

بررسی فعالیت کاتالیست نانوذره‌های CuO در تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات

سید قربان حسینی، اسماعیل ایومن*

تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده شیمی و مهندسی شیمی، صندوق پستی ۳۴۵۴ - ۱۶۷۶۵

چکیده: در این پژوهش، تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات با افزودن نانوذره‌های CuO تجاری بررسی شده است. نانوذره‌های CuO با روش‌های مشخصه‌یابی پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) بررسی شد. تصویر آنالیز TEM نشان می‌دهد که نانوذره‌های CuO دارای مورفولوژی به تقریب کروی هستند. فعالیت کاتالیستی نانوذره‌های CuO بر تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات (AP) با آنالیزهای گرمایی DSC و TGA بررسی شد، که نتیجه‌ها نشان می‌دهند دماهای تجزیه گرمایی AP در حضور ۲ و ۵ درصد وزنی از نانوذره‌های CuO به ترتیب ۶۱/۱۱ و ۷۲/۵۹ °C کاهش می‌یابد. همچنین، نتیجه‌ها دلالت بر این دارند که گرمای تجزیه AP در حضور ۲ و ۵ درصد وزنی از نانوذره‌های CuO به ترتیب ۵۲۸/۵۱ و ۵۳۵/۱۱ J/g افزایش می‌یابد. نتیجه‌های آنالیز TGA برای ارزیابی پارامترهای سینتیکی نمونه‌ها با استفاده از روش برازش مدل برای محاسبه مقادارهای E_a ، ΔG^\ddagger ، ΔH^\ddagger و ΔS^\ddagger استفاده شده است.

واژه‌های کلیدی: نانوذره‌های مس اکسید، آمونیوم پرکلرات، تجزیه گرمایی، فعالیت کاتالیستی.

KEY WORDS: CuO nanoparticles; Ammonium perchlorate; Thermal decomposition; Catalytic activity.

مقدمه

استفاده می‌کند که ۷۰٪ از آن، ترکیب AP می‌باشد. مهمترین ویژگی‌های ترکیب AP، درصد موازنه اکسیژنی بالا (۳۴٪) و قیمت مناسب آن می‌باشد که در زمان سوختن به طور کامل به فراورده‌های گازی تبدیل شده و مقدار زیادی گاز تولید می‌کند [۲]. فرایند تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات به طور چشمگیری به وجود ناخالصی‌ها یا کاتالیست حساس بوده و سرعت سوختن آمونیوم پرکلرات با افزودن مقدارهای کمی از کاتالیست‌ها تغییر می‌کند. در این راستا پژوهش‌های زیادی در مورد چگونگی کاهش دمای تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات و افزایش مقدار گرمای آزاد شده با توسعه کاتالیست‌های گوناگونی مانند فلزهای واسطه،

آمونیوم پرکلرات^(۱) (AP) یک ترکیب بسیار ناپایدار ترکیب شده از یون پرکلرات (ClO₄⁻) می‌باشد، که عدد اکسایش کلر آن برابر +۷ است. میزان اکسیژن بالا و پایداری گرمایی خوب پرکلرات‌ها، استفاده از آن‌ها را در صنعت پیروتکنیک و پیشرانه ضروری ساخته است [۱]. ترکیب AP به عنوان متداول‌ترین اکسید کننده در پیشرانه‌های جامد کامپوزیتی^(۲) می‌باشد، بنابراین تجزیه گرمایی آن اثر مستقیمی بر رفتار سوختن پیشرانه‌های جامد دارد. در سامانه‌های هوافضا مانند پرتاب ماهواره نیز ترکیب AP کاربرد فراوانی دارد به طوری که شاتل فضایی در هر بار راه اندازی حدود یک میلیون کیلوگرم از پیشرانه‌های جامد کامپوزیتی

*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: esmaeilauman@gmail.com

(۱) Ammonium perchlorate

(۲) Composite Solid propellants

ترکیب AP بررسی شده است. سپس پارامترهای سینتیکی ترکیب AP و ترکیب AP دارای نانوذره‌های CuO با استفاده از روش برازش مدل ارزیابی شده‌اند.

بخش تجربی

از پودر AP با اندازه $100-80 \mu\text{m}$ و متیل ایزو بوتیل کتون با خلوص تجزیه‌ای تهیه شده از مرک آلمان و نانوذره‌های CuO خریداری شده از شرکت پیشگامان مشهد، ایران استفاده شد.

برای تأیید ساختار نانوذره‌های CuO از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)^(۱) مدل Philips PW1800 (آمستردام هلند) با لامپ مسی، پتانسیل ۴۰ kV، جریان ۳۰ mA و طول موج برابر با 1.5406 \AA استفاده شد. تصویر از نانوذره‌ها توسط آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)^(۲) مدل Philips (آمستردام هلند) با عملکرد ولتاژ شتاب‌گیرنده ۱۰۰ kV تهیه شد. از دستگاه التراسونیک^(۳) مدل LAB Sonic RP ساخت شرکت Sartrinus برای پراکنده کردن نانوذره‌ها در ناحلال استفاده شد. دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)^(۴) مدل EIGMA/VP، ساخت شرکت Zeiss آلمان و TEM مدل Philips CM10، که دارای تصویربرداری با توان ۱۰۰ kV می‌باشد به منظور بررسی کیفیت پوشش‌دهی نانوکامپوزیت‌ها استفاده شدند. تجزیه گرمایی نانوکامپوزیت‌های AP+CuO با آنالیز وزن سنجی گرمایی (TGA)^(۵) و گرما سنجی روبشی تفاضلی (DSC)^(۶) با استفاده از دستگاه تجزیه گرمایی مدل TGA/DSC1 ساخت شرکت Mettler toledo با سرعت گرمادهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ در اتمسفر هوا در بازه دمایی ۲۵ تا 600°C و وزن نمونه ۲-۵ mg ارزیابی شد.

نانوکامپوزیت‌های AP+CuO به روش حلال - ناحلال با درصدهای وزنی گوناگون از نانوذره‌ها (۲٪ یا ۵٪ وزنی) تهیه شدند. در این فرایند از متیل ایزو بوتیل کتون و آب به ترتیب، به عنوان ناحلال و حلال استفاده شد. در ابتدا برای هر صد وزنی، آمونیم پرکلرات در آب حل شد که این محلول، محلول شماره ۱ نامیده شد. پس از تهیه محلول شماره ۱، محلول دارای نانوذره‌ها که مخلوط شماره ۲ نامیده شد، تهیه می‌شد.

فلزهای حاکی، آلیاژ فلزات، اکسیدهای فلزهای قلیایی حاکی، اکسیدهای فلزهای واسطه، آنیون‌ها و کاتیون‌های گوناگون انجام شده است [۹-۳].

اکسید فلزها، کاتالیست‌های مؤثری برای تجزیه گرمایی آمونیم پرکلرات می‌باشند. بنابراین، به عنوان افزایش دهنده سرعت سوختن و کاهش دهنده دمای تجزیه آمونیم پرکلرات در تهیه پیش‌رانه‌های مبتنی بر ترکیب AP استفاده می‌شوند [۱۲-۱۰]. به تازگی تعداد بسیاری از کاتالیست‌های اکسید فلزی با اندازه نانومتری برای بررسی تجزیه گرمایی آمونیم پرکلرات مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند. بسیاری از گزارش‌ها دلالت بر فعالیت کاتالیستی بسیار بیشتر اکسیدهای فلزی نانومتری نسبت به اکسیدهای متناظر با اندازه میکرومتری دارند. نتیجه‌های به دست آمده، کاهش دمای تجزیه، افزایش سرعت واکنش و افزایش گرمای آزاد شده تجزیه گرمایی آمونیم پرکلرات را نشان داده‌اند [۱۳]. افزون بر این، نانوذره‌ها در کاربردهای دیگری مانند نانوسپال‌ها به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۴]. افزایش فعالیت کاتالیستی اکسیدهای فلزی نانومتری برای تجزیه آمونیم پرکلرات را به مساحت سطح بالای نانوذرات، افزایش وجود نقص‌های شبکه‌ای در نانوساختارها و اثرهای تشدیدکنندگی^(۱) نسبت می‌دهند [۱۶، ۱۵].

یکی از اکسیدهای فلزی که برای تجزیه گرمایی آمونیم پرکلرات مورد استفاده قرار گرفته است، نانوذره CuO می‌باشد. تهیه، چیدمان‌ها و آرایش‌های منظم گوناگون نانوذره‌های CuO زمینه اصلی بسیاری از پژوهش‌های پژوهشگران می‌باشد. گزارش‌هایی در مورد مورفولوژی نانوذره‌های CuO مانند نانومیله‌ها، نانوسیم‌ها، نانوتسمه‌ها، نانوذره‌های کروی، نانوصفحه‌های کوچک، نانوسوزن‌ها، نانورقه‌ها و نانوحلقه‌ها در پژوهش‌ها ارائه شده است. غیر از این مورفولوژی‌های ساده از نانوذره‌های CuO، برخی از ساختارهای پیچیده CuO مانند ساختارهای گلی، قاصدکی، دسته گلی، کندو عسلی، دندریتی یا شاخه شاخه‌ای و نان شیرینی حلقه‌ای شکل نیز در پژوهش‌های گوناگون گزارش شده‌اند [۲۱-۱۷]. در این پژوهش تأثیر کاتالیستی نانوذره‌های تجاری CuO با مورفولوژی به تقریب کروی بر تجزیه گرمایی

(۱) Synergistic

(۲) X-Ray Diffraction

(۳) Transmission Electron Microscope

(۴) Ultrasonic

(۵) Field Emission Scanning Electron Microscopy

(۶) Thermogravimetric Analysis

(۷) Differential Scanning Calorimeter

جدول ۱- ویژگی‌های فیزیکی نانوذره‌های CuO.

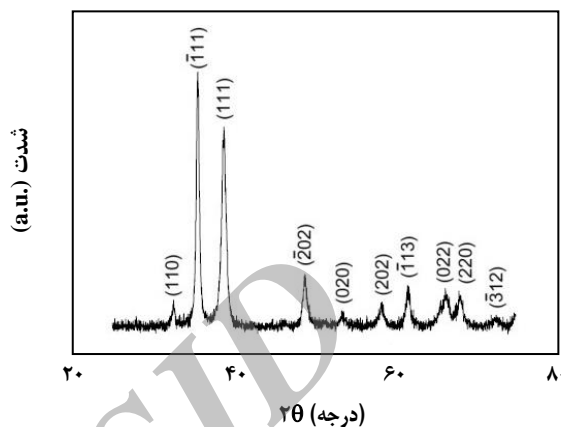
متوسط اندازه نانوذرات (nm)	سطح ویژه (m ² /g)	چگالی واقعی (g/cm ³)	چگالی حجمی (g/cm ³)
۴۰	۲۰	۶٫۴	۰٫۷۹

نتیجه‌ها و بحث

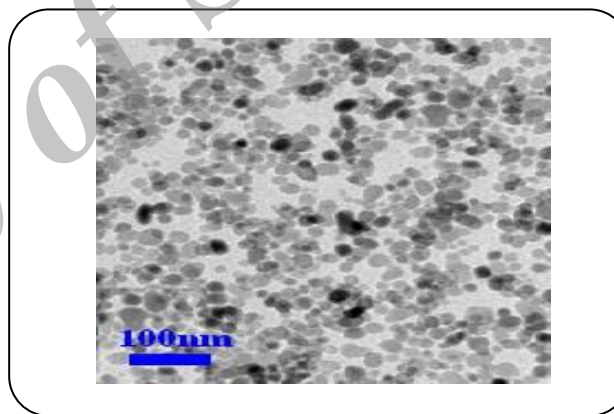
بررسی ساختار، مورفولوژی و متوسط اندازه نانوذره‌های CuO

طیف XRD در شکل ۱ به خوبی فاز خالص کریستال بلور مونوکلینیک^(۱) CuO را نشان می‌دهد. مکان بیشتر پیک‌ها در مقدارهای ۲θ بین ۳۰ تا ۷۰ درجه واقع شده است که به طور روشن نشان می‌دهند نانوذره‌های CuO یک فاز خالص می‌باشند و هیچ ناخالصی در این نمونه وجود ندارد.

اندازه و مورفولوژی نانوذره‌های CuO با استفاده از آنالیز TEM بررسی شد. در شکل ۲ تصویر TEM از نانوذره‌های CuO دارای متوسط اندازه ذره‌ها کمتر از ۴۰ nm نشان داده شده است. این ذره‌ها دارای خلوص ۹۹٪ و سطح ویژه کمتر از ۲۰ m²/g می‌باشند. همچنین در این تصویر مشخص است که مورفولوژی این ذره‌ها به تقریب کروی می‌باشد. در جدول ۱، ویژگی‌های فیزیکی نانوذره‌های CuO مانند چگالی حجمی، چگالی واقعی، سطح ویژه و متوسط اندازه ذره‌های ارائه شده است.



شکل ۱- طیف آنالیز XRD از نانوذره‌های CuO



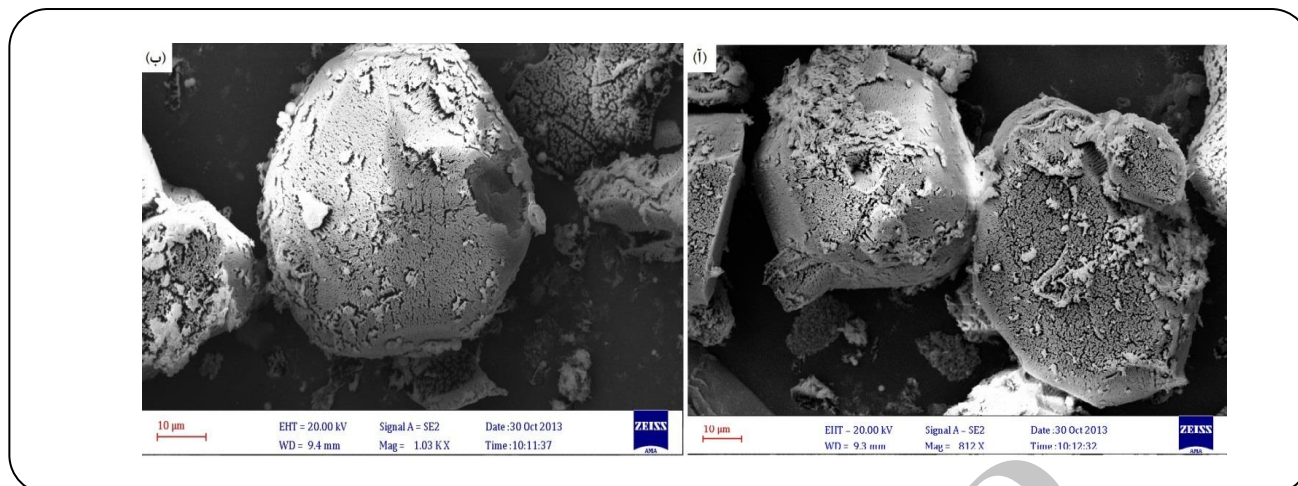
شکل ۲- تصویر آنالیز TEM از نانوذره‌های CuO

بررسی کیفیت پوشش دهی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده

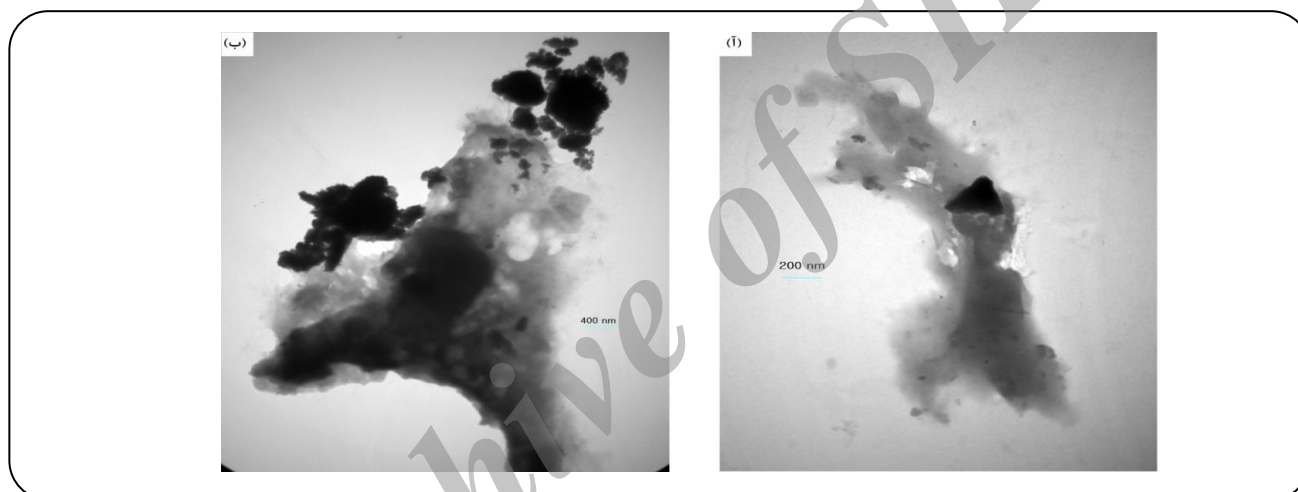
دستگاه‌های آنالیزی FESEM و TEM، ابزاری‌های بسیار مفید و کاربردی هستند که می‌توان از آن‌ها اطلاعاتی را در مورد مورفولوژی سطح، ساختار و اندازه ذره‌های به دست آورد. بنابراین با استفاده از این آنالیزها و عکس‌برداری از سطح نانوکامپوزیت‌های تهیه شده، می‌توان به کیفیت پوشش دهی نانوکامپوزیت‌ها (پوشش آمونیوم پرکلرات بر روی نانوذره‌های CuO) دست پیدا کرد. در شکل ۳ (آ-ب) تصویرهای آنالیز FESEM از نانوکامپوزیت‌های AP+2%CuO و AP+5%CuO نشان داده شده است. از شکل ۳ (آ) مشخص است که متوسط اندازه ذره‌های نانوکامپوزیت AP+2%CuO حدود ۱۰۰ میکرومتر می‌باشد. همچنین، از شکل ۳ (ب) مشخص است که متوسط اندازه ذره‌های نانوکامپوزیت AP+5%CuO نیز حدود ۱۰۰ میکرومتر می‌باشد. همچنین به خوبی از شکل ۳ (آ-ب) مشخص است که این نانوکامپوزیت‌ها دارای ذره‌هایی به تقریب کروی و بدون لبه‌های تیز می‌باشند که این مسئله گواهِ پوشش نانوذره‌ها توسط آمونیوم پرکلرات می‌باشد.

برای این منظور ابتدا نانوذره‌ها درون حلال متیل ایزو بوتیل کتون با استفاده از دستگاه التراسونیک به مدت ۱۵ دقیقه پراکنده می‌شدند. در مرحله بعد محلول شماره ۱ به مخلوط شماره ۲ در حالی که روی یک هیتر با همزن مغناطیسی برای ثابت نگه‌داشتن دما و جلوگیری از تجمع نانوذره‌ها قرار داشت، به صورت یک‌باره اضافه می‌شد. بعد از اضافه کردن حلال شماره ۱ به مخلوط شماره ۲، پس از مدتی آمونیوم پرکلرات که در متیل ایزو بوتیل کتون حل نمی‌شود بر روی نانوذره‌ها رسوب داده و به خوبی نانوذره‌ها را پوشش داد.

(۱) Monoclinic



شکل ۳- تصویرهای آنالیز FESEM از ذره‌های نانوکامپوزیت‌های (ا) AP+2%CuO و (ب) AP+5%CuO.



شکل ۴- تصویرهای آنالیز TEM از ذره‌های نانوکامپوزیت‌های (ا) AP+2%CuO و (ب) AP+5%CuO.

بررسی فعالیت کاتالیستی نانوذره‌های CuO در تجزیه گرمایی AP
 آنالیزهای گرمایی DSC و TGA برای بررسی تجزیه گرمایی ترکیب AP خالص و نانوکامپوزیت‌های آمونیوم پرکلرات دارای نانوذره‌های CuO به کار برده شدند. منحنی‌های آنالیز گرمایی DSC برای تجزیه گرمایی ترکیب AP خالص و نانوکامپوزیت‌های دارای درصد وزنی‌های گوناگون از نانوذره‌های CuO در شکل ۵ نشان داده شده است. منحنی آنالیز DSC تجزیه گرمایی ترکیب AP خالص سه مرحله را نشان می‌دهد. در مرحله اول، یک پیک گرماگیر در دمای $245/1^{\circ}\text{C}$ دیده می‌شود، که به تغییر ساختار از ارتورمبیک به مکعب مربوط می‌باشد، در این مرحله وزن نمونه کاهش پیدا نمی‌کند. همچنین پیک اول گرمازا در دمای $289/76^{\circ}\text{C}$

با توجه به اندازه ذره‌های آمونیوم پرکلرات خالص ($100-80\mu\text{m}$) و نانوکامپوزیت‌های دارای CuO تهیه شده، مشخص است که اندازه ذره‌های نانوکامپوزیت‌ها نسبت به ذره‌های آمونیوم پرکلرات تغییر به نسبت کمی داشته است و نانوکامپوزیت‌های مورد نظر در اندازه‌های میکرونی می‌باشند. بنابراین تغییرهای احتمالی در رفتار تجزیه گرمایی نانوکامپوزیت‌ها مربوط به کوچک شدن اندازه ذره‌های نانوکامپوزیت‌ها نخواهد بود.

در این پژوهش برای بالا بردن میزان اطمینان از کیفیت پوشش‌دهی نانوکامپوزیت‌ها، آنالیز TEM نیز به کار برده شده است. از تصویرهای ۴ (آ-ب) مشخص است که آمونیوم پرکلرات ذره‌هایی (نانوذره‌های CuO) را به طور مناسب پوشش داده است.

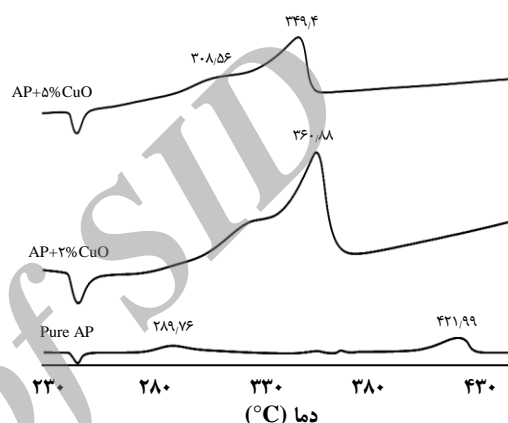
جدول ۲- نتیجه‌های فعالیت کاتالیستی نانوذره‌های CuO بر تجزیه گرمایی AP.

ΔH (J/g)	دمای پیک گرماگیر (°C)	دمای پیک گرمازا (°C)		نانوذره‌ها اندازه (nm)	نمونه
		پیک دوم	پیک اول		
۸۸۰	۲۴۵٫۱	۴۲۱٫۹۹	۲۸۹٫۷۶	-	AP
۱۴۰۸٫۵۱	۲۴۶٫۰۳	۳۶۰٫۸۸	-	۴۰	AP+2% CuO
۱۴۱۵٫۱۱	۲۴۳٫۹۵	۳۴۹٫۴	۳۰۸٫۵۶	۴۰	AP+5% CuO

رخ می‌دهد، پس انتظار می‌رود که نانوذره‌ها بر آن‌ها تأثیر بسیاری داشته باشند.

بر اساس نتیجه‌های تجزیه DSC که در جدول ۲ ارایه شده است، نانوذره‌های CuO دمای تجزیه ترکیب AP را کاهش می‌دهند. افزودن ۵٪ از نانوذره‌های CuO دمای تجزیه را به شدت نسبت به ترکیب AP خالص کاهش می‌دهد (حدود ۷۲/۵۹ °C) و دو پیک گرمای ترکیب AP خالص را به یک پیک تبدیل می‌کند. همچنین این مقدار از نانوذره‌ها، گرمای به دست آمده از تجزیه را نسبت به ترکیب AP خالص حدود ۵۳۵/۱۱ J/g افزایش می‌دهند. افزودن ۲٪ از نانوذره‌های CuO دمای تجزیه در دمای بالا را نسبت به ترکیب AP خالص نیز کاهش می‌دهد (حدود ۶۱/۱۱ °C). همچنین این مقدار از نانوذره‌ها گرمای به دست آمده از تجزیه را نسبت به ترکیب AP خالص حدود ۵۲۸/۵۱ J/g افزایش می‌دهد. بنابراین زمانی که ۵٪ از نانوذره‌های CuO به آمونیوم پرکلرات افزوده شود نسبت به ۲٪ از نانوذره‌های CuO تأثیر بالاتری بر تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات دارند. بنابراین با افزایش درصد وزنی نانوذره‌ها تأثیر کاتالیستی افزایش پیدا می‌کند.

بهبود تجزیه گرمایی ترکیب AP توسط نانوذره‌ها دلیل‌های گوناگونی دارد که به برخی از آن‌ها اشاره شده است. واکنش اکسایش NH₃ با برخورد بین آمونیاک و اکسیژن بر روی سطح نانوذره‌ها رخ می‌دهد. با افزایش فشار جزئی اکسیژن، سایت‌های پوشش داده شده بر روی نانوذره‌ها با تشکیل یون سوپر اکسید افزایش پیدا می‌کنند و سپس حضور اکسیژن به فرایند تجزیه گرمایی ترکیب AP، که در نتیجه اکسایش آمونیاک است، شتاب می‌دهد؛ در نتیجه گرمای آزاد شده از فرایند تجزیه گرمایی افزایش پیدا می‌کند [۲۲، ۲۳]. همچنین، این تغییرها ممکن است به علت



شکل ۵- منحنی‌های تجزیه گرمایی آنالیز DSC (با سرعت گرمایی ۱۰ °C/min در حضور هوا).

مربوط به تجزیه جزئی ترکیب AP و تشکیل برخی از فراورده‌های واسطه توسط تجزیه و تصعید می‌باشد. دومین پیک گرمازا در دمای ۴۲۱/۹۹ °C مربوط به کامل شدن تجزیه فراورده‌های واسطه و تبدیل آن‌ها به فراورده‌های گازی می‌باشد، همچنین انرژی آزاد شده در این نمونه ۸۸۰ J/g است.

شکل ۵ فعالیت کاتالیستی نانوذره‌های CuO با درصد وزنی‌های گوناگون بر دمای تجزیه ترکیب AP را نیز نشان می‌دهد. پیک گرماگیر نانوکامپوزیت‌ها در دمای حدود ۲۴۵ °C تشکیل می‌شود که این نتیجه نشان می‌دهد نانوذره‌ها بر پیک گرماگیر اثری ندارند. با این وجود نانوذره‌ها بر مرحله‌های تجزیه دما پایین و بالای ترکیب AP به شدت مؤثر می‌باشند. به طور کلی در پیک گرماگیر به دلیل تغییر ساختار یک پدیده فیزیکی رخ می‌دهد، پس نانوذره‌ها که با افزایش سطح واکنش باعث انجام سریع واکنش می‌شوند، نمی‌توانند بر این پیک تأثیر زیادی داشته باشند. اما در پیک‌های گرمازا یک پدیده سطحی و شیمیایی

آنالیز سینتیکی

با استفاده از آنالیزهای سینتیکی می‌توان پارامترهای انرژی فعال‌سازی (E_a) و فاکتور فرکانس یا عامل پیش‌نمایی (A) فرایندها را محاسبه کرد. در این پژوهش، از روش برازش مدل^(۳) برای به‌دست آوردن اطلاعات سینتیکی قابل اعتماد برای واکنش تجزیه گرمایی ترکیب AP خالص و نانوکامپوزیت‌های AP دارای نانوذره‌های CuO استفاده شده است [۲۶].

پارامترهای سینتیکی در این پژوهش با استفاده از نتیجه‌های آنالیز گرمایی TGA (شکل ۶) محاسبه شده‌اند. آنالیز سینتیکی تجزیه گرمایی ترکیب AP به‌طور معمول بر اساس معادله یک مرحله‌ای، معادله (۱) ارزیابی می‌شود. همچنین با انتگرال‌گیری از معادله (۱)، معادله (۲) استخراج می‌شود [۲۷]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

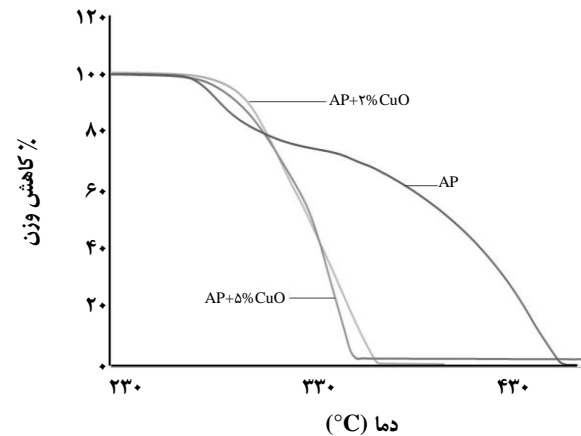
$$g(\alpha) = k(T)t \quad (2)$$

که تابع‌های $f(\alpha)$ و $g(\alpha)$ به ترتیب مدل واکنش دیفرانسیلی و انتگرالی‌اند. همچنین، وابستگی دمایی ثابت سرعت به‌طور معمول توسط معادله آرنیوس بیان می‌شود. سپس، برای به‌دست آوردن پارامترهای سینتیکی، ابتدا، تابع $g(\alpha)$ طبق جدول ۳ در معادله (۲) جایگذاری می‌شود. مدلی که ضریب همبستگی (r) آن به ۱ نزدیک‌تر باشد، به‌عنوان مدل واکنش انتخاب می‌شود. در این پژوهش، ۱۴ مدل سینتیکی (جدول ۳) برای آنالیز سینتیکی واکنش تجزیه گرمایی ترکیب AP خالص و نانوکامپوزیت‌های AP دارای نانوذره‌های CuO به‌کار برده شده است [۳۱-۲۸].

کسر تبدیل (α)، که در بازه $0 < \alpha < 1$ قرار دارد، را می‌توان از نتیجه‌های یکی از منحنی‌های TGA یا DSC محاسبه کرد. برای محاسبه آن از طریق نتیجه‌های منحنی‌های TGA از معادله (۳) استفاده می‌شود [۳۲].

$$\alpha = \frac{m_0 - m_T}{m_0 - m_\infty} \quad (3)$$

در معادله (۳)، m_0 وزن اولیه نمونه، m_T وزن نمونه در دمای T و m_∞ وزن نهایی نمونه است. در جدول ۴، نتیجه‌های آنالیزهای سینتیکی با استفاده از روش برازش مدل ارائه شده است. با توجه به این نتیجه‌ها، مشخص است که مقدار r برای نمونه‌های AP، AP+2% CuO و AP+5% CuO به ترتیب با استفاده از



شکل ۶ - منحنی‌های تجزیه گرمایی آنالیز TGA (با سرعت گرمادهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ در حضور هوا).

کاهش میزان کندوپاش^(۱) (به بیرون پرتاب شدن اتم‌های ماده با برخورد ذره‌های پرانرژی به ماده) بین ذره‌ها در طی تجزیه AP باشد. این امر باعث کاهش اتلاف انرژی مکانیکی می‌شود و این انرژی به انرژی گرمایی تبدیل می‌شود. بنابراین، گرمای آزاد شده در سامانه افزایش پیدا می‌کند [۲۴]. طبق نظریه دیگری گرمای آزاد شده بالاتر همچنین ممکن است به علت احتراق بهتر مولکول NH_3 با اکسیدهای کلر در حضور نانوذره‌های CuO باشد [۲۵].

منحنی آنالیز TGA مربوط به AP خالص در شکل ۶ دو مرحله را نشان می‌دهد. بنابراین، ترکیب AP در مرحله اول در منحنی آنالیز DSC، که مربوط به تغییر ساختار است، وزنش کاهش نمی‌یابد. در منحنی آنالیز TGA، ترکیب AP خالص در مرحله اول ۳۱/۴۳٪ و در مرحله دوم ۶۸/۵۷٪ از وزنش را، که به‌ترتیب مربوط به تجزیه در دمای پایین و بالا می‌باشند، از دست می‌دهد. همچنین، با توجه به شکل ۶، مشخص است که منحنی‌های آنالیز TGA مربوط به نانوکامپوزیت‌ها دارای شیب تندتری نسبت به منحنی آنالیز TGA مربوط به ترکیب AP خالص هستند و نمونه‌های دارای نانوذره‌های CuO در بازه دمایی کمتری و طی یک مرحله کل وزنشان را از دست می‌دهند. بنابراین، بدون تردید نانوذره‌های CuO بر هر دو پیک دما پایین و بالای ترکیب AP بسیار مؤثرند. همچنین، طبق شکل ۶ نانوذره‌های CuO تنها باعث افزایش سرعت کاهش وزن نمونه‌ها نمی‌شوند، بلکه آن‌ها دمای تشکیل فراورده‌های گازی را نیز کاهش می‌دهند.

(۱) Sputtering

(۲) Model Fitting

جدول ۳- مدل‌های نظری گوناگون انتگرالی و دیفرانسیلی برای انجام تحلیل سینتیکی [۲۸].

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	$1/2 \alpha^{-1}$	α^2	نفوذ یک بعدی
۶	مرتبه اول	$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)$	هسته‌زایی تصادفی، یک هسته در هر یک از ذرات
۷	اورام - اروفیو ^(۱)	$4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/4}$	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 سه بعدی، تقارن کروی
۱۱	نفوذ سه بعدی	$2(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$	نفوذ سه بعدی، تقارن کروی
۱۲	متعاهد استوانه‌ای	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$	فاز مرزی واکنش دوبعدی، تقارن استوانه‌ای
۱۳	پرات - تامپکینز ^(۲)	$\alpha(1 - \alpha)$	$\ln(\alpha/1 - \alpha)$	رشد زنجیره‌ای هسته
۱۴	گینسلینگ - برانشین	$3/2[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	$[1 - (2\alpha/3)] - (1 - \alpha)^{2/3}$	نفوذ سه بعدی، تقارن کروی

(۱) Avrami-Erofeev , (۲) Prout-Tompkins

جدول ۴- پارامترهای سینتیکی برای تجزیه گرمایی AP خالص و نانوکامپوزیت‌های AP دارای نانوذره‌های CuO.

AP+5%CuO			AP+2%CuO			AP			شماره مدل
r	lnA	Ea (kJ/mol)	r	lnA	Ea (kJ/mol)	r	lnA	Ea (kJ/mol)	
۰.۹۴۱۵	۰.۶	۲۱.۹	۰.۸۸۸۸	۴.۹	۴۴.۵	۰.۸۷۱۹	۴۹.۱	۳۰۹.۷	۱
۰.۹۴۳۰	۲.۶	۳۲.۲	۰.۹۳۷۷	۸.۴	۶۲.۷	۰.۹۲۱۸	۴۲.۹	۲۷۴.۱	۲
۰.۹۵۴۱	۶.۵	۵۲.۹	۰.۹۹۳۹	۱۹.۲	۹۸.۲	۰.۹۷۱۳	۳۰.۷	۲۰۳.۰	۳
۰.۹۳۵۵	۳۰.۲	۱۷۶.۴	۰.۹۱۵۴	۵۶.۲	۳۱۲.۹	۰.۹۶۴۵	۴۱.۲	۲۲۳.۵	۴
۰.۹۲۵۶	۴۲.۰	۲۳۸.۳	۰.۹۰۶۴	۷۶.۷	۴۲۰.۲	۰.۶۹۳۸	۷۷.۰	۴۳۶.۸	۵
۰.۹۳۷۸	۲۵.۹	۱۵۱.۳	۰.۹۲۳۱	۴۳.۰	۲۴۱.۲	۰.۸۸۲۷	۱۳.۴	۵۴.۸	۶
۰.۹۱۶۷	۲.۵	۳۰.۹	۰.۹۲۹۱	۶.۷	۵۳.۴	۰.۹۱۴۶	۴۳.۹	۲۸۰.۵	۷
۰.۹۲۷۱	۵.۱	۴۴.۳	۰.۹۴۴۳	۱۰.۸	۷۴.۲	۰.۹۵۹۱	۳۷.۳	۲۴۳.۲	۸
۰.۹۹۷۵	۱۴.۵	۷۱.۰	۰.۹۵۴۰	۱۸.۸	۱۱۶.۰	۰.۹۱۳۴	۶۱.۱	۳۹۲.۳	۹
۰.۹۳۷۹	۲۲.۱	۱۳۸.۱	۰.۹۰۱۱	۲۸.۳	۳۶۶.۱	۰.۸۲۲۰	۹.۷	۴۰.۰	۱۰
۰.۸۹۸۰	۴۹.۶	۲۸۵.۳	۰.۸۹۶۳	۸۳.۸	۴۶۶.۱	۰.۹۹۵۶	۳۳.۷	۱۸۲.۲	۱۱
۰.۸۹۷۶	۲۱.۲	۱۳۱.۸	۰.۹۰۹۰	۳۸.۴	۲۲۲.۴	۰.۷۹۹۹	۸.۸	۳۲.۵	۱۲
۰.۹۳۴۸	۹.۹	۹۸.۶	۰.۸۷۷۵	۳۳.۶	۲۸۷.۹	۰.۶۸۷۳	۷۳.۴	۴۶۱.۰	۱۳
۰.۸۷۶۵	۴۶.۲	۲۶۸.۷	۰.۸۸۶۶	۸۰.۵	۴۴۹.۷	۰.۶۸۸۰	۷۹.۸	۴۶۵.۱	۱۴

جدول ۵ - تاثیر نانوذره‌های CuO بر انرژی آزاد کبیس، آنتالپی و آنتروپی تجزیه گرمایی AP.

نمونه	E_a (kJ/mol)	$\ln A$	ΔG^\ddagger (kJ/mol)	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/mol $^\circ$ K)
AP	۱۸۲٫۲	۳۳٫۷	۱۶۲٫۵	۱۷۶٫۴	۱۹٫۹
AP+2% CuO	۹۸٫۲	۱۹٫۲	۱۵۶٫۲	۹۲٫۹	-۹۹٫۸
AP+5% CuO	۷۱٫۰	۱۴٫۵	۱۵۲٫۲	۶۵٫۸	-۱۳۸٫۸

در تجزیه گرمایی ترکیب AP کاهش می‌یابد. بنابراین طبق انتظار در حضور نانوذره‌های کمیت‌های ΔH^\ddagger و ΔG^\ddagger کاهش پیدا می‌کنند. همچنین، مقدار پایین‌تر کمیت ΔH^\ddagger نشان دهنده وابستگی دمایی به‌نسبت کمتر واکنش‌های شیمیایی می‌باشد، بنابراین این واکنش‌ها در دماهای کمتری می‌توانند انجام شوند [۳۶].

$$v = \frac{kT}{h} \quad (۴)$$

نتیجه‌گیری

با استفاده از آنالیزهای FESEM و TEM از کیفیت نانوکامپوزیت‌های دارای نانوذره‌های CuO اطمینان به دست آمد. طبق تصویرها این آنالیزها نشان می‌دهند که اندازه ذره‌های نانوکامپوزیت‌ها نسبت به ذره‌های AP تغییرهای به نسبت کمی دارد. بنابراین تغییرهای رفتار تجزیه گرمایی نانوکامپوزیت‌ها به کوچک شدن اندازه نانوکامپوزیت‌ها مربوط نمی‌باشد، بلکه نانوذره‌هایی که برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها استفاده شده‌اند باعث بهبود تجزیه گرمایی شده‌اند. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده از آنالیزهای گرمایی DSC و TGA مشخص شد که تجزیه گرمایی نانوکامپوزیت‌ها در دماهای پایین‌تری در مقایسه با آمونیوم پرکلرات خالص انجام می‌شود. بنابراین نانوذره‌های CuO فعالیت کاتالیستی بالایی را بر تجزیه گرمایی AP دارند. همچنین، بررسی پارامترهای سینتیکی ترکیب AP خالص و نانوکامپوزیت‌های AP دارای نانوذره‌های CuO نشان داد که نانوذره‌های CuO به‌شدت بر آن‌ها موثرند و مقدارهای آن‌ها را کاهش می‌دهند.

مدل‌های واکنشی ۱۱، ۳ و ۹ به ۱ نزدیک‌ترند. بنابراین این مدل‌ها به‌عنوان بهترین مدل واکنش انتخاب می‌شوند. مقدار پارامتر E_a برای این نمونه‌ها طبق بهترین مدل به ترتیب ۱۸۲٫۲، ۹۸٫۲ و ۷۱٫۰ kJ/mol محاسبه شده است. نتیجه‌های تحلیل سینتیکی به‌طور روشن نشان می‌دهند که پارامتر E_a نانوکامپوزیت‌ها نسبت به ترکیب AP خالص به‌طور چشمگیری کاهش پیدا کرده است و با افزایش درصد وزنی نانوذره‌های CuO مقدار آن بیشتر کاهش پیدا می‌کند، به طوری که پارامتر E_a (۷۱٫۰۵ kJ/mol) نمونه AP+5% CuO نسبت به تمام نمونه‌های دیگر دارای مقدار پایین‌تری است. طبق نتیجه‌های جدول ۴، مقدار پارامتر A نانوکامپوزیت‌ها نسبت به AP خالص به‌طور چشمگیری کاهش یافته است و مقدار آن برای نمونه AP+5% CuO از دیگر نمونه‌ها کم‌تر است.

بعد از محاسبه پارامترهای E_a و A بر اساس بهترین مدل، پارامترهای فعالسازی دیگر (ΔG^\ddagger ، ΔH^\ddagger و ΔS^\ddagger) قابل محاسبه می‌باشند [۳۳، ۳۴]. کمیت‌های ΔG^\ddagger ، ΔH^\ddagger و ΔS^\ddagger به ترتیب دمایی تجزیه، انرژی آزاد گیبس، آنتالپی و آنتروپی فعالسازی می‌باشند. همچنین، کمیت v که برای محاسبه کمیت ΔG^\ddagger مورد نیاز است، با استفاده از معادله (۴) قابل محاسبه می‌باشد. در این معادله ثابت بولتزمن (k) و پلانک (h) به ترتیب برابر 1.38×10^{-23} J/K و 6.62×10^{-34} J.s می‌باشند. طبق پژوهش‌ها مشخص شده است که اگر در واکنشی از کاتالیست استفاده شود، کاتالیست‌ها با کاهش مقدارهای کمیت‌های ΔH^\ddagger و ΔG^\ddagger یا پایدار کنندگی حالت گذار سرعت واکنش را افزایش می‌دهند [۳۵]. بنابراین، کمیت‌های ΔH^\ddagger و ΔG^\ddagger به عنوان شاخصی از کارایی واکنش می‌باشند. همچنین کمیت‌های ΔH^\ddagger و ΔG^\ddagger با پارامتر E_a نسبت مستقیم دارند، بنابراین با کاهش مقدار E_a کمیت‌های ΔH^\ddagger و ΔG^\ddagger کاهش می‌یابند. در جدول ۵ نتیجه‌های به دست آمده از این محاسبه‌ها برای نمونه‌ها ارائه شده است. نتیجه‌ها به‌طور روشن نشان می‌دهند که در حضور نانوذره‌های CuO پارامترهای ΔG^\ddagger ، ΔH^\ddagger و ΔS^\ddagger

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴٫۱٫۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴٫۴٫۱

مراجع

- [1] Chunwei W., Kyl S., Snehaunshu C., Guoqiang J., Lei Z., Michael R.Z., [Encapsulation of Perchlorate Salts within Metal Oxides for Application as Nanoenergetic Oxidizers](#), *Advanced Functional Materials*, **22** (1): 78-85 (2012).
- [2] John A., Christopher J., “[Chemistry of Pyrotechnics Basic Principles and Theory](#)”, CRC Press, Second Edition (2011).
- [3] Singh N.B., Ojha A.K., [Co-precipitation of a Mixture of CuO and Cr₂O₃ Through NaNO₃-KNO₃ Eutectic Mixture and its Catalytic Activity](#), *Indian Journal of Chemistry*, **42** (10): 2475-2479 (2003).
- [4] Carnes L.C., Klabunde K.J., [The Catalytic Methanol Synthesis over Nanoparticle Metal Oxide Catalysts](#), *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **194** (1-2): 227-236 (2003).
- [5] Fujimura K., Miyake A., [The Effect of Specific Surface Area of TiO₂ on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate](#), *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, **99** (1): 27-31 (2010).
- [6] Chen L.J., Li G.S., Qi P., Li L.P., [Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate Activated via Addition of NiO Nanocrystals](#), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **92** (3): 765-769 (2008).
- [7] Zhang W.J., Li P., Xu H.B., Sun R., Qing P., Zhang Y., [Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate in the Presence of Al\(OH\)₃-Cr\(OH\)₃ Nanoparticles](#), *Journal of Hazardous Materials*, **268**: 273-280 (2014).
- [8] Zheng X., Li P., Zheng S., Zheng Y., [Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate in the Presence of Cu\(OH\)₂-2Cr\(OH\)₃ Nanoparticles](#), *Powder Technology*, **268**: 446-451 (2014).
- [9] Hosseini S.G., Abazari R., Gavi A., [Pure CuCr₂O₄ Nanoparticles: Synthesis, Characterization and their Morphological and Size Effects on the Catalytic Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate](#), *Solid State Sciences*, **37**: 72-79 (2014).
- [10] Yadav T.P., Yadav R.M., Singh D., [Mechanical Milling: a Top down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites](#), *Nanoscience and Nanotechnology*, **2** (3): 22-48 (2012).
- [11] Sharma J.K., Srivastava P., Singh G., Akhtar M.S., Ameen S., [Green Synthesis of Co₃O₄ Nanoparticles and their Applications in Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate and Dye-Sensitized Solar Cells](#), *Materials Science and Engineering B*, **193**: 181-188 (2015).
- [12] Sharma J.K., Srivastava P., Singh G., Akhtar M.S., Ameen S., [Biosynthesized NiO Nanoparticles: Potential Catalyst for Ammonium Perchlorate and Composite Solid Propellants](#), *Ceramics International*, **41** (1): 1573-1578 (2015).
- [13] Singh G., Kapoor I. P. S., Dubey S., Siril P.F., [Preparation, Characterization and Catalytic Activity of Transition Metal Oxide Nanocrystals](#), *Journal of Scientific Conference Proceedings, United States of America*, **1**: 11-17 (2009).

[۱۴] بزرگ نیا، مریم؛ توفیقی داریان، جعفر، ارایه‌ی یک مدل سینتیکی و مدل‌سازی واکنش‌های تصفیه هیدروژنی گازوییل برج تقطیر خلا، شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳): ۳۲: ۳۱-۳۸ (۱۳۹۲).

- [15] Yang Y., Xinjie Y., Wang J., Wang Y., **Effect of the Dispersibility of Nano-CuO Catalyst on Heat Releasing of AP/HTPB Propellant**, *Journal of Nanomaterials*, **2011**: 1-5 (2011).
- [16] Janasi S.R., Rodrigues D., Landgraf F.J.G., **Effect of Calcination Conditions on the Magnetic Properties of MnZn Ferrites Powders Produced by Co Precipitation**, *Materials Science Forum*, **498**: 119-124 (2005).
- [17] Lei S.J., Tang K.B., Zheng H.G., **Preparation of α -Mn₂O₃ and MnO from Thermal Decomposition of MnCO₃ and Control of Morphology**, *Materials Letters*, **60** (1): 1625-1628 (2006).
- [18] Hong Z.S., Cao Y., Deng J.F., **A Convenient Alcohothermal Approach for low Temperature Synthesis of CuO Nanoparticles**, *Materials Letters*, **52** (1-2), 34-38 (2002).
- [19] Wang J., Shanshan H., Zhanshuang L., Xiaoyan J., Milin Z., Zhaohua J., **Synthesis of Chrysalis Like CuO Nanocrystals and Their Catalytic Activity in the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate**, *Journal of Chemical Sciences*, **121** (6): 1077-1081 (2009).
- [20] Kung H.H., "Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis", Elsevier, (1989).
- [21] Hinklin J., Azurdia T.R., Kim M., Marchal J.C., Kumar S., Laine R.M., **Finding Spinel in All the Wrong Places**, *Advanced Materials*, **20** (7): 1373-1375 (2008).
- [22] Boldyrev V.V., **Review Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate**, *Thermochimica Acta*, **443** (1): 1-36 (2006).
- [23] Seiyama T., Egashira M., Iwamoto M., "Some Theoretical Problem of Catalysis", University of Tokyo Press, Tokyo (1973).
- [۲۴] ایومن، اسماعیل؛ احمدوند، هادی؛ قوی، اعظم؛ حسینی، سید قربان، مروری بر کاربرد نانو کاتالیست‌های اکسید فلزی بر تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات، نشریه تحقیق و توسعه مواد پراورزی، (۳): ۴۰: ۳ تا ۱۴ (۱۳۹۲).
- [25] Joshi S.S., Prajakta R.P., Krishnamurthy N.V., **Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate in the Presence of Nano-sized Ferric Oxide**, *Defense Science Journal*, **58** (6): 721-727 (2008).
- [26] Peng Z., Li S.D., Huang M.F., Xu K., **Thermogravimetric Analysis of Methyl Methacrylate-Graft-Natural Rubber**, *Applied Polymer Science*, **85** (14): 2952-2955 (2002).
- [27] Vyazovkin S., Wight C.A., **Isothermal and Nonisothermal Reaction Kinetics in Solids: In Search of Ways toward Consensus**, *Physical Chemistry A*, **101** (44): 8279-8284 (1997).
- [28] Peng Z., Kong L.X., **A Thermal Degradation Mechanism of Polyvinyl Alcohol/Silica Nanocomposites**, *Polymer Degradation and Stability*, **92** (6): 1061-1071 (2007).
- [29] Carr R.W., "Comprehensive Chemical Kinetics, Modeling of Chemical Reactions", Elsevier, (2007).

- [30] Wang D., Kang Y., Lu L., Preparation and Thermal Decomposition Kinetics of Copper(II) Complex with 1-(6-Hydroxynaphthalen-2-yl)butane-1,3-dione, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **32** (1): 49-56 (2013).
- [31] Dubey R., Srivastava P., Kapoor I.P.S., Singh G., 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**: 102–109 (2012).
- [32] Sestak J., Berggren G., Study of the Kinetics of the Mechanism of Solid State Reactions at Increasing Temperatures, *Thermochimica Acta*, **3** (1): 1-12 (1971).
- [33] Hosseini S.G., Eslami A., Thermoanalytical Investigation of Relative Reactivity of Some Nitrate Oxidants in Tin-Fueled Pyrotechnic Systems, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **101** (3): 1111–1119 (2010).
- [34] Eslami A., Hosseini S.G., Bazrgary M., Improvement of Thermal Decomposition Properties of Ammonium Perchlorate Particles Using Some Polymer Coating Agents, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **113** (2):721-730 (2012).
- [35] Chang R., “Physical Chemistry for the Biosciences”, Sansalito, CA: University Sciences Books (2005).
- [36] Low P.S., Bada J.L., Somero G.N., Temperature Adaptation of Enzymes: Roles of the Free Energy, the Enthalpy, and the Entropy of Activation, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **70** (2): 430-432 (1973).