



سنتز نانوفریت‌های CuNiF و CoMnF به روش سل-ژل احتراقی و بررسی خواص کاتالیستی آن‌ها بر رفتار تجزیه حرارتی نانوذرات آمونیوم پرکلرات

زهرا خدادادی‌پور¹، آرمان صدقی^{2*}، جواد محبی زیناب³، مرضیه آزادفلاح²، سعید باغشاهی²، سمانه هدایتی²

1- گروه شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

2- گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی، قزوین

3- مرکز تحقیقات آب و انرژی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

* قزوین، صندوق پستی 16818-34149، sedghi@eng.ikiu.ac.ir

چکیده

اطلاعات مقاله

فریت‌های نرم، مواد مغناطیسی با ساختار اسپینل هستند که دارا بودن خواص بارزی چون مقاومت الکتریکی بسیار بالا، تلفات هیستریزس ناچیز و تراوایی بالا، این مواد را جهت استفاده در کاتالیست‌ها بسیار مناسب ساخته است. در این پژوهش، نانوذرات فریت سه‌تایی CuNiF و CoMnF با روش سل-ژل احتراقی تهیه شد. از طرف دیگر، نانوذرات آمونیوم پرکلرات (AP) با اضافه کردن آمونیوم پرکلرات حل شده در پلی بوتادیان با انتهای هیدروکسی (HTPB)، همگن‌سازی و تقطیر حلال به دست می‌آید. سپس نانوذرات سنتز شده با روش‌های طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوری (FT-IR)، آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپی الکترونی روبشی (FE-SEM) و میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) شناسایی گردیدند. با استفاده از رابطه شرر، اندازه متوسط نانوذرات فریت CuNiF ، CoMnF و نانوذرات آمونیوم پرکلرات به ترتیب 22/15، 34/12 و 68/20 نانومتر محاسبه شد. اثر کاتالیستی نانوذرات فریت سنتز شده بر تجزیه گرمایی نانوذرات AP با روش‌های آنالیز گرمایی TGA و DTG بررسی شد. همچنین انرژی فعال‌سازی با استفاده از آنالیز DSC با سه سرعت گرمادهی مختلف با روش کیسینجر محاسبه گردید.

مقاله پژوهشی کامل
دریافت: 14 اسفند 1398
داوری اولیه: 31 فروردین 1399
پذیرش: 26 تیر 1399

کلیدواژه‌ها:

نانوذرات AP

نانوفریت

کاتالیست

تجزیه گرمایی

Synthesis of CuNiF and CoMnF nano ferrites by sol-gel combustion method and their catalytic influence on thermal decomposition behavior of ammonium perchlorate nanoparticles

Zahra Khodadadipoor¹, Arman Sedghi^{2*}, Javad Mohebbi Zinab³, Marziyeh Azadfalshah², Saeid Baghshahi², Samaneh Hedayati²

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

2- Department of Material Engineering, Imam Khomeini International University, Ghazvin, Iran.

3- Department of Water and Energy Research Center, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

* P.O.B. 34149-16818, Qazvin, Iran, sedghi@eng.ikiu.ac.ir

Article Information

Original Research Paper
Received: 5 March 2020
First Decision: 19 April 2020
Accepted: 16 July 2020

Keywords:

Nanoparticle-AP
Nanoferrites
Catalyst
Thermal decomposition

Abstract

Soft ferrites are magnetic materials with a spinel structure that have prominent properties such as high electrical resistance, low hysteresis losses, and high permeability, making them suitable for use in catalysts. In this study, ternary CuNiF and CoMnF ferrite nanoparticles were synthesized by sol-gel autocombustion method using glycine, urea and citric acid as fuels. Moreover, ammonium perchlorate (AP) nanoparticles were prepared by adding dissolved ammonium perchlorate to Hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB), homogenization and solvent distillation. Then, the powder nanomaterials were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), techniques. The average particle size of CuNiF and CoMnF ferrite nanoparticles and ammonium perchlorate nanoparticles were calculated as 22.15, 34.12 and 68.20 nm, respectively. The catalytic effect of the synthesized ferrite nanoparticles on the thermal decomposition of nano-AP was investigated by TGA and DTG methods. Also, activation energy was calculated using DSC with three different heating rates by Kissinger equation.

1- مقدمه

سفیدرنگی است که یکی از اکسندهای اصلی در بسیاری از آمونیوم پرکلرات (AP) با فرمول NH_4ClO_4 پودر جامد پیش‌رانه‌های جامد است. همچنین آمونیوم پرکلرات به‌عنوان

Please cite this article using:

Z. Khodadadipoor, A. Sedghi, J. Mohebbi Zinab, M. Azadfalshah, S. Baghshahi, S. Hedayati, Synthesis of CuNiF and CoMnF nano ferrites by sol-gel combustion method and their catalytic influence on thermal decomposition behavior of ammonium perchlorate nanoparticles, Iranian Journal of Manufacturing Engineering, Vol. 7, No. 10, pp. 26-33, 2020 (in Persian)

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

نشان دادند [17-20]. فریت ترکیب شیمیایی فرومغناطیس است که دارای فرمول عمومی $M^{2+}[Fe^{3+}]O_4^{2-}$ است به طوری که یون فریک در براکت آرایش هشتوجهی دارد و یون فلزی M^{2+} بیرون از براکت شامل یون‌های دو ظرفیتی Mn^{2+} ، Zn^{2+} و Co^{2+} و غیره است و آرایش چهاروجهی دارند [21].

در مقاله حاضر، از روش سنتز سل - ژل احتراقی به علت برخورداری از همگنی و یکنواختی بالا، درصد خلوص بالا، کنترل آسان فرآیند، دوپ کردن عناصر مختلف، مواد اولیه نسبتاً ارزان، ایجاد ساختار نانو و همچنین در دسترس بودن برای تهیه پودر نانوفریتهای مغناطیسی نرم استفاده شد. در این پژوهش ابتدا نانوذرات فریت $CuNiFe_2O_4$ و $CoMnFe_2O_4$ با روش سل - ژل احتراقی از نیترات فلزات در آب تهیه گردیدند و نانوذرات AP تهیه گردیدند. سپس تمام مواد تهیه شده با روش‌های XRD، FT-IR و SEM شناسایی گردیدند و اثر کاتالیستی نانوذرات فریت بر تجزیه گرمایی نانوذرات AP با استفاده از آنالیز TGA و DTG بررسی گردید. سپس انرژی فعال سازی با استفاده از آنالیز DSC با سه نرخ گرمادهی مختلف با روش کیسینجر محاسبه گردید.

2- فعالیت‌های تجربی

2-1- مواد مصرفی

در این مقاله همه محلول‌ها با استفاده از آب مقطر دو بار تقطیر تهیه شد. مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش شامل نیترات کبالت شش‌آبه $(Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ ، نیترات مس سه‌آبه $(Mn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O)$ ، نیترات منگنز چهارآبه $(Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$ و آمونیاک از شرکت مرک خریداری شدند. پودر آمونیوم پرکلرات با اندازه ذرات متوسط $40-60 \mu m$ از شرکت فلوکا خریداری شد. حلال‌های مورد استفاده در این پژوهش شامل متانول، تولوئن بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

2-2- تهیه نانو ذرات AP

نانوذرات AP (NAP) با روش غیرآبی تهیه گردید. 0/085 مول AP در 250 میلی لیتر متانول در یک بالن سه دهانه قرار گرفته در حمام آب مجهز به همزن مکانیکی حل شد. سپس 200 گرم هیدروکسیل-پلی بوتادی ان (HTPB) اضافه گردید. مخلوط تحت هم زدن شدید قرار گرفت تا مخلوطی همگن حاصل شود. بعد از 30 دقیقه هم زدن، حلال AP تحت خلأ با دمای $60^\circ C$ تقطیر شد. در HTPB، قطره‌های کوچک AP، به صورت نانوذرات در

اکسنده اصلی در پیشراندهای جامد کامپوزیتی استفاده می‌شود [1، 2]. خصوصیات تجزیه گرمایی ذرات AP تأثیر قابل توجهی بر خصوصیات احتراقی پیشراندهای حاوی اکسنده AP دارد، زیرا پیشراندهای جامد کامپوزیتی شامل 70% AP هستند [3، 4]. فرآیند تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات در طی سه دوره پیوسته رخ می‌دهد. ابتدا یک فرآیند گرماگیر در دمای $250^\circ C$ رخ می‌دهد که مربوط به تغییر فاز از اورتورومبیک به فاز مکعبی است. سپس یک تجزیه گرمازا در دمای $300-330^\circ C$ مشاهده می‌شود که مربوط به تشکیل محصولات حد واسط است و تنها 30% از آن تجزیه می‌شود و در نهایت، یک پیک در دمای بالاتر که مربوط به فرآیند گرمازاست و مربوط به تجزیه کامل AP است، مشاهده می‌شود [5، 6]. ذرات AP خالص محدوده دمای تجزیه گسترده و انرژی تجزیه پایین دارند که این خصوصیات از معایب این ذرات محسوب می‌شود. از این رو، هر چه قدر دمای تجزیه AP پایین تر بیاید، گرمای بیشتری آزاد شده و منجر به افزایش سرعت سوزش و خصوصیات احتراقی پیشراندها می‌شوند [7، 8]. خصوصیات مکانیکی، الکترونیکی و کاتالیستی مواد با کاهش اندازه مواد به اندازه نانومتر به طور قابل توجهی تغییر می‌کند. امروزه نانو مواد در ترکیبات پیشراندها به دلیل اینکه با داشتن مساحت سطح زیاد انرژی سطح بالایی را فراهم می‌کنند، استفاده می‌شوند. انرژی سطح بالا منجر به کاهش انرژی فعال سازی نانو مواد می‌شود و دمای تجزیه نانوذرات کاهش می‌یابد [9].

در دهه اخیر انواع مختلفی کاتالیست شامل اکسید فلزات [10]، فلزات [11]، اسپینل‌های اکسید فلزی [12] و کامپوزیت نانومواد [13-15] برای بهبود تجزیه گرمایی AP اضافه گردیده‌اند. به عنوان مثال علیزاده قشلاقی و همکارانش اثر نانوذرات CuO ، Co_3O_4 و $CuCo_2O_4$ تهیه شده با روش‌های مختلف را بر روی تجزیه حرارتی AP مورد بررسی قرار دادند [16]. نتایج نشان داد که این نانوذرات به خوبی دمای تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات را کاهش داده است. به طوری که نانوذرات $CuCo_2O_4$ در مقایسه با دو نانوذره دیگر بهتر عمل کرده و دمای تجزیه حرارتی AP را $103^\circ C$ کاهش داده است [16]. در میان نانوذرات اکسید اسپینل (فریت) ها از جمله فریت‌های دوتایی $(ZnFe_2O_4, NiFe_2O_4)$ ، فریت‌های سه تایی $(CoNiFe_2O_4, CoZnFe_2O_4)$ و فریت‌های چهارتایی $(NiCuZnFe_2O_3, CuCoZnFe_2O_3)$ سنتز شده با روش‌های مختلف از جمله خود احتراقی، هیدروترمال و سالوترمال، هم‌رسوبی و غیره اثر کاتالیستی خوبی در تجزیه گرمایی AP

25°C تا 600°C و وزن نمونه 5-2 mg اندازه‌گیری شده است. برای ساده‌سازی اسامی نمونه‌ها، برخی اختصارات در جدول 1 شرح داده شده است.

3- نتایج و بحث

3-1- آنالیز پراش اشعه ایکس

الگوی XRD نانو فریت CuNiF و CoMnF و NAP سنتز شده در شکل 1 نشان داده شده است. الگوی XRD نانوذرات فریت، پیک‌های پهنی را نشان می‌دهد که مربوط به بلورینگی کم و اندازه ذرات بسیار کوچک این نانو مواد هست. همچنین، الگوی XRD نانوذرات AP پیک‌های تیزی را نشان می‌دهد. از آنجایی که پیک تیز در الگوی XRD نانوفریت‌های CuNiF و CoMnF مشاهده نمی‌شود، بنابراین تأییدکننده ماهیت آمورف بودن نانوذرات است. اندازه کریستالیت‌ها با استفاده از بلندترین پیک رابطه شرر محاسبه شد و در جدول 2 نشان داده شده است.

جدول 1 شرح برخی از اختصارات به کار برده شده در مقاله

Table 1 Description of the abbreviations used in the article

| ردیف | نام نمونه | نام اختصاری |
|------|---------------------|-------------|
| 1 | فریت منگنز کبالت | CoMnF |
| 2 | فریت نیکل مس | CuNiF |
| 3 | آمونیم پرکلرات | AP |
| 4 | نانو آمونیم پرکلرات | NAP |

جدول 2 اندازه کریستالیت نمونه‌های NAP و نانوفریت‌ها.

Table 2 Crystallite size of NAP and Nanoferrites

| ردیف | نام نمونه | اندازه ذرات (nm) |
|------|-----------|------------------|
| 1 | CoMnF | 22/15 |
| 2 | CuNiF | 34/12 |
| 3 | NAP | 68/20 |

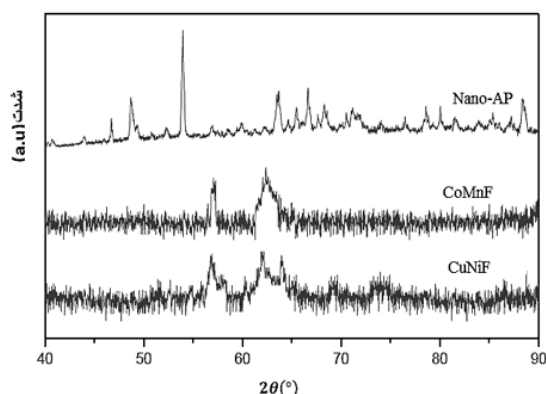


Fig. 1 XRD patterns NAP and Nanoferrites

شکل 1 الگوی XRD نمونه‌های NAP و نانوفریت‌ها

مدت تقطیر حلال رسوب کردند. پس از اینکه حلال به طور کامل تقطیر شد، مخلوط به مدت 24 ساعت برای ترسیب کامل نانو ذرات AP (NAP) نگهداری و پیرسازی شد. از NAP از HTPB با دکانته کردن جداسازی گردید و سپس محصول به دست آمده با تولوئن برای حذف ناخالصی‌ها شستشو داده شد و سپس در آن خلأ به مدت 12 ساعت خشک گردید.

3-2- سنتز نانوذرات فریت

نانوذرات فریت با روش سل - ژل احتراقی تهیه گردیدند. در این روش، محلول آبی مخلوط 0/2 مولار نیترات M^{2+} ($M = Cu, Ni$) و 0/4 مولار نیترات Fe^{+3} در 100 میلی لیتر آب مقطر حل شد و محلول جهت همگن سازی توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. pH محلول با اضافه کردن آمونیاک روی عدد 7 تنظیم شد. محلول توسط همزن مغناطیسی حرارت داده شد تا محلول به تدریج تبدیل به ژل شد. ژل حاصل جهت احتراق درون کوره الکتریکی با دمای 300 °C با سرعت گرمادهی $10^{\circ}C \cdot min^{-1}$ به مدت 20 دقیقه قرار داده شد. پودرهای حاصله جهت کلسیناسیون درون کوره قرار داده شدند و در دمای 450 °C به مدت 2 ساعت کلسینه گردید.

4-2- تهیه نانوکامپوزیت نانو ذرات AP و نانوذرات فریت

به منظور بررسی فعالیت کاتالیستی، نانوذرات فریت سنتز شده با نانو-AP به نسبت 4:96 درصد وزنی در یک آون عقیق مخلوط گردید. در طی مخلوط کردن و جهت همگن سازی بهتر، چند قطره استون به مخلوط اضافه گردید و سپس مخلوط در دمای 50°C به مدت 10 ساعت خشک گردید.

مطالعه فازی نمونه‌های تهیه شده با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Philips Xpert و با استفاده از تابش Cu K_{α} ($\lambda=0/15418 \text{ nm}$) و در محدوده زاویه 2θ بین 5 تا 80 درجه و سرعت روبش 0/02 درجه بر ثانیه انجام گردید. اندازه ذره و مورفولوژی نانوکاتالیست‌های تهیه شده با دستگاه میکروسکوپ الکترونی FE-SEM¹ شرکت TE-SCAN مدل MIRA3 مورد بررسی قرار گرفت. تجزیه گرمایی نانوکامپوزیت‌های AP تهیه شده با تجزیه وزن سنجی گرمایی (TGA) و گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) با استفاده از دستگاه تجزیه گرمایی هم‌زمان گرماوزن سنجی و گرماسنجی روبشی تفاضلی² (TG-DSC) ساخت شرکت متلر تولدو³ با سرعت گرمادهی $10^{\circ}C/min$ در اتمسفر هوا در محدوده دمایی

¹ Field Emitting Scanning Electron Microscope

² Simultaneous thermogravimetry -differential scanning calorimetry

³ Mettler Toledo

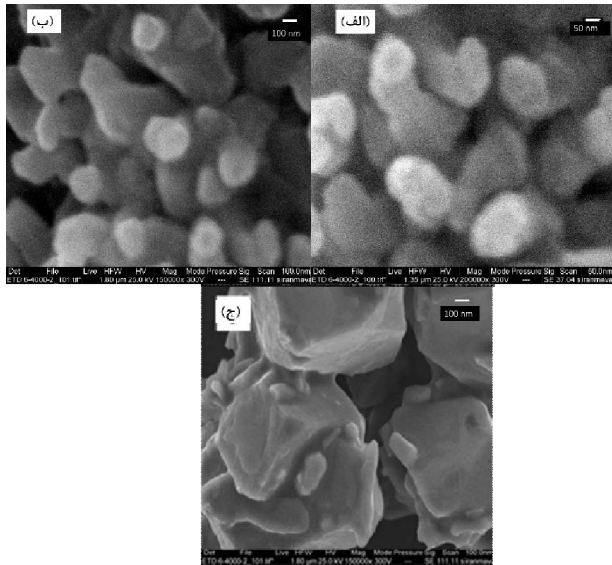


Fig. 3 FESEM analysis of (a) CuNiF, (b) CoMnF and (c) NAP
 شکل 3 آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نمونه‌های (الف) CuNiF، (ب) CoMnF و (ج) NAP

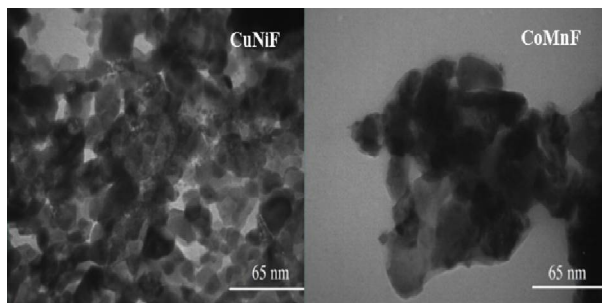
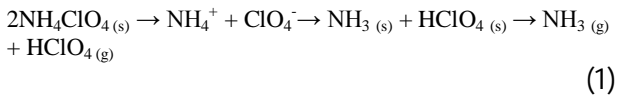


Fig. 4 TEM image of a) CuNiF and b) CoMnF
 شکل 4 تصاویر TEM نانو ذرات CuNiF و CoMnF

3-5- فعالیت کاتالیستی نانوذرات سنتز شده بر رفتار تجزیه گرمایی AP

در سال‌های اخیر، دو مکانیسم مهم برای تجزیه حرارتی پرکلرات آمونیوم گزارش شده است. اول: انتقال الکترون از یون پرکلرات به یون آمونیوم و دوم انتقال پروتون از یون آمونیوم به یون پرکلرات است (رابطه 1) [22, 23].



نانوفریت‌ها به دلیل حضور اوربیتال‌های 3d کاملاً پرنشده، فعالیت کاتالیستی خوبی از خود نشان می‌دهند. در CuNiF، $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$ ، $\text{Ni}^{2+}(3d^8)$ و $\text{Fe}^{+3}(3d^5)$ می‌تواند بدون مشکل دریافت الکترون آزاد از ClO_4^- را بپذیرد تا اوربیتال کاملاً پر شده پایدار $\text{Cu}^+(3d^{10})$ ، $\text{Ni}^+(3d^9)$ و $\text{Fe}^{+2}(3d^6)$ تشکیل دهد [24]. [25] (رابطه 2 و 3 و 4).



3-2- آنالیز طیفسنجی مادون قرمز

نتایج طیفسنجی مادون قرمز نانوذرات فریت و نانوذرات AP در محدوده فرکانس $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ در شکل 2 نشان داده شده است. پیک پهن در محدوده $3200-3600 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه کششی O-H است و نشان‌دهنده اینست که در طی فرآیند سنتز مولکول‌های آب به صورت شیمیایی بر سطح فلز جذب سطحی شده‌اند. پیک در محدوده کمتر از 100 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاشات کششی پیوند فلز - اکسیژن است و تشکیل اکسید فلزات را تأیید می‌کنند. پیک‌های در محدوده $1650-1500 \text{ cm}^{-1}$ وجود Cu، Co، Ni، Mn و Fe را تأیید می‌کند.

3-3- آنالیز میکروسکوپی

تصاویر FESEM نانوذرات فریت سنتز شده در شکل 3 (الف و ب) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نانوذرات کلوخه نشده‌اند و مورفولوژی کروی با اندازه 20-50 نانومتر دارند که نتایج به دست آمده تطابق خوبی با نتایج آنالیز XRD دارد. همچنین شکل 3 (ج)، مربوط به نانوذرات AP است که دارای ذرات با ابعاد چند صد نانومتر است که در واقع این NAP ها در نانو کامپوزیت نهایی به عنوان زمینه عمل کرده و نانو ذرات فریت روی آن پخش می‌شوند.

3-4- آنالیز TEM

همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مربوط به نمونه‌های CuNiF و CoMnF در شکل 4 نشان داده شده است. تصاویر TEM نشان می‌دهد که ذرات مورفولوژی کروی شکل داشته و ابعاد تمام ذرات کمتر از 100 نانومتر است و به صورت یکنواخت پراکنده گردیده‌اند. این نتایج با آنالیزهای FEEM و XRD مطابقت کامل دارد. همچنین اندازه چند ذره با استفاده از نرم افزار Imag J محاسبه شد و میانگین اندازه ذرات 40 نانومتر بدست آمد.

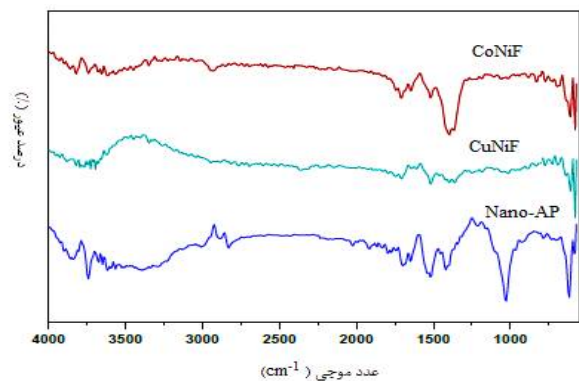


Fig. 2 FT-IR patterns of NAP and ternary Nanoferrites
 شکل 2 طیف مادون قرمز (FTIR) نمونه‌های NAP و نانو فریت‌های سه تایی

390°C مربوط به تجزیه کامل AP می‌باشد. پیک گرماگیر نمودار DSC با افزودن نانوفریت‌های CuNiF و CoMnF در دمای 244°C مشاهده شد که نشان داد افزودن نانوفریت‌ها بر پیک گرماگیر که مربوط به انتقال فاز AP است تاثیر ندارد در حالی که پیک گرمای اول AP در حضور نانوفریت‌های CuNiF و CoMnF در دمای 306°C و 308-306 و پیک گرمای دوم در دمای 380°C و 371-358 مشاهده شد. نتایج آنالیز حرارتی نشان داد که نانوفریت CoMnF دمای تجزیه AP را بیشتر کاهش داده و اثر کاتالیستی بهتری از خود نشان داد. نتایج آنالیز حرارتی در جدول 3 نشان داده شد.

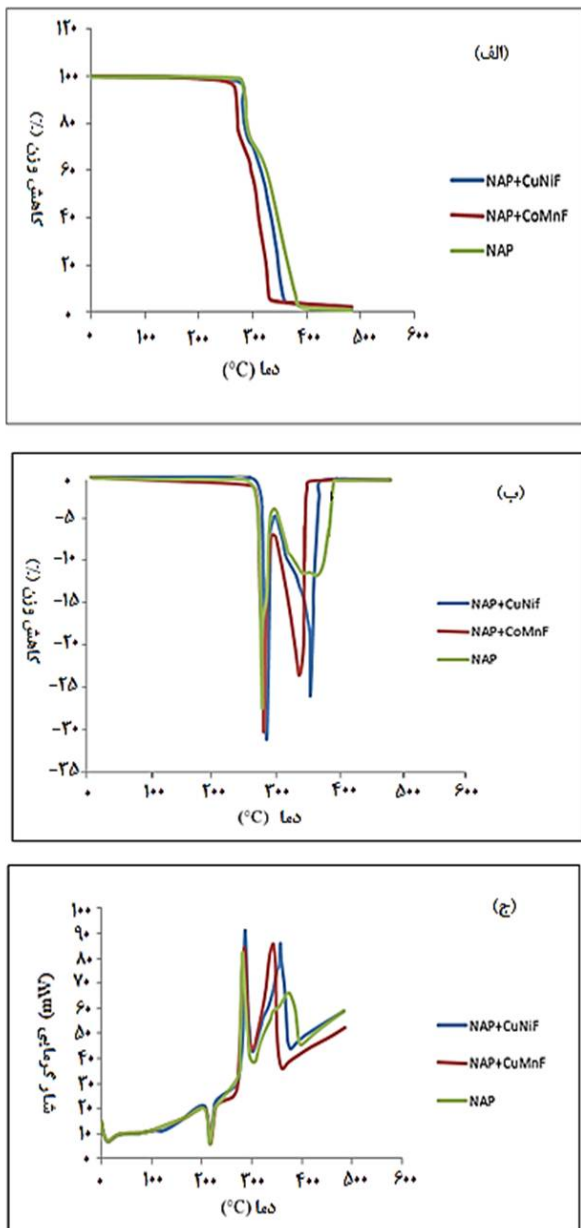
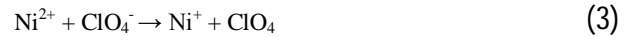
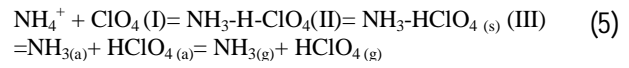


Fig. 5 a) TGA, b) DTG and c) DSC for NAP, NAP-CuNiF and NAP-CoMnF samples

شکل 5 نمودار TGA (الف)، DTG (ب) و (ج) DSC برای نمونه‌های NAP و نانوکامپوزیت‌های NAP-CuNiF و NAP-CoMnF



در مکانیسم دوم، انتقال پروتون از NH_4^+ به ClO_4^- منجر به تشکیل NH_3 و HClO_4 مرحله اصلی در فاز متراکم شده است [26].



محصولات تشکیل شده H_2O ، Cl_2 ، O_2 ، N_2O و مقدار کمی NO تشکیل می‌شود. در دمای بالاتر، واکنش‌های ثانویه طی فرآیندهای پیچیده اتفاق می‌افتند تا محصولات گازی تشکیل شود. محصولات مرحله تجزیه دوم AP، NO ، O_2 ، Cl_2 و H_2O هستند. مساحت سطحی نانوذرات فریت به دلیل اندازه ذرات بسیار کوچک، بزرگ‌تر از ذرات میکرو است؛ بنابراین، مکان‌های بسیاری بر سطح نانوذرات فریت وجود دارد که می‌تواند منجر به جذب مولکول‌های واکنش‌پذیر گازی بر سطح آن‌ها شوند. به علاوه، گازی شدن AP در حضور کاتالیست‌ها در طی دمای تجزیه دما بالای HTD آمونیوم پرکلرات زودتر آغاز می‌شود و در دماهای کمتر کامل می‌شود تا محصولات گازی تشکیل دهند [27]. فعالیت کاتالیستی کامپوزیت‌های NAP حاوی نانوفریت‌ها توسط آنالیزهای گرمایی TGA و DTG با سرعت گرمادهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ تحت اتمسفر نیتروژن در شکل 5 نشان داده شده است. نتایج آنالیز TG شکل 5 (الف)، (ب) و (ج) نشان داد که تجزیه حرارتی AP با افزودن نانوذرات فریت افزایش یافته است. نمودار TGA نشان داد که تجزیه حرارتی AP در دو مرحله رخ می‌دهد. در نمودار TGA، 25% کاهش وزن در دمای 310°C مربوط به تجزیه دما پایین (LTD) و 70% کاهش وزن در دمای 395°C که مربوط به تجزیه دما بالا (HTD) هست. منحنی TGA نانوکامپوزیت نانو-AP و نانوفریت‌ها دو پیک که مربوط به 25% کاهش وزن در دمای 306°C - 308°C و پیک دوم 70% کاهش وزن در دمای 358°C - 385°C مشاهده می‌شود. نتایج آنالیز TGA تایید کرد که نانوذرات فریت هم دمای LTD و HTD را کاهش داد. کاتالیست کاهش وزن AP را افزایش داده و دمای تجزیه AP را کاهش داد.

همچنین نمودار DTG (شکل 5-ب) نتایج آنالیز TGA را تایید می‌کند. به علاوه، نمودار DSC آمونیوم پرکلرات (شکل 5-ج) سه پیک را نشان داد. پیک گرماگیر در دمای 244°C مربوط به انتقال فاز اورتورومبیک به مکعبی می‌باشد. پیک گرمای مرحله دوم در دمای 310°C مربوط به تجزیه جزئی AP و تشکیل محصولات حدواسط است. پیک گرمای سوم در دمای

جدول 4 داده‌های ترموسینتیک NAP، NAP-CuNiF و NAP-CoMnF

با به‌دست‌آمده از روش کیسینجر

Table 3 Thermokinetic data for NAP, NAP-CuNiF and NAP-CoMnF obtained from Kissinger method

| R ² | Ln A (min ⁻¹) | انرژی فعال‌سازی (E _a) (Kj/mol) | نمونه |
|----------------|---------------------------|--|-------------|
| 0/995 | 10/56 | 196/85 | NAP |
| 0/999 | 9/56 | 162/82 | NAP+CuNiF |
| 0/998 | 8/14 | 135/48 | NAP + CoMnF |

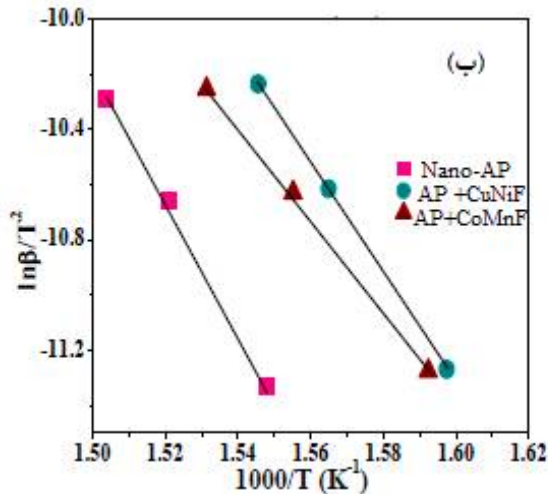


Fig. 6 Kinetic data for NAP, NAP-CuNiF and NAP-CoMnF obtained from Kissinger method

شکل 6 نمودار داده‌های سینتیک NAP، NAP-CuNiF و NAP-CoMnF

به‌دست‌آمده از روش کیسینجر

4- نتیجه‌گیری

دو نوع نانوفریت CuNiF و CoMnF از نیترات فلزات در آب با روش سل - ژل احتراقی تهیه گردیدند و نانوذرات AP با حل کردن آمونیوم پرکلرات (AP) در متانول و سپس اضافه کردن AP حل‌شده به پلی‌بوتادیان با انتهای هیدروکسی (HTPB)، همگن‌سازی و تقطیر حلال در خلأ تهیه گردید. سپس نانوکامپوزیت نانوذرات فریت و AP تهیه شد. در مرحله بعد، نانومواد سنتز شده با روش‌های FT-IR، XRD، و FESEM شناسایی گردیدند. روش‌های آنالیز گرمایی مختلف شامل TGA، DSC و DTG برای بررسی رفتار حرارتی نانوکامپوزیت‌های AP استفاده شد. نتایج آنالیز حرارتی و بررسی سینتیک نشان داد که افزودن نانوذرات فریت CuNiF و CoMnF دمای تجزیه حرارتی AP را کاهش داده و انرژی فعال‌سازی را کاهش دادند. نانوفریت CoMnF خاصیت کاتالیستی بهتری بر تجزیه حرارتی نانوذرات AP نشان داد.

جدول 3 نتایج DSC و DTG نانو AP و NAP با نانوفریت‌ها

Table 3 DTG and DSC result for NAP, NAP-CuNiF and NAP-CoMnF

| DSC | DTG | نمونه |
|---------------------|---------------------|------------|
| ماهیت دمای پیک (°C) | ماهیت دمای پیک (°C) | |
| گرما ده 306 | گرما گیر 303 | NAP |
| 380 | 378 | |
| گرما ده 308 | گرما گیر 304 | NAP+ CuNiF |
| 371 | 369 | |
| گرما ده 307 | گرما گیر 305 | NAP+ CoMnF |
| 358 | 355 | |

3-6- مطالعات سینتیکی

در این پژوهش روش کیسینجر برای بررسی پارامترهای سینتیکی (انرژی فعال‌سازی E_a) و فاکتور پیش‌نمایی (A) حاصل از آنالیزهای حرارتی DSC استفاده شد. آنالیزهای DSC در سه سرعت حرارت‌دهی β₁=5، β₂=10، β₃=16 درجه بر دقیقه انجام شد. روش کیسینجر مطابق رابطه 6 است، بدین صورت که β دمای پیک ماکزیمم و R ثابت گاز است. در این روش نمودار ln(β/T_m²) در برابر 1000/T برای بررسی پارامترهای سینتیکی تجزیه حرارتی AP استفاده می‌شود. انرژی فعال‌سازی از شیب نمودار برای یک سری آزمایش (حداقل سه آزمایش) در سه سرعت گرمادهی متفاوت (β) محاسبه می‌شود.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_m} \quad (6)$$

بر اساس معادله بالا، انرژی فعال‌سازی E_a از شیب نمودار محاسبه می‌شود که معادل -E_a/R هست، در صورتی که مقدار فاکتور نمایی (A) از سطح مقطع نمودار به‌دست می‌آید. با استفاده از معادله کیسینجر، ارتباط بین دمای تجزیه و سرعت حرارت‌دهی محاسبه می‌شود؛ بنابراین، پارامترها از ارتباط دمای پیک گرمای ماکزیمم به‌عنوان تابع سرعت گرمادهی حاصل می‌شوند.

دمای پیک منحنی DSC از پارامترهای سینتیک به‌دست می‌آید. منحنی ln β/T² در برابر 1000/T نانو-AP در حضور نانوفریت‌ها در شکل 6 نشان داده شده است. نتایج به‌دست‌آمده از شیب و عرض از مبدأ نمودار در جدول 4 نشان داده شده است. همچنین انرژی فعال‌سازی محاسبه‌شده در حضور نانوفریت‌ها نیز در جدول 4 نشان داده شده است. نتایج جدول 4 نشان داد که کاهش انرژی فعال‌سازی برای NAP در حضور نانوفریت‌ها کاهش پیدا کرده است به صورتی که در حضور 4% نانوذرات CuNiF و CoMnF مقادیر انرژی فعال‌سازی به ترتیب از 196/85 به 162/82 و 135/48 KJ/mol کاهش یافته است.

5- مراجع

- Energetic Materials*, Vol. 31, No. 3, pp. 165-177, 2013.
- [12] X. Xiao, B. Peng, L. Cai, X. Zhang, S. Liu, & Y. Wang, The high efficient catalytic properties for thermal decomposition of ammonium perchlorate using mesoporous ZnCo₂O₄ rods synthesized by oxalate co-precipitation method. *Scientific reports*, Vol. 8, No. 1, pp. 7571, 2018.
- [13] J. Chen, S. He, B. Huang, L. Zhang, Z. Qiao, J. Wang, & Q. Hao, Highly space-confined ammonium perchlorate in three-dimensional hierarchically ordered porous carbon with improved thermal decomposition properties. *Applied Surface Science*, Vol. 457, pp. 508-515, 2018.
- [14] Z. Khodadadipoor, S.G. Hosseini, M. Mahyari, & J. Mohebbi, Investigation of catalytic behavior of CuCr₂O₄@3D-GFs on thermal decomposition of ammonium perchlorate, *Journal of Energetic Materials*" Vol. 13, pp. 171-179, 2018. (in Persian فارسی)
- [15] S.G. Hosseini, Z. Khodadadipoor, Synthesis of Fe₃O₄/Graphene Nanocomposite and Investigation of Their Catalytic Activity on Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate Particles, *Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering*, Vol. 37, pp. 71-79, 2018. (in Persian فارسی)
- [16] E. A. Gheshlaghi, B. Shaabani, A. Khodayari, Y. Azizian-Kalanderagh, & R. Rahimi, Investigation of the catalytic activity of nano-sized CuO, Co₃O₄ and CuCo₂O₄ powders on thermal decomposition of ammonium perchlorate, *Powder technology*, Vol. 217, pp. 330-339, 2012.
- [17] P. N. Dave, P. N. Ram, & S. Chaturvedi, Nanoferrites: Catalyst for thermal decomposition of ammonium perchlorate, *Particulate Science and Technology*, Vol. 33, No. 6, pp. 677-681, 2015.
- [18] S. Zhao, & D. Ma, Preparation of CoFe₂O₄ Nanocrystallites by Solvothermal Process and Its Catalytic Activity on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate, *Journal of Nanomaterials*, 2010.
- [19] G. Singh, I. P. S. Kapoor, S. Dubey, & P. F. Siril, Kinetics of thermal decomposition of ammonium perchlorate with nanocrystals of binary transition metal ferrites, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics: An International Journal Dealing with Scientific and Technological Aspects of Energetic Materials*, Vol. 34, No. 1, 2009.
- [20] T. Liu, L. Wang, P. Yang, & B. Hu, Preparation of nanometer CuFe₂O₄ by auto-combustion and its catalytic activity on the thermal decomposition of ammonium perchlorate, *Materials Letters*, Vol. 62, No. 24, pp. 4056-4058.
- [21] P. Srivastava, I. P. S. Kapoor, & G. Singh, Nanoferrites: Preparation, characterization and catalytic activity, *Journal of alloys and compounds*, Vol. 485, No. 1-2, pp. 88-92.
- [22] A. Ghavi, S.G. Hosseini, A.R. Zarei, E. Ayouman, A review of the thermal decomposition behavior of
- [1] Zhi, W. Tian-Fang, L. Shu-Fen, Z. Feng-Qi, L. Zi-Ru, Y. Cui-Mei, L. Yang, L. Shang-Wen, and Z. Gang-Zhui, Thermal behavior of ammonium perchlorate and metal powders of different grades, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, Vol. 85, No. 2, pp. 315-320, 2006.
- [2] S. G. Hosseini, Z. Khodadadipoor, M. Mahyari, & J. M. Zinab, Copper chromite decorated on nitrogen-doped graphene aerogel as an efficient catalyst for thermal decomposition of ammonium perchlorate particles, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 138, No. 2, 138, pp. 963-972, 2019.
- [3] S. A. Vaziri, M. A. Mohammadi, The Impact of Solid Particle Size on Mechanical Properties and Hamed Combined HTB/AP/Al Engine Combustion Speed, *Iranian Polymer Technology Research and Development*. No. 1, 2018. (in Persian فارسی)
- [4] A. P. Sanoop, R. Rajeev, & B. K. George, Synthesis and characterization of a novel copper chromite catalyst for the thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Thermochimica acta*, Vol. 606, pp. 34-40, 2015.
- [5] A. Eslami, N. M. Juibari, & S. G. Hosseini, Fabrication of ammonium perchlorate/copper-chromium oxides core-shell nanocomposites for catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 181, pp. 12-20, 2018.
- [6] N. M. Juibari, & S. Tarighi, MnCo₂O₄ nanoparticles with excellent catalytic activity in thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 133, No. 3, pp. 1317-1326, 2018.
- [7] A. Kumari, S. Jain, Mehilal, MK, Jain, B. Bhattacharya, Nano-ammonium perchlorate: preparation, characterization, and evaluation in composite propellant formulation, *J of Energ Mater*, Vol. 31, No. 3, pp. 192-202, 2013.
- [8] S. G. Hosseini, R. Abazari, & A. Gavi, Pure CuCr₂O₄ nanoparticles: Synthesis, characterization and their morphological and size effects on the catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate, *Solid state sciences*, Vol. 37, pp. 72-79, 2014.
- [9] S. Chaturvedi, & P. N. Dave, Nano-metal oxide: potential catalyst on thermal decomposition of ammonium perchlorate, *Journal of Experimental Nanoscience*, Vol. 7, No. 2, pp. 205-231, 2012.
- [10] RA. Chandru, S. Patra, C. Oommen, Munichandraiah N, Raghunandan BN, Exceptional activity of mesoporous β-MnO₂ in the catalytic thermal sensitization of ammonium perchlorate, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 22, No. 14, pp. 6536-6538, 2012.
- [11] G. Singh, S. K. Sengupta, I. P. S. Kapoor, S. Dubey, R. Dubey, & S. Singh, Nanoparticles of transition metals as accelerants in the thermal decomposition of ammonium perchlorate, Part 62. *Journal of*

- Preparation, characterization and catalytic activity of transition metal oxide nanocrystals, *J of Scient Confe Proce*, Vol. 1, No. 1, pp. 11-17, 2009.
- [26] M. Tahriri, M. Mahdavi, H. Farokhpour, A Study of the Catalytic Activity of Nano-Coated Oxalate Copper on Thermodynamic Parameters of Ammonium Perchlorate Thermal Decomposition, *New Processes in Materials Engineering*, V. 11, pp. 122-131, 2017. (in Persian فارسی)
- [27] Y. Wang, X. Xia, J. Zhu, Y. Li, X. Wang, X. Hu, Catalytic activity of nanometer-sized CuO/Fe₂O₃ on thermal decomposition of AP and combustion of AP-based propellant, *CombustSci and Techn*, Vol. 183, No. 2, pp. 154-162, 2011.
- ammonium perchlorate in the presence of spinel nanocatalysts, *Iranian Scientific Association of Energetic Materials*, Vol. 10, pp. 16-25, 2014. (in Persian فارسی)
- [23] E. Ayoman, & S. G. Hosseini, Synthesis of CuO nanopowders by high-energy ball-milling method and investigation of their catalytic activity on thermal decomposition of ammonium perchlorate particles, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 123, No. 2, pp. 1213-1224, 2016.
- [24] T. Liu, L. Wang, P. Yang, & B. Hu, Preparation of nanometer CuFe₂O₄ by auto-combustion and its catalytic activity on the thermal decomposition of ammonium perchlorate, *Materials Letters*, Vol. 62, No. 28, pp. 4056-4058, 2008.
- [25] G. Singh, I.P.S Kapoor, S. Dubey, P. F. Siril,