

بررسی فعالیت کاتالیزوری نانوذرات اکسید سربیم بر تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات

اسماعیل ایومن^{۱*}، شهرداد ارسطو^۲، مرجان تحریری^۳، مژگان تحریری^۴

۱- کارشناس ارشد مهندسی تسلیحات-مهمات، مجتمع شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران، تهران، ایران

۲- کارشناس ارشد میکروبیولوژی، دانشکده علوم زیست شناسی، مجتمع میکروبیولوژی، واحد قم، دانشگاه آزاد اسلامی، قم، ایران

۳- دانشجوی دکتری شیمی معدنی، گروه آموزشی شیمی، دانشکده علوم کاربردی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر اصفهان، اصفهان، ایران

۴- دانشجوی دکتری شیمی معدنی، دانشکده علوم پایه شیمی، واحد علوم تحقیقات تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
*عهده دار مکاتبات: esmaeilauman@gmail.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۳/۰۲، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۵/۱۰)

چکیده: در این تحقیق، تجزیه گرمایی نانوکامپوزیت‌های حاوی آمونیوم پرکلرات و نانوذرات CeO_2 تجاری بررسی شده است. مشخصات نانوذرات CeO_2 با روش‌های مشخصه‌یابی XRD و TEM بررسی شده است. آنالیز TEM نشان می‌دهد که اندازه بیشتر نانوذرات CeO_2 در محدوده ۱۰-۳۰ nm است. فعالیت کاتالیزوری نانوذرات CeO_2 بر تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات با آنالیزهای گرمایی DSC و TGA بررسی شده است. نتایج دلالت بر این دارند که فعالیت کاتالیزوری نانوذرات CeO_2 قابل توجه است و دمای تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات را کاهش و گرمایی حاصل از تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات را افزایش می‌دهند. به طوری که با اضافه کردن ۲٪ وزنی از نانوذرات CeO_2 دمای تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات از $423/89^\circ\text{C}$ به $330/89^\circ\text{C}$ کاهش پیدا می‌کند. همچنین، با اضافه کردن ۲٪ وزنی از نانوذرات CeO_2 به آمونیوم پرکلرات، گرمای حاصل از تجزیه از 835J/g به $1517/22\text{J/g}$ افزایش پیدا می‌کند.

واژه‌های کلیدی:

نانوذرات CeO_2 ، فعالیت کاتالیزوری، آمونیوم پرکلرات، تجزیه گرمایی.

۱- مقدمه

خواص آن‌ها بسیار مهم و کاربردی می‌باشد. یکی از اکسیدکننده‌هایی که در فرمولاسیون پیشرانه‌های جامد کامپوزیتی تاکنون مورد استفاده قرار گرفته است، آمونیوم پرکلرات (AP^1 ، NH_4ClO_4) است. پیشرانه‌های جامد کامپوزیتی بر پایه AP به دلیل محدوده بالای دما و گرمای پایین تجزیه

یکی از سوخت‌های پرکاربرد در راکت‌ها و موشک‌ها، پیشرانه‌های جامد کامپوزیتی هستند و اکسیدکننده‌ها یکی از اجزاء اصلی در فرمولاسیون پیشرانه‌های جامد کامپوزیتی می‌باشند. با توجه به این که اکسیدکننده‌ها درصد بالایی از وزن پیشرانه را تشکیل می‌دهند از اینرو خواص آن‌ها و یا اصلاح

نیازمند اصلاح خواص تجزیه‌ای برای رسیدن به سرعت سوختن بالاتر می‌باشند. یکی از روش‌های بهبود و اصلاح خواص تجزیه‌ای آن استفاده از نانوذرات مختلف است [۱-۴].

در مقیاس نانو، مشخصات فیزیکی و شیمیایی مواد به طور قابل توجهی نسبت به مواد در حالت حجیم تفاوت دارند [۵]. نانوذرات خواص قابل توجهی را به علت اندازه کوچک و سطح ویژه بالا دارند [۶]. علاقه فزاینده‌ای به استفاده از نانوذرات فلزات و اکسیدهای فلزی به علت سطح ویژه و عملکرد بسیار بالای آن‌ها در اغلب فرآیندهای کاتالیزوری، وجود دارد [۷-۸]. باید به این موضوع توجه نمود که نانوذرات تنها بر فرآیندهای کاتالیزوری نظیر گاز-جامد، گاز-مایع یا مایع-جامد، که نانوذرات در آن‌ها به عنوان کاتالیزور در فاز جامد عمل می‌کنند، استفاده نمی‌شوند بلکه آن‌ها در فرآیندهای کاتالیزوری جامد-جامد نیز بسیار موثر می‌باشند [۹].

تاکنون در تحقیقات بسیاری نانو اکسیدهای فلزی مختلفی نظیر CuO ، Fe_2O_3 برای بهبود تجزیه گرمایی AP مورد استفاده قرار داده شده است [۸، ۱۰-۱۲، ۱۳-۱۶]. در یکی از این تحقیقات جاشی^۲ و همکارانش برای بهبود خواص تجزیه گرمایی AP از نانوذرات Fe_2O_3 استفاده کرده‌اند. نتایج این تحقیق نشان می‌دهند که نانوذرات Fe_2O_3 با اندازه ۳/۵ nm و درصد وزنی ۵٪ دمای تجزیه AP را 77°C کاهش می‌دهد [۸]. در تحقیقی دیگر عزیزاده و همکارانش از نانوذرات CuO با سطح ویژه $61.3 \text{ m}^2/\text{g}$ و اندازه ۱۶/۵ nm با مورفولوژی میله‌ای استفاده کرده‌اند. نتایج نشان می‌دهند که این نانوذرات دمای تجزیه AP را 90.47°C کاهش می‌دهد [۱۳]. در تحقیقی دیگر چن^۳ و همکارانش از نانوذرات CuO با سطح ویژه $76.5 \text{ m}^2/\text{g}$ و مورفولوژی میله‌ای استفاده کرده‌اند. نتایج نشان می‌دهند که این نانوذرات دمای تجزیه AP را 96.2°C کاهش می‌دهد [۱۵]. همچنین وانگ^۴ و همکارانش ۲٪ از نانوذرات CuO با مورفولوژی‌های گلی و برگ‌گی شکل استفاده کرده‌اند و نتایج این تحقیق نشان می‌دهند که این نانوذرات دمای تجزیه AP را به ترتیب 43°C و 51°C کاهش می‌دهند [۱۶]. با توجه به این نتایج مشخص است که

گرمای حاصل از تجزیه گزارش نشده است اما در این تحقیق این پارامتر مهم نیز مورد بررسی قرار داده شده است. در این تحقیق هدف بررسی فعالیت کاتالیزوری یکی از نانو اکسیدهای فلزی نادر است. نانوذرات اکسیدهای فلزی نادر از موادی می‌باشند که به علت دارا بودن خواص کاتالیزوری، نوری، مغناطیسی و الکتریکی و کاربردهای بالقوه در بسیاری از حوزه‌های مهندسی و علمی، در دهه گذشته بسیار مورد استفاده قرار گرفته‌اند و به همین دلایل در این تحقیق نانوذرات اکسید سریم (CeO_2) مورد استفاده قرار داده شده‌اند [۱۷-۱۸]. نانوذرات CeO_2 یکی از اکسیدهای فلزی نادر است که در تحقیقی توسط سینگ^۵ و همکارانش به دلیل فعالیت کاتالیزوری بالا و قیمت مناسب آن برای بهبود تجزیه گرمایی AP مورد استفاده قرار داده شده است. در آن تحقیق نانوذرات CeO_2 ، Pr_2O_3 و Nd_2O_3 به ترتیب با اندازه‌های ۳۰، ۳۴ و ۳۷ nm به مقدار ۱٪ وزنی به آمونیوم پرکلرات افزوده شده بود که نتایج نشان می‌داد نانوذرات CeO_2 نسبت به نانوذرات دیگر تاثیر بالاتری را بر سرعت سوختن و در نتیجه تجزیه گرمایی AP دارند و دمای پیک گرمای اول و دوم را به ترتیب ۲۱ و 23°C نسبت به AP خالص، کاهش می‌دهند [۱۹].

بنابراین در این تحقیق تاثیر درصد وزنی‌های مختلف از نانوذرات CeO_2 بر تجزیه گرمایی AP مورد بررسی دقیق‌تر قرار داده شده است. بدین منظور، ابتدا نانو کامپوزیت‌های حاوی AP و نانوذرات CeO_2 با روش حلال-ناحلال تهیه شده‌اند، سپس اندازه و کیفیت پوشش دهی این نانو کامپوزیت‌ها با استفاده از دستگاه FESSEM مورد بررسی قرار داده شد و در آخر فعالیت کاتالیزوری نانوذرات CeO_2 بر تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات با آنالیزهای گرمایی DSC و TGA بررسی شده است.

۲- مواد و روش انجام تحقیق

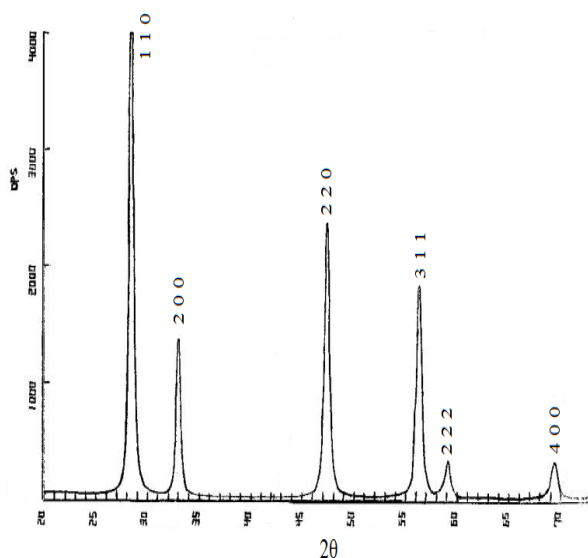
از پودر AP با اندازه $100\text{m}-10\text{m}$ ، استون و اتیل استات همگی با خلوص آنالیزی تهیه شده از مرک آلمان و نانوذرات CeO_2 تجاری خریداری شده از شرکت پیشگامان مشهد، ایران استفاده

شده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ساختار، مورفولوژی و متوسط اندازه نانوذرات CeO_2

طیف XRD در شکل (۱) به خوبی فاز خالص کریستال CeO_2 را نشان می‌دهد. مکان اغلب پیک‌ها در مقادیر 2θ بین ۲۵ تا ۷۰ درجه واقع شده است که به طور واضح نشان می‌دهند نانوذرات CeO_2 یک فاز خالص می‌باشند و هیچ ناخالصی در این نمونه وجود ندارد.



شکل (۱): طیف XRD از نانوذرات CeO_2

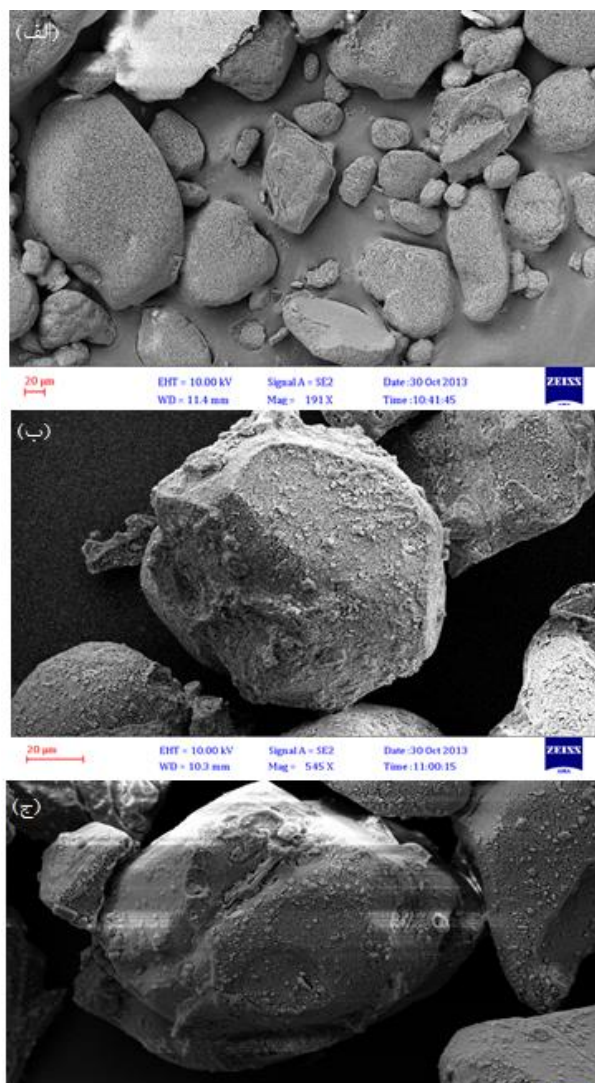
در شکل (۲) تصویر TEM از نانوذرات CeO_2 که دارای مورفولوژی چند وجهی نامنظم و خلوص ۹۹٫۹۷٪ هستند، نشان داده شده است. در جدول (۱) خواص فیزیکی نانوذرات CeO_2 نظیر چگالی حجمی، چگالی واقعی، سطح ویژه و متوسط اندازه ذرات ارائه شده است.

جدول (۱): خواص فیزیکی نانوذرات CeO_2

متوسط اندازه ذرات (nm)	سطح ویژه (m^2/g)	چگالی واقعی (g/cm^3)	چگالی حجمی (g/cm^3)
۳۰-۱۰	۵۰-۳۰	۷٫۱۳۲	۰٫۱-۸٫۱

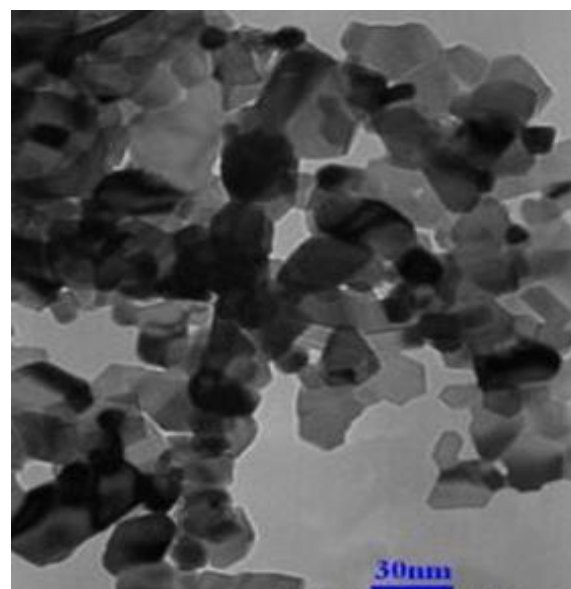
برای تأیید ساختار نانوذرات CeO_2 از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل Philips PW1800 (آمستردام هلند) با لامپ مسی، پتانسیل ۴۰kV، جریان ۳۰mA و طول موج برابر با 1.5406 \AA استفاده شده است. تصویر از نانوذرات توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Philips (آمستردام هلند) با عملکرد ولتاژ شتاب گیرنده ۱۰۰kV انجام شده است. دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل EIGMA/VP، ساخت شرکت Zeiss آلمان به منظور بررسی کیفیت پوشش‌دهی نانو کامپوزیت‌ها استفاده شد. تجزیه گرمایی نانو کامپوزیت‌های $AP+CeO_2$ با تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA) و گرما سنجی روبش تفاضلی (DSC) با استفاده از دستگاه تجزیه گرمایی مدل TGA/DSC1 ساخت شرکت Mettler toledo با سرعت گرمادهی $10^\circ C/min$ در اتمسفر هوا در محدوده دمایی ۲۵ تا $600^\circ C$ و وزن نمونه ۲-۵mg انجام گردیده است.

نانو کامپوزیت‌های $AP+CeO_2$ به روش حلال-ناحلال با درصد وزنی‌های مختلف از نانوذرات (۱٪، ۲٪، ۳٪ و ۴٪) تهیه شدند. در این فرآیند از اتیل استات و استون به ترتیب، به عنوان ناحلال و حلال استفاده شد. در ابتدا برای هر صد وزنی از نانوذرات CeO_2 ، آمونیوم پرکلرات را در استون حل کرده که نام این محلول، محلول شماره ۱ نامیده شده است. پس از تهیه محلول شماره ۱، محلول حاوی این نانوذرات که مخلوط شماره ۲ نامیده شده است، تهیه می‌شود. برای این منظور ابتدا نانوذرات درون حلال اتیل استات پراکنده می‌شوند. در مرحله بعد محلول شماره ۱ به مخلوط شماره ۲ در حالی که روی یک هیتر با همزن مغناطیسی برای ثابت نگه داشتن دما و جلوگیری از تجمع نانوذرات قرار دارد، به صورت یکباره اضافه می‌شود. بعد از اضافه کردن حلال شماره ۱ به مخلوط شماره ۲ بعد از مدتی AP که در اتیل استات حل نمی‌شوند بر روی نانوذرات رسوب داده و به خوبی نانوذرات را پوشش می‌دهد.



شکل (۳): تصاویر FESEM از: (الف): ذرات AP خالص، (ب):
نانوکامپوزیت‌های $AP+2\%CeO_2$ و (ج): $AP+4\%CeO_2$

همچنین به خوبی مشخص است که ذرات AP خالص ذراتی با لبه‌های تیز می‌باشند که این مسئله نشان دهنده تفاوت اصلی این ذرات با ذرات نانوکامپوزیت است. به طور کلی هنگام تهیه نانوکامپوزیت‌ها ابتدا AP به طور کامل در استون حل می‌شود و بعد از افزودن این محلول به مخلوط حاوی نانوذرات CeO_2 که در حلال اتیل استات پراکنده شده‌اند به آرامی گرما داده می‌شود که این موضوع باعث رسوب یکنواخت ذرات AP بر روی نانوذرات CeO_2 می‌شود و به همین دلیل ذرات با لبه‌های تیز و



شکل (۲): تصویر TEM از نانوذرات CeO_2

۳-۲- بررسی کیفیت نانوکامپوزیت‌های تهیه شده

با استفاده از دستگاه FESEM می‌توان از سطح نانوکامپوزیت‌های عکس‌برداری نمود و به این ترتیب می‌توان به کیفیت پوشش‌دهی (پوشش آمونیوم پرکلرات بر روی نانوذرات CeO_2) و اندازه نانوکامپوزیت‌ها دست پیدا کرد. اندازه کریستال‌های AP از جمله پارامترهای موثر بر تجزیه گرمایی AP است. به طوری که با کاهش اندازه ذرات AP، پیک گرمای اول در دمای پایین‌تر تشکیل می‌شود. اما به دلیل این که کاهش ذرات AP یک فرآیند خطرناک است و آن را به یک ماده منفجره تبدیل می‌کند از این کار اجتناب می‌شود. بنابراین تخمین اندازه نانوکامپوزیت‌های تهیه شده بسیار مهم می‌باشد [۹].

در بین چهار نانوکامپوزیت تهیه شده، کیفیت نانوکامپوزیت‌های $AP+2\%CeO_2$ و $AP+4\%CeO_2$ توسط دستگاه FESEM مورد بررسی قرار داده شده‌اند. در شکل ۳ (الف-ب-ج) به ترتیب تصاویر تجزیه FESEM از ذرات AP خالص و نانوکامپوزیت‌های $AP+2\%CeO_2$ و $AP+4\%CeO_2$ نشان داده شده است. از شکل ۳ (الف) مشخص است که متوسط اندازه ذرات AP خالص حدود ۸۰ میکرومتر است.

از نانوذرات بر تجزیه گرمایی AP بسیار بیشتر از تشعشع است و به همین دلیل به جای ایجاد تغییر در تشعشع این ماده برای اصلاح تجزیه گرمایی، در این تحقیق نیز از نانوذرات CeO_2 استفاده شده است که در ادامه فعالیت کاتالیزوری آن‌ها بر تجزیه گرمایی AP بررسی شده است [۲۰-۲۲].

آنالیز گرمایی‌های DSC و TGA برای بررسی تجزیه گرمایی AP خالص و نانو کامپوزیت‌های AP حاوی نانوذرات CeO_2 به کار برده شدند. منحنی‌های آنالیز گرمایی DSC برای تجزیه گرمایی AP خالص و نانو کامپوزیت‌های حاوی درصد وزنی‌های مختلف از نانوذرات CeO_2 در شکل (۴) نشان داده شده است. منحنی DSC تجزیه گرمایی AP خالص سه مرحله را نشان می‌دهد. در مرحله اول، یک پیک گرماگیر در دمای $244.1^\circ C$ مشاهده می‌شود، که به تغییر ساختار از ارتورمبیک به مکعب مربوط می‌باشد. در مرحله دوم، پیک گرمازای اول در دمای $290.86^\circ C$ تشکیل می‌شود که به تجزیه جزئی AP مربوط می‌باشد و محصولات واسطه و ثانویه تشکیل می‌شوند. در مرحله سوم، پیک اصلی گرمازا در دمای $423.89^\circ C$ تشکیل می‌شود که در این مرحله تجزیه حد واسطه‌ها و محصولات ثانویه کامل می‌شود و به محصولات گازی و فرار تبدیل می‌شوند. با توجه به نتایج به دست آمده از آنالیز DSC برای تجزیه گرمایی AP خالص و مقایسه آن‌ها با نتایج تحقیقات دیگر مشخص است که این نتایج مطابقت خوبی با هم دارند، بنابراین این نتایج مورد قبول می‌باشند [۸، ۱۰-۱۲، ۱۳-۱۶].

شکل (۴) فعالیت کاتالیزوری نانوذرات CeO_2 با درصد وزنی‌های مختلف را بر دمای تجزیه AP نشان می‌دهد. پیک گرماگیر نانو کامپوزیت‌ها در دمای حدود $244^\circ C$ تشکیل می‌شود که این نتیجه نشان می‌دهد نانوذرات بر پیک گرماگیر اثری ندارند. با این وجود نانوذرات بر مراحل تجزیه دما پایین و بالای AP به شدت موثر می‌باشند. به طور کلی در پیک گرماگیر به دلیل تغییر ساختار یک تغییر فیزیکی رخ می‌دهد، پس نانوذرات که به عنوان یک کاتالیزور در فرآیند تجزیه گرمایی عمل می‌کنند سطح تماس را در واکنش افزایش می‌دهند و

غیر یکنواخت در تصاویر مربوط به نانو کامپوزیت‌ها مشاهده نمی‌شود و تمام ذرات تقریباً به شکل کروی می‌باشند.

از شکل ۳ (ب) مشخص است که متوسط اندازه ذرات نانو کامپوزیت $AP+2\%CeO_2$ حدود ۷۰ میکرومتر است. همچنین از شکل ۳ (ج) مشخص است که متوسط اندازه ذرات نانو کامپوزیت $AP+4\%CeO_2$ حدود ۸۵ میکرومتر است. برجستگی‌های روی سطح نانو کامپوزیت‌ها مربوط به AP رسوب داده بر روی سطح نانوذرات CeO_2 است. با توجه به اندازه ذرات آمونیوم پرکلرات خالص و نانو کامپوزیت‌های حاوی CeO_2 تهیه شده، مشخص است که اندازه ذرات نانو کامپوزیت‌ها نسبت به ذرات آمونیوم پرکلرات تغییرات نسبتاً کمی داشته است و نانو کامپوزیت‌های مورد نظر در اندازه‌های میکرومتری می‌باشند. بنابراین تغییرات احتمالی در رفتار تجزیه گرمایی نانو کامپوزیت‌ها مربوط به کوچک شدن اندازه ذرات نانو کامپوزیت‌ها نخواهد بود، بلکه به دلیل استفاده از نانوذرات CeO_2 است. همچنین به خوبی از شکل ۳ (ب-ج) مشخص است که این نانو کامپوزیت‌ها دارای ذراتی تقریباً کروی و بدون لبه‌های تیز می‌باشند که این مسئله گواه پوشش مناسب نانوذرات توسط AP است.

۳-۳- بررسی فعالیت کاتالیزوری نانوذرات CeO_2 بر تجزیه گرمایی AP

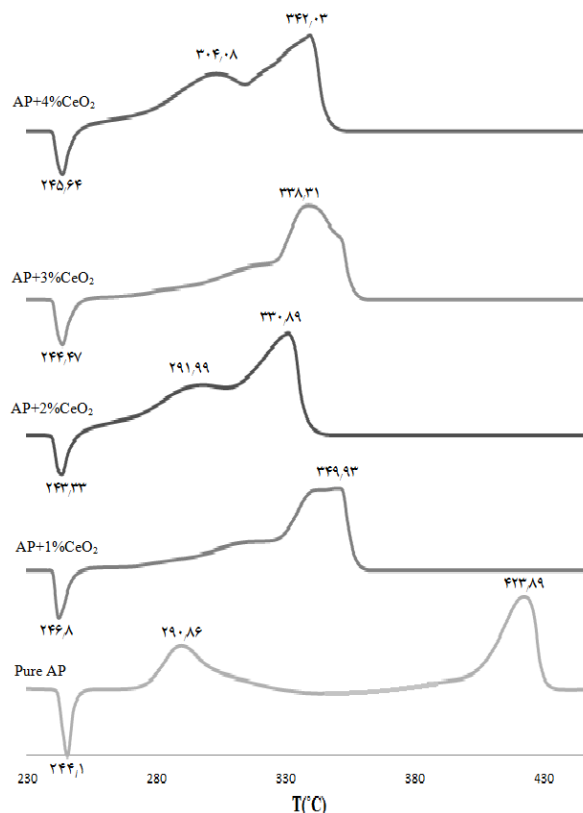
تشعشع^۶ از جمله پارامترهای موثر بر تجزیه گرمایی AP است. مکانیسمی که در طی فرآیند رادیولیز AP رخ می‌دهد، در بسیاری از تحقیقات مورد بررسی قرار داده شده است. براساس نتایج این تحقیقات، برانگیختگی هر دو یون کاتیون (NH_4^+) و آنیون (ClO_4^-) در شبکه‌ها تحت عملیات تشعشع رخ می‌دهد که این مسئله باعث تجمع یون‌های کلرات (ClO_3^-) در کریستال‌های AP می‌شود؛ این یون‌های به دام افتاده بسیار موثر برای احیاء رادیکال آمونیاک (NH_3^+) طی فرآیند تجزیه گرمایی می‌باشند که این مسئله فرآیند تجزیه گرمایی AP را بهبود می‌دهد. با این حال از تحقیقات مختلف مشخص شده است که تاثیرات استفاده

اندازه‌های کوچک‌تر مورد استفاده قرار داده شده‌اند به مقدار بیشتری کاهش پیدا کرده است. بنابراین اندازه نانوذرات یکی از عوامل موثر بر تجزیه گرمایی AP است. همچنین با اضافه کردن ۱٪، ۲٪، ۳٪ و ۴٪ (وزنی) از نانوذرات CeO_2 گرمای حاصل از تجزیه به ترتیب حدود $۳۵۹/۹۶\text{J/g}$ ، $۶۸۲/۲۲\text{J/g}$ ، $۴۷۳/۱۹\text{J/g}$ و $۶۶۰/۹۴\text{J/g}$ افزایش پیدا می‌کند. بنابراین زمانی که ۲٪ وزنی از نانوذرات CeO_2 به AP افزوده شود نسبت به سایر درصد وزنی‌های نانوذرات CeO_2 تاثیر بالاتری بر دما و گرمای آزاد شده حاصل از تجزیه دارد.

زمانی که از ۱٪ وزنی از نانوذرات CeO_2 استفاده شود سطح تماس در واکنش به مقدار مطلوبی در مقایسه با ۲٪ وزنی افزایش پیدا نخواهد کرد و به همین دلیل تاثیر ۱٪ وزنی از ۲٪ وزنی از نانوذرات CeO_2 کمتر خواهد است.

زمانی که از ۳٪ و ۴٪ وزنی از نانوذرات CeO_2 استفاده شود، شاید ابتدا به نظر برسد که سطح تماس در واکنش افزایش پیدا خواهد کرد و به تبع آن تاثیر کاتالیزوری نانوذرات CeO_2 بر تجزیه گرمایی AP افزایش پیدا می‌کند، اما با توجه به این مسئله که افزایش بیش از حد نانوذرات در مجاورت یکدیگر ممکن است باعث، به هم چسبیدن آن‌ها به یکدیگر شود و کارایی آن‌ها را به میزان چشمگیری کاهش دهد، می‌توان دریافت که همیشه افزایش درصد نانوکاتالیزورها منجر به افزایش تاثیر آن‌ها بر تجزیه گرمایی AP نخواهد شد. همچنین مشخص است که نانوذرات CeO_2 انرژی را نمی‌باشند و انرژی حاصل از نانوکامپوزیت‌ها تنها مربوط به AP است، از اینرو اگر مقدار درصد وزنی AP در نانوکامپوزیت‌ها بیش از حد کاهش پیدا کند انرژی آزاد شده نیز کاهش پیدا می‌کند [۲۱]. همچنین در تحقیقی نتایج نشان می‌دهند زمانی که ۷٪-۲٪ وزنی از نانوذرات Co به AP افزوده شود نسبت به ۱۰٪ وزنی از نانوذرات Co تاثیر بالاتری بر تجزیه گرمایی دارد [۷]. بنابراین همواره افزایش مقدار نانوذرات منجر به تاثیر بالاتر آن‌ها بر تجزیه گرمایی AP نمی‌شود.

باعث انجام سریع واکنش می‌شوند، بنابراین بر این پیک تاثیر کمی دارند. اما در پیک‌های گرمازا یک تغییر شیمیایی رخ می‌دهد، بنابراین نانوذرات بر آن‌ها تاثیر بسیاری دارند، زیرا افزایش سطح تماس بر تغییرات شیمیایی بسیار موثر است.



شکل (۴): منحنی‌های تجزیه گرمایی DSC (با سرعت گرمادهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ در اتمسفر هوا)

بر اساس نتایج DSC که در جدول (۲) ارائه شده است، نانوذرات CeO_2 دمای تجزیه گرمایی AP را به شدت کاهش می‌دهند. از این جدول مشخص است که با اضافه کردن ۱٪، ۲٪، ۳٪ و ۴٪ (وزنی) از نانوذرات CeO_2 دمای تجزیه گرمایی به ترتیب حدود $۷۳/۹۶^\circ\text{C}$ ، ۹۳°C ، $۸۵/۵۸^\circ\text{C}$ و $۸۱/۸۶^\circ\text{C}$ کاهش پیدا می‌کند. طبق نتایج این تحقیق و تحقیق سینگ و همکارانش [۱۹] که به ترتیب در این تحقیقات از نانوذرات CeO_2 با اندازه‌های ۱۰-۳۰ nm استفاده شده است، مشخص است که دمای تجزیه گرمای این تحقیق به دلیل این که نانوذرات با

جدول (۲): نتایج تاثیر نانوذرات CeO_2 بر تجزیه گرمایی AP

ΔH (J/g)	دما پیک گرمایی ($^{\circ}C$)	دما پیک گرمازا ($^{\circ}C$)		نمونه
		قله اول	قله دوم	
۸۳۵	۲۴۵٫۱	۲۹۰٫۸۶	۴۲۳٫۸۹	Pure AP
۱۱۹۴٫۹۶	۲۴۶٫۸	-	۳۴۹٫۹۳	AP+1% CeO_2
۱۵۱۷٫۲۲	۲۴۳٫۳۳	۲۹۱٫۹۹	۳۳۰٫۸۹	AP+2% CeO_2
۱۳۰۸٫۱۹	۲۴۴٫۴۷	-	۳۳۸٫۳۱	AP+3% CeO_2
۱۴۹۵٫۹۴	۲۴۵٫۶۴	۳۰۴٫۰۸	۳۴۲٫۰۳	AP+4% CeO_2

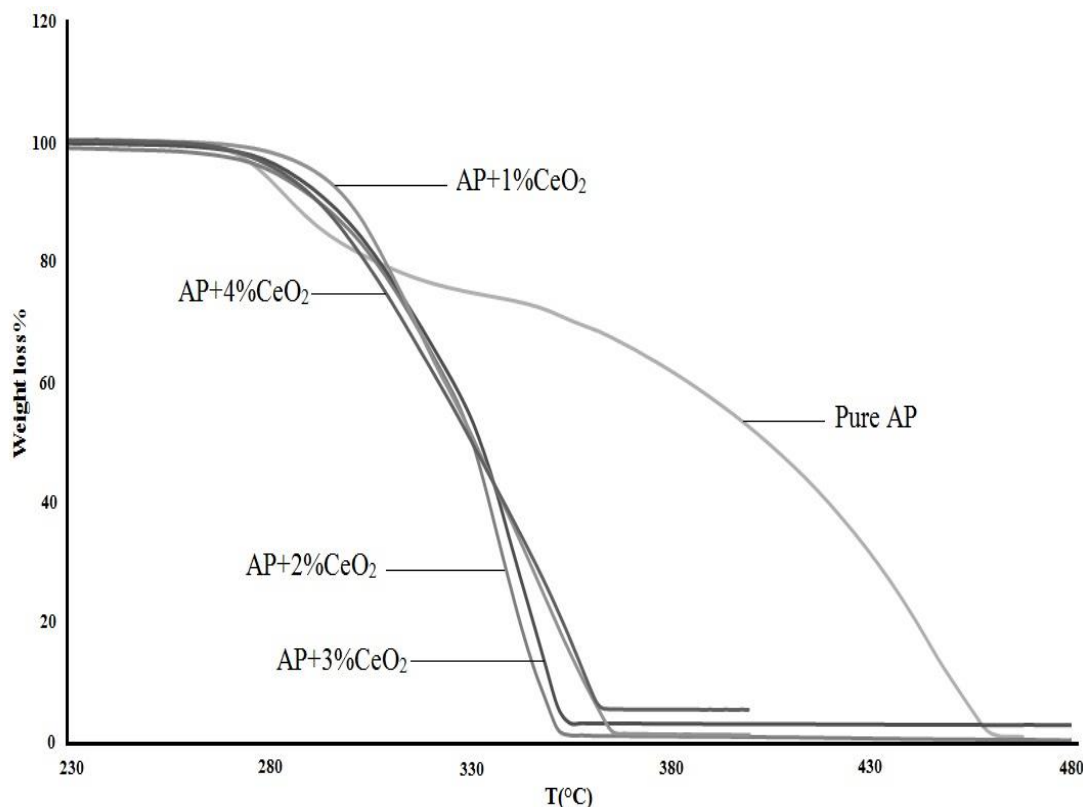
می کند [۲۲-۲۳]. همچنین افزایش گرمای آزاد شده ممکن است به علت کاهش میزان کندوپاش^۷ (به بیرون پرتاب شدن اتم‌های ماده با برخورد ذرات پراثرژی به ماده) بین ذرات در طی تجزیه باشد. این امر باعث کاهش اتلاف انرژی مکانیکی می شود و این انرژی به انرژی گرمایی تبدیل می شود، بنابراین گرمای آزاد شده در سیستم افزایش پیدا می کند [۲۱]. طبق نظریه دیگری گرمای آزاد شده بالاتر همچنین ممکن است به علت احتراق بهتر مولکول NH_3 با اکسیدهای کلر در حضور نانوذرات CeO_2 باشد [۸].

منحنی TGA مربوط به AP خالص در شکل (۵) دو مرحله را نشان می دهد، بنابراین AP در مرحله اول در منحنی DSC که مربوط به تغییر ساختار می باشد وزنش کاهش پیدا نمی کند. در منحنی TGA، AP خالص در مرحله اول ۳۵٫۴۳٪ و در مرحله دوم ۶۴٫۵۷٪ از وزنش را که به ترتیب مربوط به تجزیه در دمای پایین و بالا می باشند، از دست می دهد. همچنین با توجه به شکل (۵) مشخص است که منحنی های TGA مربوط به نانوکامپوزیت ها دارای شیب تندتری نسبت به منحنی TGA مربوط به AP خالص می باشند، بنابراین نمونه های حاوی نانوذرات CeO_2 در محدوده دمایی کمتری و طی یک مرحله کل وزنشان را از دست می دهند.

با توجه به مطالب و نتایج ارائه شده در جدول (۲) مشخص است که ۲٪ وزنی از نانوذرات مقدار بهینه است. ذکر این نکته ضروریست که همواره ۲٪ وزنی از نانوذرات مقدار بهینه نمی باشد، بلکه در این تحقیق در مورد نانوذرات CeO_2 مقدار بهینه مورد نظر این مقدار به دست آمده است و در مورد هر نانوکامپوزیت باید جداگانه بررسی شود. بنابراین تا قبل از انجام آزمایش ها و تجزیه ها هرگز نمی توان پیش بینی صحیحی از مقدار بهینه نانوذرات نمود.

افزایش سطح تماس توسط نانوذرات CeO_2 طی انجام واکنش منجر به بهبود تجزیه گرمایی AP می شود. همچنین نانوذرات CeO_2 در طی تجزیه AP با جذب O_2 بر روی سطح اکسید یون های سوپر اکسید (O_2^-) تشکیل می دهند و یون های سوپر اکسید پروتون تشکیل شده را به دام انداخته که باعث افزایش سرعت انتقال پروتون می شوند و در نتیجه تجزیه گرمایی AP بهبود پیدا می کند.

افزایش گرمای آزاد شده از تجزیه گرمایی AP دلایل مختلفی دارد که به بعضی از آن ها اشاره شده است. واکنش اکسیداسیون NH_3 با برخورد بین آمونیاک و اکسیژن بر روی سطح نانوذرات رخ می دهد. با افزایش فشار جزئی اکسیژن، سایت های پوشش داده شده بر روی نانوذرات با تشکیل یون سوپر اکسید افزایش پیدا می کنند و سپس حضور اکسیژن به فرآیند تجزیه گرمایی AP که در نتیجه اکسیداسیون آمونیاک می باشد شتاب می دهد، در نتیجه گرمایی آزاد شده از فرآیند تجزیه گرمایی افزایش پیدا



شکل (۵): منحنی‌های تجزیه گرمایی TGA (با سرعت گرمادهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در اتمسفر هوا)

۴- نتیجه گیری

تجزیه‌های گرمایی DSC و TGA مشخص شد که تجزیه گرمایی نانوکامپوزیت‌ها در دماهای پایین‌تری در مقایسه با AP خالص انجام می‌شود و ۲٪ وزنی از نانوذرات CeO_2 بالاترین تاثیر را بر دمای تجزیه دارد. همچنین این نانوذرات بر گرمای آزاد شده از تجزیه گرمایی موثر می‌باشند، به طوری که ۲٪ وزنی از آن‌ها بیشترین تاثیر را بر گرمای آزاد شده دارد. همچنین مشخص شد که با کاهش اندازه نانوذرات CeO_2 ، تاثیر آن‌ها بر تجزیه گرمایی AP به میزان چشمگیری افزایش پیدا می‌کند.

۵- مراجع

- [1] L. J. Chen, G. S. Li & L. P. Li, "CuO Nanocrystals in Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate Stabilization, Structural Characterization and Catalytic Activities", *Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 2, pp. 581-587, 2008.
- [2] W. Jun, H. Shanshan, L. Zhanshuang, J. Xiaoyan, Z. Milin & J. Zhaohua, "Self-Assembled CuO

طیف حاصل از تجزیه XRD نشان می‌دهد که هیچگونه تغییر ساختاری در نانوذرات CeO_2 رخ نداده است و هیچگونه ناخالصی وارد آن نگردیده است. با استفاده از دستگاه FESEM از کیفیت نانوکامپوزیت‌های حاوی نانوذرات CeO_2 اطمینان حاصل شد و تصاویر گرفته شده نانوکامپوزیت‌هایی که شامل AP پوشش داده شده بر روی نانوذرات بودند را به خوبی نشان می‌دهند. با توجه به اندازه ذرات AP خالص و نانوکامپوزیت‌های حاوی CeO_2 تهیه شده، مشخص است که اندازه ذرات نانوکامپوزیت‌ها نسبت به ذرات AP تغییرات نسبتاً کمی داشته است و نانوکامپوزیت‌های مورد نظر در اندازه‌های میکرونی می‌باشند. بنابراین تغییرات رفتار تجزیه گرمایی نانوکامپوزیت‌ها مربوط به کوچک شدن اندازه نانوکامپوزیت‌ها نمی‌باشد، بلکه نانوذراتی که برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها استفاده شده‌اند باعث بهبود تجزیه گرمایی شده‌اند. با توجه به نتایج حاصل از

همایش سراسری کاربردهای دفاعی علوم نانو، تهران، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، آذر ۱۳۹۲.

- [12] S. G. Hosseini, A. Ghavi, S. H. M. Shariaty, F. Agend & E. Auman, "Synthesis of Fe_2O_3 Nanoparticles by Planetary Ball Mill Method and Their Catalytic Activity in the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate", Conference on Nanostructures (ICNS5), Kish Island, Iran, 2014.
- [13] E. Alizadeh Gheshlaghi, B. Shaabani, A. Khodayari, Y. Azizian Kalandaragh & R. Rahimi, "Investigation of the Catalytic Activity of Nano-Sized CuO , Co_3O_4 and $CuCo_2O_4$ Powders on Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate", Powder Technology, Vol. 217, pp. 330-339, 2011.
- [14] C. Lijuan, L. Liping & L. Guangshe, "Synthesis of CuO Nanorods and Their Catalytic Activity in the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate", Alloys and Compounds, Vol. 31, pp. 532-536, 2007.
- [15] L. J. Chen, G. S. Li & L. P. Li, "CuO Nanocrystals in Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate Stabilization, Structural Characterization and Catalytic Activities", Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 2, pp. 581-587, 2008.
- [16] 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 Polym Sci, Vol. 20, pp. 853-858, 2009.
- [17] P. X. Huang, F. Wu, B. L. Zhu, G. R. Li, Y. L. Wang, X. P. Gao, H. Y. Zhu & T. Y. Yan, "Physicochemical and Electrical Properties of Praseodymium Oxides", J Phys Chem B, Vol. 110, pp. 1614-20, 2006.
- [18] B. A. Panda, G. Glaspell & S. M. El-Shall, "Microwave Synthesis and Optical Properties of Uniform Nanorods and Nanoplates of Rare Earth Oxides", J Phys Chem C, Vol. 111, pp. 1861-1864, 2007.
- [19] S. Singh, P. Srivastava, I. P. S. Kapoor & G. Singh, "Preparation, Characterization, and Catalytic Activity of Rare Earth Metal Oxide Nanoarchitectures and Their Catalytic Activity in the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate", Colloid Polym Sci, Vol. 20, pp. 853-858, 2009.
- [3] John & J. Christopher, Chemistry of Pyrotechnics Basic Principles and Theory, 2nd ed, pp. 72, CRC Press, 2011.
- [4] N. B. Singh & A. K. Ojha, "Co-Precipitation of a Mixture of CuO and Cr_2O_3 Through $NaNO_3$ - KNO_3 Eutectic Mixture and its Catalytic Activity", Indian Journal of chemistry, Vol. 6, pp. 2475-2479, 2002.
- [5] E. L. Sherbiny, I. M. Salih & E. Reicha, "Green Synthesis of Densely Dispersed and Stable Silver Nanoparticles Using Myrrh Extract and Evaluation of Their Antibacterial Activity", Journal of Nanostructure in Chemistry, Vol. 8, pp. 1-7, 2013.
- [6] H. Maddah, M. Rezazadeh, M. Maghsoudi & S. NasiriKokhan, "The Effect of Silver and Aluminum Oxide Nanoparticles on Thermophysical Properties of Nanofluids", Journal of Nanostructure in Chemistry, Vol. 8, pp. 1-6, 2013.
- [7] D. Hongzhen, L. Xiangyang, L. Guanpeng & X. Lei, "Synthesis of Co Nanoparticles and Their Catalytic Effect on the Decomposition of Ammonium Perchlorate", Chin J Chem Eng, Vol. 16, pp. 325-328, 2008.
- [8] S. J. Satyawati, R. P. Prajakta & N. V. Krishnamurthy, "Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate in the Presence of Nano-sized Ferric Oxide", Defense Science Journal, Vol. 58, pp. 721-727, 2008.
- [9] H. Duan, X. Lin, G. Liu, L. Xu & F. Li, "Synthesis of Ni Nanoparticles and Their Catalytic Effect on the Decomposition of Ammonium Perchlorate", Materials Processing Technology, Vol. 208, pp. 494-498, 2008.
- [۱۰] س. حسینی، ا. ایومن، ا. قوی و ن. سلیمانی، "سنتز نانوذرات اکسید مس به روش خریداشی و بررسی فعالیت کاتالیزوری آنها بر تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات"، سومین همایش سراسری کاربردهای دفاعی علوم نانو، تهران، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، آذر ۱۳۹۲.
- [۱۱] س. حسینی، ع. زارعی، ا. قوی و ا. ایومن، "بررسی اثراندازه ذره و مرفولوژی نانو اکسید آهن بر رفتار احتراقی آمونیوم پرکلرات"، سومین

Nanoparticles”, J Therm Anal Calorim, Vol 111, pp. 1073-1082, 2013.

[20] T. Liu, L. Wang, P. Yang & B. Hu, “Preparation of Nanometer CuFe_2O_4 by Autocombustion and its Catalytic Activity on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate”, Mater Lett, Vol. 62, pp. 4056–4058, 2008.

[۲۱] ا. ایومن، ه. احمدوند، ا. قوی و س. حسینی، “مروری بر کاربرد نانو کاتالیست های اکسید فلزی بر تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات”، نشریه تحقیق و توسعه مواد پرانرژی، سال نهم شماره ۳، ص. ۳-۱۴، پاییز ۱۳۹۲.

[22] V. V. Boldyrev, “Review Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate”, ThermochimicaActa, Vol. 443, pp. 1–36, 2006.

[23] T. Seiyama, M. Egashira & M. Iwamoto, “Some Theoretical Problem of Catalysis”, Tokyo: University of Tokyo Press, 1973.

۶- پی نوشت

- [1] Ammonium Perchlorate
- [2] Joshi
- [3] Chen
- [4] Wang
- [5] Singh
- [6] Radiation
- [7] Sputtering

Archive of SID

Study catalytic effect of CeO₂ nanoparticle on thermal decomposition of ammonium perchlorate

Esmaeil Ayoman^{*1}, Shahrddad Arastoo², Marjan Tahriri³, Mojgan Tahriri⁴

1- Msc, Department of Chemistry and Engineering Chemistry, Tehran Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

2- Msc, Faculty of Biology Science, Department of Microbiology, Qom Branch, Islamic Azad University, Qom, Iran

3- Phd Student, Department of Chemistry, Isfahan Malek Ashtar University of Technology, Isfahan, Iran

4- Phd Student, Department of Chemistry, Science and Research Tehran, Islamic Azad University, Tehran, Iran

*Corresponding author: esmaeilayoman@gmail.com

Abstract

This work studied on the thermal decomposition of ammonium perchlorate activated by addition of commercial CeO₂ nanoparticles. CeO₂ nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD) and transition electron microscope (TEM). The TEM study revealed that the majority of CeO₂ particles are of 10–30 nm in size. The catalytic activities of CeO₂ nanoparticles on the thermal decomposition of ammonium perchlorate were investigated by thermogravimetric analysis (TGA) coupled with differential scanning calorimeter (DSC). The results imply that the catalytic performance of CeO₂ nanoparticles is significant and the decrease in the thermal decomposition temperature and the increase in the heat decomposition AP. So that, adding 2 Wt.% of CeO₂ nanoparticles to AP decreases the thermal decomposition temperature from 423.89 to 330.89 °C. Also, adding 2 Wt.% of CeO₂ nanoparticles to AP increases the heat decomposition from 835 to 1517.22 J/g.

Keywords:

CeO₂ Nanoparticles, Catalytic Activity, Ammonium Perchlorate, Thermal Decomposition.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Esmaeil Ayoman, Shahrddad Arastoo, Marjan Tahriri, Mojgan Tahriri, Study catalytic effect of CeO₂ nanoparticle on thermal decomposition of ammonium perchlorate, in Persian, New Process in Material Engineering, 2018, 12(1), 85-95.