [6] E. Alizadeh-Gheshlaghi, B. Shaabani, A. Khodayari, Y. Azizian-Kalandaragh & R. Rahimi, "Investigation of the catalytic activity of nano-sized CuO, Co₃O₄ and CuCo₂O₄ powders on thermal decomposition of ammonium perchlorate", *Powder Technology*, Vol. 217, pp. 330-339, 2012.
- [7] Sh. Chaturvedi, P. N. Dave & N. Patel, "Nano-alloys: Potential catalyst for thermal decomposition of Ammonium Perchlorate, Synthesis and Reactivity in Inorganic", *Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, Vol. 10, pp. 1080-1091, 2013.
- [8] M. Zou, X. Jiang, L. Lu & X. Wang, "Nano or micro? A mechanism on thermal decomposition of ammonium perchlorate catalyzed by cobalt oxalate", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 225, pp. 124-130, 2012.

در نهایت، مقدار پارامترهای ترمودینامیکی ($\Delta S^\#$, $\Delta H^\#$ و $\Delta G^\#$) بدست آمده از روش آنالیز سینتیکی اوزاوا-فلاین-وال (OFW) برای تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات خالص و نانو کامپوزیت CuC₂O₄/AP در جدول ۸ آمده است.

جدول (۸): مقدار پارامترهای ترمودینامیکی تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات

خالص و نانو کامپوزیت CuC ₂ O ₄ /AP			نمونه
آمونیم پرکلرات خالص			
$\Delta G^\#$ (kJ/mol)	$\Delta H^\#$ (kJ/mol)	$\Delta S^\#$ (kJ/mol)	
۱۲۲/۷۸	۱۶۹/۹۹	-۸۲/۵۸	۰/۲
۱۲۰/۹۴	۱۶۱/۷۵	-۷۸/۲۷	۰/۴
۱۲۷/۵۳	۱۷۰/۷۸	-۶۵/۹۰	۰/۶
۱۳۸/۴۹	۱۶۸/۸۲	-۴۴/۸۲	۰/۸

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق آمونیم پرکلرات توسط نانو پوشش اگزالات مس با روش سل-ژل پوشش داده شد که در واقع بر اثر تخریب حرارتی این نانو پوشش اگزالات مس در اتمسفر آرگون نانو اکسید مس (CuO) گازی شکل بدست می‌آید و در نتیجه اثر کاتالیستی بسیار فعالی روی تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات و اصلاح خواص احتراقی آن ایجاد کرد.

نتایج TG و DSC آمونیم پرکلرات خالص و نانو کامپوزیت CuC₂O₄/AP نشان داد که تجزیه آمونیم پرکلرات از دو مرحله به یک مرحله کاهش یافته است و کاهش دمایی حدوداً ۱۲۳ °C را در پی داشته است. بنابراین نتایج DSC/TG نشان داد که نانو اکسید مس (CuO) عملکرد کاتالیستی خوبی در تجزیه حرارتی AP دارد چرا که تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات در یک مرحله صورت گرفته است.

آنالیز TG انجام شده در سرعت‌های مختلف (۲۰ °C، ۱۵، ۱۰ و $\beta=5$) مشخص کرد که، با افزایش سرعت حرارت‌دهی، تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات در دمای بالاتری صورت می‌گیرد. پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی محاسبه شده از روش آنالیز

- [18] N. Christensen, B. Lebech, N. H. Andersenc & J. C. Griveld, "The crystal structure of paramagnetic copper(II) oxalate (CuC_2O_4): formation and thermal decomposition of randomly stacked anisotropic nano-sized crystallites", Dalton Transactions, Vol. 43, pp. 154-167, 2014.
- [19] H. Schmittler, Zentralinstitut F. Phys. Chemie, Dt. Akad. Wiss. Berlin, Germany, Private Communication, 1969.
- [20] S. K. Zaware & S. S. Jadhav, "Kinetics and mechanism of thermal decomposition of binary mixture of barium oxalate and copper oxalate in the (1:2) mole ratio", Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences, Vol. 4, pp. 760-776, 2013.
- [21] Y. Zongxue, C. Lifen, L. Lude, Y. Xujie & W. Xin, "DSC/TG-MS Study on in situ catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate over CoC_2O_4 ", Chinese Journal of Catalysis, Vol. 30, pp. 19-23, 2009.
- [۲۲] ا. ایومن، م. تحریری و م. تحریری، "بررسی فعالیت کاتالیزوری نانو ذرات اکسید سریم بر تجزیه گرمایی آمونیم پرکلرات"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، در دست چاپ.
- [23] M. W. Evans, R. B. Beyer & L. Mc Culley, "Initiation of deflagration waves at surfaces of ammonium perchlorate-copper chromite-carbon pellets", Journal of Chemical Physics, Vol. 40, pp. 2431-2438, 1964.
- [24] Sh. Zhao & D. Ma, "Preparation of CoFe_2O_4 nanocrystallites by solvothermal process and its catalytic activity on the thermal decomposition of ammonium perchlorate", Journal of Nuclear Materials, Vol. 3, pp. 5-12, 2010.
- [25] Y. Wang, X. Xia, J. Zhu, Y. Li, X. Wang & X. Hu, "Catalytic activity of nanometer-sized $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ on thermal decomposition of AP and combustion of AP-based propellant", Combustion Science and Technology, Vol. 183, pp. 154-162, 2011.
- [26] Sh. Chaturvedi & P. N. Dave, "Nano-metal oxide: potential catalyst on thermal decomposition of ammonium perchlorate", Defence science journal, Vol. 11, pp. 1-27, 2011.
- [27] B. Jankovi, "Kinetic analysis of the nonisothermal decomposition of potassium metabisulfite using
- [9] E. Ayoman & S. Gh. Hosseini, "Synthesis of CuO nanopowders by high-energy ball-milling method and investigation of their catalytic activity on thermal decomposition of ammonium perchlorate particles", J Therm Anal Calorim, Vol. 123, pp. 1213-1224, 2016.
- [10] Eslami, S. G. Hosseini & M. Bazrgary, "Improvement of thermal decomposition properties of ammonium perchlorate particles using some polymer coating agents", Journal Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 113, pp. 721-730, 2013.
- [11] Zh. Zhoua, Sh. Tian, D. Zeng, G. Tang & Ch. Xie, "MOX (M = Zn, Co, Fe)/AP shell-core nanocomposites for self-catalytical decomposition of ammonium perchlorate", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 513, pp. 213-219, 2012.
- [12] L. J. Chen, G. S. Li & L. P. Li, "CuO Nanocrystals in thermal decomposition of Ammonium Perchlorate Stabilization, structural characterization and catalytic activities", Journal Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 2, pp. 581-587, 2008.
- [13] W. Jun, H. Shanshan, L. Zhanshuang, J. Xiaoyan, Z. Milin & J. Zhaohua, "Self-assembled CuO nanoarchitectures and their catalytic activity in the thermal decomposition of ammonium perchlorate", Colloid Polymer Science, Vol. 20, pp. 853-858, 2009.
- [14] N. B. Singh & A. K. Ojha, "Co-precipitation of a mixture of CuO and Cr_2O_3 through $\text{NaN}_3\text{-KNO}_3$ eutectic mixture and its catalytic activity", Indian Journal of Chemistry, Vol. 6, pp. 2475-2479, 2002.
- [15] S. Satyawati, L. Joshi, R. Prajakta, L. Patil & V. N. Krishnamurthy, "Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate in the Presence of Nanosized Ferric Oxide", Defence science journal, Vol. 58, pp. 721-727, 2008.
- [16] Said, M. M. Abd, E. L. Wahab, S. A. Soliman & M. N. Goda, "Synthesis and Characterization of Nano CuO-NiO Mixed Oxides", Nuclear Science and Engineering, Vol. 2, pp. 17-28, 2014.
- [17] G. Singh, I. P. Kapoor, S. Dubey & R. P. Srivastava, "Preparation, characterization and catalytic behavior of CdFe_2O_4 and Cd nanocrystals on AP, HTPB and composite solid propellants", Thermochemica Acta, Vol. 511, pp. 112-118, 2010.

- [31] P. S. Low, J. L. Bada & G. N. Somero, "Temperature Adaptation of enzymes: roles of the free energy, the enthalpy, and the entropy of activation", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol. 70, pp. 430-432, 1973.
- [32] H. Zarrok, A. Zarrouk, R. Salghi, M. Assouag, B. Hammouti, H. Oudda, S. Boukhris, S. S. Deyab & I. Warad "Inhibitive properties and thermodynamic characterization of quinoxaline derivative on carbon steel corrosion in acidic medium", *Der Pharmacia Lettre*, Vol. 5, pp. 43-53, 2013.
- [33] K. J. Laidler, "Chemical Kinetics", 1987.
- [34] P. W. Atkins & J. D. Paula, *Physical Chemistry*, 8th Ed., Freeman, New York, 2006.
- the model-fitting and isoconversional (model-free) methods", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 139, pp. 128-135, 2008.
- [28] N. Sbirrazzuoli, L. Vincent, A. Mija & N. Guigo, "Integral, Differential and Advanced Isoconversional Methods Complex Mechanisms and Isothermal Predicted Conversion-Time Curves", *Chemometrics and Intelligent Laboratory*, Vol. 96, pp. 219-226, 2009.
- [29] S. Vyazovkin & C. A. Wight, "Isothermal and Nonisothermal Kinetics of Reactions of Solids", *Journal Physical Chemistry*, Vol. 17, pp. 407-433, 1998.
- [30] Eslami, S. G. Hosseini & V. Asadi, "The effect of microencapsulation with nitrocellulose on thermal properties of sodium azide particles", *progress in organic coating*, Vol. 65, pp. 65, 2009.