

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۲/۱۸

پژوهشنامه علوم دفاعی، شماره ۲، تابستان ۱۴۰۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۳/۱۱

ص ص ۸۵ تا ۹۴

اثر نانوذرات CuCr_2O_4 به منظور تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات

حسن توکلی^{۱*}، رسول امیرخانی^۲

چکیده

در این پژوهش نانوذرات کرومیت مس (CuCr_2O_4)، به روش هم‌رسوبی معکوس سنتز شد. اثر کاتالیستی (CuCr_2O_4) بر رفتار تجزیه حرارتی AP با استفاده از کالریمتری پیمایشی تفاضلی (DSC) در سرعت‌های حرارت دهی ۵، ۱۰، ۱۵ و $20^\circ\text{C}/\text{min}$ مطالعه گردید. سپس مطالعات فازی با دستگاه الگوی پراش پرتوایکس (XRD)، پیوندهای تشکیل شده با روش طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوری (FT-IR) و همچنین مشاهده ریزساختار و اندازه تقریبی نانو ذرات با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)، اندازه سطح ویژه (BET) بررسی شد. نتایج پراش اشعه ایکس، تشکیل (CuCr_2O_4) را تأیید نمود. متوسط اندازه بلورک‌های کرومیت مس 18 nm به دست آمد. نتایج FE-SEM اندازه تقریبی نانوذرات ۳۰ تا ۷۰ نانومتر را نشان داد. سطح ویژه پودر سنتز شده با استفاده از آنالیز BET حدود $30/72$ مترمربع بر گرم تخمین زده شد. دمای تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات در حضور ۳ درصد CuCr_2O_4 ، از $437/39^\circ\text{C}$ به حدود $342/53^\circ\text{C}$ ($94/86^\circ\text{C}$ کاهش) رسید. همچنین تغییرات آنتالپی احتراق برای آمونیوم پرکلرات خالص $410/58\text{ g}^{-1}$ و در حضور ۳ درصد نانو کاتالیست به $1132/31$ رسید.

واژگان کلیدی: کرومیت مس، نانوکاتالیست، هم‌رسوبی معکوس، تجزیه حرارتی، آمونیوم پرکلرات

۱. استادیار گروه فیزیک و شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه امام علی (ع)، تهران، ایران.

ایمیل (*نویسنده مسئول): h.tavakoli@modares.ac.ir

۲. مدرس گروه فیزیک و شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه امام علی (ع)، تهران، ایران.

مقدمه

کرومیت مس (CuCr_2O_4) به عنوان یک کاتالیست مرسوم در صنعت که بر سرعت تجزیه‌ی حرارتی AP بسیار مؤثر است در مورد احتراق پیشرانه‌های کامپوزیتی شناخته شده است [۱]. همچنین نانوکاتالیست کرومیت مس CuCr_2O_4 ، دارای ساختار اسپینل نرمال، یک کاتالیست چندبعدی است که در پیشرانه‌های جامد به طور گسترده به کار گرفته شده است. این نانوکاتالیست، بهترین اثر کاتالیستی را در مقایسه با دیگر فلزات واسطه از خود نشان داده است [۲].

آمونیم پرکلرات، ماده‌ای پر انرژی و کلیدی برای فن‌آوری موشکی است [۳]. این ماده متداول‌ترین اکسند و مهم‌ترین جزء انرژی در پیشرانه‌های جامد موشکی است که حدود ۶۰ تا ۸۵ درصد وزنی پیشرانه را تشکیل می‌دهد [۴]. سرعت سوزش پیشرانه، شاخص بسیار کلیدی در طراحی موتورهای موشک است. با توجه به این مسئله، خواص احتراقی آمونیم پرکلرات تأثیر بسیار زیادی روی سرعت سوزش پیشرانه دارد [۵]. از طرف دیگر، خواص احتراقی با شاخصی به نام تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات تعیین می‌شود. هر چه دمای تجزیه این ماده پایین‌تر باشد خواص احتراقی و به عبارت دیگر سرعت سوزش پیشرانه بهتر می‌شود [۶].

پژوهش‌های متعددی در استفاده از کاتالیست و یا نانوکاتالیست‌ها برای بهبود تجزیه‌ی حرارتی آمونیم پرکلرات انجام شده است. Xujie Yang و همکاران [۷] با استفاده از کاتالیست MgO و اختلاط با آمونیم پرکلرات موفق به کاهش دمای تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات از 437°C به 355°C شدند. Lizhi Zhang و همکاران [۸] با مطالعه کاتالیست Fe_2O_3 در تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات به کاهش دمای تجزیه آمونیم پرکلرات از $436/4^\circ\text{C}$ به $387/5^\circ\text{C}$ رسیدند. در پژوهش دیگری Linsheng Wang و همکاران [۹] کاتالیست CuFe_2O_4 را برای همین موضوع به کار گرفته و گزارش کردند که دمای تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات از 445°C به 351°C کاهش یافته است. در گزارش دیگری استفاده از کاتالیست CuCr_2O_4 و اختلاط فیزیکی با آمونیم پرکلرات، کاهش دمای تجزیه آمونیم پرکلرات را از 467°C به 349°C رسانید [۱۰]. از نانوکاتالیست MnFe_2O_4 استفاده کرده و دمای تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات را به میزان $77/3^\circ\text{C}$ کاهش داده و از طرفی

آنتالپی احتراق را به اندازه $1071/9 \text{ Jg}^{-1}$ افزایش دادند یا به عبارتی از $482/5 \text{ Jg}^{-1}$ برای آمونیم پرکلرات خالص به $1071/9 \text{ Jg}^{-1}$ با حضور نانوکاتالیست رسیدند یعنی $574/3 \text{ Jg}^{-1}$ افزایش یافته است.

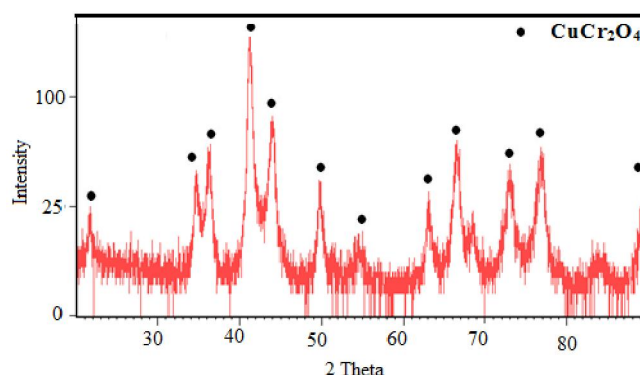
اگرچه پژوهش‌های گوناگونی در این زمینه انجام شده است اما هنوز گزارشی در به‌کارگیری کرومیت مس سنتز شده به روش هم‌رسوبی معکوس به‌عنوان نانوکاتالیست در تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات دیده نشده است؛ بنابراین در این پژوهش، ضمن ارائه روش سنتز کرومیت مس، این مواد به‌عنوان نانوکاتالیست در تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات استفاده گردید و تأثیر آن در کاهش دمای تجزیه حرارتی و افزایش آنتالپی احتراق آمونیم پرکلرات بررسی شد. نتایج پژوهش نشان داد که تأثیر این نوع کاتالیست در کاهش دمای تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات مطلوب بود و از طرفی افزایش آنتالپی احتراق نیز به نحو چشم‌گیری قابل توجه است.

بخش تجربی

در این پژوهش آمونیم پرکلرات (100 تا 150 میکرون) از (دانشگاه صنعتی مالک اشتر)، همچنین آب مقطر، استون خالص و اتانول نیز استفاده شد. در این پژوهش روش هم‌رسوبی معکوس برای سنتز کرومیت مس استفاده شد. برخلاف روش هم‌رسوبی مستقیم، محلول کاتیونی به محلول رسوب‌دهنده اضافه می‌شود. برای انجام آزمایش ابتدا برای ایجاد محلول با غلظت مناسب، $0/01$ مول نیتрат مس سه آبه و $0/02$ مول نیترات کروم نه آبه به 100 میلی‌لیتر آب مقطر اضافه، سپس روی همزن مغناطیسی قرار گرفت pH محلول نمک‌های فلزی در ابتدا 2 بود و سپس با آمونیاک $0/1$ مولار بین 8 تا 9 تنظیم شد. پس از ته‌نشینی یون‌های فلزات حاصل از واکنش، رسوب حاصل صاف و توسط آب دیونیزه خنثی گردید. رسوب حاصل بعد از جداسازی، در یک آون در دمای 110°C خشک و سپس در داخل یک کوره لوله‌ای با اتمسفر هوا کلسینه گردید.

نتایج و بحث

نتایج آنالیز (XRD) مربوط به نانوذرات کرومیت مس در شکل (۱) نتایج XRD مربوط به نانوذرات کرومیت مس نشان داده شده است.



شکل ۱. الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نانوذرات کرومیت مس سنتز شده در دمای ۵۲۰ درجه سانتی گراد

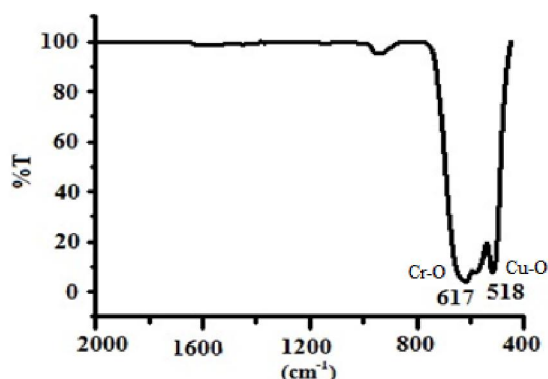
چنانچه در شکل دیده می شود، پراش پیک ها در اطراف ۲۱/۴۸، ۳۴/۴۵، ۳۶/۱۷، ۴۱/۰۷، ۴۳/۹۵، ۴۹/۶۶، ۵۴/۳۱، ۶۳/۰۸، ۶۶/۵۶، ۶۸/۴۷، ۷۲/۶۵، ۷۶/۸۱ و ۸۹/۰۱ درجه به ترتیب با انعکاس صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۲۰۲)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۴۰)، (۲۲۳)، (۴۳۰)، (۲۲۴)، (۳۳۳)، (۴۴۰) و (۶۶۲) مطابقت دارد. انعکاس صفحات با استاندارد (JCPDS no. 005-0657)، تطبیق می کند و پراش اشعه ایکس ساختار بلوری کرومیت مس را تأیید می کند. اندازه متوسط بلورک ها را می توان با تکنیک پهن شدن پیک های پرتوایکس به دست آورد. فرمول شرر اندازه بلورک را برحسب پهنای پیک در نصف ارتفاع محاسبه می کند. اندازه تقریبی بلورها برای روش سنتز هم رسوبی توسط معادله (۱)، فرمول شرر برای پیک ۴۱/۰۷ درجه مربوط به انعکاس صفحه (۳۱۱)، ۱۸ نانومتر است [۱۱].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

که در آن β ، پهنای پیک در نصف ارتفاع ماکزیمم، λ طول موج اشعه X ، θ زاویه بین پرتو بازتابش و تابش، D اندازه متوسط بلورها است.

نتایج آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه - مادون قرمز (FT-IR)

در شکل (۲) نتایج آنالیز (FT-IR) مربوط به نانوذرات کرومیت مس آورده شده است.

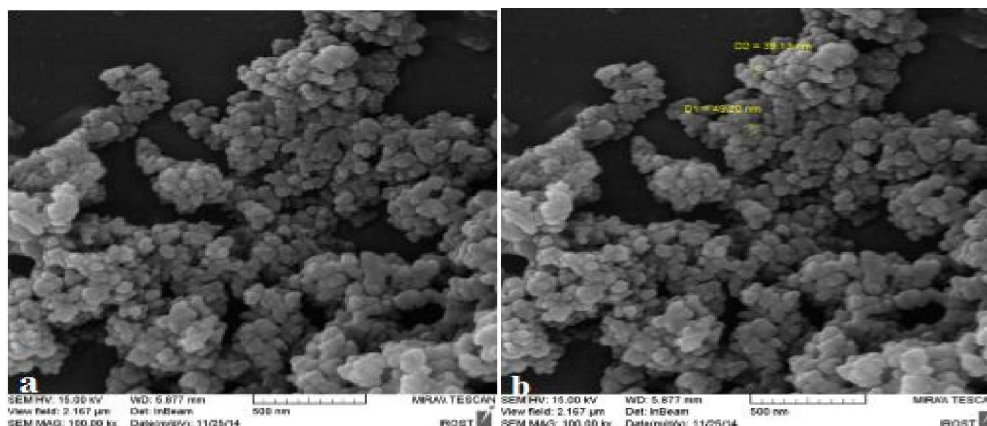


شکل ۲. طیف مادون قرمز نانوذرات کرومیت مس

چنانچه در شکل دیده می شود بررسی طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) برای نمونه ی کرومیت مس در ناحیه ۴۰۰ تا 2000 cm^{-1} برای اکسیدهای فلزی جهت شناسایی پیوند شیمیایی M-O صورت گرفت. پیک ظاهر شده در 617 cm^{-1} و 518 cm^{-1} مربوط به ماهیت اکسیدهای فلزی Cr-O و Cu-O است. در نمودار هیچ گونه پیکی که نشان دهنده ناخالصی ناشی از حضور مواد آلی در نمونه باشد مشاهده نشد.

نتایج حاصل از FE-SEM مربوط به نانوذرات کرومیت مس

در شکل (۳) نتایج (FE-SEM) مربوط به نانوذرات کرومیت مس سنتز شده در دمای ۵۲۰ درجه سانتی گراد نشان داده شده است.



شکل ۳. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی a و b نانوذرات کرومیت مس

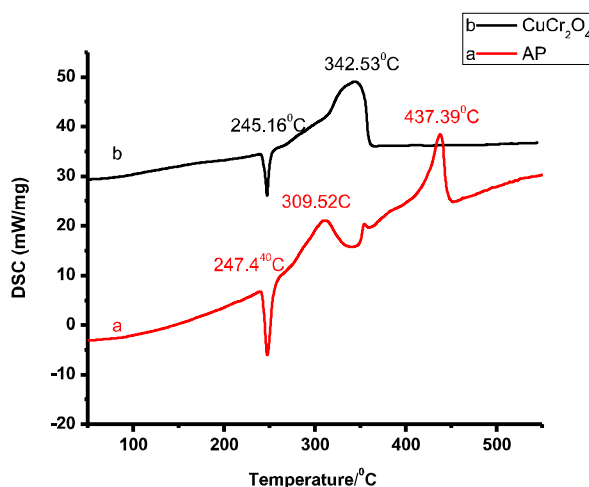
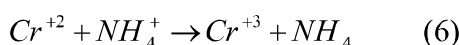
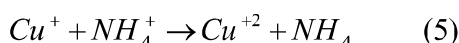
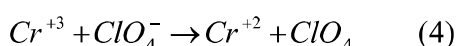
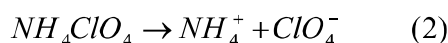
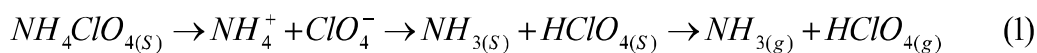
چنانچه در شکل دیده می‌شود نانوذرات کرومیت مس به شکل گرد هستند و پراکندگی و توزیع اندازه ذرات یکنواخت است. با توجه به ذره انتخابی در تصویر ملاحظه می‌شود پودر سنتز شده، دارای ابعاد نانومتری ۳۰ الی ۷۰ نانومتر می‌باشد.

آنالیز تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات در حضور نانوذرات کرومیت مس

در شکل (۴) منحنی DSC به‌ترتیب برای AP خالص و (AP + ۳٪ نانوذرات کرومیت مس) اختلاط به روش مخلوط ساده فیزیکی نشان داده شده است. در شکل (۴ a) منحنی DSC برای AP خالص با اندازه ۱۰۰ الی ۱۵۰ میکرون، در شکل (۴ b) منحنی DSC برای AP + ۳٪ نانوذرات کرومیت مس با اندازه ۳۰ الی ۷۰ نانومتر در سرعت حرارت‌دهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تحت اتمسفر نیتروژن نشان داده شده است.

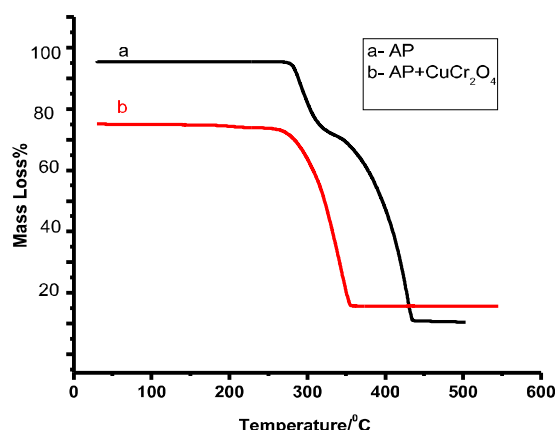
چنانچه در شکل دیده می‌شود برای تجزیه حرارتی AP خالص سه پیک مشاهده می‌شود. یک پیک گرماگیر در دمای $247/44^{\circ}\text{C}$ و دو پیک گرمازا در دماهای $309/52^{\circ}\text{C}$ و $437/39^{\circ}\text{C}$ ، پیک گرماگیر AP خالص در $247/44^{\circ}\text{C}$ به جهت انتقال فاز بلوری از فرم اورتورومبیک به کیوبیک (مکعبی) نسبت داده می‌شود. پیک گرمازای دمای کم (LTD) AP خالص که در دمای $309/52^{\circ}\text{C}$ دیده می‌شود به جهت تجزیه حرارتی جزئی AP است، درحالی‌که پیک گرمازای دمای زیاد (HTD) در $437/39^{\circ}\text{C}$ به تجزیه کامل AP خالص نسبت داده می‌شود. همچنین تغییر آنتالپی احتراق آن $410/58 \text{ J g}^{-1}$ از این آزمایش به‌دست آمد. به‌علاوه چنانچه در شکل (۴ b) مشاهده می‌شود، پس از اضافه شدن نانوذرات کرومیت مس دمای تجزیه حرارتی AP به $342/53^{\circ}\text{C}$ ($94/86^{\circ}\text{C}$ کاهش) رسیده است. همچنین تغییر آنتالپی احتراق آن $1132/31 \text{ J g}^{-1}$ ($721/73 \text{ J g}^{-1}$ افزایش) به‌دست آمد. دمای شروع تفکیک بعد از اضافه شدن نانوذرات کرومیت مس $295/54^{\circ}\text{C}$ است. همان‌گونه که این نتایج نشان می‌دهد نانوذرات کرومیت مس خواص کاتالیستی خوبی از خود بروز داده است. علت کاهش دما با حضور نانوذرات ظاهراً به نقش مدار آخر اتم‌های مس و کروم می‌باشد. از آنجایی‌که اصولاً مکانیسم تجزیه آمونیم پرکلرات بر اساس انتقال الکترونی است [۱۲]. لذا حضور اوربیتال‌های نیمه‌پر 3d مربوط به یون مس ($3d^9$) و یون کروم ($3d^4$) این مکانیسم را بیشتر تقویت

می‌نماید و به عبارتی همانند پلی برای انتقال الکترون از یون پرکلرات به یون آمونیوم عمل می‌کند. این عمل باعث می‌شود تا به راحتی الکترون‌های آزاد شده از یون پرکلرات ClO_4^- به شکل اوربیتال پر Cu^+ ($3d^{10}$) و نیمه پر Cr^{+2} ($3d^5$) پایدار تبدیل شود. این موضوع توسط معادلات ۱۵ تا ۲۰ شفاف‌تر بیان شده است.



شکل ۴. منحنی DSC، اختلاط فیزیکی (a) آمونیوم پرکلرات خالص و (b) $\text{AP} + ۳\%$ نانوذرات کرومیت مس در سرعت گرمایش $۱۰^\circ\text{C}/\text{min}$ و اتمسفر نیتروژن

در شکل (۵) منحنی TG به ترتیب برای AP خالص و $\text{AP} + ۳\%$ نانوذرات کرومیت مس) در سرعت حرارت‌دهی $۱۰^\circ\text{C}/\text{min}$ تحت اتمسفر نیتروژن نشان داده شده است.



شکل ۵. منحنی TG (a) آمونیوم پرکلرات خالص و (b) $AP + 3\%$ نانوذرات کرومیت مس در سرعت گرمایش $10^\circ C/min$ و اتمسفر نیتروژن

همان گونه که در شکل (۵) مشاهده می شود، تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات خالص دارای دو مرحله اتلاف وزنی است. ۲۰٪ اتلاف وزنی در دمای پایین ($331^\circ C$) صورت می گیرد که مربوط به تجزیه جزئی آمونیوم پرکلرات و تشکیل حد واسط NH_3 و $HClO_4$ توسط تفکیک و تصعید است. ۸۰٪ اتلاف وزن در دمای بالا ($421^\circ C$) صورت می گیرد که مربوط به تجزیه کامل حد واسطها به محصولات فرار (در مرحله تجزیه کامل) است. منحنی TG در حضور نانوذرات کرومیت مس مرحله اتلاف وزن یک مرحله ای هست که نشان از تجزیه کامل محصولات فرار است.

نتیجه گیری

در این پژوهش نانوکاتالیست کرومیت مس با استفاده از روش هم رسوبی معکوس حاصل شده است و نقش این ترکیب بر دمای تجزیه و تغییرات آنتالپی آمونیوم پرکلرات بررسی شده است. تحت بررسی شرایط و کنترل پارامترها، دمای بهینه کلسینه نانوذرات $CuCr_2O_4$ حدود $520^\circ C$ به دست آمد. طیف سنجی مادون قرمز ماهیت اکسیدهای فلزی $Cr-O$ و $Cu-O$ مربوط به کرومیت مس را در نواحی 617 cm^{-1} و 518 cm^{-1} نشان داد. الگوی پراش اشعه ایکس، در اطراف $21/48$ ، $34/45$ ، $36/17$ ، $41/07$ ، $43/95$ ، $49/66$ ، $54/31$ ، $63/08$ ، $66/56$ ، $68/47$ ، $72/65$ ، $76/81$ و $89/01$ درجه به ترتیب انعکاس صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۲۰۲)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۴۰)، (۲۲۳)، (۴۳۰)، (۲۲۴)،

(۳۳۳)، (۴۴۰) و (۶۶۲) نانوذرات کرومیت مس را نشان داد. میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نشان داد، نانوذرات کرومیت مس دارای مورفولوژی گرد و ابعاد ۳۰ تا ۷۰ نانومتری می‌باشند. سطح ویژه پودر سنتز شده کرومیت مس تحت شرایط بهینه، با استفاده از آنالیز BET به اندازه m^2/g ۳۰/۷۲ به دست آمد؛ و میانگین قطر حفرات به میزان ۶۶/۰۵ آنگستروم حاصل شد؛ بنابراین تخلخل از نوع خلل و فرج با اندازه‌ی مزو^۱ است. نتایج DSC نشان می‌دهد که دمای تجزیه‌ی بالا (HTD) آمونیوم پرکلرات توسط ۳٪ وزنی نانوکاتالیست $CuCr_2O_4$ حدود $94/86^\circ C$ کاهش یافته است. تغییرات آنتالپی آمونیوم پرکلرات از $410/58 Jg^{-1}$ به حدود $1132/31 J g^{-1}$ رسیده است.

فهرست منابع

- [1] Z. Yu, Y. Sun, W. Wei, L. Lu, X. Wang, "Preparation of $NdCrO_3$ Nanoparticles and their Catalytic activity in the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate by DSC/TG-MS", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 97 (2009) 903–909.
- [2] A. M. Kawamoto, L. C. Pardini, L. C. Rezende, "Synthesis of Copper Chromite Catalyst", Aerospace Science and Technology, 8 (2004) 591–598.
- [3] Z. Yu, L. Chen, L. Lu, X. Yung, "DSC/TG-MS Study on in Situ Catalytic Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate over CoC_2O_4 ", Chinese Journal of Catalysis, 30(1) (2009) 19–23.
- [4] L.J. Chen, G.S. Li, P. Qi, L. P. Li, "Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate Activated Via Addition of NiO Nanocrystals", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 92(3) (2008) 765–769.
- [5] P. W. M. Jacobs, H. M. Whithead, "Thermal Decomposition and Combustion of Ammonium Perchlorate", Chemical Reviews, 4 (1965) 551–590.
- [6] P. S. R Prasad, "Applications and Preparation Methods of Copper Chromite Catalysts: A Review", Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 6(2) (2011) 630–113.
- [7] G. Duan, X. Yang, J. Chen, G. Huang, L. Lu, and X. Wang, "The Catalytic effect of Nanosized MgO on the Decomposition of Ammonium Perchlorate", Powder Technology, 172(1) (2007) 27–29.

- [8] Y. Zhang, X. Liu, J. Nie, L. Yu, Y. Zhong, and C. Huang, "Improve the Catalytic activity of α -Fe₂O₃ Particles in Decomposition of Ammonium Perchlorate by Coating Amorphous Carbon on their Surface", *Journal of Solid State Chemistry*, 184(2) (2011) 387–390.
- [9] T. Liu, L. Wang, P. Yang, and B. Hu, "Preparation of Nanometer CuFe₂O₄ by Auto-Combustion and its Catalytic activity on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate", *Materials Letters*, 62(24) (2008) 4056–4058.
- [10] B. Heng, T. Xiao, X. Hu, M. Yuan, W. Tao, W. Huang, and Y. Tang, "Catalytic activity of Cu₂O micro-Particles with Different Morphologies in the Thermal Decomposition of Ammonium perchlorate", *Thermochimica Acta*, 524(1–2) (2011) 135–139.
- [11] Q. He, T.; He, "Synthesis of Nano-Sized YSZ Powder from Glycinenitrate Process and Optimization of their Properties", *Journal of Alloys and Compounds*, 396 (2005) 309–315.
- [12] L.L. Bircumshaw, B.H. Newman, "The Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate. I. Introduction, Experimental, Analysis of Gaseous Products, and Thermal Decomposition Experiments", *Proceedings of the Royal Society of London*, 227(1168) (1954) 115-132.