

تهیه نانوکامپوزیت پرانرژی Al/CuO/RDX با واکنش پذیری ارتقاء یافته

اسماعیل ایومن^{*}، جلال راه‌چمنی^۲

۱- دکتری، فناوری نانو، دانشگاه سمنان، سمنان، esmaeilayoman@alum.semnan.ac.ir

۲- کارشناسی ارشد، شیمی کاربردی، دانشگاه سمنان، سمنان، rahchamani.ip@gmail.com

* نویسنده مخاطب

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۳/۰۴، دریافت آخرین اصلاحات: ۱۴۰۳/۰۵/۰۷، پذیرش: ۱۴۰۳/۰۵/۱۱)

چکیده: این پژوهش، اثر کاتالیزوری نانوترمیت Al/CuO بر تجزیه گرمایی ترکیب هگزوزن (RDX) را ارائه می‌کند. در حال حاضر، سنتز یک ماده سبز به‌جای مواد منفجره اولیه به یک چالش جدید برای محققان تبدیل شده است، بنابراین امکان‌سنجی تهیه نانوکامپوزیت Al/CuO/RDX مبتنی بر نانوترمیت در این کار مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور، نانوذرات CuO با روش سل-ژل سنتز شده و به‌عنوان یک نانوکاتالیست در تجزیه حرارتی RDX و همچنین یک اکسیدکننده در نانوترمیت مبتنی بر میکروذرات Al استفاده می‌شوند. نانوذرات CuO با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا (HRTEM) و برناتور-امت-تلا (BET) مشخصه‌یابی شدند. تصویر آنالیزهای XRD، FE-SEM، HRTEM و BET، سنتز عالی نانوذرات CuO با مورفولوژی کروی، اندازه متوسط ۴۰/۵۰ nm و سطح ویژه ۲۵/۹۸ m²/g نشان دادند. واکنش‌پذیری با استفاده از گرماسنجی حرارتی (TG) و گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج نشان دادند که آزادسازی گرما توسط نانوکامپوزیت Al/CuO/RDX به مقدار ۰/۴۲ kJ/g نسبت به RDX خالص بیشتر است. برای اولین بار نشان داده شده است که انتقال الکترون از نانوترمیت Al/CuO به گروه -N-NO₂ از ترکیب RDX ممکن است نقش مهمی در تعیین خواص کاتالیزوری نانوترمیت Al/CuO داشته باشد.

کلیدواژگان: نانوذرات CuO، نانوترمیت، نانوکامپوزیت Al/CuO/RDX، تجزیه حرارتی.

مقدمه

مواد منفجره اولیه متداول مانند فولمینات جیوه و آزید سرب که حاوی عناصر فلزی سنگین و سمی هستند، دارای معایب ذاتی نظیر حساسیت و آلودگی بالایی می‌باشند. بنابراین، استفاده نظامی و غیرنظامی از آن‌ها به دلیل حفاظت از پرسنل و محیط زیست محدود شده است [۱]. در نتیجه، مواد منفجره آغازگر سبز جدید توجه بسیاری را از سوی محققان در زمینه مواد منفجره اولیه به خود جلب کرده است [۲]. برخی از مطالعات مواد منفجره آغازگر سبز خاصی مانند تترازول‌ها و مشتقات آن‌ها را بررسی کرده‌اند [۳]. با این حال، سنتز آن‌ها بسیار پیچیده است و تولید آن‌ها آلاینده‌هایی را ایجاد می‌کند [۴]. علاوه بر این، در سال‌های اخیر برخی از نانومواد پرانرژی نظیر نانوترمیت‌ها، با پتانسیل بالا برای استفاده به‌عنوان مواد منفجره اولیه، علاقه زیادی را از سوی محققان برانگیخته است [۵].

نانوترمیت‌ها که از یک سوخت فلزی و یک اکسید در مقیاس نانومتری تشکیل شده‌اند، می‌توانند محترق یا منفجر شوند و مقدار زیادی گرما را به سرعت از طریق واکنش اکسایش-کاهش آزاد کنند [۶]. با توجه به چگالی انرژی بالاتر نانوترمیت‌ها نسبت به مواد منفجره ثانویه مانند هگزوزن (RDX) [۷]، آن‌ها قابلیت بالقوه زیادی برای کاربرد در زمینه‌های نظامی و غیرنظامی را به طور گسترده‌ای دارند [۸-۱۰]. با این حال، کاربردهای عملی نانوترمیت‌ها به دلیل حساسیت بالا به محرک‌های

خارجی و تولید گازهای خروجی کم محدود شده است [۱۱]. یکی از راهکارها برای کاهش حساسیت نانوترمیت‌ها، استفاده از یک سوخت فلزی مثل آلومینیوم (Al) با مقیاس میکرومتری می‌باشد. همچنین، مواد منفجره تک مولکولی مثل ترکیب RDX، که از عناصر C، H، O و N تشکیل شده‌اند، انرژی را با سرعت بسیار بالایی همراه با مقادیر محصولات گازی آزادسازی می‌کنند [۱۲]، به طوری که این ترکیبات دارای حساسیت کم‌تری هستند. بر این اساس، ترکیب نانومیت‌ها و مواد منفجره ثانویه می‌تواند خواص قابل توجه‌ای را از خود نشان دهد. با توجه به ویژگی‌های قابل ملاحظه این نانوکامپوزیت‌ها، می‌توان آن‌ها را به جای مواد منفجره اولیه نظیر آزید سرب استفاده نمود [۱]. بر همین اساس نانوکامپوزیت‌های مختلف حاوی نانوترمیت و مواد منفجره ثانویه به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۱، ۱۳-۲۰].

در مرجع [۱۶] مشخص شده است که با افزودن نانوترمیت Al/CuO به ترکیب RDX دمای ذوب ترکیب RDX حدود 200°C بود. بعد از ذوب شدن این ترکیب تجزیه گرمایی آن رخ می‌دهد و به سرعت گرمای بالایی طی تجزیه گرمایی آزاد شده بود. در مرجع [۲۱] نیز نانوکامپوزیت‌های $\text{MCo}_2\text{O}_4/\text{GO}/\text{Al}$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ni}$)/RDX مورد بررسی قرار داده شده بودند. مشخص شده بود که نانوترمیت‌های $\text{MCo}_2\text{O}_4/\text{GO}/\text{Al}$ نه تنها آزادسازی گرمای بیشتری را ارائه می‌کنند، بلکه عملکرد کاتالیزوری خوبی را نیز دارد، که می‌تواند به‌عنوان یک کاتالیزور در فرایند تجزیه گرمایی ترکیب RDX استفاده شوند. برای تجزیه گرمایی ترکیب RDX، دمای پیک از حدود $242/3^{\circ}\text{C}$ به حدود دماهای $241/1$ ، $239/1$ ، $238/6$ ، $236/6$ و $234/7^{\circ}\text{C}$ به ترتیب در حضور نانوترمیت‌های $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{GO}/\text{Al}$ ، $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{GO}/\text{Al}$ ، $\text{MgCo}_2\text{O}_4/\text{GO}/\text{Al}$ و $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GO}/\text{Al}$ کاهش پیدا کرده بودند. نتایج مفیدی در مراجع [۱۶، ۲۱] ارائه شده بودند، اما در این مراجع مکانیسم تجزیه مورد بررسی دقیق قرار داده نشده است.

نانوترمیت Al/CuO به‌طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۳، ۲۲-۲۵]. در این تحقیق، نانوترمیت Al/CuO به‌دلیل چگالی انرژی حجمی بسیار بالا ($20/83 \text{ kJ/cm}^3$) به‌عنوان یکی از اجزاء اصلی نانوکامپوزیت موردنظر انتخاب شده است [۷]. نانوذرات CuO با روش سل-ژل سنتز شده و با روش‌های مختلفی شامل پراش اشعه ایکس (XRD^1)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM^2)، میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا (HRTEM^3) و برون‌اور-امت-تلا (BET^4) مشخصه‌یابی شدند. ترکیب RDX نیز به‌عنوان یکی از متداول‌ترین مواد منفجره ثانویه برای افزایش محصولات گازی با انتشار گرمای فوق‌العاده بالا به کار گرفته شده است. برای بررسی اثرات نانوترمیت Al/CuO بر ویژگی‌های ترکیب RDX از گرماسنجی حرارتی (TG^5) و گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC^6) استفاده شده است. علاوه بر این، خواص کاتالیزوری نانوترمیت Al/CuO در تجزیه گرمایی ترکیب RDX برای اولین بار به‌طور دقیق مطالعه شد و یک مکانیسم مناسب برای فعالیت کاتالیزوری نانوترمیت Al/CuO بر تجزیه گرمایی ترکیب RDX پیشنهاد شده است.

مواد و روش‌های سنتز نانوذرات CuO و نانوکامپوزیت Al/CuO/RDX و روش‌های مشخصه‌یابی آن‌ها

تمام مواد خریداری شده بدون خالص‌سازی اضافی مورد استفاده قرار گرفتند. مواد مورد استفاده در این تحقیق عبارتند از: استات مس، اتیلن گلیکول، هگزان، میکروذرات Al و ترکیب RDX. نانوذرات CuO مطابق با مرجع [۲۶] با استفاده از روش سل-ژل سنتز شدند. نانوکامپوزیت Al/CuO/RDX با پراکنده‌سازی ذرات با اولتراسونیک تهیه شده بود. برای آماده‌سازی ۱ g از نانوکامپوزیت Al/CuO@90%/RDX، ۲۰ mg میکروذرات Al، ۸۰ mg میلی‌گرم نانوذرات CuO و ۹۰۰ mg از میکروذرات RDX در حلال هگزان (۵۰ mL) مخلوط شدند و مخلوط به مدت ۶۰ min در محیط اولتراسونیک پراکنده شد. سپس مخلوط به مدت ۲ h در آون با دمای 60°C قرار داده شد تا هگزان تبخیر شود.

1. X-ray diffraction
2. Field emission scanning electron microscopy
3. High-resolution transmission electron microscopy
4. Brunauer-Emmett-Teller
5. Thermogravimetric
6. Differential scanning calorimetry

بلورینگی نانوذرات CuO با استفاده از آنالیز XRD (Rigaku Ultima IV، ژاپن) مورد بررسی قرار گرفت. با آنالیز XRD می‌توان سنتز مناسب نانوذرات CuO را نیز بررسی نمود. مطالعات مورفولوژیکی و ریزساختاری این نانوذرات با آنالیز FESEM (Tescan Mira3 با ولتاژ ۱۵ kV) و HRTEM (FEI Tecnai F20 با ولتاژ ۲۰۰ kV) انجام شد. باتوجه به این که آنالیزهای FESEM و HRTEM به ترتیب یک تصویر سه‌بعدی و دوبعدی از نانوذرات را نمایش می‌دهند، برای بررسی مورفولوژیکی نانوذرات آنالیز FESEM بهتر است. با این وجود، برای بررسی دقیق‌تر اندازه نانوذرات CuO از آنالیز HRTEM استفاده شده است، زیرا این آنالیز نانوذرات را بسیار بهتر از آنالیزهای FESEM نشان می‌دهد. سطح ویژه نانوذرات با آنالیز BET (Belsorp mini II) مورد بررسی قرار داده شد. سطح ویژه نانوذرات بر فعالیت کاتالیزوری نانوذرات بسیار اثرگذار است. برای بررسی مورفولوژی، ترکیبات سطح و چگونگی پراکندگی عناصر در نانوکامپوزیت Al/CuO@90%/RDX از FESEM و طیف‌سنجی انرژی پراکنده (EDS) استفاده شد. برای بررسی فرایند تجزیه گرمایی ترکیب RDX خالص و نانوکامپوزیت از آنالیزهای TG-DSC (Mettler) در نرخ‌های گرمادهی ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ °C/min تحت جریان گاز آرگون (۵۰ mL/min) در محدوده دمایی حدود ۳۰ الی ۴۰۰ °C استفاده شد. زمانی که ترکیب RDX خالص و نانوکامپوزیت گرم می‌شوند، ساختار آن‌ها دچار تغییراتی مانند ذوب و تجزیه می‌شود. این تغییرات با آنالیزهای TG-DSC قابل مشخصه‌یابی می‌باشند. بنابراین، با آنالیزهای TG-DSC می‌توان تغییرات نمونه‌ها در مقابل جریان انرژی گرمایی را بررسی نمود.

نتایج و بحث

تحلیل فازی نانوذرات CuO سنتز شده در شکل ۱ ارائه شده است. با تحلیل این طیف مشخص است که آن مطابق با کارت JCPDS با شماره 048-1548 می‌باشد، بنابراین سنتز نانوذرات CuO مونوکلینیک به‌خوبی انجام شده است و ساختار ترکیب CuO به‌خوبی تشکیل شده است و ناخالصی نیز وارد نمونه نانوذرات CuO نشده است. میانگین اندازه کریستال‌های این نانوذرات با استفاده از روش ویلیامسون هال و ریتولد محاسبه شده بود و برای نمونه سنتز شده مقدار این پارامتر به ترتیب برابر با ۲۶/۲ و ۲۳/۶۱ nm بود. نتایج به‌دست‌آمده در این تحقیق مشابه با مرجع [۲۶] در مورد سنتز نانوذرات CuO بود.

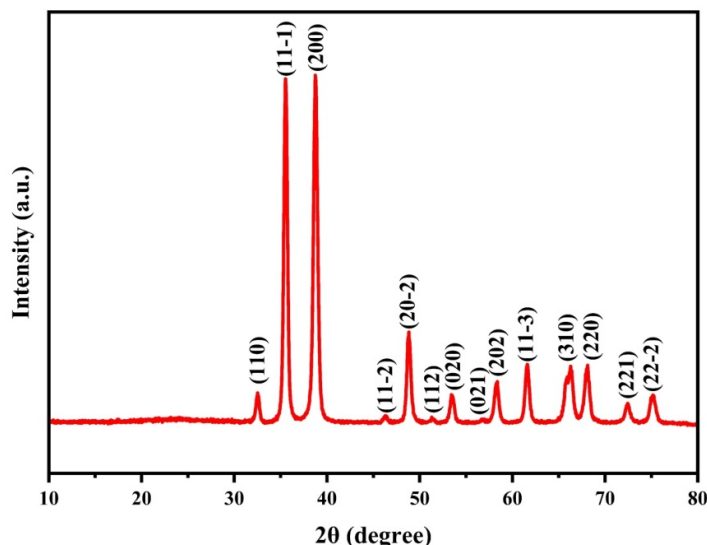


Figure 1- XRD pattern of the CuO NPs synthesized

شکل ۱- الگوی آنالیز XRD نانوذرات سنتز شده

مورفولوژی نانوذرات CuO با استفاده از آنالیز FESEM مورد بررسی قرار گرفت و تصاویر آن در شکل ۲(الف-ب) با دو بزرگنمایی ارائه شده است. مشخص است که نانوذرات CuO کروی شکل می‌باشند. به‌علاوه، مورفولوژی کروی نانوذرات CuO با آنالیز HRTEM نیز (شکل ۲(ج)) تأیید شدند. اندازه متوسط نانوذرات CuO حدود ۴۰/۵۰ nm از نمودار هیستوگرام توزیع اندازه ذرات ارائه شده در شکل ۲(د) به‌دست آمده است.

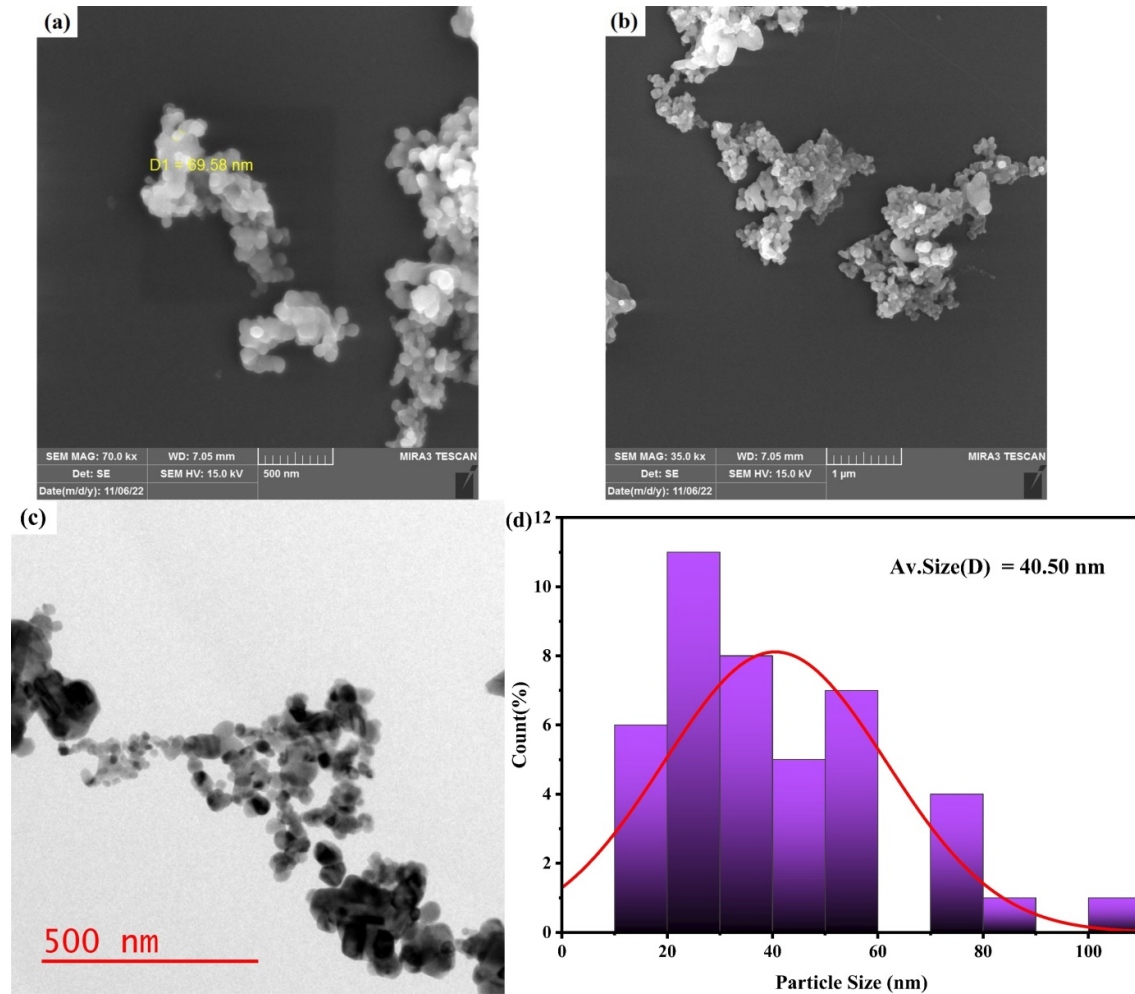


Figure 2- (a-b) FESEM images, (c) HRTEM image, and (d) their particle size distribution histogram of CuO NPs
 شکل ۲- (الف-ب) تصاویر آنالیز FESEM، (ج) تصویر آنالیز HRTEM و (د) نمودار هیستوگرام توزیع اندازه نانوذرات CuO

الگوی پراش الکترونی از ناحیه انتخاب شده (SAED) در شکل ۳(ب) که از شکل ۳(الف) ثبت شده است، نشان می‌دهد که نانوذرات CuO دارای ساختار پلی کریستالی می‌باشد. علاوه بر این، هر دو صفحه کریستالی (۲۰۰) و (۱۱۱) با فواصل به ترتیب ۰/۲۳۰۹ nm و ۰/۲۵۱۰ nm را می‌توان به‌وضوح در شکل ۳(ج) مشاهده کرد. همچنین، تبدیل فوریبه سریع (FFT) متناظر آن در شکل ۳(د) نشان داده شده است. طبق نتایج حاصل از آنالیز HRTEM مشخص است که نانوذرات CuO به‌خوبی سنتز شدند و این نتایج با آنالیز XRD و همچنین نتایج مرجع [۲۶] مطابق دارند.

1. Selected area electron diffraction
2. Fast-Fourier-transform

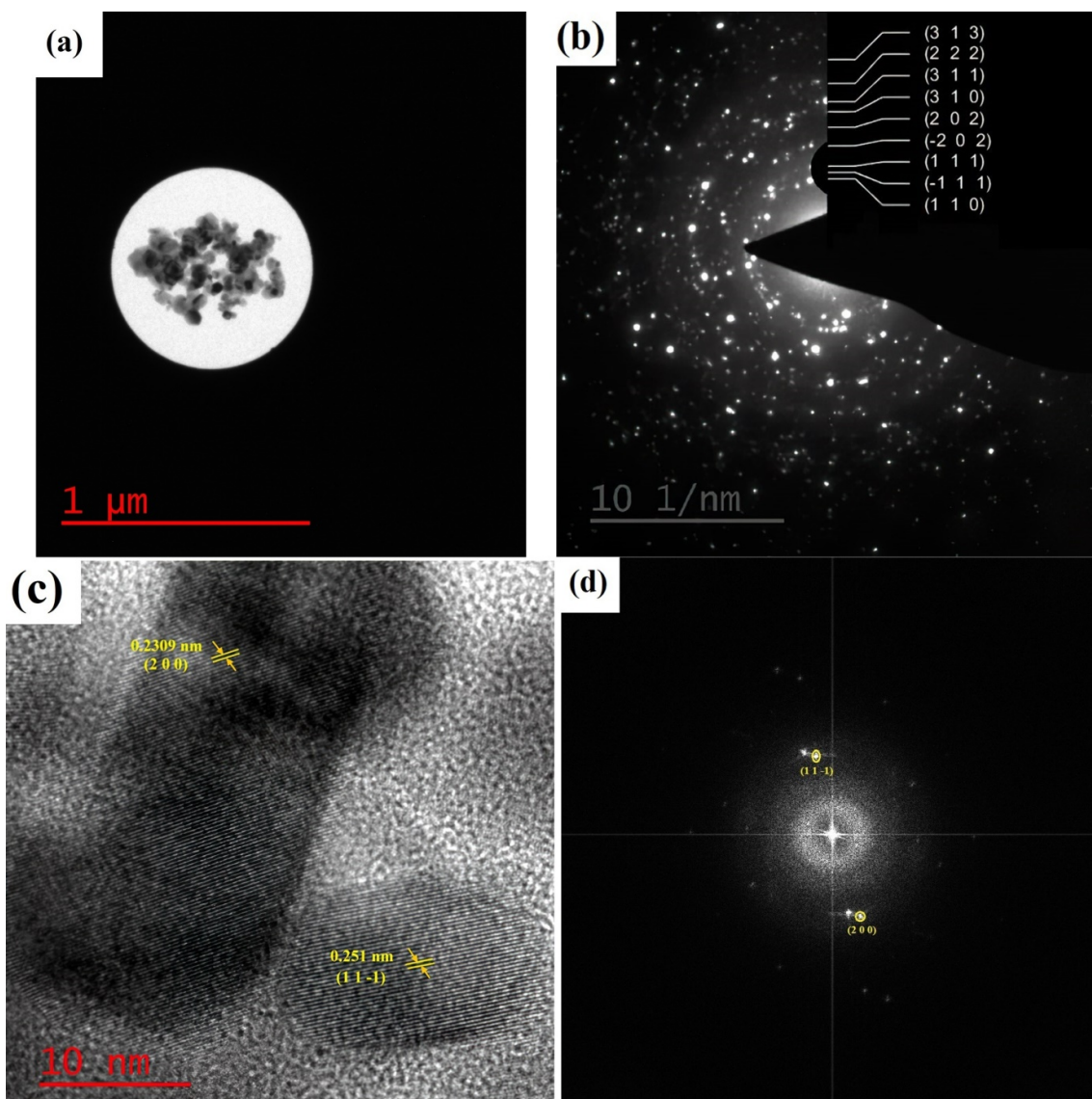


Figure 3- (a-d) HRTEM, SAED, and FFT images of the CuO NPs

شکل ۳- (الف-د) تصاویر آنالیز HRTEM، SAED و FFT از نانوذرات CuO

ایزوترم‌های جذب-واجذب گاز N_2 برای نانوذرات CuO سنتز شده در شکل ۴ نشان داده شده است. باتوجه به شکل هیسترسیس جذب و دفع به‌دست‌آمده، مشخص است که طبق طبقه‌بندی آیوپاک آن جزء دسته نوع III است که نشان‌دهندهٔ فعل‌وانفعال ضعیف بین ماده جاذب و جذب‌شونده است و همچنین این ساختار یک جامد غیرمتخلخل است. این نتایج با تصاویر آنالیزهای FESEM و HRTEM نیز مطابق دارند، زیرا در تصاویر این آنالیزها هم تخلخلی در نانوذرات CuO قابل‌مشاهده نمی‌باشد. همچنین، مقدار مساحت سطح ویژه نانوذرات CuO برابر $25/98 \text{ m}^2/\text{g}$ با استفاده از آنالیز BET حاصل شده است.

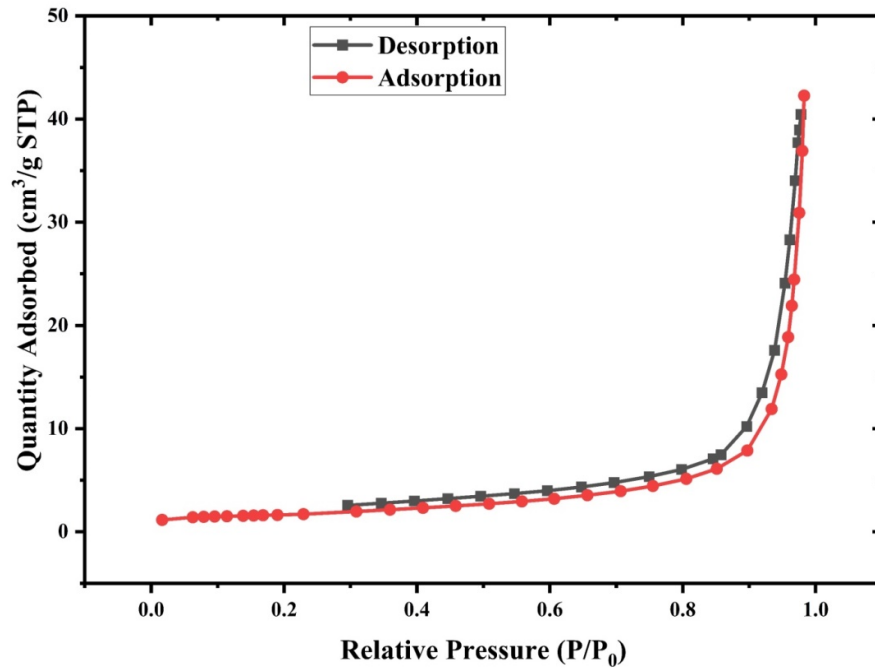


Figure 4- N₂ adsorption-desorption isotherms for the synthesized CuO NPs

شکل ۴- ایزوترم‌های جذب-وا جذب گاز N₂ برای نانوذرات سنتز شده CuO

تصاویر نانوکامپوزیت Al/CuO@90%/RDX در شکل ۵ نشان داده شده است. طبق آنالیزهای EDS و نگاشت عنصری مشخص است که عناصر N، O، Al، Cu در نمونه وجود دارند و به خوبی در نانوکامپوزیت پراکنده شدند. بنابراین، هدف مورد نظر یعنی تهیه یک نانوکامپوزیت مناسب محقق شده بود. علاوه بر این، تصویری از نانوکامپوزیت Al/CuO@90%/RDX تهیه شده در شکل ۵ (ز) ارائه شده است.

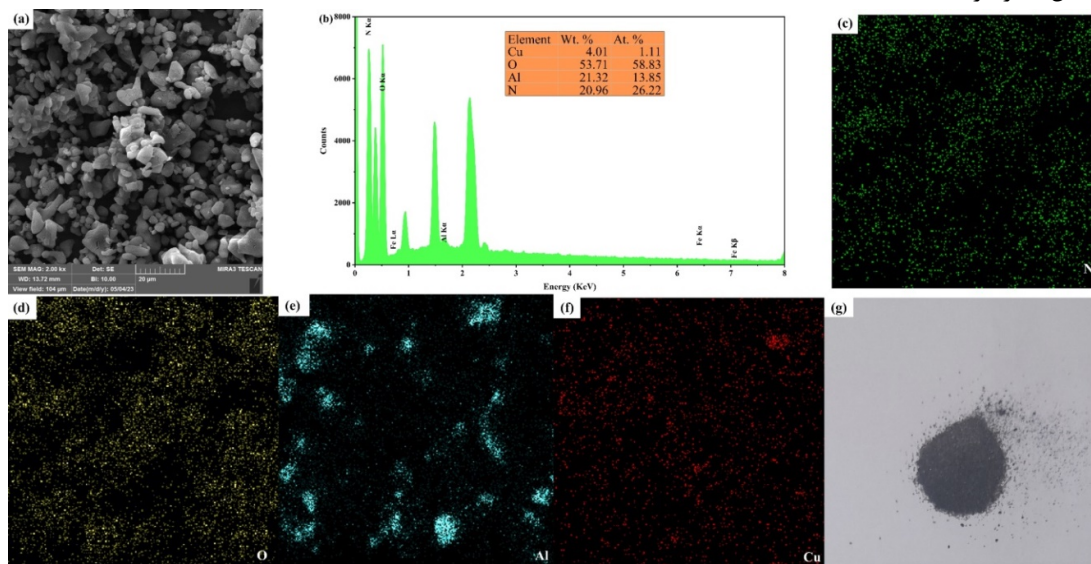


Figure 5- (a-g) FESEM, EDS, elemental mapping, and Al/CuO@90%/RDX nanocomposite prepared

شکل ۵- (الف-ز) تصاویر آنالیز EDS، نگاشت عنصری و نانوکامپوزیت Al/CuO@90%/RDX تهیه شده

توانایی نانو‌ترمیت Al/CuO برای کاتالیز کردن تجزیه حرارتی ترکیب RDX توسط آنالیزهای DSC-TG با سرعت حرارت‌دهی ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ °C/min بررسی شده است. شکل ۶ (الف و ه) منحنی آنالیزهای DSC-TG ترکیب RDX را نشان می‌دهد و شکل ۶ (ب و و) منحنی آنالیزهای DSC-TG نانوکامپوزیت Al/CuO/RDX را نشان می‌دهد. مشخص است که دمای پیک تجزیه RDX خالص نسبت به نانوکامپوزیت Al/CuO/RDX بالاتر است. بنابراین، نتایج نشان می‌دهند که افزودن

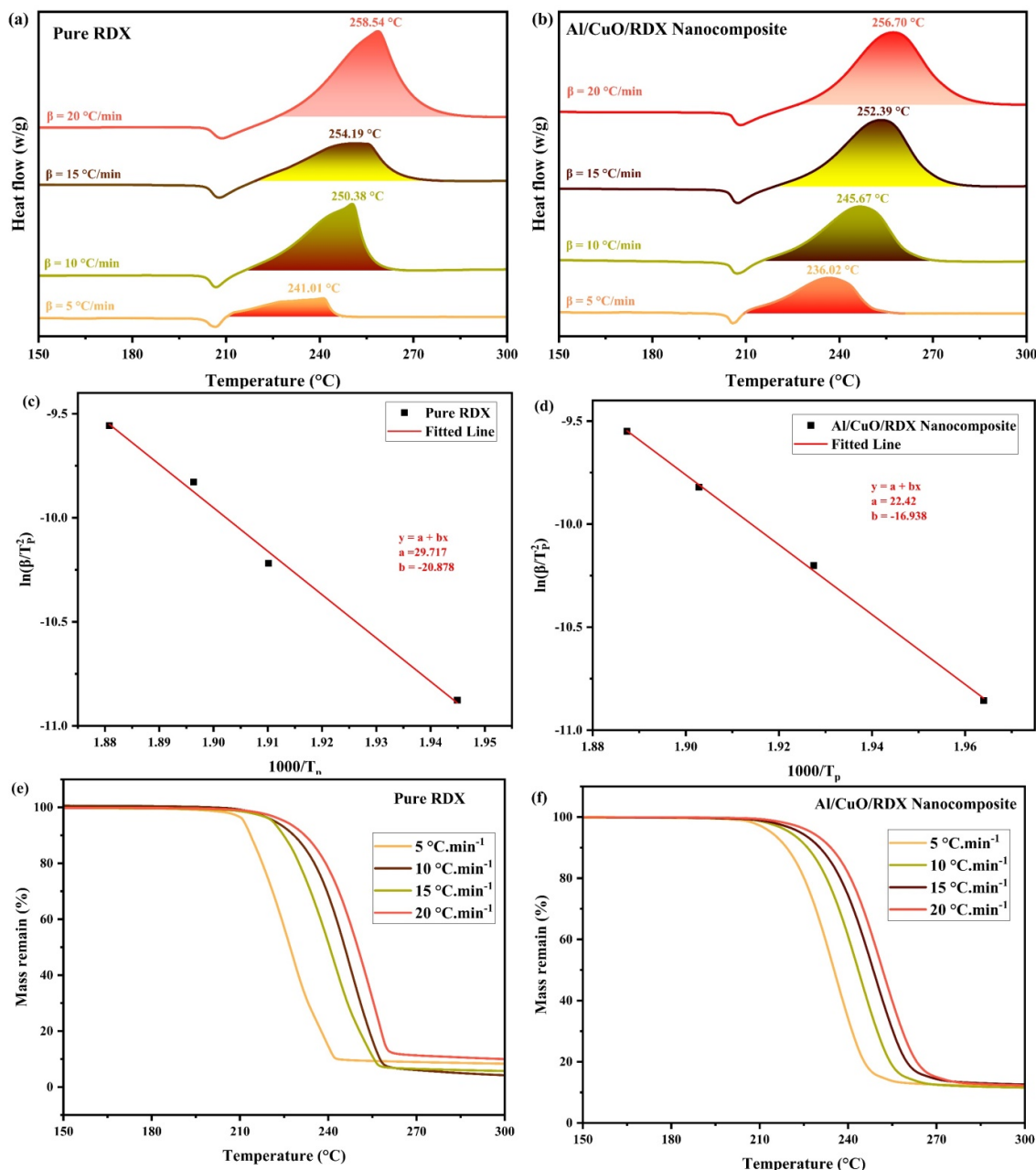


Figure 6- (a-b) DSC curves, (c-d) Linear fit of plotted $\ln(\beta/T_p^2)$ against $1000/T$, and (e-f) TG curves of pure RDX and Al/CuO@90%RDX, respectively.

شکل ۶- (الف-ب) تصاویر منحنی‌های آنالیز DSC، (ج-د) برازش خطی $\ln(\beta/T_p^2)$ رسم شده بر حسب $1000/T$ و (ه-و) منحنی‌های آنالیز TG به ترتیب برای ترکیب خالص و نانوکامپوزیت Al/CuO@90%RDX

نانوترمیت Al/CuO دمای پیک تجزیه RDX را با ایجاد مکان‌های فعال برای تجزیه حرارتی کاهش می‌دهد. علاوه بر این، انرژی‌های فعال‌سازی (E_a) تجزیه ترکیب خالص و نانوکامپوزیت Al/CuO/RDX از دمای پیک منحنی‌های آنالیز DSC ثبت شده در نرخ‌های گرمادهی مختلف با استفاده روش کسینجر (شکل ۶(ج-د)) محاسبه شده است. مقدار پارامتر E_a برای نانوکامپوزیت Al/CuO/RDX برابر $140/82 \text{ kJ/mol}$ بود و این مقدار بسیار کمتر از E_a ترکیب خالص RDX ($173/57 \text{ kJ/mol}$) بود. بنابراین، نانوترمیت Al/CuO اثر کاتالیزوری مؤثری بر تجزیه حرارتی ترکیب RDX داشته است. همچنین، بر اساس نرخ گرمادهی 10°C/min مشخص شد که گرمای آزاد شده از تجزیه نانوکامپوزیت Al/CuO/RDX نسبت به ترکیب خالص RDX حدود $420/42 \text{ J/g}$ افزایش یافته است.

به دلیل این که فرایند تجزیه نانوکامپوزیت Al/CuO/RDX یک فرایند چند فازی گاز-جامد پیچیده است، مکانیسم فعالیت کاتالیستی نانوترمیت Al/CuO در تجزیه گرمایی ترکیب RDX به طور کامل آشکار نشده است. با این وجود، در این تحقیق یک مکانیسم احتمالی برای تجزیه نانوکامپوزیت Al/CuO/RDX پیشنهاد شده است، همان طوری که در شکل ۷ ارائه شده است. باتوجه به مراجع [۲۸،۲۷] نانوذرات CuO نیمه‌رسانای نوع p است. بنابراین، ساختار الکترونیکی منحصربه‌فرد نانوترمیت Al/CuO می‌تواند به طور مؤثری الکترون‌ها را به گروه $-N-NO_2$ ترکیب RDX منتقل کند [۱۳] که این پدیده تجزیه حرارتی ترکیب RDX را تسریع می‌کند. زیرا در مرجع [۲۹] مشخص شده است که انتقال الکترون می‌تواند منجر به تسریع تجزیه این ترکیب شود. در نتیجه، باتوجه به وجود نانوذرات CuO نیمه‌رسانای نوع p مانند یک پل عمل کرده و الکترون‌های اضافی میکروذرات Al به‌طور غیرمستقیم (iDET) به گروه $-N-NO_2$ ترکیب RDX منتقل می‌شوند.

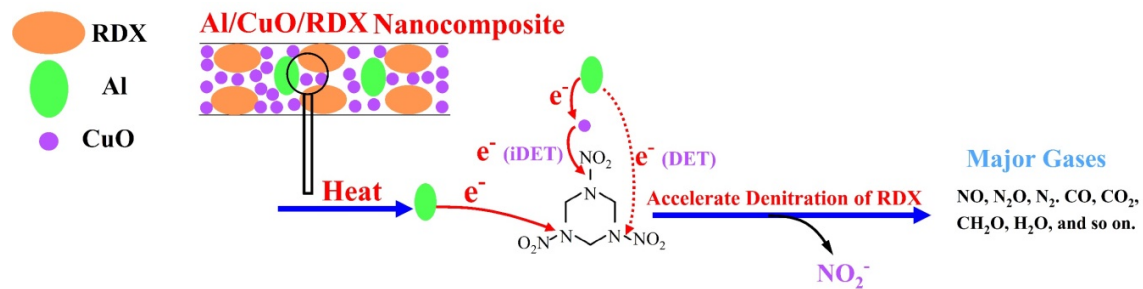


Figure 7- Proposed electron transfer mechanism diagram for the thermal catalytic activity enhancement of the Al/CuO nanothermite

شکل ۷- شماتیک مکانیسم پیشنهادی ارتقا تجزیه ترکیب RDX با مکانیسم انتقال الکترون از نانوترمیت Al/CuO

همچنین، میکروذرات Al با ساختار الکترونیکی $3s^23p^1$ می‌توانند الکترون‌ها را به طور مستقیم (DET) به گروه $-N-NO_2$ ترکیب RDX منتقل کنند. در نتیجه، همان طور که در شکل ۷ نشان داده شده است، میکروذرات Al و نانوذرات CuO یک اثر هم‌افزایی بر تجزیه ترکیب RDX با نیتراسیون گروه‌های NO_2 دارند. بنابراین، الکترون‌ها در یک واکنش گرمازا سریع به گروه $-N-NO_2$ منتقل می‌شوند و باعث ترویج فرایند کاتالیزوری می‌شوند. علاوه بر این، مشخص است که افزودن نانوترمیت Al/CuO ممکن است انتقال الکترون به گروه $-N-NO_2$ را تسریع کند و تولید گازهای مولکولی کوچک مانند NO ، N_2O ، N_2 ، CO ، CO_2 ، H_2O و غیره را در فرایند تجزیه حرارتی ترکیب RDX تسهیل نماید. بنابراین، مکانیسم انتقال الکترون بین نانوترمیت Al/CuO و RDX برای فرایند تجزیه نانوکامپوزیت Al/CuO/RDX پیشنهاد می‌شود که فعالیت کاتالیزوری نانوترمیت Al/CuO مشاهده شده در نتایج آنالیز گرمایی TGA-DSC را تأیید می‌کند.

نتیجه‌گیری

به‌طور خلاصه، در این تحقیق، از روش سل-ژل برای سنتز نانوذرات CuO استفاده شد. با استفاده از روش‌های مشخصه‌یابی مختلف نظیر آنالیزهای XRD، FESEM، HRTEM و BET این نانوذرات مورد ارزیابی قرار گرفتند. طبق نتایج مشخص شد که نانوذرات CuO به‌خوبی سنتز شدند. به‌علاوه از روش اولتراسونیک برای ساخت نانوکامپوزیت پرانرژی Al/CuO/RDX استفاده شد، درحالی‌که طبق تصاویر آنالیز FESEM مشخص شد این نانوکامپوزیت به‌طور مناسبی تهیه شده است. آنالیزهای عملکرد گرمایی نشان دادند که ترکیب RDX پس از ترکیب‌شدن با نانوترمیت Al/CuO، مقدار گرمای بیشتری را آزاد می‌کند، درحالی‌که پارامترهای E_a و دمای پیک تجزیه نانوکامپوزیت Al/CuO/RDX نسبت به ترکیب RDX خالص کاهش پیدا کرده بودند. برای اولین بار نشان داده شد که انتقال الکترون از میکروذرات Al به گروه $-N-NO_2$ ترکیب RDX مکانیسم تجزیه گرمایی ترکیب RDX را تسریع می‌نماید. بنابراین، نانوترمیت Al/CuO به‌طور مؤثری برای بهبود خواص ترکیب RDX مناسب است که باید در مورد کاربرد عملی آن در مواد پرانرژی به‌عنوان یک افزودنی امیدوارکننده، برای بهبود خواص احتراقی و انفجاری آن‌ها در آزمایش‌های آینده بیشتر مورد بررسی قرار داده شود.

منابع

- [1] Q. Luo, X. Long, F. Nie, G. Liu, M. Zhu, The Safety Properties of a Potential Kind of Novel Green Primary Explosive: Al/Fe₂O₃/RDX Nanocomposite, *Materials* 11(10) (2018) 1930.
- [2] M.B. Talawar, R. Sivabalan, T. Mukundan, H. Muthurajan, A.K. Sikder, B.R. Gandhe, A.S. Rao, Environmentally compatible next generation green energetic materials (GEMs), *Journal of Hazardous Materials* 161(2) (2009) 589-607. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.011>.
- [3] T.M. Klapötke, N. Mehta, Lead-free Primary Explosives, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 39(1) (2014) 7-8. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/prep.201480132>.
- [4] J.W. Fronabarger, M.D. Williams, W.B. Sanborn, J.G. Bragg, D.A. Parrish, M. Bichay, DBX-1 – A Lead Free Replacement for Lead Azide, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 36(6) (2011) 541-550. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/prep.201100056>.
- [5] J.A. Puszynski, C.J. Bulian, J.J. Swiatkiewicz, The Effect of Nanopowder Attributes on Reaction Mechanism and Ignition Sensitivity of Nanothermites, *MRS Online Proceedings Library* 896(1) (2006) 401. <https://doi.org/10.1557/PROC-0896-H04-01>.
- [6] E.L. Dreizin, Metal-based reactive nanomaterials, *Progress in Energy and Combustion Science* 35(2) (2009) 141-167. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.peccs.2008.09.001>.
- [7] S.H. Fischer, M. Grubelich, Theoretical energy release of thermites, intermetallics, and combustible metals, Sandia National Lab.(SNL-NM), Albuquerque, NM (United States), 1998.
- [8] S.B. Kim, K.J. Kim, M.H. Cho, J.H. Kim, K.T. Kim, S.H. Kim, Micro- and Nanoscale Energetic Materials as Effective Heat Energy Sources for Enhanced Gas Generators, *ACS Applied Materials & Interfaces* 8(14) (2016) 9405-9412. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b00070>.
- [9] S.J. Apperson, A.V. Bezmelnitsyn, R. Thiruvengadathan, K. Gangopadhyay, S. Gangopadhyay, W.A. Balas, P.E. Anderson, S.M. Nicolich, Characterization of Nanothermite Material for Solid-Fuel Microthruster Applications, *Journal of Propulsion and Power* 25(5) (2009) 1086-1091. <https://doi.org/10.2514/1.43206>.
- [10] C. Ru, F. Wang, J. Xu, J. Dai, Y. Shen, Y. Ye, P. Zhu, R. Shen, Superior performance of a MEMS-based solid propellant microthruster (SPM) array with nanothermites, *Microsystem Technologies* 23(8) (2017) 3161-3174. <https://doi.org/10.1007/s00542-016-3159-x>.
- [11] R.R. Nellums, B.C. Terry, B.C. Tappan, S.F. Son, L.J. Groven, Effect of Solids Loading on Resonant Mixed Al-Bi₂O₃ Nanothermite Powders, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 38(5) (2013) 605-610. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/prep.201300038>.
- [12] B.L. Korsounskii, V.V. Nedel'ko, N.V. Chukanov, T.S. Larikova, F. Volk, Kinetics of thermal decomposition of hexanitrohexaazaisowurtzitane, *Russian Chemical Bulletin* 49(5) (2000) 812-818. <https://doi.org/10.1007/BF02494701>.
- [13] Y. Zhu, X. Zhou, J. Xu, X. Ma, Y. Ye, G. Yang, K. Zhang, In situ preparation of explosive embedded CuO/Al/CL₂₀ nanoenergetic composite with enhanced reactivity, *Chemical Engineering Journal* 354 (2018) 885-895. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.063>.
- [14] Z. Zhang, Y. Shen, C.-a. Wang, Y. Wang, F. Li, J. Cheng, J. Xu, Y. Ye, R. Shen, An excellent synergy between CL-20 and nanothermites in flaming and propelling with high specific impulse and superior safety to electrostatic discharge, *Combustion and Flame* 240 (2022) 112024. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2022.112024>.

- [15] R. Thiruvengadathan, A. Bezmelnitsyn, S. Apperson, C. Staley, P. Redner, W. Balas, S. Nicolich, D. Kapoor, K. Gangopadhyay, S. Gangopadhyay, Combustion characteristics of novel hybrid nanoenergetic formulations, *Combustion and Flame* 158(5) (2011) 964-978. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2011.02.004>.
- [16] L. Xiao, L. Zhao, X. Ke, T. Zhang, G. Hao, Y. Hu, G. Zhang, H. Guo, W. Jiang, Energetic metastable Al/CuO/PVDF/RDX microspheres with enhanced combustion performance, *Chemical Engineering Science* 231 (2021) 116302. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116302>.
- [17] Q.-p. Luo, X.-p. Long, F.-d. Nie, G.-x. Liu, C. Wu, Deflagration to detonation transition in weakly confined conditions for a type of potentially novel green primary explosive: Al/Fe₂O₃/RDX hybrid nanocomposites, *Defence Technology* 22 (2023) 28-36. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dt.2021.11.011>.
- [18] Q. Luo, G. Liu, M. Zhu, X. Jiang, Constant volume combustion properties of Al/Fe₂O₃/RDX nanocomposite: the effects of its particle size and chemical constituents, *Combustion and Flame* 238 (2022) 111938. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111938>.
- [19] Z. Qiao, J. Shen, J. Wang, B. Huang, Z. Yang, G. Yang, K. Zhang, Fast deflagration to detonation transition of energetic material based on a quasi-core/shell structured nanothermite composite, *Composites Science and Technology* 107 (2015) 113-119. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.12.005>.
- [20] J. Wang, J. Wang, S. Wang, H. Li, Q. Yan, K. Xu, High-energy Al/graphene oxide/CuFe₂O₄ nanocomposite fabricated by self-assembly: Evaluation of heat release, ignition behavior, and catalytic performance, *Energetic Materials Frontiers* 2(1) (2021) 22-31. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.enmf.2021.01.005>.
- [21] J. Wang, Z. Guo, S. Chen, W. Zhang, H. Cui, Z. Qin, K. Xu, Self-assembly preparation of advanced metastable MCo₂O₄/GO/Al (M=Cu, Mg, Zn, Ni) nanothermites to realize large heat release, stable combustion and high safety, *Ceramics International* 48(14) (2022) 20825-20837. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.070>.
- [22] X. Zhou, Y. Wang, Z. Cheng, X. Ke, W. Jiang, Facile preparation and energetic characteristics of core-shell Al/CuO metastable intermolecular composite thin film on a silicon substrate, *Chemical Engineering Journal* 328 (2017) 585-590. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.092>.
- [23] J. Dai, F. Wang, C. Ru, J. Xu, C. Wang, W. Zhang, Y. Ye, R. Shen, Ammonium Perchlorate as an Effective Additive for Enhancing the Combustion and Propulsion Performance of Al/CuO Nanothermites, *The Journal of Physical Chemistry C* 122(18) (2018) 10240-10247. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01514>.
- [24] Y. Wang, F. Li, Y. Shen, C.-a. Wang, Z. Zhang, J. Xu, Y. Ye, R. Shen, Fabrication of high electrostatic safety metastable Al/CuO nanocomposites doped with nitro-functionalized graphene with fast initiation ability and tunable reaction performance, *Combustion and Flame* 233 (2021) 111580. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111580>.
- [25] J. Zapata, A. Nicollet, B. Julien, G. Lahiner, A. Esteve, C. Rossi, Self-propagating combustion of sputter-deposited Al/CuO nanolaminates, *Combustion and Flame* 205 (2019) 389-396. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.04.031>.
- [26] M.P. Ravele, O.A. Oyewo, S. Ramaila, L. Mavuru, D.C. Onwudiwe, Facile synthesis of copper oxide nanoparticles and their applications in the photocatalytic degradation of acyclovir, *Results in Engineering* (2022).
- [27] T.-H. Yin, B.-J. Liu, Y.-W. Lin, Y.-S. Li, C.-W. Lai, Y.-P. Lan, C. Choi, H.-C. Chang, Y. Choi, Electrodeposition of Copper Oxides as Cost-Effective Heterojunction Photoelectrode Materials for Solar Water Splitting, *Coatings* 12(12) (2022) 1839.
- [28] J. Linnera, G. Sansone, L. Maschio, A.J. Karttunen, Thermoelectric Properties of p-Type Cu₂O, CuO, and NiO from Hybrid Density Functional Theory, *The Journal of Physical Chemistry C* 122(27) (2018) 15180-15189. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b04281>.
- [29] A. Halasz, J. Hawari, Degradation Routes of RDX in Various Redox Systems, *Aquatic Redox Chemistry*, American Chemical Society 2011, pp. 441-462. <https://doi.org/doi:10.1021/bk-2011-1071.ch020>.

English Abstract

Preparation of energetic Al/CuO/RDX nanocomposite with enhanced reactivity

Esmail Ayoman^{1*}, Jalal Rahchamani²

1- Department of Nanotechnology, Faculty of New Sciences and Technologies, Semnan University Semnan 35121-19511, Iran, esmaeilayoman@alum.semnan.ac.ir

2- Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Semnan University Semnan 35121-19511, Iran, rahchamani.ip@gmail.com

*Corresponding author

(Received: 2024/05/24, Received in revised form: 2024/07/28, Accepted: 2024/08/01)

This paper presents the catalytic effect of Al/CuO nanothermite on thermal decomposition of RDX. Currently, synthesizing a green alternative for primary explosives has become a new challenge for researchers. Therefore, feasibility of nanothermite-based nanocomposite Al/CuO/RDX was studied in this work. To this end, the CuO nanoparticles (NPs) are synthesized by the sol-gel method and applied as a nanocatalyst in thermal decomposition of RDX, as well as an oxidant in an Al-based nanothermite. The CuO NPs were characterized using X-ray diffraction (XRD), field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), and Brunauer-Emmett-Teller (BET). The XRD, FE-SEM, HRTEM, and BET images showed the excellent synthesis of spherical morphology of the CuO NPs with a mean size of 40.50 nm, and with surface area of approximately 25.98 m²/g. The reactivity was evaluated using thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC), and the results show that the heat release of Al/CuO/RDX nanocomposite is 0.42 kJ/g more than that of pure RDX. It is shown, for the first time, that the electron transfer from Al/CuO nanothermite to -N-NO₂ of RDX might play an important role in determining the catalytic properties of Al/CuO nanothermite.

Keywords: CuO NPs, Nanothermite, Nanocomposite Al/CuO/RDX, Thermal decomposition.