

بررسی اثر پوشش دهی نانو استیل استونات منگنز بر روی مکانیسم تجزیه حرارتی آمونیوم پر کلرات

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

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

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

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

* عهده دار مکاتبات: m.tahriri@mut-es.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۷/۱۹، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۲/۱۲)

چکیده: برای کاهش دمای تجزیه حرارتی آمونیوم پر کلرات، نانو پوشش استیل استونات منگنز $Mn(acac)_3$ با استفاده از فرایند سل-ژل تهیه و بر روی سطح ذرات آمونیوم پر کلرات پوشش داده شد. تجزیه و تحلیل آنالیز وزن سنجی گرمایی (TG) نانو پوشش استیل استونات منگنز نشان داد که این ترکیب قبل از تجزیه حرارتی آمونیوم پر کلرات به نانو اسپینل منگنز تبدیل می شود و این نانو اسپینل منگنز از طریق مکانیسم انتقال الکترون اثر کاتالیستی خوبی بر روی تجزیه حرارتی کاتالیستی آمونیوم پر کلرات می گذارد. در این مقاله برای اثبات تشکیل نانو پوشش بر روی سطح آمونیوم پر کلرات تصاویر میکروسکوب روبشی (SEM) و الگوی پراش پرتو X (XRD) گرفته شد. برای بررسی نانو کامپوزیت تهیه شده EDS گرفته شد. همچنین اثر کاتالیستی نانو اسپینل منگنز تهیه شده از تجزیه نانو پوشش استیل استونات منگنز، در مکانیسم تجزیه حرارتی آمونیوم پر کلرات توسط تجزیه و تحلیل حرارتی کالری سنجی پویایی دیفرانسیلی (DSC) و آنالیز وزن سنجی گرمایی (TG) مورد بررسی قرار گرفت و باعث کاهش دمای تجزیه برای دو پیک تجزیه آمونیوم پر کلرات به ترتیب از $422^\circ C$ به $318^\circ C$ و از $317^\circ C$ به $279^\circ C$ برای نانو کامپوزیت $Mn(acac)_3/AP$ شده است. با توجه به کاهش دمای هر دو پیک تجزیه حرارتی آمونیوم پر کلرات مشخص شد که نانو پوشش استیل استونات اثر بسزایی بر روی تجزیه حرارتی آمونیوم پر کلرات داشته است و در نهایت باعث بهبود عملکرد پیشراندهای جامد می شود.

واژه‌های کلیدی:

آمونیوم پر کلرات، پوشش دهی، استیل استونات منگنز.

۱- مقدمه

عمده ترین اکسندهایی که در فرمولاسیون پیشراندهای جامد کامپوزیتی مورد استفاده قرار می گیرند شامل آمونیوم پر کلرات (AP)^۱، آمونیوم نترات (AN)^۲، نیترو گوانیدین (NG)^۳، پتاسیم پر کلرات^۴ و غیره هستند که در این تحقیق اصلاح رفتار تجزیه ای و احتراقی آمونیوم پر کلرات به عنوان متداول ترین اکسیدکننده مد نظر می باشد [۱-۳].

از جمله مهم ترین پارامترهایی که در مورد عملکرد پیشراندهای جامد کامپوزیتی مطرح است افزایش سرعت سوزش و انرژی پیشرانده و یا افزایش کارایی آن به عنوان پارامتر کلیدی در طراحی پیشراندها است که تابعی از فرمولاسیون پیشراندها می باشد. یکی از اجزای این فرمولاسیون اکسنده است.

قابل توجهی کاهش می‌دهند. برای تعیین اثر نانو کاتالیزور از مقادیر متفاوت ۲ و ۵ درصد وزنی و در اندازه ۳۱ نانومتر استفاده شده است و دمای تجزیه حرارتی پر کلرات آمونیم را حدود 90°C کاهش داده‌اند [۱۹].

همچنین در سال ۱۹۷۷ کیش و همکارانش^{۱۱} مخلوط کاتالیست فلزی MnO_2 با اندازه ذره $48\ \mu\text{m}$ با آمونیم پر کلرات بررسی کردند، نتایج آنالیز حرارتی نشان داد دمای تجزیه حرارتی آمونیم پر کلرات حدوداً 80°C کاهش یافته است [۲۰].

چن و همکارانش^{۱۱} در سال ۲۰۱۴ [۲۱] اثر کاتالیستی MnO_2 با اندازه ذره ۲۱ nm بر روی تجزیه حرارتی آمونیم پر کلرات به روش مخلوط مکانیکی بررسی کردند که دمای تجزیه حرارتی آمونیم پر کلرات حدود 98°C کاهش یافت؛ اما اضافه کردن کاتالیست به روش مخلوط مکانیکی با اینکه دمای تجزیه حرارتی آمونیم پر کلرات را کاهش می‌دهد باعث تغییر مورفولوژی ذرات آمونیم پر کلرات و تجمع ذرات کاتالیست در محیط واکنش می‌شود که در این پروژه این معایب با استفاده از روش پوشش دهی به جای روش مخلوط مکانیکی رفع شد. نتایج نشان داد، هر دو کاتالیزور CuO و MnO_2 بر روی تجزیه حرارتی آمونیم پر کلرات مؤثر هستند اما نانو کاتالیزورها به خاطر ریز بودن ذراتشان سطح واکنش را افزایش می‌دهند بنابراین تاثیر بالاتری برای تسریع تجزیه حرارتی آمونیم پر کلرات دارند؛ بنابراین کاهش دمای تجزیه آمونیم پر کلرات زمانی که با نانو کاتالیزور CuO و MnO_2 مخلوط گردیده بیشتر می‌باشد. در سال ۲۰۱۴ سینگ و همکارانش مخلوط آگزالات منگنز با آمونیم پر کلرات توسط دستگاه آنالیز حرارتی بررسی کردند، نتایج آنالیز حرارتی نشان داد این کاتالیست دمای تجزیه حرارتی آمونیم پر کلرات را حدوداً 98°C کاهش داد [۲۲]. از آنجایی که فلزات واسطه به صورت ترکیب فلزی هم می‌توانند اثر بسزایی بر روی کاهش دمای آمونیم پر کلرات داشته باشند بنابراین در این مقاله از پیش ماده منگنز (استیل استون منگنز) استفاده شد.

آمونیم پر کلرات (AP)^۱ به عنوان یک ماده پر انرژی و عامل اکسیدکننده اصلی سوخت موشک، بسیار حائز اهمیت است، اما تجزیه دو مرحله‌ای AP با فواصل دمایی زیاد از همدیگر باعث کاهش رانش^۵ موتور^{۱۱} می‌شود [۴-۶]؛ بنابراین از گذشته تا به حال، تحقیقات زیادی به منظور بهبود تجزیه حرارتی آمونیم پر کلرات توسط مواد افزودنی به عنوان کاتالیست در حال بررسی هستند. بسیاری از دانشمندان، خواص شیمیایی انواعی از مواد افزودنی را بر روی تجزیه حرارتی AP مورد مطالعه قرار داده‌اند؛ اما در این میان اکسیدهای فلزی M_xO_y به طور گسترده به عنوان کاتالیزورهای فلزی کارآمد برای تسریع تجزیه حرارتی AP استفاده شده است [۷-۱۴].

بیرکامشو و نیومن^۶ از اولین محققانی بودند که در سال ۱۹۵۵ تأثیر کاتالیزورهای مختلف را بر تجزیه حرارتی آمونیم پر کلرات بررسی کرده‌اند. این محققان پی بردند که کارآمدترین کاتالیزور برای تجزیه حرارتی آمونیم پر کلرات، دی‌اکسید منگنز است و اکسید آهن در دمای پایین کمترین کارایی را بر تجزیه حرارتی آمونیم پر کلرات دارد و اکسید آلومینیوم هم بر تجزیه حرارتی آمونیم پر کلرات تأثیری ندارد [۱۵]. ژاکوب و گالوی^۷ در دهه‌های گذشته عملکرد اکسید منگنز را بر تجزیه حرارتی آمونیم پر کلرات بررسی کرده‌اند. با توجه به نتایج آن‌ها، دی‌اکسید منگنز فعالیت کاتالیزوری خوبی بر روی آمونیم پر کلرات داشته است، اما این کاتالیزور فقط در اول واکنش یعنی زمانی که تماس کافی بین کاتالیزور و آمونیم پر کلرات وجود دارد مؤثر می‌باشد [۱۶-۱۷].

اکسید مس یک ظرفیتی نیز به عنوان کاتالیزور در دمای پایین مورد مطالعه قرار گرفته است. ژاکوب و ژاکوب^۸ پی بردند که نانو کاتالیزور Cu_2O به علت فعالیت کاتالیزوری و تکامل گرمایی آن در طی اکسیداسیون اکسید مس باعث کاهش زمان تأخیر سوزش پر کلرات می‌شود [۱۸]. در بررسی دیگری توسط ایومن^۹ در سال ۲۰۱۵ مشخص شده است که نانوذرات CuO دمای تجزیه حرارتی دمای پیک تجزیه در دمای بالا و پیک تجزیه در دمای پایین^{۱۱} آمونیم پر کلرات را به میزان

۲- مواد و روش انجام آزمایش

۲-۱- مواد و تجهیزات مورد استفاده

همه مواد شامل پرمنگنات پتاسیم ((KMnO_4) (۹۷٪)، استیل استون ($(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)$ (۹۹/۵٪) و اتانول ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ (۹۹/۸٪) از شرکت مرک آلمان خریداری شدند و آمونیوم پر کلرات (AP) از شرکت سیگما خریداری شد. همچنین همه مواد بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

به منظور مطالعه ساختار نانوذرات $\text{Mn}(\text{acac})_3$ ، ابتدا نانوکامپوزیت AP/ $\text{Mn}(\text{acac})_3$ چندین بار با آب مقطر شسته شد تا AP به طور کامل، حل شد و در نهایت نانو پوشش $\text{Mn}(\text{acac})_3$ باقی ماند. سپس ساختار کریستال نانو پوشش $\text{Mn}(\text{acac})_3$ توسط دستگاه پراش اشعه X^{RD} با مدل X'PertPro در محدوده 2θ از 10° تا 80° شناسایی شد.

همچنین، برای بررسی چگونگی پوشش دهی در نانوکامپوزیت هسته/پوسته $\text{Mn}(\text{acac})_3/\text{AP}$ ، تصاویری از آمونیوم پر کلرات خالص و نانو کامپوزیت تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) Tescan Vega3 Czech Republic ثبت شد.

برای بررسی عملکرد کاتالیستی نانو پوشش $\text{Mn}(\text{acac})_3$ در تجزیه حرارتی AP از دستگاه کالری سنجی پویشی دیفرانسیلی (DSC) 14 و آنالیز وزن سنجی گرمایی (TG) 15 با مشخصات Pekin Elmer STA 6000 استفاده شد و آزمون های DSC و TG تحت گاز Ar در محدوده دمای 520°C - 30°C با سرعت حرارت دهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ گرفته شد.

۲-۲- تهیه نانو کامپوزیت ۴٪ وزنی $\text{Mn}(\text{acac})_3/\text{AP}$ با

روش سل-ژل

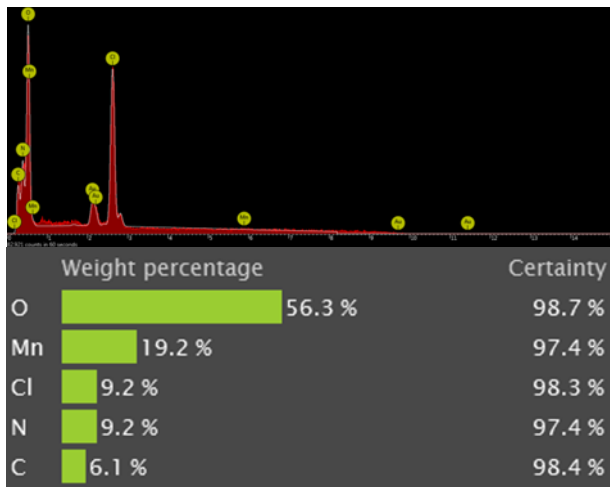
برای سنتز $\text{Mn}(\text{acac})_3$ ، محلول آبی پرمنگنات پتاسیم به 10 میلی لیتر محلول استیل استون $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت 30 دقیقه در دمای 25°C توسط یک همزن مغناطیسی به آرامی به هم زده شد و سپس مخلوط حاصله داخل حمام آب یخ برای به دست آوردن محصول بیشتر به مدت 15

با توجه به عملکرد بسیار بالای نانو ذرات اکسید فلزی در تجزیه آمونیوم پر کلرات، بسیاری از محققان توجه خود را به کاتالیزورهای نانو اکسیدهای فلزی M_xO_y به جای میکرو اکسیدهای فلزی M_xO_y برای تسریع تجزیه حرارتی AP معطوف کرده اند [۲۳-۲۷]. همان طور که مشاهده شد در کارهای قبلی، نانو کاتالیزورهای اکسید فلزی M_xO_y و آمونیوم پر کلرات توسط روش تکنولوژی اختلاط مکانیکی با هم دیگر مخلوط شدند؛ که به دلیل آگلومره شدن نانو ذرات اکسید فلزی، این نانو کاتالیست ها به صورت یکنواخت بر روی سطح AP قرار نمی گیرند. در نتیجه فرایند کاتالیزوری در این فرایندها کاهش می یابد و برای بهتر کردن این فرایند نیاز به استفاده از مقادیر زیادتری از کاتالیست می باشد که منجر به کاهش درصد وزنی AP در سوخت و در نهایت کاهش عملکرد موتور می شود.

در این مطالعه، از روش سل-ژل برای پوشش دهی نانو پوشش استیل استونات منگنز بر روی سطح آمونیوم پر کلرات استفاده شد که به پراکنش بهتر نانو کاتالیست منجر می شود و باعث افزایش فعالیت کاتالیستی و کاهش مصرف کاتالیست می گردد. همچنین با توجه به فعالیت بالای سطح نانو کاتالیزورهای اکسید فلزی بر روی تجزیه حرارتی آمونیوم پر کلرات، در این تحقیق در حین تجزیه آمونیوم پر کلرات ابتدا نانو اسپینل منگنز از تجزیه حرارتی نانو پوشش استیل استونات منگنز به دست می آید و سپس نانو اسپینل منگنز بر روی تجزیه حرارتی آمونیوم پر کلرات اثر می گذارد.

در مطالعات اخیر هنوز هیچ گونه گزارشی در مورد استفاده پیش ماده استیل استونات منگنز که در حین تجزیه AP به راحتی شکسته شده و نانو ذرات Mn_3O_4 را در فاز گازی تولید می کند گزارش نشده است. این فرایند منجر به تولید نانو ذرات بسیار ریزتر و فعال تر برای تجزیه AP می گردد.

است که کاتالیست استیل استونات منگنز ($Mn(C_5H_6O_2)_3$) بر روی آمونیوم پر کلرات (NH_4ClO_4) قرار گرفته است.



شکل (۲): تصویر EDS نانو کامپوزیت هسته/پوسته ($Mn(acac)_3/AP$)

۳-۲- ساختار نانو کاتالیست $Mn(acac)_3$

در شکل ۳ خلوص و اندازه کریستال‌های $Mn(acac)_3$ در ناحیه 2θ از 10° تا 80° توسط الگوی XRD بررسی شده است. تمام پیک‌های الگوی XRD تیز می‌باشند که این امر نشان‌دهنده تبلور خوب $Mn(acac)_3$ است (JCPDS No. 13-0736) [۲۹]. همچنین اندازه تقریبی بلورک $Mn(acac)_3$ با استفاده از معادله (۱) شرر^{۱۶} محاسبه شده است.

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

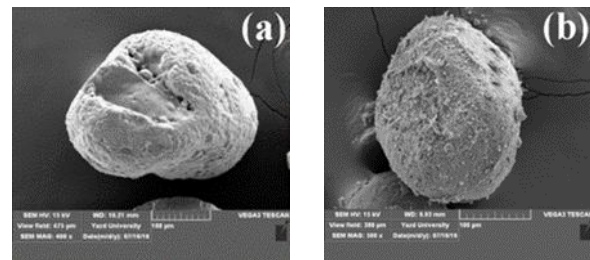
در رابطه (۱) اندازه ذرات برحسب نانومتر، λ طول موج استفاده شده در آنالیز XRD (1.5406 \AA)، θ زاویه براگ و β عرض پیک برحسب رادیان در نصف حداکثر شدت پیک است. با توجه به رابطه (۱) و الگوی XRD در شکل ۳ اندازه تقریبی بلورک حدوداً $41/19 \text{ nm}$ تخمین زده شد.

دقیقه قرار گرفت. در نهایت رسوب حاصله توسط سانتریفوژ جدا شد و چندین بار محصول واکنش برای خارج نمودن آب موجود در رسوب توسط اتانول شستشو داده شد، در نهایت ژل همگن از نانو کاتالیست $Mn(acac)_3$ به مقدار ۰.۴٪ وزنی به ۹/۶ گرم پودر AP اضافه گردید و به مدت ۱۵ دقیقه برای به دست آوردن نانو کامپوزیت با ساختار هسته/پوسته $Mn(acac)_3/AP$ به آرامی به هم زده شد. محصول نهایی در دمای $25^\circ C$ خشک شد [۲۸].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مورفولوژی آمونیوم پر کلرات خالص و نانو کامپوزیت $Mn(acac)_3/AP$

در شکل ۱ تصاویر SEM کریستال‌های کروی AP خالص و نانو کامپوزیت $Mn(acac)_3/AP$ نشان داده شده است، همان‌طور که مشاهده می‌شود، سطح آمونیوم پر کلرات خالص متخلخل می‌باشد درحالی‌که سطح نانو کامپوزیت $Mn(acac)_3/AP$ نسبت به AP خالص به طور یکدست بسیار زبر و ناهموار می‌باشد و این نشان‌دهنده این است که نانوذرات استیل استونات منگنز بر روی سطح آمونیوم پر کلرات قرار گرفته‌اند و منجر به تولید ساختار هسته/پوسته $Mn(acac)_3/AP$ شده است.



شکل (۱): تصاویر SEM، AP خالص (a) و نانو کامپوزیت هسته/پوسته $Mn(acac)_3/AP$ (b)

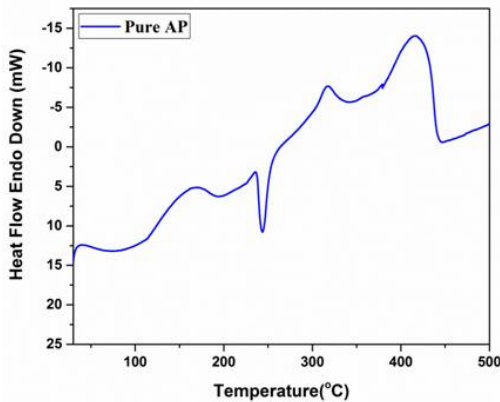
در شکل ۲ آنالیز EDS نانو کامپوزیت هسته/پوسته $Mn(acac)_3/AP$ همراه درصد فراوانی عناصر تشکیل‌دهنده آن آورده شده است؛ بنابراین با توجه به این شکل مشخص شده

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

کلرات خالص و نانو کامپوزیت $Mn(acac)_3/AP$

در شکل ۵ منحنی DSC و در شکل ۵ منحنی TG/DTG آمونیوم پر کلرات خالص از دمای $30^{\circ}C$ تا $520^{\circ}C$ در نرخ حرارت دهی $10^{\circ}C/min$ آورده شده است، منحنی کالری سنجی روبشی دیفرانسیلی (DSC) سه پدیده را نشان داده است. الف- پیک گرماگیر در دمای $243^{\circ}C$ نشان دهنده انتقال فاز آمونیوم پر کلرات از اورتورومبیک به مکعبی است.

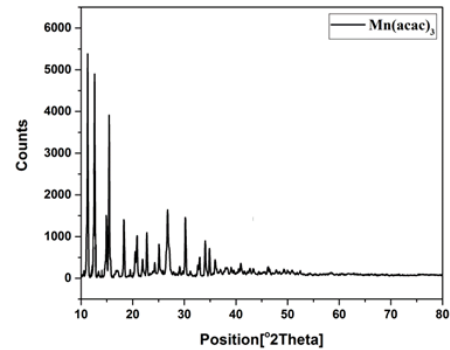
ب- پیک گرماده اول در دمای $317^{\circ}C$ نشان دهنده تجزیه جزئی آمونیوم پر کلرات و تشکیل یک حد واسط متناظر است. ج- پیک گرماده دوم در دمای $422^{\circ}C$ نشان دهنده تجزیه کامل آمونیوم پر کلرات و تبدیل محصولات حد واسط به محصولات فرار متناظر می باشد [۲۱ و ۳۳].



شکل (۵): منحنی DSC آمونیوم پر کلرات خالص

در شکل ۶ منحنی TG تجزیه حرارتی آمونیوم پر کلرات خالص از دمای حدود $300^{\circ}C$ شروع و تا دمای $440^{\circ}C$ در نرخ حرارت دهی $10^{\circ}C/min$ با یک شیب ملایم به همراه دو پدیده کاهش وزن آمونیوم پر کلرات نشان می دهد.

الف- در مرحله اول حدود ۳۰ درصد از وزن آمونیوم پر کلرات کاهش پیدا کرده که این مرحله مربوط به تجزیه ناقص آمونیوم پر کلرات است.



شکل (۳): الگوی XRD نانوذرات $Mn(acac)_3$

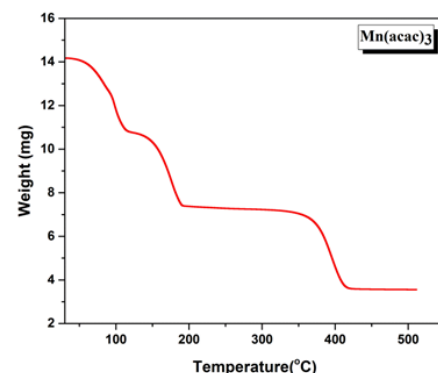
۳-۳-۳ اثر فعالیت کاتالیستی $Mn(acac)_3$ بر روی تجزیه

حرارتی آمونیوم پر کلرات

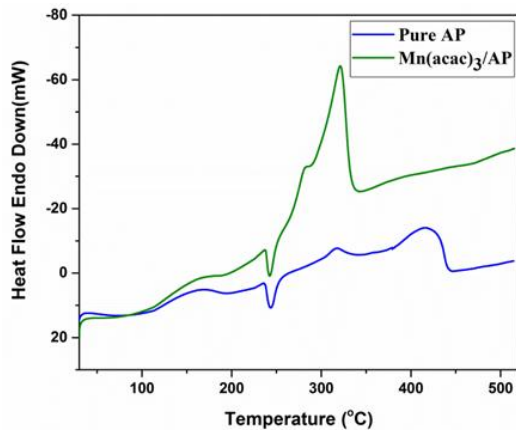
۱-۳-۳ تجزیه حرارتی $Mn(acac)_3$ به نانو اسپینل منگنز

(Mn_3O_4)

همان طور که در شکل ۴ مشاهده می شود استیل استونات منگنز دارای سه پله کاهش وزن می باشد. پله اول: حدوداً ۲۰٪ کاهش وزن در دمای $30-98^{\circ}C$ اتفاق افتاده است که این کاهش وزن مربوط به حذف یک یون لیگاند استیل استونات یا تبدیل $Mn(acac)_3$ به $Mn(acac)_2$ می باشد [۳۰]. در پله دوم در محدوده دمایی $98-180^{\circ}C$ حدوداً ۴۱٪ کاهش وزن اتفاق افتاده است که این کاهش وزن مربوط به کامل شدن اکسیداسیون CH_3 و تبدیل Mn^{2+} به Mn^{3+} می باشد؛ اما در پله سوم کاهش وزن با شدت بیشتری در محدود دمایی $396-180^{\circ}C$ اتفاق افتاده است که این کاهش وزن نشان دهنده تولید نانو ذرات اسپینل منگنز می باشد [۳۱].



شکل (۴): منحنی TG نانو پوشش $Mn(acac)_3$

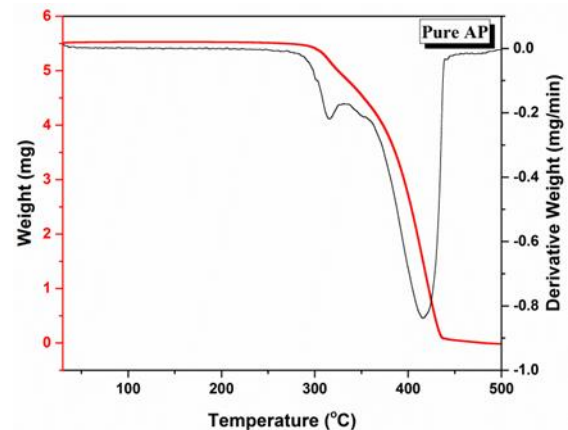


شکل (۷): منحنی‌های DSC آمونیم پر کلرات خالص و نانو کامپوزیت $Mn(acac)_3/AP$

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 پر کلرات اثری ندارد، اما منجر به کاهش دمای تجزیه برای پیک گرماده اول از $422^\circ C$ به $318^\circ C$ و برای پیک گرماده دوم از $317^\circ C$ به $279^\circ C$ برای سیستم $Mn(acac)_3/AP$ شده است. با توجه به این تغییرات، محدوده دمایی تجزیه آمونیم پر کلرات با پوشش پیش ماده استیل استونات منگنز کاهش یافته است. در این کار تحقیقاتی چون قبل از تجزیه کامل آمونیم پر کلرات ابتدا نانو پوشش استیل استون منگنز بر اثر تجزیه حرارتی به نانو اسپینل منگنز در حالت گازی تبدیل می‌شود بنابراین نانو اسپینل منگنز به‌عنوان یک کاتالیست خوبی برای تجزیه حرارتی AP به حساب می‌آید.

همچنین، منحنی TG و DTG در شکل ۸ برای تجزیه حرارتی نانو کامپوزیت $Mn(acac)_3/AP$ دو پدیده کاهش وزن نزدیک به هم را نشان داده است.

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



شکل (۶): منحنی‌های TG و DTG آمونیم پر کلرات خالص

نمودار DSC آمونیم پر کلرات AP خالص و نانو کامپوزیت $Mn(acac)_3/AP$ در نرخ حرارت دهی $10^\circ C/min$ در شکل ۷ آورده شده است، منحنی کالری‌سنجی روبشی دیفرانسیلی (DSC) سه پدیده را نشان می‌دهد.

الف- پیک گرماگیر در دمای $243^\circ C$ نشان‌دهنده انتقال فاز آمونیم پر کلرات از اورتورومبیک به مکعبی است.

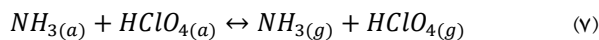
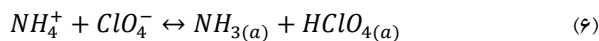
ب- پیک گرماده اول در دمای $279^\circ C$ نشان‌دهنده فرایند تجزیه دمای پایین (LTD) آمونیم پر کلرات است.

ج- پیک گرماده دوم در دمای $318^\circ C$ نشان‌دهنده فرایند تجزیه دمای بالا (HTD) است که آمونیم پر کلرات در این دما به طور کامل تجزیه می‌شود.

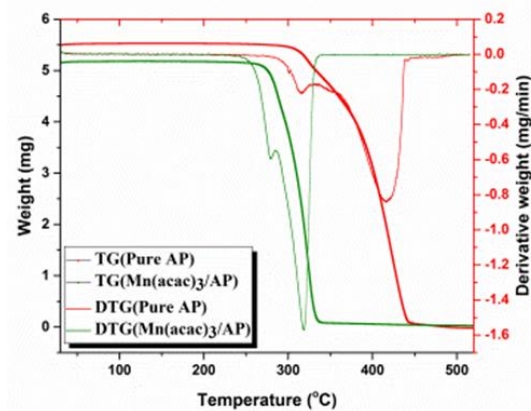
رادیکال ClO_3° دامی برای الکترون‌ها می‌باشد و الکترون به دام افتاده بنابراین رادیکال ClO_3° به یون ClO_3^- تبدیل می‌شود. پس از آن، یون کلریت و رادیکال ClO_4° با فعل و انفعال با یون‌های NH_4^+ و غیره تجزیه می‌شوند و از برهمکنش آن‌ها، محصولات ثانویه تشکیل می‌شوند که در بین آن‌ها کلر و آب از همه بیشتر تشکیل می‌شوند. آمونیاک و پرکلریک اسید محصولات اولیه می‌باشند که در آزمایش‌ها توسط محققان مختلف شناسایی شده‌اند [۳۶].

۳-۴-۲ مکانیسم انتقال پروتون

در مرحله اول یون‌ها در شبکه آمونیوم پر کلرات جفت می‌شوند و در مرحله دوم تجزیه مولکول پیچیده، از طریق انتقال پروتون از کاتیون NH_4^+ به آنیون ClO_4^- شروع می‌شود، سپس در مرحله سوم مولکول پیچیده به آمونیاک و اسید پرکلریک تجزیه می‌شود [۳۶].



مولکول‌های NH_3 و HClO_4 هر دو بر روی سطح پر کلرات جذب شده واکنش می‌دهند. تعداد زیادی واکنش در فاز گازی بین مولکول‌های NH_3 و HClO_4 رخ می‌دهند که منجر به تشکیل محصولات جانبی نظیر O_2 ، N_2O ، Cl_2 ، NO و H_2O در دمای پایین ($>350^\circ\text{C}$) می‌شوند. اسید پرکلریک ناپایدار است و به همین دلیل دو نقطه‌نظر متفاوت در مورد آن وجود دارد. یکی از این نظرات این است که اسید پرکلریک سریعاً تجزیه می‌شود و دیگری این است که اسید پرکلریک با سرعت بیشتری از آمونیاک جذب می‌شود که این امر باعث می‌شود اکسیداسیون آمونیاک ناقص انجام شود و یک محیط اشباع از آمونیاک ایجاد شود و به همین دلیل هر دو عامل باعث اشباع شدن آمونیاک در محیط می‌شوند؛ بنابراین فرایند تجزیه در لایه جذب شده در دمای بالا ($<350^\circ\text{C}$) رخ می‌دهد. [۳۷]. در نتیجه تجزیه دمابالا (HTD)، کند و تحت یک تحول ناقص انجام می‌شود. محصولات O_2 ، Cl_2 ، NO ، N_2O ، HCl ، NO_2



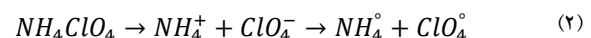
شکل (۸): منحنی‌های TG و DTG آمونیوم پر کلرات خالص و نانو کمپوزیت $\text{Mn}(\text{acac})_3/\text{AP}$

۳-۴-۳ مکانیسم تجزیه حرارتی AP

تحقیقات بسیاری برای تعیین مکانیسم تجزیه حرارتی آمونیوم پر کلرات انجام شده است و دو مکانیسم مناسب از قبیل انتقال الکترون و انتقال پروتون برای تجزیه حرارتی آن ارائه شده است؛ اما هنوز هم به‌عنوان یک موضوع مهم مورد بحث می‌باشد.

۳-۴-۱ مکانیسم انتقال الکترون

بر اساس این مکانیسم، تجزیه به علت انتقال الکترون از آنیون به کاتیون رخ می‌دهد [۳۴ - ۳۵].



بعد از انتقال الکترون، رادیکال آمونیوم به آمونیاک و اتم H تجزیه می‌شود.

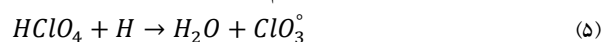


انتقال اتم H در شبکه رخ می‌دهد و الکترون دقیقاً مانند آنیون در شبکه انتقال پیدا می‌کند:



پس در نتیجه برهمکنش بین رادیکال ClO_4° و H، HClO_4 تشکیل می‌شود.

همچنین ممکن است در تعامل با اتم H واکنش ادامه پیدا کند:



۴- نتیجه گیری

هدف از این تحقیق سنتز و پوشش نانوذرات استیل استونات منگنز به روش سل-ژل و بررسی فعالیت کاتالیزوری نانو اسپینل منگنز تهیه شده از تجزیه حرارتی نانو استیل استونات منگنز بر روی تجزیه حرارتی آمونیوم پر کلرات می‌باشد. بر اساس منحنی‌های DSC و TG نانو کامپوزیت $Mn(acac)_3/AP$ کاتالیست اسپینل منگنز اثر کاتالیستی بسیار فعالی بر روی تجزیه حرارتی آمونیوم پر کلرات و اصلاح خواص احتراقی آن ایجاد کرد.

تجزیه‌های حرارتی DSC و TG بر روی آمونیوم پر کلرات خالص و نانو کامپوزیت $Mn(acac)_3/AP$ تهیه شده، انجام شد و مشخص گردید که تجزیه حرارتی آمونیوم پر کلرات حاوی این نانوذرات در دماهای بسیار پایین تری در مقایسه با آمونیوم پر کلرات خالص صورت می‌گیرد. پیک‌های تجزیه حرارتی آمونیوم پر کلرات خالص که به صورت دو پیک با دمای مشخص و فواصل دمایی بالا صورت گرفته در حضور نانوذرات مورد نظر به صورت دو پیک با فواصل دمایی پایین تری تشکیل شدند. پیک گرماگیر تجزیه حرارتی آمونیوم پر کلرات که مربوط به انتقال فاز از ساختار ارتورومبیک به مکعب است در حضور نانوذرات کاتالیست تغییرات بسیار کمی داشته و تقریباً بدون تغییر باقی می‌ماند.

مکانیسم تجزیه حرارتی آمونیوم پر کلرات در حضور نانو اسپینل منگنز چون یون منگنز از نظر نیمه‌هادی نوع p است و دارای مکان‌های خالی برای گرفتن الکترون، یون پر کلرات می‌باشد بنابراین تجزیه حرارتی آمونیوم پر کلرات از طریق مکانیسم انتقال الکترون پیش می‌رود و کاهش دمایی حدوداً $104^\circ C$ را در پی داشته است.

۵- مراجع

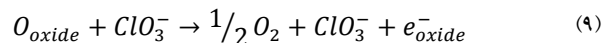
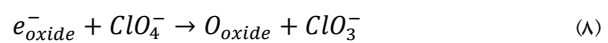
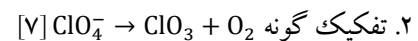
[1] S. Banerjee & S. R. Chakravarthy, "Ammonium Perchlorate-Based Composite Solid Propellant Formulations with Plateau Burning Rate Trends", Translated from Fizika Goreniya i Vzryva. Vol. 43, pp. 73-81, 2007.

H_2O و ClO_2 ، NH_3 در واکنش‌های فاز گاز در طول دومین تجزیه گرماده تشکیل می‌شوند [۳۸-۴۰].

از آنجایی که Mn_3O_4 نیمه‌هادی نوع P هست و دارای سایت‌های مؤثر یا حفره‌های مثبت بر روی سطح کاتالیست برای پذیرش الکترون از یون پر کلرات هستند؛ بنابراین، این کاتالیست به انتقال الکترون برای تجزیه حرارتی آمونیوم پر کلرات به صورت مکانیسم انتقال الکترون کمک می‌کند.

این مکانیسم شامل دو مرحله بسیار مهم است:

۱. اکسیداسیون آمونیاک.

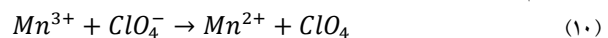


e_{oxide} = یک حفره مثبت در باند والانس اکسید فلزی است.

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

در مرحله اول، ابتدا اکسیداسیون آمونیاک توسط اسپینل منگنز صورت می‌گیرد و در مرحله دوم اسپینل منگنز الکترون اهداشده از اکسیداسیون آمونیاک را می‌پذیرند که باعث تفکیک ClO_4^- می‌شود [۴۱].

Mn_3O_4 نقش خوبی از نظر کاتالیستی در تجزیه حرارتی AP ایفا می‌کند. اسپینل منگنز حاوی یون‌های Mn^{2+} و Mn^{3+} می‌باشد که یون Mn^{2+} با آرایش الکترونی $3d^5$ نیمه پر و پایدار می‌باشد و تمایلی برای گرفتن الکترون از یون پر کلرات ندارد، اما یون Mn^{3+} به دلیل داشتن آرایش الکترونی $3d^4$ برای رسیدن به یک آرایش الکترونی پایدار تمایل به گرفتن الکترون از یون پر کلرات دارد؛ بنابراین با گرفتن الکترون از یون منفی ClO_4^- به یک آرایش نیمه پر و پایدار می‌رسد که این امر باعث پیش رفتن تجزیه حرارتی آمونیوم پر کلرات به طور سریع از طریق مکانیسم انتقال الکترون شده است [۹].



- Propellant", *Propell. Explos. Pyrotech.* Vol. 31, pp. 447–451. 2006.
- [12] E. A. Gheshlaghi, B. Shaabani, A. Y. Khodayari, A. A. Kalandaragh & R. Rahimi, "Preparation of CuO nanopowders and their catalytic activity in photodegradation of Rhodamine-B", *Pow. Tech.* Vol. 217, pp. 330–339. 2012.
- [13] F. Davar, F. Mohandes & M. Salavati-Niasari, "Synthesis and characterization manganese oxide nanobundles from decomposition of manganese oxalate", *Inorganica. Chimica. Acta.* Vol. 362, pp. 3663–3668. 2009.
- [14] G. Singh, I. P. Singh Kapoor, R. Dubey & P. Srivastava, Preparation, characterization and catalytic effects of copper oxalate nanocrystals", *J. Alloys Compd.* Vol. 513, pp. 499– 505. 2012.
- [15] L. Bircomshaw & B. Newman, "Thermal decomposition of ammonium perchlorate", *Proc. Roy. Soc.* Vol. 227, pp. 228–237. 1995.
- [16] A. Galwey & P. Jacobs, "High-temperature thermal decomposition of ammonium perchlorate", *J. Chem. Soc.* Pp. 837–844. 1959.
- [17] A. Hermony & A. Salmon, "The catalytic decomposition of ammonium perchlorate, Eighth Symp. Combust", The Williams and Wolkins Co, Baltimore. pp. 656. 1962.
- [18] P. Jacobs & A. Kureishy, The effect of additives on thermal decomposition of ammonium perchlorate, in: Eighth Symp. Combust., The Williams and Wolkins Co, Baltimore, pp. 672–677. 1962.
- [19] 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.
- [20] K. Kishore, V. R. P. Verneker & M. R. Sunitha, "Effect of Manganese Dioxide on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate" *J. appl. Chem. Biotechnol.* Vol. 27, pp. 415-422. 1977.
- [21] L. Chen & D. Zhu, "The particle dimension controlling synthesis of α - MnO_2 nanowires with enhanced catalytic activity on the thermal decomposition of ammonium perchlorate", *Solid State Sci.* Vol. 27, pp. 69-72. 2014.
- [2] M. Celina, L. Minier & R. Assink, "Development and Application of Tools to Characterize the Oxidative Degradation of AP/HTPB/Al Propellants in a Propellant Reliability Study", *Thermochimica Acta.* Vol. 384, pp. 343-349. 2002.
- [3] C. Peroni, Y. Guengant, C. Paillard & R. Cabioch, "Porosity characterization through microtomography analysis on thermal damaged AP based propellants", *SNPE Energ. Mater. Le Bouchet Research centre and CNRS-LCSR*, 2005.
- [4] V. S. Yazovkin & C. A. Wight, "Kinetics of thermal decomposition of cubic ammonium perchlorate", *Chem. Mater.* Vol. 11, pp. 3386–3393. 1999.
- [5] V. V. Boldyrev, "Synthesis of Co Nanoparticles and Their Catalytic Effect on the Decomposition of Ammonium Perchlorate", *Thermo. chim. Acta.* Vol. 443, pp. 1–36. 2006.
- [6] L. Rosso & M. E. Tuckerman, "Direct evidence of an anomalous charge transport mechanism in ammonium perchlorate crystal in an ammonia-rich atmosphere from first-principles molecular dynamics", *Sol. St. Ion.* Vol. 161, pp. 219–229. 2003.
- [7] V. V. Boldyrev, "Synthesis of Co Nanoparticles and Their Catalytic Effect on the Decomposition of Ammonium Perchlorate", *Thermo. chim. Acta.* Vol. 443, pp. 1–36. 2006.
- [8] M. Zou, X. Jiang, L. Lu & X. Wang, "Nano or micro? A mechanism on thermal decomposition of ammonium perchlorate catalyzed by cobalt oxalate", *J. Haz. Mat.* Vol. 225, pp. 124– 130. 2012.
- [9] G. Singh, I. P. Singh Kapoor, R. Dubey & P. Srivastava, "Synthesis, characterization and catalytic behavior of Cu nanoparticles on the thermal decomposition of AP, HMX, NTO and composite solid propellants, Part 83", *J. Alloy. Comp.* Vol. 513, pp. 499– 505. 2012.
- [10] Zh. Zhou, Sh. Tian, D. Zeng, G. Tang & Ch. Xie, "MOX (M = Zn, Co, Fe)/AP shell-core nanocomposites for self-catalytical decomposition of ammonium perchlorate", *J. Nanomater. J. Alloy. Comp.* Vol. 513, pp. 213– 219. 2012.
- [11] Z. Y. Ma, "Effect of Fe_2O_3 in Fe_2O_3/AP Composite Particles on Thermal Decomposition of AP and on Burning Rate of the Composite

- [32] 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 ", *Chin. J. Catal.* 30, 19–23. 2009.
- [33] M. W. Evans, R. B. Beyer & L. Culley, "Initiation of deflagration waves at surfaces of ammonium perchlorate–copper chromite–carbon pellets", *J. Chem. Phys.* Vol. 40, pp. 2431–2438. 1964.
- [34] R. V. Jacobs & J. Russel, "On the mechanism of decomposition of ammonium perchlorate", *Raketenayatekhnikaikosmotavtika.* Vol. 4, pp. 275–278. 1967.
- [35] A. V. Raevsky & G. B. Manelis, "On the mechanism of decomposition of ammonium perchlorate", *Dokl. AN SSSR.* Vol. 151, pp. 886–889. 1963.
- [36] C. Shalini & N. Pragnesh, "A review on the use of nanometals as catalysts for the thermal decomposition of ammonium perchlorate", *Saudi Chem. Soc.* Vol. 17, pp. 135–149. 2013.
- [37] B. S. Svetlov & V. A. Koroban, "On the inhibition of thermal decomposition of ammonium perchlorate by the products of decomposition", *Kinetikaikataliz.* Vol. 8, pp. 456–459. 1967.
- [38] B. S. Svetlov & V.A. Koroban, "On the mechanism of thermal decomposition of ammonium perchlorate", *Fizikagoreniyai vzryva.* Vol. 11, pp. 1343–1345. 1970.
- [39] V. V. Boldyrev, P. Yu. T. V. M. Savintsev & G. V. Shchetinina, "On the physicochemical reasons of the formation and growth of reaction nuclei during thermal decomposition of ammonium perchlorate", *Kinetikaikataliz.* Vol. 11, pp. 1131.1139. 1970.
- [40] L. David, E. Antonio, V. Rodolphe, A. Matthew, R. Alexander, C. Thomas, L. Eric & S. Sudipta, "Nanoscale Additives Tailor Energetic Materials", *Nano Lett.* Pp. 2157–2161. 2007.
- [41] M. W. Evans, R. B. Beyer & L. Culley, "Initiation of deflagration waves at surfaces of ammonium perchlorate–copper chromite–carbon pellets", *J. Chem. Phys.* Vol. 40, pp. 2431–2438. 1964.
- [22] S. Singh, M. P. Chawla, F. Siril & G. Singh, "Manganese oxalate nanorods as ballistic modifier for composite solid propellants", *Thermochemica Acta.* Vol. 597, pp. 85–92. 2014.
- [23] C. Shalini & N. Pragnesh, "A review on the use of nanometals as catalysts for the thermal decomposition of ammonium perchlorate", *Saudi. Chem. Soc.* Vol. 17, pp. 135–149. 2013.
- [24] A. Eslami, S. G. Hosseini & V. Asadi, "The effect of microencapsulation with nitrocellulose on thermal properties of sodium azide particles", *Prog. Org. Coat.* Vol. 65, pp. 269–274. 2009.
- [25] 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.
- [۲۶] ا. ایومن، م. تحریری و م. تحریری، "بررسی فعالیت کاتالیزوری نانوذرات اکسید سربیم بر تجزیه گرمایی آمونیم پر کلرات"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، در دست چاپ.
- [۲۷] م. تحریری، م. مهدوی و ح. فرخپور، "بررسی فعالیت کاتالیستی نانوشش آگزالات مس بر روی پارامترهای ترمودینامیکی تجزیه حرارتی آمونیم پر کلرات"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، در دست چاپ.
- [28] M. S. Shalaby & H. Abdallah, "Preparation of manganese (III) acetylacetonate nanoparticles via an environmentally benign route", *Front. Chem. Sci. Eng.* Vol. 7, pp. 329–337. 2013.
- [29] R. H. Holm & F.A. Cotton, "X-Ray Powder Data And Structures Of Some Bis-(Acetylacetonate)-Metal(II) Compounds and Their Dihydrates" *J. Phys. Chem.* Vol. 65, pp. 321. 1961.
- [30] I. C. McNeill & J. J. Liggat, "The effect of metal acetylacetonates on the thermal degradation of poly (methylmethacrylate): part II–manganese (III) acetylacetonate", *Polym. Degrad. Stab.* Vol. 37, pp. 25–35. 1992.
- [31] I. V. Babich, L. A. Davydenko, L. F. Sharanda, Y. V. Plyuto, M. J. Makkee & A. Moulijn, "Oxidative thermolysis of $\text{Mn}(\text{acac})_3$ on the surface of γ -alumina support", *Thermo. Chimica. Acta.* Vol. 456, pp. 145–151. 2007.

۶- پی نوشت

اشتعال و غیره نگهداری شود. مهم ترین خواص پرکلرات آمونیوم قیمت مناسب و درصد اکسیژن بالانس بالای (۳۴٪) آن می باشد که در طی احتراق به طور کامل به محصولات گازی تبدیل شده و مقدار زیادی گاز تولید می نماید.

[ii] رانش یا تراست (Thrust) نیرویی واکنشی است که جسم را در جهت مخالف به حرکت درمی آورد، هنگامی که یک سامانه جرمی از یک سو رها ساخته می شود یا به بیرون فشرده می شود. گاه برای این مفهوم واژه پیشرانش هم بکار می رود. پیشرانش، رانش روبه جلو و پسرانش، رانش رو به عقب است. رانش هواپیما را در هوا به جلو می برد. رانش برای مقابله با نیروی اصطکاک در هواپیما یا نیروی وزن در راکت استفاده می شود. این نیرو در هواپیما توسط موتور هواپیما و در راکت توسط سیستم های سوختی ایجاد می شود.

[iii] در دماهای پایین (زیر 300 °C)، فرایند تجزیه حرارتی پرکلرات آمونیوم بیشتر به شکل تجزیه ناقص صورت می گیرد که شامل تشکیل رادیکال های مسئول برای فرایند تجزیه است. در حالی که، در دماهای بالاتر (بالاتر از 350 °C) که فرایند تجزیه تا کامل شدن آن ادامه پیدا می کند، این فرایند بر اساس گسیختگی پیوندهای کلر-اکسیژن صورت می گیرد.

- [1] Ammonium Perchlorate
- [2] Ammonium Nitrate
- [3] Nitro Guanidine
- [4] Potassium chlorate
- [5] Thrust
- [6] Bircornshaw & Newman
- [7] Galwey
- [8] Jacobs & Kureishy
- [9] Ayoman
- [10] Kishore et al
- [11] Chen et al
- [12] X-Ray Diffraction
- [13] Scanning Electron Microscope
- [14] Differential Scanning Calorimetry
- [15] Thermogravimetric Analysis
- [16] Scherrer

[i] پرکلرات آمونیوم مشابه بیشتر نمک های آمونیوم دارای فرآیند احتراق بسیار پیچیده می باشد و مطالعات بسیاری در این زمینه در حال انجام است. پرکلرات آمونیوم ماده ای با پایداری مناسب می باشد، اما در دمای بالا و یا زمانی که در معرض شوک، مواد کاهنده و یا برخی مواد دیگر قرار می گیرد ممکن است اشتعال پذیر باشد؛ بنابراین بهتر است پرکلرات آمونیوم به دور از گرما، مواد اشتعال پذیر، منع

The Effect of Manganese (III) Acetylacetonate Nano Coating on the Mechanism of Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate

Marjan Tahriri^{1*}, Mohammad Mahdavi², Hosein Farrokhpour³

1-Ph.D. Student, Inorganic Chemistry, Malek Ashtar University, ShahynShahr, Isfahan, Iran

2-Assistant Professor, Inorganic Chemistry, Malek Ashtar University, Shahin Shahr, Isfahan, Iran

3-Associate Professor, Physics Chemistry, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

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

Abstract

Nano-sized manganese (III) acetylacetonate (Mn(acac)₃) was coated on the surface of ammonium perchlorate (AP) by sol-gel method, for reducing thermal decomposition temperature of AP. Analysis of thermal gravimetry (TG) results showed that manganese (III) acetylacetonate nano-coating has been converted to manganese spinel before the thermal decomposition of ammonium perchlorate and this nano-sized manganese spinel had a good catalytic effect on the thermal decomposition of ammonium perchlorate. In this paper, X-ray diffraction pattern (XRD) and scanning electron microscopic images (SEM) were used to prove the formation of nano-coating on the surface of ammonium perchlorate and identification nanocomposites, respectively. As well as, the catalytic effect of nano-sized manganese spinel resulted from manganese (III) acetylacetonate studied by the differential scanning calorimetry (DSC) and Thermogravimetric analysis (TG) on the thermal decomposition of ammonium perchlorate and thermal decomposition of nano composite Mn(acac)₃/AP showed that decomposition peaks of ammonium perchlorate decreased from 422 °C to 318 °C and from 317 °C to 279 °C, respectively. According to the reduction effect of the nano-sized coating on the decomposition peaks of AP, it has been revealed that nano-coating has a significant effect on the thermal decomposition of ammonium perchlorate and eventually improved the performance of solid propellants.

Keywords: Ammonium Perchlorate, Coating, Manganese (III) Acetylacetonate..

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Marjan Tahriri, Mohammad Mahdavi, Hosein Farrokhpour, The Effect of Manganese (III) Acetylacetonate Nano Coating on the Mechanism of Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate, New Process in Material Engineering, 2020, 14(2), 67-78.