

مروری بر رفتار تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات در حضور نانوکاتالیزورهای اسپینلی

اعظم قوی¹، سید قربان حسینی*²، علیرضا زارعی³، اسماعیل ایومن⁴

تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

*Email: hoseinitol@yahoo.com

(تاریخ وصول: 92/6/4، تاریخ پذیرش: 92/12/20)

چکیده

پیشرانه جامد کامپوزیتی از اکسیدکننده کریستالی، سوخت، بایندر پلیمری و برخی افزودنی‌ها تشکیل شده است. آمونیوم پرکلرات (AP) به عنوان متداول‌ترین اکسیدکننده، آلومینیوم به عنوان متداول‌ترین سوخت و پلی‌بوتادی‌ان دارای هیدروکسیل انتهایی (HTPB) به عنوان رایج‌ترین بایندر، استفاده می‌شود. خواص بالستیکی پیشرانه کامپوزیتی را می‌توان با افزودن کاتالیزورهایی مانند ذرات فلزی، اکسیدهای فلزی، آلیاژها، اسپینل‌ها و نظایر آن که باعث تسریع سرعت تجزیه AP می‌شوند، بهبود داد. در این مقاله مروری، اطلاعات مختصری از تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات، مکانیسم تجزیه حرارتی و عوامل متفاوتی که بر تجزیه حرارتی آن مؤثر هستند، ارائه و سپس در مورد اثر کاتالیزوری نانو اسپینل‌ها بر تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات، بحث شده است. این مطالعه نشان می‌دهد که نانوذرات اسپینلی فلزات واسطه بر سینتیک تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات اثر قابل توجهی داشته و سرعت سوزش پیشرانه‌های جامد کامپوزیتی را افزایش می‌دهند.

واژه‌های کلیدی: پیشرانه جامد کامپوزیتی، آمونیوم پرکلرات، تجزیه حرارتی، نانوکاتالیزور، اکسید فلزی، اسپینل.

1- مقدمه

خواننده می‌شود، به فرمولاسیون پیشرانه است [1 و 2].

یکی از مهم‌ترین پارامترهای کلیدی که در مورد عملکرد پیشرانه‌های جامد کامپوزیتی مطرح است، افزایش سرعت سوزش و انرژی (ایمپالس ویژه) پیشرانه و افزایش کارایی آن می‌باشد. در اکثر کارهای تحقیقاتی سعی بر این است که سرعت سوزش و ایمپالس ویژه پیشرانه را افزایش دهند. یکی از این روش‌ها، افزودن 1-3 درصد وزنی کاتالیزور سرعت سوزش که اغلب اصلاح کننده سرعت سوزش نیز

یک اکسیدکننده خوب باید دارای مقادیر مناسب از اکسیژن برای احتراق پیشرانه مورد نظر باشد؛ ماکزیمم میزان گرمای احتراق را تولید کند؛ آنتالپی تشکیل آن تا حد امکان بالا باشد؛ دانسیته آن تا حد امکان بالا باشد؛ دارای پایداری حرارتی مناسب باشد. دمای تبخیر آن از 100°C بالاتر باشد تا ایمنی کافی را در طی عملیات ساخت تأمین کند و سازگاری مناسبی با سایر اجزای پیشرانه داشته باشد تا از

1-4- کارشناسی ارشد
2- استادیار
3- دانشیار

انتقال پیوسته الکترون از آنیون به کاتیون است که در این حالت مشابه آزیدها، فلمینات‌ها و سایر ترکیبات، تجزیه و تفکیک آمونیوم پرکلرات صورت می‌گیرد.

بر اساس مکانیزم‌های پیشنهادی، ابتدا انتقال الکترون از یون پرکلرات به یون آمونیوم رخ می‌دهد [4و6]:



دیدگاه دیگر که انتقال الکترون نه در حجم بلکه در سطح صورت می‌گیرد، که شرایط برای تحقق این امر مطلوب‌تر است زیرا ترازهای سطحی موضعی بر روی سطح وجود دارند. بعد از انتقال الکترون، آمونیوم رادیکالی به آمونیاک و اتم هیدروژن تفکیک می‌شود [6]:



مهاجرت هیدروژن بر روی شبکه صورت می‌گیرد. مهاجرت الکترون نیز دقیقاً به همان روش و بر روی آنیون‌های درون شبکه‌ای صورت می‌گیرد.



بر اثر برهمکنش بین ClO_4° رادیکالی و HClO_4 تشکیل می‌شود و واکنش با H ممکن است بصورت پیوسته ادامه پیدا کند:



ClO_3 به عنوان دام برای الکترون عمل می‌کند (گیرنده الکترون) و از طریق گیرانداختن یک الکترون به یون ClO_3^- تبدیل می‌شود. در مرحله بعد، یون کلرید و رادیکال ClO_4° می‌توانند تفکیک شده و با یون NH_4^+ برهمکنش کند. نتیجه برهمکنش، تشکیل محصولات ثانویه‌ای است که بارزترین آنها یون کلر، اکسید نیتروژن و آب می‌باشد.

برخی دیگر از محققان انتقال الکترون را شامل انتقال یک الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت در نظر می‌گیرند [4]. انتقال الکترون توسط نظریه پیوند ظرفیت، بصورت انتقال یک الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت قابل درک است. از آنجا که آمونیوم پرکلرات یک دی‌الکتریک معمولی با پهنای گپ³ در حدود 5/6 eV است، مقدار kT (ثابت سرعت وابسته به دما) برای دمای تجزیه 450°C، حدود 0/2 است، به همین دلیل احتمال انتقال مستقیم الکترون کم می‌باشد. آمونیوم پرکلرات یک دی‌الکتریک معمولی است، در دمای پایین تجزیه حرارتی، فرآیند نمی‌تواند توسط انتقال الکترون به دلیل احتمال کم آن تقویت شود [5و6]. در طی فرآیند تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات دو فرآیند مجزا وجود دارد که تجزیه حرارتی آن را کنترل می‌کنند. یکی از این فرایندها در دمای پایین صورت می‌گیرد و تجزیه دمای پایین⁴ (LTD) آمونیوم پرکلرات نامیده می‌شود. فرآیند دیگری که تجزیه حرارتی

وقوع واکنش گرمای نامناسب جلوگیری کند. امروزه، آمونیوم پرکلرات رایج‌ترین اکسیدکننده‌ای است که در فرمولاسیون پیشرانه‌های جامد کامپوزیتی مورد استفاده قرار می‌گیرد [1و2].

عوامل متعددی بر تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات مؤثرند. تجربه نشان داده که از بین این روش‌ها ساده‌ترین و مؤثرترین راه، استفاده از کاتالیزورهای سرعت سوزش می‌باشد که عمدتاً ترکیبات معدنی یا آلی-فلزی می‌باشند و به مقدار 3-1 درصد وزنی به ترکیب پیشرانه اضافه می‌شوند. البته، کاتالیزورها در مقیاس نانو با فراهم آوردن مقدار بیشتری از سطوح فعال، بیشترین تأثیر را در میان کاتالیزورهای موجود دارند [1].

اسپینل‌ها با فرمول ساختاری $M^{2+}M^{3+}_2O_4$ ، به دلیل خواص منحصر بفرد و کاربردهای متفاوت در زمینه‌های مختلف، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این ساختار، چهار موضع هشت وجهی و هشت موضع چهار وجهی وجود دارد. دو نوع ساختار اسپینل نرمال و معکوس وجود دارد که در اسپینل نرمال کاتیون دوظرفیتی یک هشتم مکان‌های چهاروجهی و کاتیون سه ظرفیتی، نیمی از مواضع هشت وجهی را پر می‌کنند. این ساختار در ترکیبات CdFe_2O_4 ، ZnAl_2O_4 ، MgAl_2O_4 ، FeAl_2O_4 ، CoAl_2O_4 ، NiAl_2O_4 ، MnAl_2O_4 و ZnAl_2O_4 مشاهده می‌شود. در اسپینل معکوس تمام یون‌های A^{2+} و نیمی از یون‌های B^{3+} در مواضع هشت وجهی و نیمی دیگر از یون‌های B^{3+} در مواضع چهاروجهی قرار می‌گیرند. این ساختار متداول‌تر بوده و در ترکیب Fe_3O_4 و بسیاری از فریت‌های دیگر که خواص مغناطیسی آن‌ها از اهمیت زیادی برخوردار است، مشاهده می‌شود [3].

2- رفتار حرارتی آمونیوم پرکلرات

با توجه به اینکه آمونیوم پرکلرات در فرمولاسیون پیشرانه‌های جامد کامپوزیتی درصد بالایی (حدود 80%) از پیشرانه را تشکیل می‌دهد از این‌رو، خواص احتراقی آن تأثیر بسیار زیادی بر کارایی پیشرانه دارد. آمونیوم پرکلرات دارای دو ساختار کریستالی بسیار مهم اورتورومبیک¹ (پایدار در دمای زیر 240°C) و ساختار مکعبی² (پایدار در دمای بالاتر از 240°C) است که گرما (انرژی) مورد نیاز برای این انتقال فاز برابر 11/3 KJ/mol می‌باشد. به هر حال کاتالیزورهای مختلف بکار رفته جهت اصلاح رفتار حرارتی آمونیوم پرکلرات بر تغییر ساختار کریستالی آن اثری نداشته و تنها پیک‌های تجزیه‌ای آمونیوم پرکلرات در دماهای بالاتر را تحت تأثیر قرار می‌دهند [4و5].

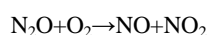
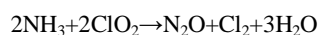
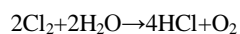
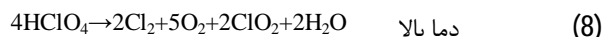
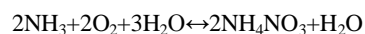
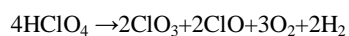
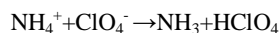
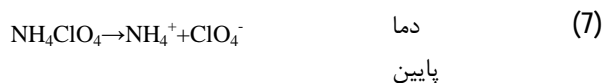
3- مکانیزم تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات

بر اساس یکی از دیدگاه‌ها، تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات شامل

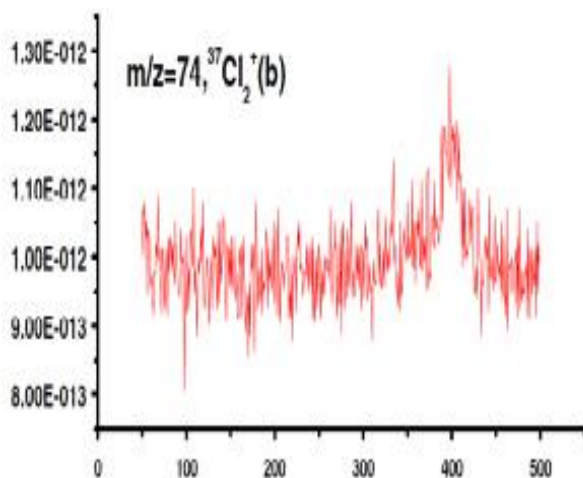
3- Gap
4- Low-Temperature Decomposition

1-Orthorhombic
2-Cubic

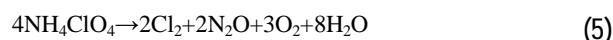
و بالا را می توان بصورت زیر نشان داد:



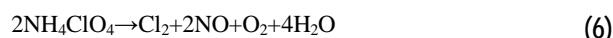
در دماهای بالاتر از 440°C تجزیه آمونیوم پرکلرات بصورت انفجاری صورت می گیرد [12-14]. برای اثبات محصولات حاصل از مراحل تجزیه حرارتی AP، از تکنیک طیف جرمی استفاده می شود. نتایج حاصل از این بررسی ها نشان می دهند که در دماهای متفاوت، محصولات متنوعی با درصدهای مختلف تولید می شوند. برای نمونه طیف جرمی دو محصول حاصل از این تجزیه شدن در شکل 1، ارائه شده است.



آمونیوم پرکلرات را کنترل می کند فرایند تجزیه دمای بالا¹ (HTD) نامیده می شود که در دمای بالاتر صورت می گیرد. در فرایند تجزیه دمای پایین، حدود 15-30% از نمونه تجزیه می شود و محصولاتی که حاصل می شوند شامل H_2O ، O_2 ، N_2O ، Cl_2 است. این فرایند در فاز جامد و درون ذرات آمونیوم پرکلرات صورت می گیرد. در دمای زیر 300°C ، آمونیوم پرکلرات بر اساس مکانیزم زیر تجزیه می شود [7 و 8]:

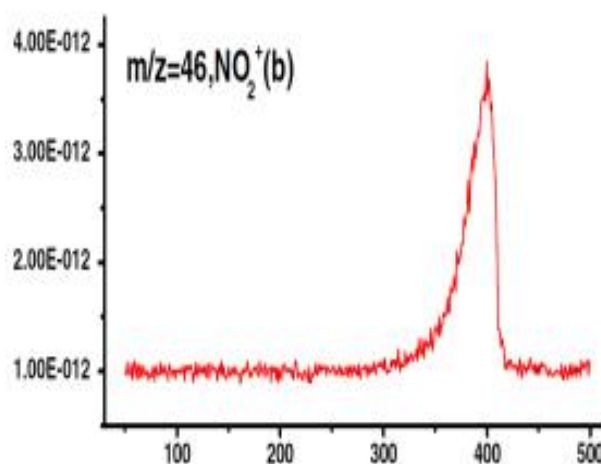


و بر اثر تجزیه محصولات بالا N_2 ، HCl و ClO_2 به وجود می آید. در دمای بالاتر از 380°C ، فرایند تجزیه آمونیوم پرکلرات را می توان به صورت زیر نشان داد:



همچنین NO_2 ، NOCl و HCl نیز تشکیل می شوند.

در دماهای پایین (کمتر از 300°C)، فرایند تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات بیشتر بر اساس مکانیزم انتقال پروتون صورت می گیرد در حالی که در دماهای بالاتر (بالاتر از 350°C) که فرایند تجزیه تا کامل شدن آن ادامه پیدا می کند، بر اساس مکانیزم انتقال الکترون یا گسیختگی پیوندهای کلر-اکسیژن صورت خواهد گرفت [9-11]. در واقع فرایند کلی تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات در دماهای پایین

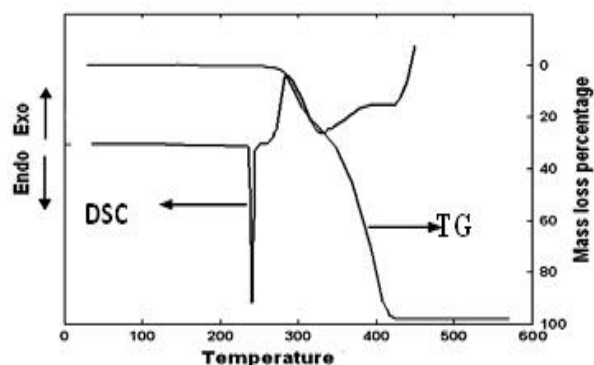


شکل 1- طیف های جرمی مربوط به محصولات حاصل از تجزیه حرارتی AP [15].

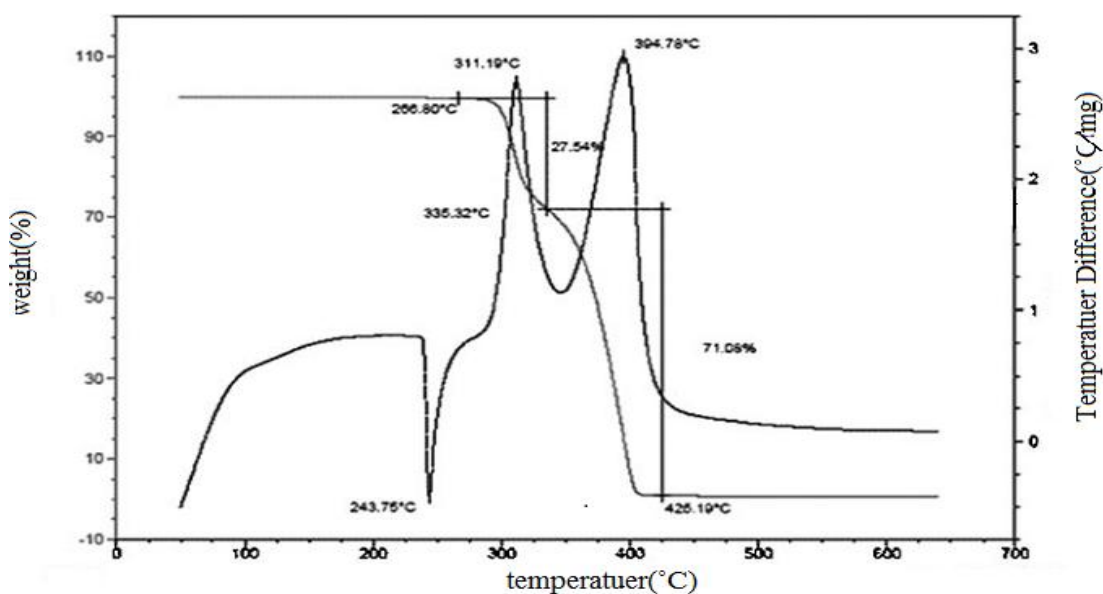
طبق منحنی های تجزیه حرارتی وزنی، تجزیه و کاهش وزن آمونیوم پرکلرات طی دو مرحله و در محدوده های دمایی 300-350 درجه سانتی گراد که حدود 15% اتلاف وزن را به خود اختصاص داده (تجزیه ی دما پایین) و دومین مرحله که 85% تجزیه شدن را شامل می شود در محدوده دمایی 400-450 درجه سانتی گراد اتفاق می افتد (تجزیه ی دما بالا). همچنین ترموگرام DSC نشان می دهد که آمونیوم پرکلرات در حالت خالص دارای یک پیک گرماگیر در دمای حدود 240°C مربوط به تغییر فاز از ساختار ارتورومبیک به مکعبی و دومین پیک که گرمازا بوده و در حدود دمای 320°C ظاهر شده مربوط به اولین مرحله تجزیه حرارتی است (تجزیه دما پایین) و سومین پیک که گرمازاست در دمای حدود 470°C و مربوط به تجزیه حرارتی دما بالا می باشد (مرحله دوم تجزیه حرارتی) که با تعیین مساحت زیر منحنی های مذکور می توان مقادیر انرژی های جذب شده و آزاد شده را اندازه گیری کرد. ترموگرام دیگری که برای توصیف رفتار حرارتی آمونیوم پرکلرات استفاده می شود، نمودار آنالیز حرارتی تفاضلی³ (DTA) است (شکل 3) که همانند DSC گرماگیر یا گرمازا بودن مراحل تجزیه شدن را نشان می دهد، با این تفاوت که برخلاف منحنی DSC که مقادیر انرژی ها قابل محاسبه است، نمودار DTA کیفی بوده و محاسبه انرژی مقدور نمی باشد.

4- ترموگرام های تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات

به منظور آشکارسازی و تعیین اتلاف وزن و شار حرارتی ناشی از واکنش های شیمیایی، ابزار و منحنی های مرسوم تجزیه و تحلیل حرارتی به کار گرفته می شود [16]. یکی از این تکنیک ها، آنالیز همزمان وزن سنجی گرمایی¹- گرماسنجی روبشی تفاضلی² (TGA-DSC) است. به عنوان مثال شکل 2 مربوط به تجزیه حرارتی AP با سرعت حرارت دهی 10°C/min در اتمسفر گاز هوا با شدت جریان 50ml/min در محدوده دمایی 30-450 درجه سانتی گراد، است.



شکل 2- منحنی های TG-DSC تجزیه حرارتی AP خالص در اتمسفر هوا [17].



شکل 3- منحنی های TGA-DTA تجزیه حرارتی AP خالص در اتمسفر نیتروژن [18].

3- Differential Thermal Analysis

1- Thermogravimetry (TG)
2- Differential Scanning Calorimetry

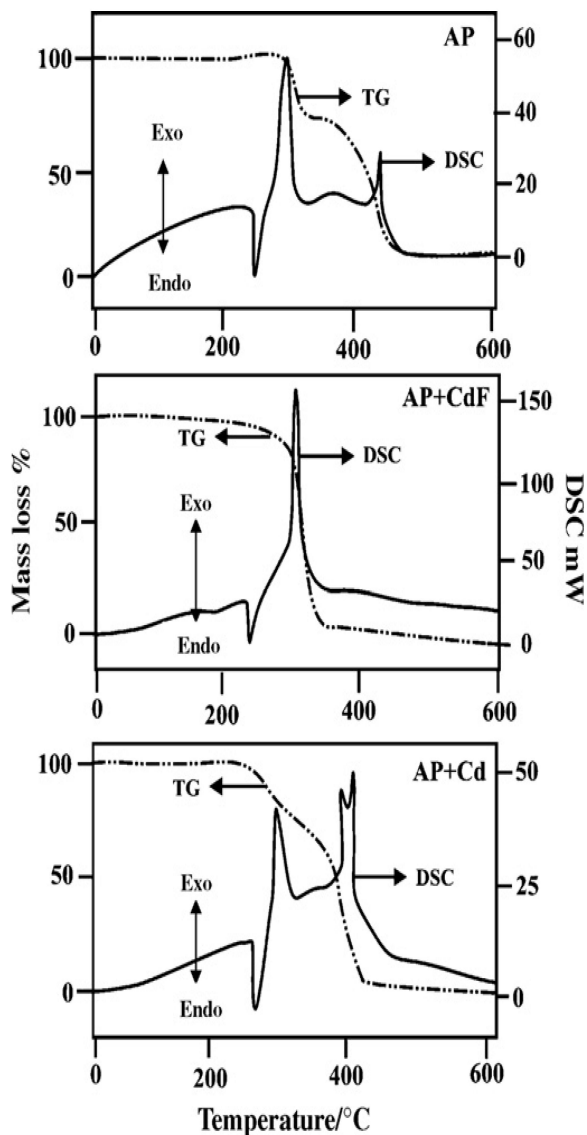
5- عوامل مؤثر بر تجزیه حرارتی AP

عوامل متعددی بر تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات مؤثرند که مهم‌ترین آنها شامل اندازه بلورهای AP [19]، پوشش دارشدن بلورها [18]، میدان الکتریکی [11]، تابش [20 و 21] و کاتالیزورها [22 و 23] می‌باشد. از بین این عوامل، موثرترین آن‌ها، کاتالیزورهای سرعت سوزش می‌باشد که عمدتاً ترکیبات معدنی یا آلی-فلزی می‌باشند که به مقدار 1-3 درصد وزنی اضافه می‌شوند. این ترکیبات ممکن است به درون شبکه آمونیوم پرکلرات وارد شوند (هموفاز¹) و یا اینکه فاز منحصر بفردی را تشکیل دهند (هترو فاز²) و فرایند تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات را از طریق کاهش دماهای تجزیه، تسریع کنند (به ویژه در مرحله تجزیه دما بالا). از این رو با کاهش انرژی فعال سازی، سبب افزایش سرعت سوزش پیش‌رانه‌ها شده و بر زمان تأخیر احتراق نیز تأثیر می‌گذارند، در حالی که کاتالیزورهای منفی مانند CaCO_3 و SrCO_3 باعث کاهش سرعت سوزش می‌شوند. اکثر آن‌ها با تولید واسطه‌های پراثری باعث افزایش گرمای آزاد شده می‌شوند. درواقع کاتالیزورهایی بیشترین تأثیر را دارند که هم تجزیه پرکلریک اسید و هم اکسیداسیون آمونیاک سرعت بخشند [17 و 24]. مشخص شده است که کاتالیزورها در مقیاس نانو با فراهم آوردن مقدار بیشتری از سطوح فعال، دارای بیشترین تأثیر در میان کاتالیزورهای موجود هستند [25 و 26]. گزارش‌های زیادی مبتنی بر استفاده از نانو کاتالیزورها در بهبود خواص آمونیوم پرکلرات (کاهش دماهای تجزیه آن و بخصوص دمای HTD) و پیش‌رانه‌های بر پایه آمونیوم پرکلرات گزارش شده است. که به عنوان مثال نانو پودرهای فلزی مثل Ni و Cu [27] و آلیاژ آنها [28 و 29]، اکسیدهای فلزی واسطه مثل Fe_2O_3 ، MnO_2 ، CuCr_2O_4 [30-32]، ترکیبات آلی بور مثل کربوران‌ها، نانولوله‌های کربنی (CNTs) [33-35]، NTO و نمک‌های مثل $\text{Cu}(\text{NTO})$ [36]، ترکیبات آلی-فلزی آهن مثل فروسن و مشتقاتش [37] کاتالیزورهای یونی و نانو اسپینل‌ها اشاره کرد که در این مقاله به بررسی نانو اسپینل‌ها پرداخته می‌شود.

6- اثر کاتالیزوری نانواسپینل‌ها بر تجزیه حرارتی AP

این دسته از کاتالیزورها مشابه اکسیدهای فلزی از مکانیسم اکسایش-کاهش پیروی می‌کنند. با عبور از اسپینل نرمال به معکوس، فعالیت کاتالیزور کاهش می‌یابد (به شرطی که شکل مکعب اسپینل حفظ شود) درحالی که با عبور از ساختار مکعبی به شکل چهار وجهی فعالیت کاتالیزوری آن شروع به افزایش می‌کند. بنابراین یک تغییر در تقارن شبکه باعث افزایش فعالیت کاتالیزور می‌شود. عملکرد این نانو ذرات در کاتالیزکردن فرایند تجزیه حرارتی پرکلرات آمونیوم، بسیار

قابل توجه بوده و مشخص گردیده که این نانو کاتالیزورها دارای فعالیت کاتالیزوری بالایی بوده و دمای تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات را به میزان زیادی به دماهای پایین جابجا می‌کنند. همچنین در حضور این نانو کاتالیزورها، سرعت تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات افزایش پیدا می‌کند. از جمله این نوع کاتالیزورها می‌توان به اسپینل نرمال CdFe_2O_4 با خاصیت آنتی فرومغناطیس، اشاره کرد. اثر کاتالیزوری نانوذرات Cd و CdFe_2O_4 بر تجزیه حرارتی AP در جدول 1 و شکل 4 مشاهده کرد [38].



شکل 4- منحنی‌های TGA-DSC مربوط به تجزیه حرارتی AP درغیاب و در حضور 1% نانو کاتالیزورهای Cd و CdFe_2O_4 در اتمسفر نیتروژن [38].

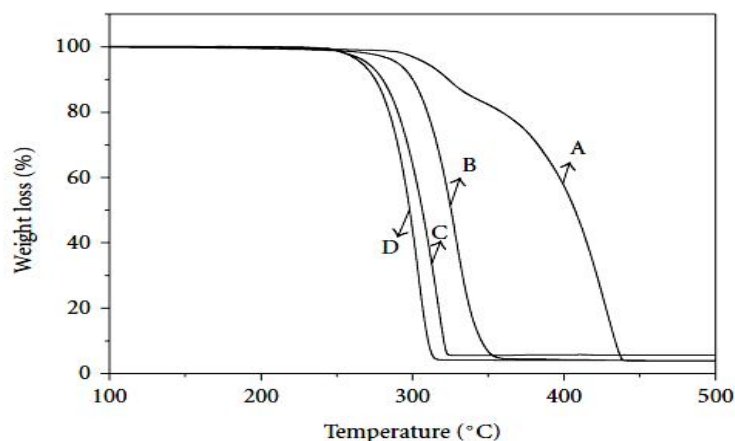
1- Homo Phase
2- Heter Phase

جدول 1- زمان تأخیر اشتعال (D_t) و انرژی فعال سازی اشتعال (E_a) AP در حضور و غیاب نانوکریستال های $CdFe_2O_4$ و Cd [38].

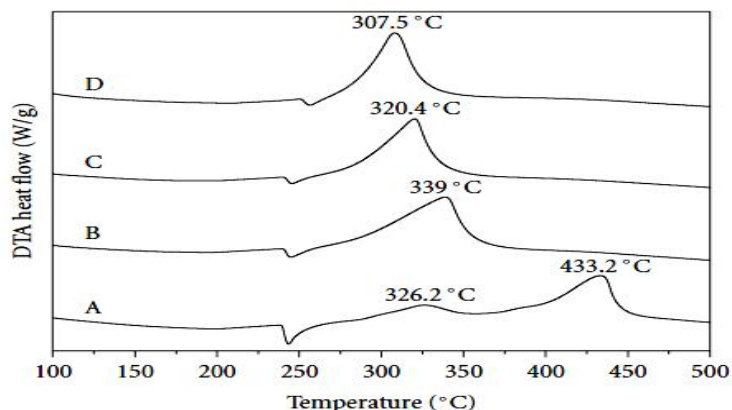
نمونه	D_t					$E_a (KJmol^{-1})$	r
	$360 \pm 1^\circ C$	$375 \pm 1^\circ C$	$390 \pm 1^\circ C$	$405 \pm 1^\circ C$	$420 \pm 1^\circ C$		
AP	135	108	88	71	60	49/7	0/9996
AP+Cd(1% wt)	83	70	60	51	45	36/5	0/9991
AP+ $CdFe_2O_4$ (1% wt)	62	54	47	42	39	28/6	0/9959

پرکلرات مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته نانو ذرات $CoFe_2O_4$ است. در این بررسی ها مشخص گردید که در حضور این کاتالیزور، دماهای تجزیه دمای بالا و دمای پایین آمونیوم پرکلرات به دماهای پایین تر جابجا شده و همچنین انرژی فعال سازی نیز کاهش می یابد. منحنی TG (شکل 5) و منحنی DSC (شکل 6) تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات خالص و آمونیوم پرکلرات در حضور نانو ذرات $CoFe_2O_4$ (با درصد های مختلف) را نشان داده شده است [39].

شکل 4، نشان می دهد که نه تنها این نانوذرات بر دمای تجزیه حرارتی دما بالا و دما پایین AP موثر بوده و آنها را کاهش می دهند بلکه سرعت اتلاف جرم را نیز افزایش می دهد همچنین تجزیه AP خالص که در سه مرحله اتفاق می افتد در حضور این نانو ذرات فقط دو مرحله گرمازا تحت تأثیر قرار می گیرند و بر مرحله اول گرماگیر بی اثر بوده و با افزایش نانوذرات $CdFe_2O_4$ ، فقط یک پیک گرمازا در دمای 320 درجه سانتی گراد ظاهر می شود. کاتالیزور دیگری که عملکرد کاتالیزوری آن بر تجزیه حرارتی آمونیوم

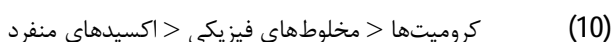


شکل 5- منحنی TG تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات خالص و کاتالیز شده با مقادیر مختلف از نانو کریستال های $CoFe_2O_4$ با $\beta = 10^\circ C/min$ در اتمسفر نیتروژن. (A) آمونیوم پرکلرات خالص؛ (B) $AP + CoFe_2O_4(1\%)$ ؛ (C) $AP + CoFe_2O_4(2\%)$ و (D) $AP + CoFe_2O_4(5\%)$ [39].

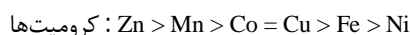
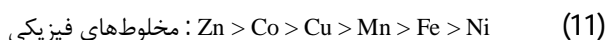


شکل 6- منحنی DSC تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات خالص و کاتالیز شده با مقادیر مختلف از نانو کریستال های $CoFe_2O_4$ با $\beta = 10^\circ C/min$ در اتمسفر نیتروژن. (A) آمونیوم پرکلرات خالص؛ (B) $AP + CoFe_2O_4(1\%)$ ؛ (C) $AP + CoFe_2O_4(2\%)$ و (D) $AP + CoFe_2O_4(5\%)$ [39].

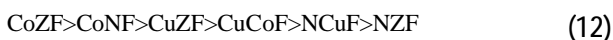
اسپینلی هستند که به طور گسترده‌ای در واکنش‌های آلی به عنوان کاتالیزور و اصلاح کننده‌ی سرعت سوزش در پیشراشه‌های مرکب جامد بکار می‌روند [42]. کرومیت باید به شکل مخلوطی استوکیومتری از اکسید فلز (MO) و Cr_2O_3 در نظر گرفته شود. مطالعه‌ی تأثیر اکسیدها به طور منفرد و مخلوط اکسیدها ($Cr_2O_3 + Mo$) جهت بررسی مکانیسم عملکرد کرومیت‌ها، مفید است. این مکانیسم بیان می‌کند که TMO توسط فرآیندهای انتقال الکترون عمل نموده و به سه روش مطالعه می‌شود: با اکسیدهای فلزی، با مخلوط اکسیدها ($Cr_2O_3 + Mo$) و با کرومیت‌ها. کرومیت‌های کبالت و نیکل با حرارت دادن اکسیدهای فلزی مربوطه ($Co_2O_3 + Ni_2O_3$) با Cr_2O_3 با نسبت مولی یک به دو کرومیت‌های مس، روی و منگنز از اکسیدهای فلزی مربوط به همراه Cr_2O_3 با نسبت مولی 1 به 1 بدست می‌آیند. تأثیر کاتالیزور بر تخریب AP مطابق الگوی زیر است:



روند تجزیه AP با مخلوط‌های فیزیکی Cr_2O_3 و اکسیدهای فلزی و کرومیت‌های مربوطه به صورت زیر است:



نانو بلورهای سه فلزی فریت $NiZnFe_2O_3$, $CuCoFe_2O_3$, $NiCu$, Fe_2O_3 , $CuZnFe_2O_3$, $CoNiFe_2O_3$, $CoZnFe_2O_3$ (MTTMF) با فرمول عمومی $M^{2+}[F_2O_3]O_4$ که در آن‌ها یون فریت دارای موقعیت هشت وجهی و یون فلزی اطراف آن مکان‌های چهاروجهی را اشغال می‌کنند، گروه دیگری از ترکیبات هستند که اثر کاتالیزوری آن‌ها بر تجزیه حرارتی AP بررسی شده است [42]. طبق نتایج شکل های 7 و 8 در شرایط یکسان (1% نانوکریستال‌های سه فلزی فریت در اتمسفر نیتروژن) ترتیب فعالیت کاتالیزوری و اثر این نانوکریستال‌ها در تجزیه حرارتی AP به صورت زیر است:



طی یک کار تحقیقاتی به مقایسه اثر کاتالیزوری نانو ذرات $NiCo_2O_4$ ، $CuCo_2O_4$ و $ZnCo_2O_4$ بر تجزیه حرارتی AP پرداخته شده است [40]. نتایج نشان داد که تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات، کاتالیز شده و سرعت سوختن پیشراشه‌های جامد کامپوزیتی افزایش یافته است.

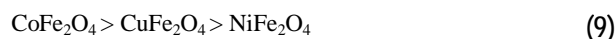
نانو کریستال‌های فریت دو فلزی $CoFe_2O_4$ ، $CuFe_2O_4$ و $NiFe_2O_4$ با فرمول عمومی MFe_2O_4 ($M = Cu, Co, Ni$) نمونه‌های دیگری از ذراتی می‌باشند که فعالیت کاتالیزوری آنها بر تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات بررسی شده است [41].

نمودارهای تجزیه‌ای TG و DTA نمونه AP خالص و AP حاوی این نانوکریستال‌های فریت با نسبت اختلاط 99 به 1 تحت اتمسفر هوای ثابت، نشان می‌دهند که این کاتالیزورها بر هر دو تجزیه حرارتی دما بالا و دما پایین AP اثر گذاشته و نه تنها باعث کاهش مدت زمان تجزیه دما بالای AP شده بلکه محصولات گازی در دمای پایین‌تر تولید می‌شوند.

نتایج اثر کاتالیزورهای فوق بر خواص تجزیه حرارتی AP در جدول 2 و 3 در محدوده دمایی 360-420 درجه سانتی‌گراد مربوط به تأخیر اشتعال نمونه‌های AP و AP حاوی 1% فلزی ارائه شده است.

با افزایش نانوکاتالیزور سرعت تجزیه شدن شتاب گرفته و زمان تأخیر اشتعال و انرژی فعال‌سازی نسبت به AP خالص کاهش یافته است. به نظر می‌رسد که سطح وسیع نانوکاتالیزورها مکان‌های خیلی کوچک و فعالی را برای جذب مولکول‌های فعال گازی در مرحله دوم تجزیه‌ی گرمای AP به وجود آورده‌اند که باعث سرعت بخشیدن به واکنش شده که با توجه به داده‌ها، بهترین عملکرد در بین کاتالیزورهای فوق مربوط به $CuCo_2O_4$ است.

جدول 3 افزایش سرعت تجزیه حرارتی AP در اثر افزودن نانوذرات فریت را نشان می‌دهند که در نهایت می‌توان فعالیت کاتالیزوری گونه‌ها را به صورت زیر مشاهده کرد:



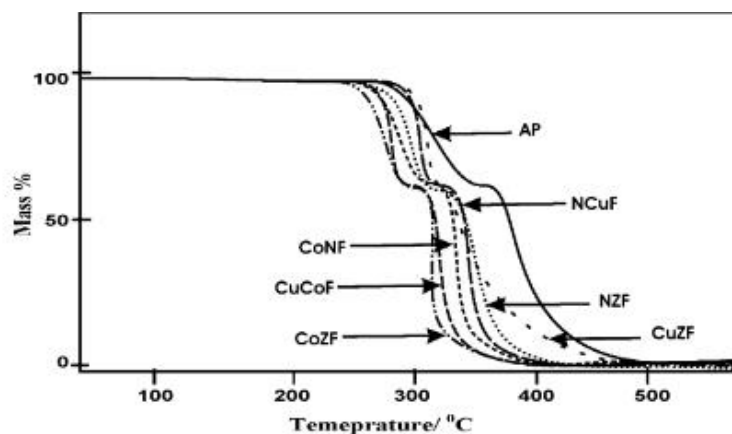
نانو کرومیت‌های فلزی (MCr_2O_4) دسته دیگری از کاتالیزورهای

جدول 2- زمان تأخیر اشتعال (D_1) و انرژی فعال‌سازی اشتعال (E_a) برای AP خالص و نمونه‌های حاوی 1 درصد کاتالیزور فریتی [40].

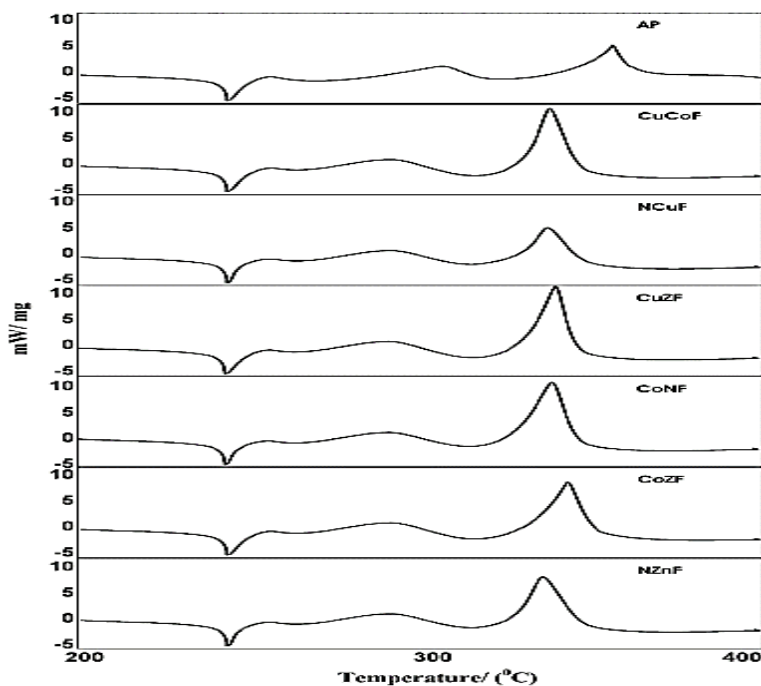
نمونه	D_1					$E_a(\text{KJmol}^{-1})$	r
	$360 \pm 1^\circ\text{C}$	$375 \pm 1^\circ\text{C}$	$390 \pm 1^\circ\text{C}$	$405 \pm 1^\circ\text{C}$	$420 \pm 1^\circ\text{C}$		
AP	105	93	85	71	60	49/14	0/9897
AP+ $NiFe_2O_4$	65	60	52	47	42	27/18	0/9965
AP+ $CuFe_2O_4$	50	47	44	41	38	16/65	0/9977
AP+ $CoFe_2O_4$	55	50	45	42	39		

جدول 3- سرعت تجزیه و فعالیت کاتالیزوری AP و AP + نانوکریستال های فریتی [41].

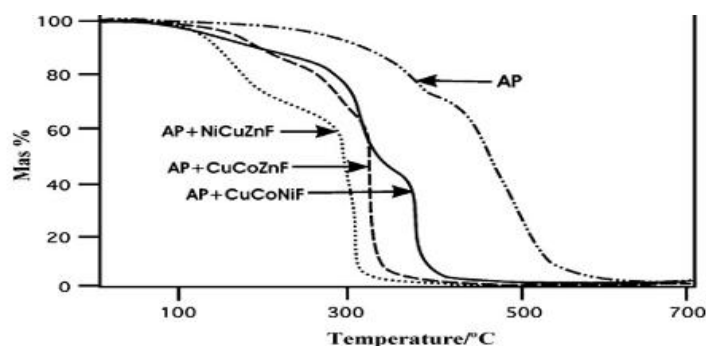
نمونه	سرعت تجزیه شدن (برای 25% تجزیه شدن در دقیقه)	فعالیت کاتالیزوری (C_A)
AP	9/8	-
AP+CoFe ₂ O ₄	1/40	9/8
AP+CuFe ₂ O ₄	1/21	8/5
AP+NiFe ₂ O ₄	0/973	6/8



شکل 7- منحنی TGA غیرایزوترمال مربوط به AP + 1% نانوکریستال های سه فلزی فریت در اتمسفر نیتروژن [43].



شکل 8- منحنی های حرارتی DSC مربوط به AP و AP + 1% نانوکریستال های سه فلزی فریت در اتمسفر نیتروژن [43].

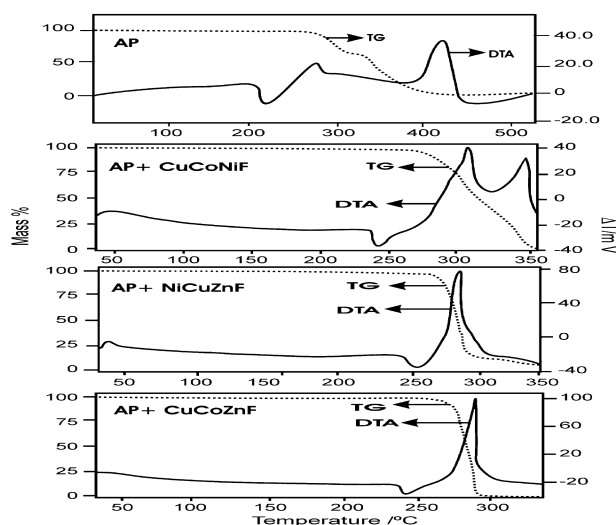


شکل 9- منحنی‌های TGA مربوط به AP و AP + 1% نانو کریستال‌های چهار فلزی فریت در اتمسفر نیتروژن [44].

7- نتیجه گیری

روش‌های متعددی وجود دارند که می‌توان جهت بهبود خواص عملکردی AP به کار گرفته شوند. با این حال، تجربه نشان داده که از بین این روش‌ها ساده‌ترین و مؤثرترین راه، استفاده از کاتالیزورهای سرعت سوزش می‌باشد که معمولاً ترکیبات معدنی یا آلی-فلزی هستند که به مقدار 1-3 درصد وزنی به آمونیوم پرکلرات اضافه می‌شوند. کاتالیزورها فرایند تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات را از طریق کاهش دماهای تجزیه پرکلرات آمونیوم تسریع می‌کنند از این رو، سبب افزایش سرعت سوزش پیش‌رانه‌ها شده و بر زمان تأخیر اشتعال نیز تأثیر می‌گذارند. کاتالیزورهایی بیشترین تأثیر را دارند که هم تجزیه پرکلریک اسید و هم اکسیداسیون آمونیوم را تسریع بخشند. کاتالیزورها در مقیاس نانو (نانو کاتالیزورها) نسبت به مقیاس میکرو با فراهم آوردن سطوح فعال بیشتر، تأثیر به‌سزایی در سرعت واکنش دارند. فلزات واسطه با تنوع گسترده‌ای از حالت‌های اکسیداسیون با ارائه الکترون‌ها یا خروج الکترون‌ها از حالت گذار (اکسایش/کاهش قراردادی) به عنوان منبع (چاهک) خوب برای الکترون‌ها، باعث تسهیل واکنش تجزیه شدن می‌شوند. کاتالیزورها با ساختن این حفره به انتقال الکترون سرعت می‌دهد. پس هرچه تمایل کاتالیزور به ساخت حفره بیشتر باشد، فعالیت کاتالیزوری آن بیشتر، انتقال الکترون سریع‌تر و در نتیجه سرعت تجزیه شدن آمونیوم پرکلرات بیشتر خواهد شد. این اثرات را حتی می‌توان با وارد کردن ناخالصی در کاتالیزور تشدید کرد. یکی از روش‌های وارد کردن ناخالصی به ساختمان کاتالیزور، استفاده از اسپینل‌ها است. در ساختار اسپینل‌ها با وارد شدن فلز دوم به ساختمان فلز اول، بی‌نظمی در آن ایجاد شده که این بی‌نظمی سبب نقص و تغییر در تقارن اکسید فلزی اولیه شده و این گونه فعالیت آن افزایش می‌یابد. با انتخاب صحیح فلز دوم (با توجه به اینکه الکترون‌گاتیویته فلز اول افزایش یابد نه کاهش)، می‌توان کارایی فلز اول را در مکانیسم انتقال الکترون مربوط به AP و بطور کلی عملکرد یک کاتالیزور ارتقاء داد.

فعالیت کاتالیزوری نانو فریت‌های چهارفلزی ($\text{CuCoFe}_2\text{O}_4$ ، $\text{NiCuZnFe}_2\text{O}_4$ و $\text{CuCoZnFe}_2\text{O}_4$) بر تجزیه حرارتی AP نیز مورد بررسی قرار گرفته است که منحنی‌های TGA و TGA-DTA اثر آن‌ها را بر سرعت سوزش و زمان تأخیر اشتعال AP نشان می‌دهند [44]. همان‌طور که شکل‌های 9 و 10 نشان می‌دهد، برای AP در ترموگرام TGA-DTA سه پیک ظاهر شده که پیک اول (دمای 244°C) گرماگیر و مربوط به انتقال فاز است و کاتالیزورها اثری بر این پیک ندارند و پیک دوم و سوم، گرمازا بوده که اولی (دمای 310°C) مربوط به تشکیل محصولات واسطه و دومی (دمای 414°C) کامل شدن تجزیه شدن AP را نشان می‌دهد که با افزایش CuCoNiF به AP، پیک اول گرمازا از دمای 310 به 300°C و پیک دوم از دمای 414 به 345°C تغییر می‌کند اما با افزایش NiCuZnF و CuCoZnF فقط یک پیک در محدوده دمایی 280°C ظاهر می‌شود. طبق نتایج بدست آمده می‌توان ترتیب فعالیت کاتالیزوری ترکیبات مذکور به صورت زیر می‌باشد:



شکل 10- منحنی TGA-DTA مربوط به AP در حضور و غیاب فریت‌های چهار فلزی [44].

- [1] Fordham, S. "High Explosives and Propellants."; 2nd edition, Pergamon Press, 1979, 178-184.
- [2] Kubota, N. "Propellants and Explosives-Thermo Chemical Aspects of Combustion."; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, 2003.
- [3] Mitchell, B. S. "An Introduction to Materials Engineering and Science.", John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2004.
- [4] Jacobs, P.W.M.; Whitehead, H.M. "Decomposition and Combustion of Ammonium Perchlorate."; Chem. Rev., 1969, 69, 551-590.
- [5] Verneker, V. R.; Kishore, K. "Combustion and Thermal Decomposition of Composite Solid Propellants."; Thermochem. Acta. 1976, 7, 73-83.
- [6] Jacobs, P. W. M.; Pearson, G. S. "Mechanism of Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate."; Combust. Flame. 1969, 13, 419-430.
- [7] Rajic, M.; Suceca, M.; "Study of Thermal Decomposition Kinetic of Low - Temperature of Ammonium Perchlorate Iso Thermal TG."; J. Therm. Anal. Calorim. 2001, 63, 375-386.
- [8] Khairtdinov, E. F.; Boldyrev, V. V.; "The Mechanism of Low - Temperature of Decomposition of NH_4ClO_4 "; Thermochem. Acta. 1980, 14, 63-86.
- [9] Merzhanov, A. G.; Shteinberg, A. S.; Goncha, E. P. "High- Temperature of Decomposition of Ammonium Perchlorate and Heterogeneous System Based on Ammonium Perchlorate."; Translated from Fizika Goreniya i Vzryva. 1973, 9, 185-191.
- [10] Levy, J. B.; Fridman, R. "Further Studies of Pure Ammonium Perchlorate Deflagration."; Symposium (International) on Combustion. 1961, 8, 663-672.
- [11] Boldyrev, V. V. "Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate."; Thermochem. Acta. 2006, 443, 1-36.
- [12] Arden, E. A.; Fowling, J.; Smith, W. A. W. "Observation on the Burning of Ammonium Perchlorate."; Combust. Flame. 1962, 6, 21-33.
- [13] Ganga, T.; Kannan, M.P.; Hema, B. "Thermal Decomposition Of Cubic Ammonium Perchlorate the Effect of Barium Doping."; Thermochem. Acta. 285, 1996, 269-276.
- [14] Jacobs, P. W. M. "Mechanism of Decomposition of Ammonium Perchlorate."; Combust. Flame. 1969, 13, 419-430.
- [15] Yu, Z.; SUN, Y.; WEI, W.; Lu, L.; Wang, X. "Preparation of NdCrO_3 Nanoparticles and their Catalytic Activity in the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate by DSC/TG-MS."; J. Therm. Anal. Calorim. 2009, 97, 903-909.
- [16] ابراهیم زاده معبود، حمیرا " اصول و کاربرد روش‌های آنالیز حرارتی در شیمی."؛ انتشارات دانشگاه شهید بهشتی، چاپ اول، 1388.
- [17] Verma, S.; Ramakrishna, P. A. "Activated Charcoal - A Novel Rate Enhancer of Aluminized Composite Propellants."; Combust. Flame. 2010, 157, 1202-1210.
- [18] Nandagopal, S. M.; Tapaswi, M. A.; Jawalkar, S.N.; Radhakrishnan, K. K.; "Effect of Coating of Ammonium Perchlorate with Fluorocarbon on Ballistic and Sensitivity Properties of AP/Al/HTPB Propellant."; Propell. Explos. Pyrotech. 2009, 34, 526-531.
- [19] Fong, C. W.; Smith, R. F. "The Relationship Between Plateau Burning Behavior and Ammonium Perchlorate Particle Size in HTPB-AP Composite Propellants."; Combust. Flam. 1987, 67, 235-247.
- [20] Ishihamara, A.; Brewster, M. Q.; Sheridman, T. A.; Krier, H. "The Influence of Radiative Heat Feedback on Burning Rate in Aluminized Propellants."; Combust. Flam. 1991, 84, 141-153.
- [21] Boldyrev, V. V.; Alexandrov, V.V.; Boldyreva, A. V.; Gritsan, V. I.; Karpenko, Y. Y.; Korobeinichev, O. P. "On the Mechanism of the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate."; Combust. Flame. 1970, 15, 71-77.
- [22] Chaturvedi, S.; Dave, P.N. "A Review on the Use of Nanometals as Catalysts for the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate."; Saudi. Chem. Soc, 2013, 17, 135-149.
- [23] Stanley, F. "High Explosives and Propellants." 2nd edition, Pergamon Press, 1979, 184-197.
- [24] Meda, L.; Marra, G.; Galfetti, L.; Inchingalo, S.; Severini, F. "Nano-Composites for Rocket Solid Propellants."; Compos. Sci Technol. 2005, 65, 769-773.
- [25] Chaturvedi, S.; Dave, P. N. "Nano-Metal Oxide: Potential Catalyst on Thermal Decomposition, March of Ammonium Perchlorate."; Exp. Nanosc. 2012, 7, 205-231.
- [26] Song, M. "Effect OF Zn Powders on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate."; Propell. Explos. Pyrotech. 2008, 33, 4.
- [27] Lin, Z. K.; Li, S. F. "Effects of Nano Nickel Powders Addition on Flash Pyrolysis of Poly(ethylene glycol)."; Eur. Polym. J. 2008, 44, 645-652.
- [28] Singh, G.; Kapoor, I. P. S. "Synthesis Characterization and Catalytic Effect of Bimetallic Nanocrystals on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate."; Indian. J. Chem. A. 2010, 49, 1339-1344.
- [29] Singh, G.; Kapoor, I. P. S. "Nanoferrites: Preparation Characterization and Catalytic activity."; J. Alloy Compd. 2009, 485, 88-92.
- [30] Singh, G.; Kapoor, I. P. S. "Nanocrystalline Transition Metal Oxides as Catalysts in the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate."; Propell. Explos. Pyrotech. 2009, 34, 351-356.
- [31] Reid, D. L.; Russo, A. E.; Carro, R.V.; Stephens, M. A.; Lepage, A. R.; Spalding, T. C.; Petersen, E. L.; "Nanoscale Additives Tailor Energetic Materials."; Nano. Lett. 2007, 7, 2157-2161.
- [32] Li, L.; Sun, X.; Qiu, X.; Xu, J.; Li, G. "Nature of Catalytic Activities of CoO Nanocrystals in Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate."; Inorg. Chem. 2008, 47, 8839-8846.
- [33] Ping, C. "Preparation of Cu/CNT Composite Particle and Catalytic Performance on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate."; Propell. Explos. Pyrotech. 2006, 31, 6.
- [34] Zhang, X.; Jiang, W.; Song, D.; Liu, Y.; Geng, J.; Li, F. "Preparation and Catalytic Activity of Co/CNTs Nanocomposites via Microwave Irradiation."; Propell. Explos. Pyrotech. 2009, 34, 151-154.
- [35] Zhang, X.; Jiang, W.; Song, D.; Liu, Y.; Geng, J.; Li, F. "Preparation and Catalytic Activity of Ni/CNTs Nanocomposites Using Microwave Irradiation Heating Method."; Mater. Lett. 2008, 62, 2343-2346.
- [36] Singh, G.; Felix, S. P. "Studies of Energetic Compounds, part 29: Effect of NTO and its Salts on the Combustion and Condensed Phase Termolysis of Composite Solid Propellants, HTPB-AP."; Combust. Flame. 2003, 132, 422-432.
- [37] Ming, S.; Sun, S.; Chen, I.; Wu, B. H. "The Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate (AP) Containing a Burning-Rate Modifier."; Thermochim. Acta. 1993, 22, 135-143.
- [38] Singh, G.; Kapoor, I. P. S.; Dubey, R.; Srivastava, P. "Preparation, Characterization and Catalytic Behavior of CdFe_2O_4 and Cd Nanocrystals on AP, HTPB and Composite Solid Propellants."; Thermochim. Acta. 2010, 511, 112-118.
- [39] Zhao, S.; Ma, D. "Preparation of CoFe_2O_4 Nanocrystallites by Solvothermal Process and Its Catalytic Activity on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate."; Nanomater. 2010, 2010, 5.
- [40] G. Singh, I. P. S. Kapoor, S. Dubey, "Nanocobaltite: Preparation, Characterization, and their Catalytic Activity."; Propell. Explos. Pyrotech. 2011, 36, 367 - 372.
- [41] Singh, G.; Kapoor, I. P. S.; Dubey, "Kinetics of Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate with Nanocrystals of Binary Transition Metal Ferrites."; Propell. Explos. Pyrotech. 2008, 00, 1- 6.

- [42] Kishore, K.; Verneker, V. R. P.; Pitchaih, K.; Sridhara, K. "Mechanism of Catalytic Activity of Aetal Oxides and Chromites on Ammonium Perchlorate Pyrolysis."; *Fuel*. 1986, 65.
- [43] Singha, G.; Kapoor, I. P. S.; Dubey, Siril, S. P. F.; Yi, J. H.; Zhao, F. Q.; Hu, R. Z. "Effect of Mixed Ternary Transition Metal Ferrite Nanocrystallites on Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate."; *Thermochim. Acta*. 2008, 477, 42-47.
- [44] Srivastava, P.; Kapoor, I. P. S.; Singh, G. "Nanoferrites :Preparation , Characterization and Catalytic Activity."; *Alloy Compd*. 2009, 485, 88-92.