

## تأثیر نانوذرات اکسید منیزیم بر تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات

اسماعیل ایومن<sup>۱</sup>، مرجان تحریری<sup>۲</sup>، محسن بداعی<sup>۳</sup> و حمید یوسفی نژاد<sup>۴</sup>

۱- کارشناس ارشد، مهندسی تسلیحات- مهمات، دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران (نویسنده مخاطب)، esmaeilauaman@gmail.com

۲- دانشجوی دکتری، شیمی معدنی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر اصفهان، marjan.tahriri@gmail.com

۳- کارشناس ارشد، مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، bodaghi\_mohsen@yahoo.com

۴- کارشناس ارشد، مهندسی بیومکانیک، دانشگاه آزاد علوم تحقیقات تهران، yousefinejad.hamid@gmail.com

(تاریخ دریافت: ۹۳/۵/۱۷، دریافت آخرین اصلاحات: ۹۳/۱۰/۴، پذیرش: ۹۳/۱۱/۲۶)

در این تحقیق، تجزیه گرمایی نانوکامپوزیت‌های حاوی آمونیوم پرکلرات و نانوذرات اکسید منیزیم (MgO) تجاری بررسی شده است. مشخصات نانوذرات MgO با روش‌های مشخصه‌یابی XRD و TEM بررسی شده است، که این آنالیزها متوسط اندازه این نانوذرات را به ترتیب ۲۴ و ۲۰ nm نشان می‌دهند. همچنین، تصویر آنالیز TEM نشان می‌دهد که نانوذرات MgO دارای شکل چندوجهی‌اند. به علاوه، خواص کاتالیزوری نانوذرات MgO بر تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات (AP) با آنالیزهای گرمایی DSC و TGA بررسی شده، که نتایج نشان می‌دهند دماهای تجزیه گرمایی AP در حضور ۱، ۲، ۳ و ۴ درصد وزنی از نانوذرات MgO به ترتیب ۱۰۲/۴۲، ۱۱۰/۵۲، ۱۱۶/۴۷ و ۱۲۱/۹۶ °C کاهش پیدا می‌کنند. همچنین، نتایج دلالت بر این دارند که گرمای تجزیه حاصل از AP در حضور ۱، ۲، ۳ و ۴ درصد وزنی از نانوذرات MgO به ترتیب ۴۲۰/۶۴، ۶۳۷/۱۸، ۶۴۷/۶۹ و ۸۲۱/۳۳ J/g افزایش پیدا می‌کنند. پارامترهای سینتیکی AP و AP حاوی کاتالیزورها با استفاده از روش برازش مدل ارزیابی شده‌اند.

کلیدواژگان: نانوذرات MgO، آمونیوم پرکلرات، تجزیه گرمایی، آنالیز گرمایی

### مقدمه

یکی از سوخت‌های پرکاربرد در راکت‌ها و موشک‌ها، پیشران‌های جامد کامپوزیتی‌اند و اکسیدکننده‌ها یکی از اجزای اصلی در فرمولاسیون پیشران‌های جامد کامپوزیتی‌اند. وظیفه این ترکیبات، فراهم آوردن اکسیژن مورد نیاز برای احتراق سوخت و در واقع برای احتراق پیشران است. با توجه به این که اکسیدکننده‌ها درصد بالایی از وزن پیشران را تشکیل می‌دهند، از این رو خواص آن‌ها و یا اصلاح خواص آن‌ها بسیار مهم و کاربردی است. عمده‌ترین اکسیدکننده‌هایی که در فرمولاسیون پیشران‌های جامد کامپوزیتی استفاده می‌شوند شامل آمونیوم پرکلرات (AP<sup>۱</sup>)، آمونیوم نیترات (AN<sup>۲</sup>)، نیترو گوانیدین (NG<sup>۳</sup>) و غیره‌اند. ترکیب AP دارای کاربردهای زیادی در پیروتکنیک‌ها، مواد منفجره و پیشران‌هاست. همچنین، این ترکیب در سیستم‌های هوافضا مانند پرتاب ماهواره نیز کاربرد فراوانی دارد، به طوری که شاتل فضایی در هر بار راه‌اندازی حدود یک میلیون کیلوگرم از سوخت جامد استفاده می‌کند، که ۷۰ درصد از آن AP است. مهم‌ترین خواص AP قیمت مناسب و درصد اکسیژن بالای (۳۴ درصد) آن است، که در طی احتراق به طور کامل به محصولات گازی تبدیل شده و مقدار زیادی گاز تولید می‌کند. بنابراین، در این تحقیق اصلاح رفتار تجزیه گرمایی AP، به‌عنوان متداول‌ترین اکسیدکننده، مد نظر است [۱-۶].

1. Ammonium Perchlorate  
2. Ammonium Nitrate  
3. Nitro Guanidine

انرژی فعال‌سازی، سرعت واکنش، دمای تجزیه و به‌ویژه سرعت احتراق تجزیه گرمایی AP به خواص پیشرانده‌های جامد مرتبط است. پیشرانده‌های جامد کامپوزیتی برپایه AP نیازمند اصلاح احتراقی برای رسیدن به سرعت سوختن بالاترند. استفاده از ذرات بسیار ریز AP عملکرد پیشرانده‌ها را تا حدی بهبود می‌دهد، اما تهیه ذرات بسیار ریز AP بسیار خطرناک و مشکل است. بنابراین، عملکرد پیشرانده‌ها را می‌توان با اضافه کردن مقدار کمی کاتالیزور به AP بهبود داد. همچنین، گرما یا انرژی آزاد شده یکی از خواص مهم تجزیه گرمایی و احتراقی پیشرانده‌هاست که کاتالیزورها همواره نقشی مهم در روند آزادسازی آن دارند [۷-۱۰]. تاکنون اثر کاتالیزوری بسیاری از اکسیدهای فلزی نظیر  $\text{CuO}$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ،  $\text{MnO}_2$  و غیره بر تجزیه گرمایی AP به طور گسترده‌ای بررسی شده است. در یکی از این تحقیقات، وانگ و همکارانش از ۲ درصد وزنی از نانوذرات  $\text{CuO}$  با مورفولوژی‌های گلی و برگی شکل استفاده کرده‌اند. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که این نانوذرات دمای تجزیه AP را به ترتیب ۴۳ و  $51^\circ\text{C}$  کاهش می‌دهند [۱۰]. در تحقیقی دیگر جاشی و همکارانش برای بهبود خواص تجزیه گرمایی AP از نانوذرات  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  استفاده کرده‌اند. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که نانوذرات  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  با اندازه ۳۷۵ nm و درصد وزنی ۵ درصد دمای تجزیه AP را  $77^\circ\text{C}$  کاهش می‌دهد [۱۱]. چن و همکارانش از نانوذرات  $\text{MnO}_2$  با مورفولوژی میله‌ای به قطر ۱۱ nm استفاده کرده‌اند. نتایج نشان می‌دهد که این نانوذرات دمای تجزیه AP را  $130^\circ\text{C}$  کاهش می‌دهد [۱۲]. همچنین، ژنگ و همکارانش از ۱، ۳، ۵ و ۱۰ درصد وزنی از نانوذرات وانادیوم پنتوکسید ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) با مورفولوژی‌های میله‌ای استفاده کرده‌اند و نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که این نانوذرات دمای تجزیه AP را به ترتیب ۴۲، ۶۶، ۷۳ و  $88^\circ\text{C}$  کاهش می‌دهند [۱۳]. با توجه به این نتایج، مشخص است که گرمای حاصل از تجزیه در این تحقیقات گزارش نشده است، اما در تحقیق حاضر این پارامتر مهم نیز بررسی شده است.

در این تحقیق، هدف بررسی اثر نانوذرات  $\text{MgO}$  بر تجزیه گرمایی AP است، زیرا این نانوذرات تاکنون مورد بررسی دقیق قرار نگرفته است. نانوذرات  $\text{MgO}$  از جمله اکسیدهای فلزی چندمنظوره‌اند که در زمینه‌های بسیار متعددی کاربرد دارند. این نانوذرات دارای کاربردهای بالقوه‌ای در سرامیک‌ها، کاتالیزورها و پزشکی‌اند، زیرا آن‌ها دارای خواص گرمایی، نوری، الکتریکی، شیمیایی و غیره هستند [۱۴-۱۷]. همچنین، این نانوذرات به‌عنوان کاتالیزور و کاتالیزور کمکی در واکنش‌های معدنی [۱۸، ۱۹]، جاذب برای حذف رنگدانه‌ها و فلزات سنگین از فاضلاب [۲۰، ۲۱]، مواد ضد میکروبی [۲۲]، بیوسنسور الکتروشیمیایی [۲۳] و غیره استفاده می‌شود.

تاکنون نانوذرات  $\text{MgO}$  فقط در تحقیقی توسط دوان و همکارانش برای بهبود تجزیه گرمایی AP استفاده شده است. در این تحقیق، آن‌ها از نانوذرات  $\text{MgO}$  با اندازه ۳۰ nm و مورفولوژی منظم به مقدار ۲، ۴ و ۶ درصد وزنی استفاده کرده‌اند، که نتایج نشان می‌هند در حضور این نانوذرات دمای تجزیه AP به ترتیب ۷۵، ۷۱ و  $70^\circ\text{C}$  کاهش پیدا می‌کند [۲۴]. در تحقیق حاضر، نیز تاثیر درصد وزنی‌های مختلف از نانوذرات  $\text{MgO}$  بر تجزیه گرمایی AP مورد بررسی دقیق‌تر قرار گرفته است. بدین منظور، ابتدا نانوکامپوزیت‌های حاوی AP و نانوذرات  $\text{MgO}$  با روش حلال-حلال تهیه شده‌اند. سپس، تاثیر نانوذرات  $\text{MgO}$  بر تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات با آنالیزهای گرمایی، گرماسنجی روبش تفاضلی (DSC) و تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA) بررسی شده است و در آخر پارامترهای سینتیکی AP و نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از روش برازش مدل ارزیابی شده است.

## مواد و روش تحقیق

از پودر AP با اندازه ۳۰۰-۲۰۰  $\mu\text{m}$ ، استون و اتیل استات همگی با خلوص آنالیزی تهیه‌شده از شرکت مرک آلمان و نانوذرات  $\text{MgO}$  تجاری خریداری‌شده از شرکت پیشگامان مشهد استفاده شده است.

برای تأیید ساختار نانوذرات  $\text{MgO}$  از اطلاعات دستگاه آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) انجام‌شده در آمستردام هلند استفاده شد. این دستگاه مدل فیلیپس PW1800 با لامپ مسی، پتانسیل ۴۰ kV، جریان ۳۰ mA و طول موج برابر با

1. Differential Scanning Calorimeter  
2. Thermo-Gravimetric Analysis

۱٫۵۴۰۶ Å است. برای تهیه تصویر از نانوذرات از اطلاعات دستگاه آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) انجام شده در آمستردام هلند استفاده شد. این دستگاه مدل فیلیپس با عملکرد ولتاژ شتاب‌گیرنده ۱۰۰ kV است. به منظور آنالیزهای گرمایی TGA و DSC نمونه‌های AP خالص و نانوکامپوزیت‌های AP+MgO از دستگاه تجزیه گرمایی مدل STA 503 ساخت شرکت BÄHR-Thermoanalyse GmbH آلمان با سرعت گرمادهی ۱۰ °C/min در اتمسفر هوا در محدوده دمایی ۲۵ تا ۵۵۰ °C و وزن نمونه ۲-۵ mg استفاده شده است.

نانوکامپوزیت‌های AP+MgO به روش حلال-ناحلال با درصد وزنی‌های مختلف از نانوذرات (۱، ۲، ۳ و ۴ درصد) تهیه شدند. در این فرآیند از اتیل استات و استون به ترتیب، به‌عنوان ناحلال و حلال، استفاده شد. در ابتدا برای هر صد وزنی، آمونیوم پرکلرات را در استون حل کرده که این محلول، محلول شماره ۱ نامیده شده است. پس از تهیه محلول شماره ۱، محلول حاوی 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 گرم‌کن با همزن مغناطیسی برای ثابت نگه‌داشتن 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 نمی‌شود بر روی نانوذرات رسوب داده و به‌خوبی نانوذرات را پوشش می‌دهد.

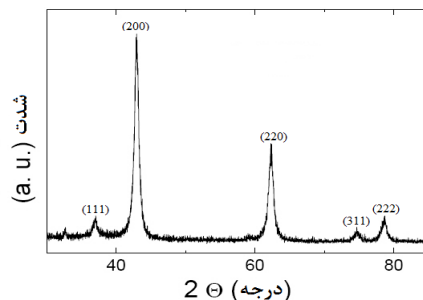
## نتایج و بحث

### بررسی ساختار، مورفولوژی و متوسط اندازه نانوذرات MgO

خلوص و اندازه کریستال‌های MgO با استفاده از آنالیز XRD بررسی شده است. طیف XRD در شکل ۱ به‌خوبی فاز خالص کریستال‌های مکعبی MgO را نشان می‌دهد. تمام پیک‌های (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) به طور واضح قابل مشاهده‌اند. به دلیل پهنا و واقع شدن پیک‌ها در مقادیر ۲θ بین ۳۵ تا ۸۰ درجه به طور واضح مشخص است که اندازه ذرات MgO در مقیاس نانومتری است و هیچ گونه ناخالصی در این نمونه وجود ندارد. اندازه تقریبی نانوذرات MgO با استفاده از معادله شرر<sup>۱</sup> (۱) محاسبه شده است [۲۵-۲۷].

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

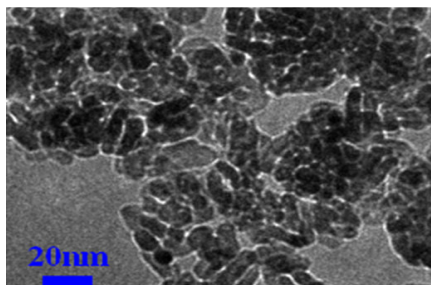
در رابطه (۱)،  $d$  اندازه ذرات،  $\lambda$  طول موج استفاده شده در آنالیز XRD (۱٫۵۴۰۶ Å)،  $\theta$  زاویه براگ و  $\beta$  عرض پیک برحسب رادیان در نصف حداکثر شدت است. با توجه به رابطه (۱) و طیف XRD در شکل ۱ اندازه نانوذرات MgO حدود ۲۴ nm تخمین زده شد.



شکل ۱- طیف XRD از نانوذرات MgO

1. Transmission Electron Microscopy  
2 Scherrer

اندازه و مورفولوژی نانوذرات MgO با استفاده از آنالیز TEM بررسی شده است. در شکل ۲ تصویر آنالیز TEM از نانوذرات MgO که دارای مورفولوژی چندوجهی و خلوص ۹۹ درصدند، نشان داده شده است. در جدول ۱، خواص فیزیکی نانوذرات MgO نظیر چگالی حجمی، چگالی واقعی، سطح ویژه و متوسط اندازه ذرات ارائه شده است. اندازه نانوذرات MgO با توجه به شکل ۲ تصویر TEM حدود ۲۰ nm است که تقریباً مطابقت خوبی با آنالیز XRD (۲۴ nm) دارد.



شکل ۲- تصویر TEM از نانوذرات MgO

جدول ۱- خواص فیزیکی نانوذرات MgO

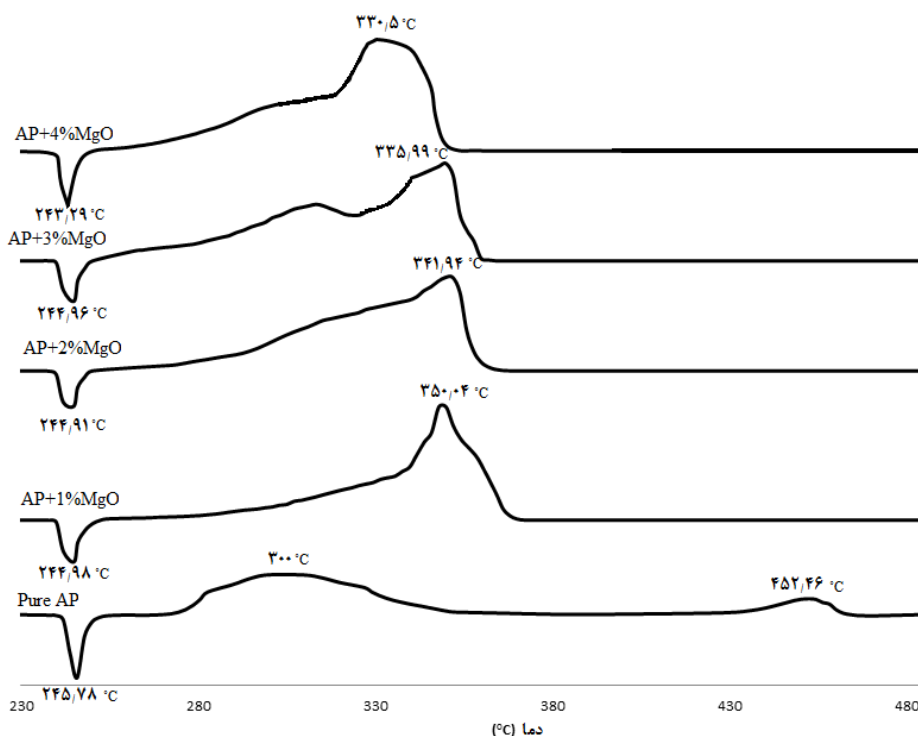
متوسط اندازه ذرات (nm)		سطح ویژه (m <sup>2</sup> /g)	چگالی واقعی (g/cm <sup>3</sup> )	چگالی حجمی (g/cm <sup>3</sup> )
XRD	TEM			
۲۴	۲۰	۶۰	۳,۵۸	۰,۱۴۵

### بررسی فعالیت کاتالیزوری نانوذرات MgO بر تجزیه گرمایی AP

آنالیز گرمایی‌های DSC و TGA برای بررسی تجزیه گرمایی AP خالص و نانوکامپوزیت‌های AP حاوی نانوذرات MgO به کار برده شدند. منحنی‌های آنالیز گرمایی DSC برای تجزیه گرمایی AP خالص و نانوکامپوزیت‌های حاوی درصد وزنی‌های مختلف از نانوذرات MgO در شکل ۳ نشان داده شده است. منحنی DSC تجزیه گرمایی AP خالص سه مرحله را نشان می‌دهد. در مرحله اول، یک پیک گرماگیر در دمای ۲۴۵,۷۸ °C مشاهده می‌شود، که به تغییر ساختار از ارتورمبیک<sup>۱</sup> به مکعب مربوط است. در مرحله دوم، پیک گرمازای اول در دمای ۳۰۰ °C تشکیل می‌شود که به تجزیه جزئی AP مربوط است و محصولات واسطه و ثانویه تشکیل می‌شوند. در مرحله سوم، پیک اصلی گرمازا در دمای ۴۵۲/۴۶ °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 اند [۷-۲۸، ۳۰].

شکل ۳ فعالیت کاتالیزوری نانوذرات MgO با درصد وزنی‌های مختلف را بر دمای تجزیه AP نشان می‌دهد. پیک گرماگیر نانوکامپوزیت‌ها در دمای حدود ۲۴۵ °C تشکیل می‌شود که این نتیجه نشان می‌دهد نانوذرات بر پیک گرماگیر اثری ندارند. با وجود این، نانوذرات بر مراحل تجزیه دما پایین و بالای AP به شدت موثرند. 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 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.

1. Orthorhombic



شکل ۳- منحنی‌های تجزیه گرمایی DSC (با سرعت گرمادهی ۱۰ °C/min در اتمسفر هوا)

براساس نتایج DSC، که در جدول ۲ ارائه شده است، نانوذرات MgO 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 MgO دمای تجزیه گرمایی به ترتیب حدود ۱۰۲/۴۲، ۱۱۰/۵۲، ۱۱۶/۴۷ و ۱۲۱/۹۶ °C کاهش پیدا می‌کند. طبق نتایج این تحقیق و تحقیق دوان و همکارانش، که به ترتیب از نانوذرات MgO با اندازه‌های ۲۰ و ۳۰ nm استفاده شده است، مشخص است که دمای تجزیه گرمایی این تحقیق به دلیل این که نانوذرات با اندازه‌های کوچک‌تر استفاده 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 MgO گرمای حاصل از تجزیه به ترتیب حدود ۴۲۰/۶۴، ۶۳۷/۱۸، ۶۴۷/۶۹ و ۸۲۱/۳۳ J/g افزایش پیدا می‌کند. بنابراین، زمانی که ۴٪ وزنی از نانوذرات MgO به AP افزوده شود، نسبت به سایر درصد وزنی‌های نانوذرات MgO تاثیر بالاتری بر دما و گرمای آزاد شده حاصل از تجزیه دارد. زمانی که از ۱، ۲ و ۳٪ وزنی از نانوذرات MgO استفاده شود، سطح تماس در واکنش به مقدار مطلوبی در مقایسه با ۴٪ وزنی افزایش پیدا نخواهد کرد و به همین دلیل تاثیر ۱، ۲ و ۳٪ وزنی از نانوذرات MgO کمتر خواهد بود. همچنین، طبق شکل ۳ و جدول ۲، مشخص است که دو پیک گرمایی AP خالص در حضور نانوذرات MgO به یک پیک گرمازا تبدیل می‌شوند.

با توجه به مطالب و نتایج ارائه شده در جدول ۲ مشخص است که ۴٪ وزنی از نانوذرات مقدار بهینه است. ذکر این نکته ضروری است که همواره ۴٪ وزنی از نانوذرات مقدار بهینه نیست، بلکه در این تحقیق در مورد نانوذرات MgO مقدار بهینه مورد نظر این مقدار به دست آمده است و در مورد هر نانوکامپوزیت باید جداگانه بررسی شود. بنابراین، تا قبل از انجام آزمایش‌ها و آنالیزها هرگز نمی‌توان پیش‌بینی صحیحی از مقدار بهینه نانوذرات کرد. طبق تحقیقات انجام شده توسط ژانگ و ژنگ با کمک همکارانشان مشخص شده است زمانی که ۵۰٪ وزنی از نانوذرات  $Al(OH)_3$ ،  $Cr(OH)_3$  و ۸۰٪ وزنی از نانوذرات

به طوری که دمای تجزیه در حضور این نانوذرات، به ترتیب از دمای  $450^{\circ}\text{C}$  به دماهای  $245^{\circ}\text{C}$  و  $259^{\circ}\text{C}$  کاهش پیدا می‌کند. بنابراین، با افزایش درصد وزنی نانوذرات مختلف دمای تجزیه AP کاهش پیدا می‌کند، اما در این تحقیق ۴٪ وزنی از نانوذرات بالاترین مقدار استفاده شده است. زیرا نانوذرات باید به اندازه‌ای به این ترکیب اضافه شوند که از نظر اقتصادی نیز مقرون به صرفه باشد، به دلیل این که قیمت نانوذرات همواره بالاتر از آمونیوم پرکلرات است و اگر درصد وزنی نانوذرات استفاده بسیار بالا باشد، این کار توجیه اقتصادی ندارد [۳۲،۳۱].

جدول ۲- نتایج تاثیر نانوذرات MgO بر تجزیه گرمایی AP

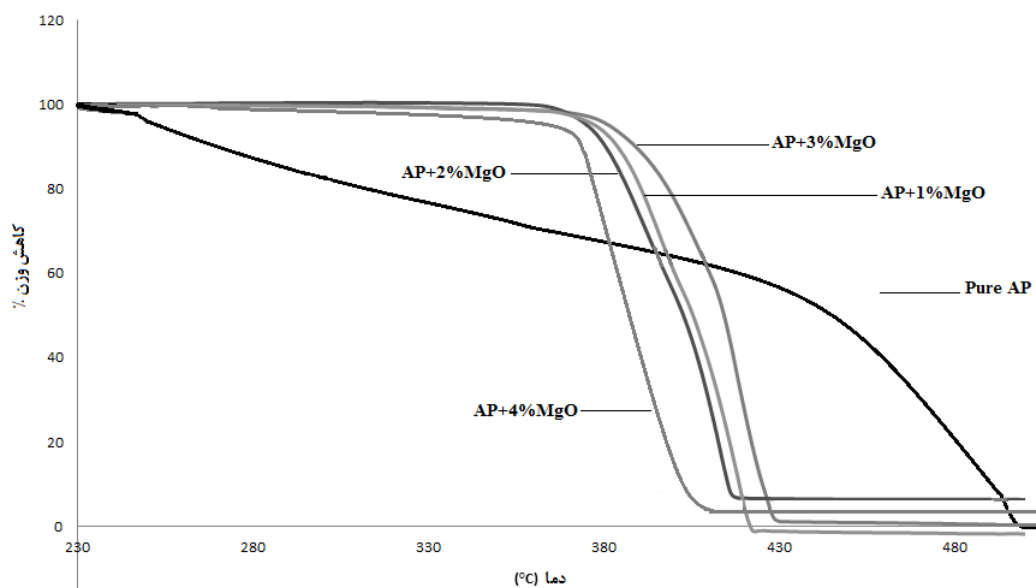
$\Delta H$ (J/g)	دمای پیک گرمایگیر ( $^{\circ}\text{C}$ )	دمای پیک گرمازا ( $^{\circ}\text{C}$ )		نمونه
		پیک اول	پیک دوم	
۸۵۱/۶۷	۲۴۵/۷۸	۴۵۲/۴۶	۳۰۰	Pure AP
۱۲۷۲/۳۱	۲۴۴/۹۸	۳۵۰/۰۴	-	AP+1%MgO
۱۴۸۸/۸۵	۲۴۴/۹۱	۳۴۱/۹۴	-	AP+2%MgO
۱۴۹۹/۱۹	۲۴۴/۹۶	۳۳۵/۹۹	-	AP+3%MgO
۱۶۷۳	۲۴۳/۲۹	۳۳۰/۵	-	AP+4%MgO

افزایش سطح تماس توسط نانوذرات MgO طی انجام واکنش منجر به بهبود تجزیه گرمایی AP می‌شود. همچنین، نانوذرات MgO در طی تجزیه AP با جذب  $\text{O}_2$  بر روی سطح اکسید یون‌های سوپر اکسید ( $\text{O}_2^-$ ) تشکیل می‌دهند و یون‌های سوپر اکسید پروتون تشکیل شده را به دام انداخته که باعث افزایش سرعت انتقال پروتون می‌شوند و در نتیجه تجزیه گرمایی AP بهبود پیدا می‌کند.

افزایش گرمای آزاد شده از تجزیه گرمایی AP دلایل مختلفی دارد که به بعضی از آن‌ها اشاره شده است. واکنش اکسیداسیون  $\text{NH}_3$  با برخورد بین آمونیاک و اکسیژن بر روی سطح نانوذرات رخ می‌دهد. با افزایش فشار جزئی اکسیژن، سایت‌های پوشش داده شده بر روی نانوذرات با تشکیل یون سوپر اکسید افزایش پیدا می‌کنند و سپس حضور اکسیژن به فرآیند تجزیه گرمایی AP، که در نتیجه اکسیداسیون آمونیاک است، شتاب می‌دهد؛ در نتیجه گرمای آزاد شده از فرآیند تجزیه گرمایی افزایش پیدا می‌کند [۳۴،۳۳]. همچنین، افزایش گرمای آزاد شده ممکن است به علت کاهش میزان کندوپاش<sup>۱</sup> (به بیرون پرتاب شدن اتم‌های ماده با برخورد ذرات پراانرژی به ماده) بین ذرات در طی تجزیه باشد. این امر باعث کاهش اتلاف انرژی مکانیکی می‌شود و این انرژی به انرژی گرمایی تبدیل می‌شود. بنابراین، گرمای آزاد شده در سیستم افزایش پیدا می‌کند [۳۵]. طبق نظریه دیگری گرمای آزاد شده بالاتر همچنین ممکن است به علت احتراق بهتر مولکول  $\text{NH}_3$  با اکسیدهای کلر در حضور نانوذرات MgO باشد [۱۱].

منحنی TGA مربوط به AP خالص در شکل ۴ دو مرحله را نشان می‌دهد. بنابراین، AP در مرحله اول در منحنی DSC، که مربوط به تغییر ساختار است، وزنش کاهش پیدا نمی‌کند. در منحنی TGA، AP خالص در مرحله اول ۳۹/۴۳٪ و در مرحله دوم ۶۰/۵۷٪ از وزنش را، که به ترتیب مربوط به تجزیه در دمای پایین و بالیند، ازدست می‌دهد. همچنین، با توجه به شکل ۴، مشخص است که منحنی‌های TGA مربوط به نانوکامپوزیت‌ها دارای شیب تندتری نسبت به منحنی TGA مربوط به AP خالص است و نمونه‌های حاوی نانوذرات MgO در محدوده دمایی کمتری و طی یک مرحله کل وزنشان را ازدست می‌دهند. بنابراین، بدون تردید نانوذرات MgO بر هر دو پیک دما پایین و بالای AP بسیار موثرند. همچنین، طبق شکل ۴ نانوذرات MgO تنها باعث افزایش سرعت کاهش وزن نمونه‌ها نمی‌شوند، بلکه آن‌ها دمای تشکیل محصولات گازی را نیز کاهش می‌دهند.

1. Sputtering



شکل ۴ - منحنی‌های تجزیه گرمایی TGA (با سرعت گرمادهی ۱۰ °C/min در اتمسفر هوا)

### آنالیز سینتیکی

با استفاده از آنالیزهای سینتیکی می‌توان پارامترهای انرژی فعالسازی ( $E_a$ ) و فاکتور فرکانس یا عامل پیش‌نمایی ( $A$ ) فرآیندها را محاسبه کرد. در این تحقیق، از روش برازش مدل برای به‌دست آوردن اطلاعات سینتیکی قابل اعتماد برای واکنش تجزیه گرمایی AP خالص و نانوکامپوزیت‌های AP حاوی نانوذرات MgO استفاده شده است [۳۶].

پارامترهای سینتیکی با استفاده از آنالیزهای TGA/DSC (شکل ۳ و ۴) محاسبه شده‌اند. با انتگرال‌گیری از معادله واکنش

سینتیکی [۳۷]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \quad (2)$$

$$g(\alpha) = k(T) t \quad (3)$$

که  $f(\alpha)$  مدل واکنش دیفرانسیلی و  $g(\alpha)$  مدل واکنش انتگرالی‌اند. همچنین، وابستگی دمایی ثابت سرعت معمولاً توسط معادله آرنیوس بیان می‌شود.

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4)$$

سپس، با گرفتن لگاریتم از رابطه (۴) داریم:

$$\ln k(T) = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

در رابطه (۵)،  $R$  ثابت عمومی گازها ( $8.314 \text{ J/K.mol}$ ) و  $T$  (بر حسب کلوین) دماست. برای به‌دست آوردن پارامترهای سینتیکی، ابتدا، تابع  $g(\alpha)$  طبق جدول ۳ در رابطه (۳) جایگذاری می‌شود. سپس، با رسم نمودار  $\ln k(T)$  بر حسب  $1/T$ ، طبق رابطه (۵) انرژی فعالسازی و فاکتور فرکانس به ترتیب از شیب و عرض از مبدا نمودار به‌دست می‌آیند و مدلی که ضریب همبستگی ( $r$ ) آن بیشتر به ۱ نزدیک باشد، به‌عنوان مدل واکنش انتخاب می‌شود. در این تحقیق، ۱۴ (جدول ۳) مدل

سینتیکی برای آنالیز سینتیکی واکنش تجزیه گرمایی AP خالص و نانوکامپوزیت‌های AP حاوی نانوذرات MgO به کار برده شده است [۳۸-۴۰].

جدول ۳- مدل‌های تئوری مختلف انتگرالی و دیفرانسیلی برای انجام آنالیز سینتیکی

شماره مدل	مدل واکنش	نوع دیفرانسیلی $f(\alpha)$	نوع انتگرالی $g(\alpha)$	سنجش کنترل کننده فرآیند
۱	قانون توانی	$4 \alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$	-
۲	قانون توانی	$3 \alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$	-
۳	قانون توانی	$2 \alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$	-
۴	قانون توانی	$2/3 \alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$	-
۵	قانون سهموی	$1/2 \alpha^{-1}$	$\alpha^2$	نفوذ یک‌بعدی
۶	مرتب‌ه اول	$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)$	هسته‌زایی تصادفی، یک هسته در هر یک از ذرات
۷	اورام-اروفیو <sup>۱</sup>	$4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/4}$	هسته‌زایی تصادفی
۸	اورام-اروفیو	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3}$	هسته‌زایی تصادفی
۹	اورام-اروفیو	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	هسته‌زایی تصادفی
۱۰	متعاهد کروی	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	فاز مرزی واکنش سه‌بعدی، تقارن کروی
۱۱	نفوذ سه بعدی	$2(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$	نفوذ سه‌بعدی، تقارن کروی
۱۲	متعاهد استوانه‌ای	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$	فاز مرزی واکنش دوطرفه‌ای، تقارن استوانه‌ای
۱۳	پرات-تامپکینز <sup>۲</sup>	$\alpha(1 - \alpha)$	$\ln(\alpha/1 - \alpha)$	رشد زنجیره‌ای هسته
۱۴	گینسلینگ-برانشترین	$3/2[(1 - \alpha)^{1/3} - 1]^{-1}$	$[1 - (2\alpha/3)] - (1 - \alpha)^{2/3}$	نفوذ سه‌بعدی، تقارن کروی

کسر تبدیل ( $\alpha$ )، که در محدوده  $0 < \alpha < 1$  قرار دارد، را می‌توان از طریق نتایج یکی از منحنی‌های TGA یا DSC محاسبه کرد. برای محاسبه آن از طریق نتایج منحنی‌های TGA و DSC باید به ترتیب از رابطه (۶) و (۷) استفاده شود [۴۱].

$$\alpha = \frac{m_0 - m_T}{m_0 - m_\infty} \quad (۶)$$

$$\alpha = \frac{AUC_0^T}{AUC_0^\infty} \quad (۷)$$

در رابطه (۶)،  $m_0$  وزن اولیه نمونه،  $m_T$  وزن نمونه در دمای  $T$  و  $m_\infty$  وزن نمونه است و در رابطه (۷)،  $AUC_0^T$  سطح پیک نمونه از صفر تا دمای  $T$  و  $AUC_0^\infty$  کل سطح پیک نمونه است. در جدول ۴، نتایج آنالیزهای سینتیکی با استفاده از روش برازش مدل ارائه شده است. با توجه به این نتایج، مشخص است که مقدار  $r$  برای نمونه‌های AP، AP+1%MgO، AP+2%MgO، AP+3%MgO و AP+4%MgO به ترتیب با استفاده از مدل‌های واکنشی ۲، ۳، ۳، ۱۱ و ۸ به ۱ نزدیک‌ترند. از این رو، این مدل‌ها به‌عنوان بهترین مدل واکنش انتخاب می‌شوند. مقدار  $E_a$  برای این نمونه‌ها طبق بهترین مدل به ترتیب ۱۳۱،۷۵، ۷۵،۹۱، ۷۲،۱۷ و ۶۲،۹۵ kJ/mol محاسبه شده است. نتایج آنالیز سینتیکی به‌طور واضح نشان می‌دهند که  $E_a$  نانوکامپوزیت‌ها نسبت به AP خالص به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش پیدا کرده است و با افزایش درصد وزنی نانوذرات MgO مقدار آن بیشتر کاهش پیدا می‌کند، به طوری که  $E_a$  (۶۰،۵۸ kJ/mol) نمونه AP+4%MgO نسبت به تمام نمونه‌ها دارای مقدار پایین‌تری است. طبق نتایج جدول ۴، مقدار پارامتر A نانوکامپوزیت‌ها نسبت به AP خالص به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش پیدا کرده است و مقدار آن برای نمونه AP+4%MgO از دیگر نمونه‌ها کم‌تر است.

1. Avrami-Erofeev  
2. Prout-Tompkins



جدول ۴- پارامترهای سینتیکی برای تجزیه گرمایی AP خالص و نانوکامپوزیت‌های AP حاوی نانوذرات MgO

AP+4%MgO			AP+3%MgO			AP+2%MgO			AP+1%MgO			AP			شماره مدل
r	ln A	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	r	ln A	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	r	ln A	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	r	ln A	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	r	ln A	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	
۰.۹۴۷۶	۷.۸۳	۵۶.۷۲	۰.۹۴۶۶	۷.۸	۵۰.۹۲	۰.۹۴۳	۹.۷۴	۶۶.۵۳	۰.۹۴۲	۱۰.۳	۷۰.۴	۰.۹۷۹۳	۱۶.۲۶	۱۲۵.۴۲	۱
۰.۹۴۶۴	۷.۶۸	۵۵.۹۹	۰.۹۵۴۱	۷.۹۸	۵۵.۹۳	۰.۹۴۹۹	۹.۸۳	۶۷.۰۷	۰.۹۴۹۳	۱۰.۸۴	۷۱.۵۷	۰.۹۸۰۴	۱۸.۱۶	۱۳۱.۷۵	۲
۰.۹۴۱۴	۱۴.۱۹	۸۸.۵۴	۰.۹۷۰۵	۱۰.۴۷	۷۵.۵۱	۰.۹۹۵۶	۱۰.۸۱	۷۲.۱۷	۰.۹۸۵۳	۱۰.۹۱	۷۵.۹۱	۰.۹۷۱۳	۱۹.۷۲	۱۴۶.۰۷	۳
۰.۹۵۷۱	۱۳.۱۹	۷۰.۸۱	۰.۹۶۶۵	۹.۴۱	۷۰.۰۸	۰.۹۶۱۹	۱۲.۰۵	۸۴.۷۲	۰.۹۲۱۷	۱۳.۳۸	۹۰.۹۶	۰.۹۴۲۵	۲۳.۷۹	۱۵۱.۶۹	۴
۰.۹۵۶۷	۱۳.۶۹	۷۱.۴۵	۰.۹۶۷۲	۹.۶۶	۷۱.۱۵	۰.۹۶۲۶	۱۲.۸۷	۸۸	۰.۹۱۲۴	۱۳.۶۱	۹۱	۰.۹۳۲۷	۲۴.۲	۱۵۳.۰۳	۵
۰.۹۶۶۹	۱۲.۷۵	۶۹.۹۶	۰.۹۸۰۵	۹.۳۳	۶۹.۲۶	۰.۹۵۱۹	۱۲.۱۱	۸۶.۳	۰.۹۴۹۵	۱۲.۸۸	۸۹.۵۱	۰.۹۶۶۱	۲۰.۰۶	۱۴۷.۹۸	۶
۰.۹۷۶۳	۷.۹	۵۸.۱۶	۰.۹۷۱۸	۷.۸۸	۵۲.۲۳	۰.۹۶۵۱	۹.۲۶	۶۴.۴۹	۰.۹۳۶۶	۹.۱۹	۶۳.۵۴	۰.۹۷۸۴	۱۷.۱۸۷	۱۲۶.۵۷	۷
۰.۹۹۰۴	۸.۷۱	۶۰.۵۸	۰.۹۷۵۲	۸.۷۳	۵۷.۰۲	۰.۹۶۷۸	۹.۴۶	۶۷.۳۶	۰.۹۴۱۷	۹.۷۵	۶۷.۷۶	۰.۹۷۴۷	۱۹.۳۹	۱۳۸.۸۴	۸
۰.۹۴۳۸	۱۳.۷۲	۸۵.۳۶	۰.۹۷۸۱	۹.۲۶	۶۶.۵۸	۰.۹۵	۱۲.۸۵	۸۶.۰۹	۰.۹۹۵۹	۱۱.۲۸	۷۶.۲	۰.۹۷۵۴	۱۹.۸۱	۱۳۹.۳۷	۹
۰.۹۵۳۴	۱۳.۵۸	۷۵.۱۲	۰.۹۷۶۱	۱۰.۰۷	۷۴.۷	۰.۹۶۶	۱۰.۲	۷۸.۹۹	۰.۹۴۶۸	۱۲.۸۳	۸۷.۱	۰.۹۶۸	۲۱.۶۶	۱۴۰.۷۳	۱۰
۰.۹۴۴۹	۱۳.۸۸	۷۹.۴	۰.۹۹۰۲	۸.۹۳	۶۲.۹۵	۰.۹۶۷۲	۹.۶۴	۸۰.۱	۰.۹۱۸۳	۱۳.۹۷	۹۳.۳۲	۰.۹۳۶۸	۲۴.۷۸	۱۵۲.۷۲	۱۱
۰.۹۵۱۶	۱۳.۴۷	۷۲.۸۴	۰.۹۷۳۶	۹.۱۹	۶۸.۱	۰.۹۶۲۵	۹.۰۳	۸۱.۲۳	۰.۹۵۵۳	۱۲.۷۷	۸۴.۹۸	۰.۹۶۴۴	۲۰.۴۵	۱۴۳.۲۵	۱۲
۰.۹۵۶۱	۱۲.۵	۶۹.۳۲	۰.۹۶۸۷	۹.۸	۷۱.۴	۰.۹۶۴۸	۹.۸۷	۷۹.۶۳	۰.۹۴۷۵	۱۳.۶۱	۹۱.۹۲	۰.۹۵۳۵	۲۲.۸	۱۵۰.۱۵	۱۳
۰.۹۶۲۶	۱۳.۱	۸۳.۱۶	۰.۹۶۴۳	۹.۲۸	۶۷.۷۸	۰.۹۴۲۵	۸.۸۲	۸۵.۱۶	۰.۹۲۶۶	۱۳.۷۲	۹۴.۶۱	۰.۹۲۴۵	۲۴.۱	۱۵۴.۷	۱۴

## نتیجه‌گیری

طیف حاصل از آنالیز XRD نشان می‌دهد که هیچ‌گونه تغییر ساختاری در نانوذرات MgO رخ نداده است و هیچ‌گونه ناخالصی وارد آن نشده است. با توجه به نتایج حاصل از آنالیزهای گرمایی DSC و TGA مشخص شد که تجزیه گرمایی نانوکامپوزیت‌ها در دماهای پایین‌تری در مقایسه با AP خالص انجام می‌شود و ۰.۴٪ وزنی از نانوذرات MgO بالاترین تاثیر را بر دمای تجزیه دارد. همچنین، این نانوذرات بر گرمای آزاد شده حاصل از تجزیه گرمایی موثرند، به طوری که ۰.۴٪ وزنی از آن‌ها بیشترین تاثیر را بر گرمای آزاد شده دارد. همچنین، با مقایسه نتایج تحقیق حاضر با تحقیقات دیگر مشخص شد که با کاهش اندازه نانوذرات MgO تاثیر آن‌ها بر تجزیه گرمایی AP به میزان چشمگیری افزایش پیدا می‌کند. همچنین، بررسی پارامترهای سینتیکی AP خالص و نانوکامپوزیت‌های AP حاوی نانوذرات MgO نشان داد که نانوذرات MgO به شدت بر آن‌ها موثرند و مقادیر  $E_a$  و  $A$  را کاهش می‌دهند.

## منابع

1. J. A. Rodriguez, G. Liu, T. Jirsak, J. Hrbek, Z. Chang, J. Dvorak and A. Maiti, "Activation of Gold on Titania: Adsorption and Reaction of SO<sub>2</sub> on Au/TiO<sub>2</sub> (110)," *American Chemical Society*, 18, 2002, pp. 5242-5250.
2. A. A. Said and R. Al-Qasbi, "The Role of Copper Cobaltite Spinel, Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> During the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate," *Thermochimica Acta*, 275, 1996, pp. 83-91.
3. H. H. Kung, *Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis*, USA, Elsevier, 1989.
4. J. Hinklin, T. R. Azurdia, M. Kim, J. C. Marchal, S. Kumar and R. M. Laine, "Finding Spinel in All the Wrong Places," *Advanced Materials*, 7, 2008, pp. 1373-1375.
5. W. Oelerich, T. Klassen and R. Bormann, "Metal Oxides as Catalysts for Improved Hydrogen Sorption in Nanocrystalline Mg-based Materials," *Alloys and Compounds*, 315, 2001, pp. 237-242.
6. A. John and J. Christopher, *Chemistry of Pyrotechnics Basic Principles and Theory*, Second Edition, New York, CRC Press Taylor and Francis, 2011.
7. E. Alizadeh-Gheshlaghi, B. Shaabani, A. Khodayari, Y. Azizian-Kalandaragh and R. Rahimi, "Investigation of the Catalytic Activity of Nano-Sized CuO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Powders on Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate," *Powder Technology*, 217, 2011, pp. 330-339.

8. C. Lijuan, L. Liping and L. Guangshe, "Synthesis of CuO Nanorods and Their Catalytic Activity in the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate," *Alloys and Compounds*, 31, 2007, pp. 532-536.
9. L. J. Chen, G. S. Li and L. P. Li, "CuO Nanocrystals in Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate Stabilization, Structural Characterization and Catalytic Activities," *Thermal Analysis and Calorimetry*, 91, 2008, pp. 581-587.
10. W. Jun, H. Shanshan, L. Zhanshuang, J. Xiaoyan, Z. Milin and J. Zhaohua, "Self-assembled CuO Nanoarchitectures and Their Catalytic Activity in the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate," *Colloid and Polymer Science*, 287, 2009, pp. 853-858.
11. S. S. Joshi, R. P. Prajakta and N. V. Krishnamurthy, "Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate in the Presence of Nano-sized Ferric Oxide," *Defense Science Journal*, 58, 2008, pp. 721-727.
12. L. Chen and D. Zhu, "The Particle Dimension Controlling Synthesis of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> Nanowires with Enhanced Catalytic Activity on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate," *Solid State Sciences*, 27, 2014, pp. 69-72.
13. Y. Zhang, N. Wang, Y. Huang, W. Wu, C. Huang and C. Meng, "Fabrication and Catalytic Activity of Ultra-Long V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanowires on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate," *Ceramics International*, 40, 2014, pp. 11393-11398.
14. M. A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J. M. Marinas, J. R. Ruiz and F. J. Urbano, "Influence of the Preparation Method on the Structural and Surface Properties of Various Magnesium Oxides and Their Catalytic Activity in the Meerwein-Ponndorf-Verley Reaction," *Applied Catalysis A: General*, 244, 2003, pp. 207-215.
15. J. V. Stark, Park, D. G. Lagadic and I. Klabunde, "Nanoscale Metal Oxide Particles/Clusters as Chemical Reagents. Unique Surface Chemistry on Magnesium Oxide as Shown by Enhanced Adsorption of Acid Gases (Sulfur Dioxide and Carbon Dioxide) and Pressure Dependence," *Chemistry of Materials*, 8, 1996, pp. 1904-1912.
16. P. K. Stoimenov, R. L. Klinger, G. L. Marchin and K. J. Klabunde, "Metal Oxide Nanoparticles as Bactericidal Agents," *Langmuir*, 18, 2002, pp. 6679-6686.
17. E. M. Lucas and K. J. Klabunde, "Nanocrystals as Destructive Adsorbents for Mimes of Chemical Warfare Agents," *Nanostructured Materials*, 12, 1999, pp. 179-182.
18. R. Sathyamoorthy, K. Mageshwari, S. S. Mali, S. Priyadarshini and P. S. Patil, "Effect of Organic Capping Agent on the Photocatalytic Activity of MgO Nanoflakes Obtained by Thermal Decomposition Route," *Ceramics International*, 39, 2013, pp. 323-330.
19. G. Yuan, J. Zheng, C. Lin, X. Chang and H. Jiang, "Electrosynthesis and Catalytic Properties of Magnesium Oxide Nanocrystals with Porous Structures," *Materials Chemistry Physics*, 130, 2011, pp. 387-391.
20. N. K. Nga, P. T. T. Hong, T. D. Lam and T. Q. Huy, "A Facile Synthesis of Nanostructured Magnesium Oxide Particles for Enhanced Adsorption Performance in Reactive Blue 19 Removal," *Colloid and Interface Science*, 398, 2013, pp. 210-216.
21. Z. Wu, C. Xu, H. Chen, Y. Wu, H. Yu, Y. Ye and F. Gao, "Mesoporous MgO Nanosheets: 1, 6-Hexanediamin-Assisted Synthesis and Their Applications on Electrochemical Detection of Toxic Metal Ions," *Physics Chemistry of Solids*, 74, 2013, pp. 1032-1038.
22. K. Zhang, Y. An, L. Zhang, Q. Dong, "Preparation of Controlled Nano-MgO and Investigation of its Bactericidal Properties," *Chemosphere*, 89, 2012, pp. 1414-1418.
23. A. Umar, M. M. Rahman, Y. B. Hahn, "MgO Polyhedral Nanocages and Nanocrystals Based Glucose Biosensor," *Electrochem Commun*, 11, 2009, pp. 1353-1357.
24. 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, 2007, pp. 27-29.
25. P. Scherrer, "Bestimmung Der Inneren Struktur und Der Grobe Von Kolloidteilchen Mittels Rontgenstrahlen," *Chemische Technologie in Einzeldarstellungen*, 1912, pp. 387-409.
26. X. Liu, X. Wang, J. Zhang, X. Hu and L. Lu, "A Study of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Preparation with Inorganotitanates and Gelatin Dispersant Thermal Analysis of Complex Gel," *Thermochimica Acta*, 342, 1999, pp. 67-72.
27. L. S. Birks and H. Friedman, "Particle Size Determination from X-Ray Line Broadening," *Applied Physics*, 17, 1946, pp. 687-691.
28. S. G. Hosseini, E. Ayoman, A. Ghavi and N. Solimani, "Synthesis of CuO Nanoparticles by planetary ball mill Method and Their Catalytic Activity in the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate," *Tertiary National Congress for Defense Applications of Nano science*, Emam Hossin University, Tehran, Iran, November 2013. (in Persian)
29. S. G. Hosseini, A. Zarei, A. Ghavi and E. Ayoman, "Study Effect of Size and Morphology Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles on Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate," *Tertiary National Congress for Defense Applications of Nano science*, Emam Hossin University, Tehran, Iran, November 2013. (in Persian)

30. S. G. Hosseini, A. Ghavi, S. H. M. Shariaty, F. Agend and E. Ayoman, "Synthesis of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Nanoparticles by Planetary Ball Mill Method and Their Catalytic Activity in the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate," *Conference on Nanostructures (ICNS5)*, Kish Island, Iran, March 2014.
31. W. Zhang, P. Li, H. B. Xu, R. Sun, P. Qing, Y. Zhang, "Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate in the Presence of  $\text{Al}(\text{OH})_3$ - $\text{Cr}(\text{OH})_3$  Nanoparticles," *Journal of Hazardous Materials*, 268, 2014, pp. 273-280.
32. X. Zheng, P. Li, S. Zheng, Y. Zhang, "Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate in the Presence of  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ - $2\text{Cr}(\text{OH})_3$  Nanoparticles," *Powder Technology*, 268, 2014, pp. 446-451.
33. V. V. Boldyrev, "Review Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate," *Thermochimica Acta*, 443, 2006, pp. 1-36.
34. T. Seiyama, M. Egashira and M. Iwamoto, *Some Theoretical Problem of Catalysis*, Tokyo, University of Tokyo Press, 1973.
35. E. Ayoman, H. Ahmadvand, A. Ghavi and S. G. Hosseini, "A Review on the Use of Nanometal Oxide as Catalysts for the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate," *Energetic Materials Research and Development*, 20, 2014, pp. 3-14. (in Persian)
36. Z. Peng, S. D. Li, M.F. Huang and K. Xu, "Thermogravimetric Analysis of Methyl Methacrylate-Graft-Natural Rubber," *Applied Polymer Science*, 85, 2002, pp. 2952-2955.
37. S. Vyazovkin and C. A. Wight, "Isothermal and Nonisothermal Reaction Kinetics in Solids: In Search of Ways toward Consensus," *Physical Chemistry A*, 101, 1997, pp. 8279-8284.
38. Z. Peng and L. X. Kong, "A Thermal Degradation Mechanism of Polyvinyl Alcohol/Silica Nanocomposites," *Polymer Degradation and Stability*, 92, 2007, pp. 1061-1071.
39. M. E. Brown, D. Dollimore and A. K. Galway, *Comprehensive Chemical Kinetics*, Compr. Chem. Kinet, Elsevier, 2007.
40. R. Dubey, P. Srivastava, I. P. S. Kapoor and G. Singh, "Synthesis, Characterization and Catalytic Behavior of Cu Nanoparticles on the Thermal Decomposition of AP, HMX, NTO and Composite Solid Propellants, Part 83," *Thermochimica Acta*, 549, 2012, pp. 102-109.
41. J. Sestak and G. Berggren, "Study of the Kinetics of the Mechanism of Solid State Reactions at Increasing Temperatures," *Thermochim. Acta*, 3, 1971, pp. 1-12.

## English Abstract

### Effect of MgO Nanoparticle on Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate

Esmaeil Ayoman<sup>1</sup>, Marjan Tahriri<sup>2</sup>, Mohsen bodaghi<sup>3</sup>, hamid yosefinejad<sup>4</sup>

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

2- Department of Chemistry, Malek Ashtar University of Technology, Esfahan, Iran

3- Department of Materials Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

4- Department of Biomedical Engineering, Islamic Azad University of Science and Research, Tehran, Iran

(Received: 2014/8/8, Received in revised form: 2014/12/25, Accepted: 2015/2/15)

This work is on the thermal decomposition of ammonium perchlorate activated by addition of commercial Magnesium oxide (MgO) nanoparticles. MgO nanoparticles were characterized by X-ray Diffraction (XRD) and Transition Electron Microscope (TEM) which shows an average nanoparticles diameter of 24 and 20nm, respectively. Also, TEM image shows that the MgO nanoparticles have a polyhedral shape. Furthermore, the catalytic properties of the MgO nanoparticles on the thermal decomposition of ammonium perchlorate (AP) were evaluated by Thermo-Gravimetric Analysis and Differential Scanning Calorimeter (TGA/DSC). This method showed in presence of 1, 2, 3 and 4 wt% of MgO nanoparticles, the thermal decomposition temperature of AP decreased by 102.42, 110.52, 116.47 and 121.96°C, respectively. Also, results imply that the heat decomposition of AP was increased by 420.64, 637.18, 647.69 and 821.33J/g in the presence of 1, 2, 3 and 4 wt% of MgO nanoparticles, respectively. The kinetics of the thermal decomposition of AP and catalyzed AP have also been evaluated using model fitting method.

**Keywords:** MgO Nanoparticles, Ammonium Perchlorate, Thermal Decomposition, Thermal Analysis