# تاثیر نانوذرات اکسید منیزیم بر تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات

اسماعیل ایومن'، مرجان تحریری'، محسن بداغی"، حمید یوسفینژاد ٔ

esmaeilauman@gmail.com ، (نویسنده مخاطب)، marjan.tahriri@gmail.com ۲- کارشناس ارشد، مهندسی تسلیحات-مهمات، دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران (نویسنده مخاطب)، marjan.tahriri@gmail.com ۲- دانشجو دکتری، شیمی معدنی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر اصفهان، bodaghi\_mohsen@yahoo.com ۳- کارشناس ارشد، مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی امیر کبیر، yousefinejad.hamid@gmail.com ۴- کارشناس ارشد، مهندسی بیومکانیک، دانشگاه آزاد علوم تحقیقات تهران، yousefinejad.hamid@gmail.com

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 نشان میدهند. همچنین تصویر آنالیز TEM نشان میدهد که نانوذرات MgO دارای شکل چند وجهی میباشند. به علاوه خواص کاتالیزوری نانوذرات MgO بر تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات (AP) با آنالیزهای گرمایی SC و TGA بررسی شده، که نتایج نشان میدهند دماهای تجزیه گرمایی AP در حضور ۲، ۳ و ۴٪ وزنی از نانوذرات MgO به ترتیب ۲۲۱، ۲۰۱٬۵۲٬۰۱۰ و ۲ نشان میدهند دماهای تجزیه گرمایی AP در حضور ۲، ۳ و ۴٪ وزنی از نانوذرات MgO به ترتیب ۲۰۲۱٬۱۰، ۲۰٬۵۲٬۰۱۰ و ۲ ۱۲۱٬۹۶ کاهش پیدا می کنند. همچنین نتایج دلالت بر این دارند که گرمای تجزیه حاصل از AP در حضور ۲، ۳، ۳ و ۶٪ وزنی از نانوذرات MgO به ترتیب ۲۶٬۶۶۴، ۲۰٬۶۶۴، ۶۳۷٬۱۹ و ۶۲٬۶۹۶ و ۶۲/۲۱۳ افزایش پیدا می کنند. پارامترهای سینتیکی AP و AP حاوی کاتالیزورها با MgO به ترتیب ۲۵٬۶۶۴، ۲۰٬۶۶۴ و ۲۵٬۶۹۶ و ۲۵٬۳۳۶ افزایش پیدا می کنند. پارامترهای سینتیکی AP و AP حاوی کاتالیزورها کا

كليدواژگان: نانوذرات MgO، آمونيوم پركلرات، تجزيه گرمايي، آناليز گرمايي.

#### مقدمه

یکی از سوختهای پرکاربرد در راکتها و موشکها، پیشرانههای جامد کامپوزیتی هستند و اکسیدکنندهها یکی از اجزاء اصلی در فرمولاسیون پیشرانههای جامد کامپوزیتی میباشند. وظیفه این ترکیبات، فراهم آوردن اکسیژن مورد نیاز برای احتراق سوخت و در واقع برای احتراق پیشرانه است. با توجه به ایـن کـه اکسـیدکننـدهها درصـد بـالایی از وزن پیشـرانه را تشکیل میدهند از اینرو خواص آنها و یا اصلاح خواص آنها بسـیار مهـم و کـاربردی است. عمـدهتـرین اکسـیدکننـدههایی کـه در فرمولاسیون پیشرانههای جامد کامپوزیتی مورد استفاده قرار میگیرند شامل آمونیوم پرکلرات (<sup>۱</sup>AP)، آمونیوم نیتـرات (<sup>۲</sup> AN)، نیترو گوانیدین (<sup>7</sup>NG) و غیره هستند. ترکیب AP دارای کاربردهای زیادی در پیروتکنیکها، مواد منفجره و پیشـرانهها است. همچنین این ترکیب در سیستمهای هوافضا مانند پرتاب ماهواره نیز کاربرد فراوانی دارد به طوری که شاتل فضـایی در هـر بـار راه اندازی حدود یک میلیون کیلوگرم از سوخت جامد استفاده میکند، که ۹۰٪ از آن AP است. مهمترین خـواص AP قمیت مناسب و درصد اکسیژن بالای (۳۴٪) آن است، که در طی احتراق به طور کامل به محصولات گازی تبدیل شده و مقدار زیادی گاز تولید مینماید. بنابراین در این تحقیق اصلاح رفتار تجزیه گرمایی AP به عنوان متداول ترین اکسنده، مد نظر می باشد [۶-

1- Ammonium Perchlorate

2- Ammonium Nitrate

3- Nitro Gunidine

انرژی فعالسازی، سرعت واکنش، دمای تجزیه و به ویژه سرعت احتراق تجزیه گرمایی AP به خواص پیشرانههای جامد مرتبط میباشند. پیشرانههای جامد کامپوزیتی بر پایه AP نیازمند اصلاح احتراقی برای رسیدن به سرعت سوختن بالاتر میباشند. استفاده از ذرات بسیار ریز AP عملکرد پیشرانهها را تا حدی بهبود میدهد، اما تهیه ذرات بسیار ریز AP بسیار خطرناک و مشکل است. بنابراین عملکرد پیشرانهها 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 پیشرانهها است که کاتالیزورها همواره نقشی مهم در روند آزاد سازی آن دارند [۷–۱۷].

تاکنون اثر کاتالیزوری بسیاری از اکسیدهای فلزی نظیر CuO، Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> وMnO و غیره بر تجزیه گرمایی AP به طور گستردهای مورد بررسی قرار داده شده است. در یکی از این تحقیقات وانگ<sup>1</sup> و همکارانش ۲٪ وزنی از نانوذرات CuO با مورفولوژیهای گلی و برگی شکل استفاده کردهاند و نتایج این تحقیق نشان میدهند که این نانوذرات دمای تجزیه AP را به ترتیب ۴۳ و 2° ۵۱ کاهش میدهند [۱۰]. در تحقیقی دیگر جاشی<sup>۲</sup> و همکارانش برای بهبود خواص تجزیه گرمایی AP ا نانوذرات Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> استفاده کردهاند. نتایج این تحقیق نشان میدهند که این نانوذرات دمای تجزیه AD را به ترتیب ۴۳ و 2° ۵۱ کاهش میدهند [۱۰]. در تحقیقی دیگر جاشی<sup>۲</sup> و همکارانش برای بهبود خواص تجزیه گرمایی AP از نانوذرات Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> استفاده کردهاند. نتایج این تحقیق نشان میدهند که نانوذرات Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با اندازه mn مروفولوژی میلهای به قطر نانوذرات 60 کا کاهش میدهد [۱۱]. در تحقیقی دیگر چن<sup>۲</sup> و همکارانش از نانوذرات MOO ابا مورفولوژی میلهای به قطر تجزیه AP را 2° ۷۷ کاهش میدهد [۱۱]. در تحقیقی دیگر چن<sup>۲</sup> و همکارانش از نانوذرات 20<sup>4</sup> با مورفولوژی میلهای به قطر ژنگ<sup>3</sup> و همکارانش ۱، ۳، ۵ و ۱۰٪ وزنی از نانوذرات وانادیوم پنتوکسید (۶۰/۷) با مورفولوژیهای میلهای استفاده کردهاند و نتایج این تحقیق نشان میدهند که این نانوذرات دمای تجزیه AP را 2° ۳۰ کاهش میدهای استفاده کردهاند و زنگ<sup>3</sup> و همکارانش ۱، ۳، ۵ و ۱۰٪ وزنی از نانوذرات وانادیوم پنتوکسید (۶۰/۷) با مورفولوژیهای میلهای استفاده کردهاند و نتایج این تتایج مشخص است که گرمای حاصل از تجزیه AP را به ترتیب ۴۲، ۶۶، ۳۷ و 2° ۸۸ کاهش میدهند [۳]. با پارامتر مهم نیز مورد بررسی قرار داده شده است.

در این تحقیق هدف بررسی اثر نانوذرات MgO بر تجزیه گرمایی AP است، زیرا این نانوذرات تاکنون مورد بررسی دقیق قرار داده نشده است. نانوذرات MgO از جمله اکسیدهای فلزی چند منظوره میباشند که در زمینههای بسیار متعددی کاربرد دارند. این نانوذرات دارای کاربردهای بالقوهای در سرامیکها، کاتالیزورها و پزشکی میباشند زیرا آنها دارای خواص گرمایی، نوری، الکتریکی، شیمیایی و غیره میباشند [۱۷–۱۴]. همچنین این نانوذرات به عنوان کاتالیزور و کاتالیزور کمکی در واکنشهای معدنی [۱۹–۱۸]، جاذب برای حذف رنگدانهها و فلزات سنگین از فاضلاب [۲۱–۲۰]، مواد ضد میکروبی [۲۲]، بیوسنسور الکتروشیمیایی [۲۳] و غیره استفاده میشود.

تاکنون نانوذرات MgO فقط در تحقیقی توسط دوان و همکارانش برای بهبود تجزیه گرمایی AP مورد استفاده قرار داده شده است. در این تحقیق آنها از نانوذرات MgO با اندازه mn ۳۰ و مورفولوژی منظم به مقدار ۲، ۴ و ۶٪ وزنی استفاده کردهاند، که نتایج نشان می هند در حضور این نانوذرات دمای تجزیه AP به ترتیب ۷۵، ۷۱ و 2° ۷۰ کاهش پیدا می کند [۲۴]. در تحقیق حاضر نیز تاثیر درصد وزنیهای مختلف از نانوذرات C MgO بر تجزیه گرمایی AP مورد بررسی دقیق تر ار داده شده در تحقیق حاضر نیز تاثیر درصد وزنیهای مختلف از نانوذرات دمای تجزیه MgO به به ترتیب ۵۵، ۲۱ و 2° ۲۰ کاهش پیدا می کند [۲۴]. در تحقیق حاضر نیز تاثیر درصد وزنیهای مختلف از نانوذرات MgO بر تجزیه گرمایی AP مورد بررسی دقیق تر قرار داده شده است. بدین منظور، ابتدا نانوکامپوزیتهای حاوی AP و نانوذرات MgO با روش حلال-ناحلال تهیه شدهاند سپس تاثیر نانوذرات MgO بر تجزیه گرمایی MA مورد بررسی دقیق تر قرار داده شده است. بدین منظور، ابتدا نانوکامپوزیتهای حاوی AP و نانوذرات MgO با روش حلال-ناحلال تهیه شدهاند سپس تاثیر نانوذرات MgO بر تجزیه گرمایی TGM بر تجزیه گرمایی آرد این (TGA) بر تورا MgO بر تر تحقیق تر قرار داده شده است. بدین منظور، ابتدا نانوکامپوزیتهای حاوی AP و نانوذرات MgO با روش حلال-ناحلال تهیه شدهاند سپس تاثیر نانوذرات MgO بر تجزیه گرمایی (TGA) بر تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات با آنالیزهای گرمایی، گرما سنجی روبش تفاضلی (TGA) و تجزیه وزنسنجی گرمایی (TGA) بر ترمی شده است و در آخر پارامترهای سینتیکی AP و نانوکامپوزیتها با استفاده از روش برازش مدل ارزیابی شده است.

- 3- Chen
- 4- Zhang 5- Duan
- 6 Differential Scanning Calorimeter

<sup>1-</sup> Wang

<sup>2-</sup> Joshi

<sup>7 -</sup> Thermo-Gravimetric Analysis

### مواد و روش تحقیق

از پودر AP با اندازه μm-۲۰۰-۲۰۰، استون و اتیل استات همگی با خلوص آنالیزی تهیه شده از مرک آلمان و نانوذرات MgO تجاری خریداری شده از شرکت پیشگامان مشهد، ایران استفاده شده است.

برای تأیید ساختار نانوذرات MgO از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل Philips PW1800 (آمستردام هلند) با لامپ مسی، پتانسیل ۴۰ kv، جریان ۳۰ mA و طول موج برابر با ۱٬۵۴۰۶ استفاده شده بود. تصویر از نانوذرات توسط آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Philips (آمستردام هلند) با عملکرد ولتاژ شتاب گیرنده ۲۰۰ لایه شده بود. به منظور آنالیزهای گرمایی TGA و SOC نمونههای AP خالص و نانوکامپوزیتهای AP+MgO از دستگاه تجزیه گرمایی مدل STA 503 ساخت شرکت STA 10 استفاده شده است. دمایی ۲۵ تا ۲۵ ۵۵۰ و وزن نمونه mg –۲ استفاده شده است.

نانوکامپوزیتهای AP+MgO 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، 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 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.

### نتايج و بحث

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

خلوص و اندازه نانوذرات MgO با استفاده از آنالیز XRD بررسی شده است. طیف XRD در شکل ۱ به خوبی فاز خالص کریستالهای مکعبی MgO را نشان میدهد. تمام پیکهای (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) به طور واضح قابل مشاهده میباشند. به دلیل پهنا و واقع شدن پیکها در مقادیر ۲۵ 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 (۱) محاسبه شده است [۲۷–۲۵].

$$d = \frac{0.9 \,\lambda}{\beta \cos \theta}$$

(۱)

در رابطه (۱) d اندازه ذرات، λ طول موج استفاده شده در آنالیز XRD (۸ (۱/۵۴۰۶)، θ زاویه براگ و β عـرض پیـک بر حسب رادیان در نصف حداکثر شدت میباشند. با توجه به رابطه (۱) و طیف XRD در شکل ۱ اندازه نـانوذرات MgO حـدود ۲۴ nm تخمین زده شد.

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 چند وجهی و خلوص ۹۹٪ هستند، 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 ۲۰ است، که تقریباً مطابقت خوبی با آنالیز XRD (۲۴ nm) دارد.





شکل ۲- تصویر TEM از نانوذرات MgO

جدول ۱- خواص فیزیکی نانوذرات MgO

اندازه	متوسط	سطح ويژه	چگالی واقعی	چگالی حجمی		
ذرات (nm)		(m <sup>2</sup> /g)	(g/cm <sup>3</sup> )	(g/cm <sup>3</sup> )		
XRD	TEM					
74	۲.	۶۰	٣٫۵٨	۰,۱۴۵		

### AP 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 C<sup>o</sup> ۲۴۵٬۷۸ مشاهده میشود، که به تغییر ساختار از ارتورمبیک به مکعب مربوط میباشد. در مرحله دوم، پیک گرمازای اول در دمای C<sup>o</sup> ۳۰۰ تشکیل میشود که به تجزیه جزئی AP مربوط میباشد و محصولات واسطه و ثانویه تشکیل میشوند. در مرحله سوم، پیک اصلی گرمازا در دمای C<sup>o</sup> ۴۵۲٬۴۶ تشکیل میشود که در این مرحله تجزیه حد واسطهها و محصولات ثانویه کامل می شود و به محصولات گازی و فرار تبدیل می شوند. 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 می باشند [۱۱-۷، ۳۰-۲۸].

شکل ۳ فعالیت کاتالیزوری نانوذرات MgO با درصد وزنیهای مختلف را بر دمای تجزیه AP نشان میدهد. پیک گرماگیر نانوکامپوزیتها در دمای حدود ۲۴۵۵ تشکیل میشود که این نتیجه نشان میدهد نانوذرات بر پیک گرماگیر اثری ندارنـد. 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 میکننـد سطح تماس را در واکنش افزایش میدهند و باعث انجام سریع واکنش میشوند، بنابراین بـر ایـن پیک تاثیر کمـی دارنـد. اما در تعیرات شیمیایی بسیار موثر است.



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

بر اساس نتایج DSC که در جدول ۲ ارائه شده است، نانوذرات MgO دمای تجزیه گرمایی AP را به شدت کاهش می دهند. از این جدول مشخص است که با اضافه کردن ۱٪، ۲٪، ۳٪ و ۴٪ (وزنی) از نانوذرات MgO دمای تجزیه گرمایی به ترتیب حدود ۲۸/۱۰، ۲۰/۵۲، ۱۱۹/۴۷ و ۲۵ ۲۱۱۹۶ کاهش پیدا می کند. طبق نتایج این تحقیق و تحقیق دوان و ممکارانش که به ترتیب از نانوذرات MgO با اندازههای ۲۰ و ۳۰ ۳۰ استفاده شده است، مشخص است که دمای تجزیه گرمای همکارانش که به ترتیب از نانوذرات MgO با اندازههای ۲۰ و ۳۰ ۳۰ استفاده شده است، مشخص است که دمای تجزیه گرمای این تحقیق دوان و این تحقیق و تحقیق دوان و ممکارانش که به ترتیب از نانوذرات MgO با اندازههای ۲۰ و ۳۰ ۳۰ استفاده شده است، مشخص است که دمای تجزیه گرمای این تحقیق به دلیل این که نانوذرات MgO با اندازههای کوچکتر مورد استفاده قرار داده شده است، مشخص است که دمای تجزیه گرمای این تحقیق با نانوذرات MgO با اندازههای کوچکتر مورد استفاده قرار داده شده است، مشخص است که دمای تجزیه گرمای 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 ۹۶/۲۰۱، ۲۵/۳۶ و ۶۷/۶۹ می معردن با اضافه کردن ۱، ۲، ۳ و ۴٪ (وزنی) از نانوذرات کوک از مان می که بازوذرات MgO گرمای حاصل از تجزیه به ترتیب حدود ۹۶/۲۰۶، ۲۰۱/۶۹ و ۶۷/۶۹ و ۲۱/۳۳ افزایش پیدا می کند. بنابراین زمانی که ۴٪ وزنی از نانوذرات MgO تا شول سی که ۴٪ وزنی از نانوذرات MgO تا مو سی حدود ۹۶/۲۰۶، ۲۰/۱۶، ۶۵/۶۹ و ۶۷/۶۹ و ۲۵/۳۵ افزایش پیدا می کند. بنابراین زمانی که ۴٪ وزنی از نانوذرات MgO تا مو مو سی حدود ۹۶/۲۰۶، ۲۰/۱۶ و زای از نانوذرات MgO تا مو مو مو مو سی حدود ۹۶/۲۰

واکنش به مقدار مطلوبی در مقایسه با ۴٪ وزنی افزایش پیدا نخواهد کرد و به همین دلیل تاثیر ۱، ۲ و ۳٪ وزنی از ۴٪ وزنی از نانوذرات MgO کمتر خواهد است. همچنین طبق شکل ۳ و جدول ۲ مشخص است که دو پیک گرمازای 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 نکت م ضروریست که همواره ۴٪ وزنی از نانوذرات مقدار بهینه نمیباشد، 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 تجزیهها هرگز نمیتوان پیشبینی صحیحی از مقدار بهینه نانوذرات نمود.

	دما پیک گرماگیر (°C)	، گرمازا ۱°)	دما پیک (C		
ΔН (J/g)		پيک	پيک	تموته	
		دوم	اول		
٨۵١/۶٢	240,01	407,49	۳۰۰	Pure AP	
1777/21	266'98	۳۵۰٬۰۴	-	AP+1%MgO	
۱۴۸۸٬۸۵	266/21	841,94	-	AP+2%MgO	
1499,19	744,98	۳۳۵٬۹۹	-	AP+3%MgO	
1874	262,24	۵. • ۳۳	-	AP+4%MgO	

جدول ۲- نتایج تاثیر نانوذرات MgO بر تجزیه گرمایی AP

افزایش سطح تماس توسط نانوذرات MgO طی انجام واکنش منجـر بـه بهبـود تجزیـه گرمـایی AP مـیشـود. همچنـین نانوذرات MgO در طی تجزیه AP با جذب O<sub>2</sub> بر روی سطح اکسید یونهای سوپر اکسید (O<sub>2</sub>) تشکیل میدهنـد و یـونهـای سوپر اکسید پروتون تشکیل شده را به دام انداخته که باعث افزایش سرعت انتقال پروتون میشوند و در نتیجه تجزیـه گرمـایی 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 NH<sub>3</sub> با برخورد بین آمونیاک و اکسیژن بر روی سطح نانوذرات رخ می دهد. با افزایش فشار جزئی اکسیژن به سایتهای 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 می کند [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 پرانرژی 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 [۳۳]. طبق نظریه دیگری گرمای آزاد شده بالاتر همچنین ممکن است به علت اصر باعث کاهش کار در حضور نانوذرات و این انرژی به انرژی گرمایی تبدیل می شود، بنابراین گرمای آزاد شده در سیستم افزایش پیدا

DSC 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 میباشد وزنش کاهش پیدا نمی کند. در منحنی AP، TGA 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 بالا میباشند، از دست میدهد. همچنین با TGA شکل ۴ مشخص است که منحنی TGA مربوط به نانوکامپوزیتها دارای شیب تندتری نسبت به منحنی TGA

1- Sputtering

مربوط به AP خالص میباشند و نمونههای حاوی نانوذرات MgO در محدوده دمایی کمتری و طی یک مرحله کل وزنشان را از دست میدهند. بنابراین بدون تردید نانوذرات MgO بر هر دو پیک دما پایین و بالای AP بسیار موثر میباشند. همچنـین طبـق شکل ۴ نانوذرات MgO تنها باعث افزایش سرعت کاهش وزن نمونهها نمیشوند بلکه آنها دمای تشـکیل محصـولات گـازی را نیز کاهش میدهند.



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

۳- آنالیز سینتیکی

با استفاده از آنالیزهای سینتیکی می توان پارامترهای انرژی فعالسازی (E<sub>a</sub>) و فاکتور فرکانس یا عامل پیش نمایی (A) فرآیندها را محاسبه نمود. در این تحقیق از روش برازش مدل <sup>(</sup> برای به دست آوردن اطلاعات سینتیکی قابل اعتماد برای واکنش تجزیه گرمایی AP خالص و نانوکامپوزیتهای AP حاوی نانوذرات MgO استفاده شده است [۳۴].

پارامترهای سینتیکی با استفاده از آنالیزهای TGA/DSC (شکل ۳ و ۴) محاسبه شدهاند. با انتگرال گیری از معادله واکنش سینتیکی [۳۵]:

 $\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = k(T) f(\alpha) \tag{7}$ 

که (f(a) مدل واکنش دیفرانسیلی و (g(a)، مدل واکنش انتگرالی میباشند. همچنین وابستگی دمایی ثابت سرعت معمـولاً توسط معادله آرنیوس بیان میشود.

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$
 (۴)  
سپس با گرفتن لگاریتم از رابطه (۴) داریم:

1- Model Fitting

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

(۵)  $\ln k(T) = \ln A - \frac{E_a}{RT}$ در رابطه (۵)، R ثابت عمومی گازها (۸/۳۱۴ J/°K.mol) و T (بر حسب کلوین) دما میباشند. برای به دست آوردن پارامترهای سینتیکی ابتدا تابع (۵) طبق جدول ۳ در رابطه (۳) جایگذاری میشود. سپس با رسم نمودار (T) ابر حسب 1/۲، طبق رابطه (۵) انرژی فعالسازی و فاکتور فرکانس به ترتیب از شیب و عرض از مبدا نمودار به دست میآیند و مدلی که ضریب همبستگی (r) آن بیشتر به ۱ نزدیک باشد به عنوان 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 [۸۳–۳۶].

		• • • • •	
نوع انتگرالی (g(a))	نوع ديفرانسيلي ((f(a)	مدل واكنش	شماره مدل
$\alpha^{1/4}$	4 α <sup>3/4</sup>	قانون توانى	١
$\alpha^{1/3}$	$3 \alpha^{2/3}$	قانون توانى	٢
$\alpha^{1/2}$	$2 \alpha^{1/2}$	قانون توانى	٣
$\alpha^{3/2}$	2/3 a <sup>-1/2</sup>	قانون توانى	۴
$\alpha^2$	1/2 α <sup>-1</sup>	قانون سهموى	۵
-ln(1- α)	1-α	مرتبه اول	۶
$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	$4(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$	اورام-اروفيو (	γ
$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$3(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	اورام-اروفيو	٨
$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	اورام–اروفيو	٩
$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	$3(1-\alpha)^{2/3}$	متعاهد كروي	۱.
$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	$2(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	نفوذ سه بعدی	11
$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$	$2(1-\alpha)^{1/2}$	متعاهد استوانهاي	١٢
$Ln(\alpha/1-\alpha)$	α(1- α)	پرات-تامپکينز <sup>۲</sup>	١٣
$[1-(2\alpha/3)]-(1-\alpha)^{2/3}$	$3/2[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	گينسلينگ-برانشتين	14
	$(g(\alpha))$ $\alpha^{1/4}$ $\alpha^{1/3}$ $\alpha^{1/3}$ $\alpha^{1/2}$ $\alpha^{3/2}$ $\alpha^{3/2}$ $\alpha^{2}$ $-\ln(1-\alpha)$ $[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$ $[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$ $[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$ $[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$ $[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$ $1-(1-\alpha)^{1/3}$ $[1-(1-\alpha)^{1/2}]^{2}$ $1-(1-\alpha)^{1/2}$ $\ln(\alpha/1-\alpha)$ $[1-(2\alpha/3)]-(1-\alpha)^{2/3}$	$(g(\alpha))$ $(f(\alpha))$ $(g(\alpha))$ $\alpha^{1/4}$ $4 \alpha^{3/4}$ $\alpha^{1/3}$ $3 \alpha^{2/3}$ $\alpha^{1/3}$ $3 \alpha^{2/3}$ $\alpha^{1/2}$ $2 \alpha^{1/2}$ $\alpha^{3/2}$ $2/3 \alpha^{-1/2}$ $\alpha^{3/2}$ $2/3 \alpha^{-1/2}$ $\alpha^{3/2}$ $1/2 \alpha^{-1}$ $-\ln(1-\alpha)$ $1-\alpha$ $[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$ $4(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$ $[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$ $3(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$ $[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$ $2(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$ $1-(1-\alpha)^{1/3}$ $3(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$ $1-(1-\alpha)^{1/2}$ $2(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$ $1-(1-\alpha)^{1/2}$ $2(1-\alpha)^{-1/3}$ $1-(1-\alpha)^{1/2}$ $3/2[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$ $[1-(2\alpha/3)]-(1-\alpha)^{2/3}$ $3/2[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	$\alpha L $ $(f(\alpha))$ $(i $ $(i )$ $(i $ $(i )$ $(i $ $(i )$ $(i )$ $(i $ $(i )$ $(i )$ $(i )$ $(i $ $(i )$ $(i $ $(i $ $(i )$ $(i )$ $(i $ $(i )$ $(i )$ $(i $ $(i )$ $(i $

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

کسر تبدیل (۵) که در محدوده ۲<۵<۰ قرار دارد را میتوان از طریق نتایج یکی از منحنیه ای TGA یا DSC محاسبه نمود. برای محاسبه آن از طریق نتایج منحنیهای TGA و DSC باید به ترتیب از رابطه (۶) و (۷) استفاده شود [۳۹].

$$\alpha = \frac{m_0 - m_T}{m_0 - m_\infty} \tag{9}$$

$$\alpha = \frac{AUC_0^T}{AUC_0^\infty} \tag{9}$$

در رابطه (۶)،  $m_0$  وزن اولیه نمونه،  $m_T$  وزن نمونه در دمای T و  $m_\infty$  وزن نمونه و در رابطه (۷)،  $MC_0^T$  سطح پیک نمونه از صفر تا دمای T و  $m_0^\infty$  از  $m_0^\infty$  وزن نمونه و در رابطه (۷)،  $m_0^\infty$  ورش برازش از صفر تا دمای T و  $MC_0^\infty$  کل سطح پیک نمونه میباشند. در جدول ۴ نتایج آنالیزهای سینتیکی با استفاده از روش برازش AUC $_0^\infty$  با همای T و ADF+2%MgO مدل ارائه شده است. با توجه به این نتایج مشخص است که، مقدار r برای نمونه های AP+2\%MgO مهرا میباشند. در جدول ۴ معای ۲۰ موله می معان مین میباشد. در معای AP+2\%MgO مهرا میباشد (۲) معان معان میباشد (۲) معان معان میباشد (۲) معان معان میباشد (۲) میباشد (۲) میباشد (۲) میباشد (۲) معان معان میباشد (۲) میباشد (۲) میباشد (۲) میباشد (۲) میباشد. در حدول ۴ معان AUC میباشد (۲) میباشد (۲) میباشد (۲) میباشد (۲) میباشد (۲) معان معان معان معان میباشد (۲) میبا

1- Avrami-Erofeev

2- Prout–Tompkins

این مدل ها به عنوان بهترین مدل واکنش انتخاب میشوند. مقدار E<sub>a</sub> برای این نمونهها طبق بهترین مدل به ترتیب ۱۳۱٬۷۵، E<sub>a</sub> می ۲۲٬۹۵، ۲۲٬۱۷، ۶۲٬۹۵ و ۶۰٬۵۸ kJ/mol محاسبه شده است. نتایج آنالیز سینتیکی به طور واضح نشان می دهند که MgO نانوکامپوزیتها نسبت به AP خالص به طور قابل ملاحظهای کاهش پیدا کرده است و با افزایش درصد وزنی نانوذرات MgO مقدار آن بیشتر کاهش پیدا می کند به طوری که E<sub>a</sub> (۶۰٬۵۸ kJ/mol) نمونه AP+4%MgO نسبت به تمام نمونهها دارای مقدار پایین تری است. طبق نتایج جدول ۴ مقدار A نانوکامپوزیتها نسبت به AP خالص به طور قابل ملاحظهای کاهش پیدا کرده است و مقدار آن برای نمونه Ag MgO از دیگر نمونهها کم تر است.

AP+4%MgO		AP+3%MgO		AP+2%MgO		AP+1%MgO			AP			• 1• <sup>♠</sup>			
r	lnA	E <sub>a</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )	r	lnA	E <sub>a</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )	r	lnA	E <sub>a</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )	r	lnA	E <sub>a</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )	r	lnA	E <sub>a</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )	سمارہ مدل
•,9478	۷٫۸۳	۵۶٬۷۲	•,9499	۲ <sub>/</sub> ۸	۵۰٬۹۲	•,947	٩,٧۴	۶۶٬۵۳	•,947	۳٫۰۱	۴۰٫۴	۰,۹۷۹۳	18,78	120,62	١
•,9494	۷٫۶۸	۵۵٫۹۹	۰,۹۵۴۱	۷٫۹۸	۵۵٬۹۳	•,9۴۹٩	٩٫٨٣	۶۷, • ۷	•,9۴9٣	۱۰٫۸۴	۷۱٬۵۷	۰,۹۸۰۴	۱۸,۱۶	۱۳۱٫۷۵	٢
•,9414	14/19	۸۸٬۵۴	۰/۹۷۰۵	1./41	۷۵/۵۱	۰,۹۹۵۶	۱۰٫۸۱	۷۲,۱۷	۳۵۸۹٬۰	۱۰٬۹۱	۷۵٬۹۱	۰٬۹۷۱۳	۱٩,٧٢	149,04	٣
۰٬۹۵۷۱	١٣،١٩	۷۰٫۸۱	۰,۹۶۶۵	٩,۴١	۷۰٬۰۸	•,9819	۱۲٬۰۵	۸۴٬۷۲	۰,۹۲۱۷	۱۳٬۳۸	ঀ৽৻ঀ۶	•,9470	۲۳٫۷۹	۱۵۱,۶۹	۴
۰,۹۵۶۷	۱۳٫۶۹	۷۱٬۴۵	•,9877	۹ <sub>/</sub> ۶۶	۷۱٬۱۵	•,9878	١٢٫٨٧	٨٨	•,9174	۱۳,۶۱	۹١	۰,۹۳۲۷	۲۴٫۲	105/05	۵
۰,۹۶۶۹	۱۲٫۷۵	۶۹ <sub>/</sub> ۹۶	۰٬۹۸۰۵	٩٫٣٣	89,78	۰ <i>۱</i> ۹۵۱۹	17/11	۸۶ <sub>/</sub> ۳	۰,۹۴۹۵	۱۲٬۸۸	٨٩٫۵١	•,9881	۲۰,۰۶	۱۴۷٬۹۸	۶
۰,۹۷۶۳	۷٫۹	۵۸٬۱۶	۰٬۹۷۱۸	۷٫۸۸	۵۲٬۲۳	۰,۹۶۵۱	٩,٢۶	84,49	•,9889	٩,١٩	۶۳٬۵۴	۰,۹۷۸۴	14/144	۱۲۶٬۵۷	٧
•,99•۴	٨,٧١	۶۰,۵۸	۰,۹۷۵۲	٨,٧٣	۵۷٬۰۲	۰,۹۶۷ <b>۸</b>	٩,۴۶	۶۷٫۳۶	•,9417	٩٫٧۵	۶۷,V۶	•,9747	<u> </u>	۱۳۸٬۸۴	٨
•,9478	۱۳٬۷۲	۸۵٫۳۶	٠٫٩٧٨١	٩,٢۶	88,0A	۰٫۹۵	۱۲٬۸۵	٨۶٬۰۹	۰٬۹۹۵۹	۸۱٬۲۸	<b>۲</b> ۶/۲	۰,۹۷۵۴	۱۹٫۸۱	۱۳۹٫۳۷	٩
•,9574	۱۳٬۵۸	۷۵٬۱۲	۰,۹۷۶۱	۱۰,۰۷	٧۴٫٧	۰,۹۶۶	1.11	۷۸٫۹۹	۰,۹۴۶۸	۱۲٫۸۳	٨٧,١	۰,۹۶۸	۲۱,۶۶	14.142	١٠
•,9449	۱۳٫۸۸	۲۹٫۴	۰,۹۹۰۲	۸٫۹۳	۶۲٬۹۵	•,9877	٩,۶۴	٨٠٫١	۰٬۹۱۸۳	١٣٫٩٧	٩٣٫٣٢	۰,۹۳۶۸	۲۴٫۷۸	107,77	١١
۰,۹۵۱۶	۱۳,۴۷	۷۲٫۸۴	۰,۹۷۳۶	۹,۱۹	۶۸٬۱	•,9880	٩,٠٣	۳۲٬۱۸	۳۵۵۴, ۰	١٢,٧٧	٨۴٬٩٨	•,9944	۲۰,۴۵	145,70	١٢
۰,۹۵۶۱	۱۲٬۵	۶٩,٣٢	۰,۹۶ <b>۸</b> ۷	٩٫٨	۷۱٬۴	•,9948	٩٫٨٧	۷۹٫۶۳	۰,۹۴۷۵	۱۳,۶۱	۹۱٫۹۲	۵۳۵۴٬	۲۲٫۸	۱۵۰,۱۵	١٣
•,9878	۱۳٬۱	۸۳٬۱۶	•,9848	٩٫٢٨	۶۷٫۷۸	•,9470	۸٫۸۲	۸۵٬۱۶	•,9799	۱۳٬۷۲	94,81	۰,۹۲۴۵	26/1	۱۵۴٫۷	14

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

### نتيجهگيرى

طیف حاصل از آنالیز XRD نشان میدهد که هیچگونه تغییر ساختاری در نانوذرات MgO رخ نداده است و هیچگونه ناخالصی وارد آن نگردیده است. با توجه به نتایج حاصل از آنالیزهای گرمایی DSC و TGA مشخص شد که تجزیه گرمایی نانوکامپوزیتها در دماهای پایین تری در مقایسه با AP خالص انجام می شود و ۴٪ وزنی از نانوذرات MgO بالاترین تاثیر را بر دمای تجزیه دارد. همچنین این نانوذرات بر گرمای آزاد شده حاصل از تجزیه گرمایی موثر می باشند، به طوری که 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 می کند. همچنین بررسی پارامترهای سینتیکی AP خالص و نانوکامپوزیتهای AP ماوی نانوذرات MgO نشان داد که نانوذرات MgO می می موثر می باشند و مقادیر E<sub>4</sub> و مرا کاهش می دهند.

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.

- A. A. Said and R. Al-Qasmi, "The Role of Copper Cobaltite Spinel, CuxCo<sub>3</sub>-xO<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, Elsevier, 1989.
- 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.
- 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 Fracis, 2011.
- 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.
- C. Lijuan, L. Liping, 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.
- L.-J. Chen, G.-S. Li and L.-P. Li, "CuO Nanocrystals in Thermal Decomposition of Ammonium Perchorate Stabilization, Structural Characterization and Catalytic Activities," Thermal Analysis and Calorimetry, 91, 2008, pp. 581-587.
- 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.
- 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.
- L. Chen and D. Zhu, "The Particle Dimension Controlling Synthesis of α-MnO<sub>2</sub> Nanowires with Enhanced Catalytic Activity on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate," Solid State Sciences, 27, 2014, pp. 69-72.
- 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.
- 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.
- 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.
- E.M. Lucas and K.J. Klabunde, "Nanocrystals as Destructive Adsorbants for Mimes of Chmemical Warfare Agents," Nanostructured Materials, 12, 1999, pp. 179-182.
- R. Sathyamoorthy, K. Mageshwari, S.S. Mali, S. Priyadharshini 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- A. Umar, M.M. Rahman, Y.B. Hahn, "MgO Polyhedral Nanocages and Nanocrystals Based Glucose Biosensor," Electrochem Commun, 11, 2009, pp. 1353–1357.
- 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 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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.
- V. V. Boldyrev, "Review Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate," ThermochimicaActa, 443, 2006, pp. 1– 36.
- T. Seiyama, M. Egashira and M. Iwamoto, "Some Theoretical Problem of Catalysis," Tokyo University of Tokyo Press, 1973.
- 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)
- 34. 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.
- 35. Sergey Vyazovkin and Charles A. Wight, "Isothermal and Nonisothermal Reaction Kinetics in Solids: In Search of Ways toward Consensus," Physical Chemistry A, 101, 1997, pp. 8279-8284.
- 36. Z. Peng and L.X. Kong, "A Thermal Degradation Mechanism of Polyvinyl Alcohol/Silica Nanocomposites," Polymer Degradation and Stability, 92, 2007, pp. 1061-1071.
- 37. M.E. Brown, D. Dollimore and A.K. Galway, Comprehensive Chemical Kinetics, Compr. Chem. Kinet, Elsevier, 2007.
- 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.
- 39. 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>

Department of Chemistry and Engineering Chemistry, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran
 Department of Chemistry, Malek Ashtar University of Technology, Esfehan, Iran
 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: ....., Received in revised form: ....., Accepted: .....)

This work studied 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 24 and 20 nm, 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), which showed the thermal decomposition temperatures of AP in the presence of 1, 2, 3 and 4 wt% of MgO nanoparticles were decreased by 102.42, 110.52, 116.47 and 121.96 °C, respectively. Also, results imply that the heat decomposition of AP in the presence of 1, 2, 3 and 4 wt% of MgO nanoparticles were increased by 420.64, 637.18, 647.69 and 821.33 J/g, respectively. The kinetics of the thermal decomposition of AP and catalyzed AP has also been evaluated using model fitting method.

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