

سنتز نانوکاتالیست اکسید کرومیت مس بر پایه نانولوله‌های کربنی چند دیواره به منظور تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات سوخت جامد موشکی

حسن توکلی^۱

چکیده

در این پژوهش نانوکاتالیست کرومیت مس بر پایه نانولوله‌های کربنی چند دیواره ($\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{CNTs}$)، به روش هم‌رسوبی معکوس سنتز و سپس بر روی نانولوله‌های کربنی نشانده شد. اثر کاتالیستی ($\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{CNTs}$) بر رفتار تجزیه حرارتی AP با استفاده از کالریمتری پیمایشی تفاضلی (DSC) در سرعت‌های حرارت دهی ۵، ۱۰، ۱۵ و $20^\circ\text{C}/\text{min}$ مطالعه گردید. سپس مطالعات فازی با دستگاه الگوی پراش پرتوایکس (XRD)، پیوندهای تشکیل‌شده با دو روش طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) و طیف‌سنجی رامان و همچنین مشاهده ریزساختار و اندازه تقریبی نانو ذرات با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)، اندازه سطح ویژه (BET) بررسی شد. نتایج پراش اشعه ایکس، تشکیل ($\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{CNTs}$) را تأیید نمود. متوسط اندازه بلورک‌های کرومیت مس 18 nm به‌دست آمد. نتایج FE-SEM اندازه تقریبی نانوذرات ۳۰ تا 70 nm را نشان داد. سطح ویژه ی پودر سنتز شده با استفاده از آنالیز BET حدود $30/72$ مترمربع بر گرم تخمین زده شد. دمای تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات در حضور ۳ درصد $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{CNTs}$ ، از $437/39^\circ\text{C}$ به حدود $345/99^\circ\text{C}$ ($91/4^\circ\text{C}$ کاهش) رسید. همچنین تغییرات آنتالپی احتراق برای آمونیوم پرکلرات خالص $410/58\text{ g}^{-1}$ و در حضور ۳ درصد نانو کاتالیست به $-J\text{ g}^{-1}$ رسید.^۱

واژه‌های کلیدی: کرومیت مس، نانولوله کربنی چند دیواره، نانوکاتالیست، هم‌رسوبی معکوس، تجزیه حرارتی، آمونیوم پرکلرات،

^۱ استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه امام علی (ع)، تهران، ایران. ایمیل: tavakoli@modares.ac.ir

مقدمه

آمونیم پرکلرات، ماده‌ای پر انرژی و کلیدی برای فن‌آوری موشکی است (Yung 2009). این ماده متداول‌ترین اکسند و مهم‌ترین جزء انرژی در پیشرانه‌های جامد موشکی است که حدود ۶۰ تا ۸۵ درصد وزنی پیشرانه را تشکیل می‌دهد (Chen 2009). سرعت سوزش پیشرانه، شاخص بسیار کلیدی در طراحی موتورهای موشک است. با توجه به این مسئله، خواص احتراقی آمونیم پرکلرات تأثیر بسیار زیادی روی سرعت سوزش پیشرانه دارد (Jacobs (1965)). از طرف دیگر، خواص احتراقی با شاخصی به نام تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات تعیین می‌شود. هر چه دمای تجزیه این ماده پایین‌تر باشد خواص احتراقی و به عبارت دیگر سرعت سوزش پیشرانه بهتر می‌شود (Sun (2009)). کرومیت مس (CuCr_2O_4) به‌عنوان یک کاتالیست مرسوم در صنعت که بر سرعت تجزیه‌ی حرارتی AP بسیار مؤثر است در مورد احتراق پیشرانه‌های کامپوزیتی شناخته شده است (Kawamoto (2004)). همچنین نانوکاتالیست کرومیت مس CuCr_2O_4 ، دارای ساختار اسپینل نرمال، یک کاتالیست چندبعدی است که در پیشرانه‌های جامد به‌طور گسترده به کار گرفته شده است. این نانوکاتالیست، بهترین اثر کاتالیستی را در مقایسه با دیگر فلزات واسطه از خود نشان داده است (Prasad (2006)). در ضمن نانولوله‌های کربنی نیز هنگامی که به‌عنوان بستر کاتالیستی استفاده می‌شوند، به دلیل خواص بی‌نظیرشان سبب بهبود فعالیت کاتالیستی شده‌اند (Bui (2012)). تحقیقات اخیر پیشنهاد داده‌اند که نانولوله‌های کربنی می‌تواند به‌عنوان الگو یا پایه برای نانوذرات دیگری غیر از کرومیت مس استفاده شوند ولی گزارشی که استفاده نانولوله کربنی با نانوذرات کرومیت مس را به‌عنوان کاتالیست معرفی نماید ارائه نشده است (Jiang (2010)).

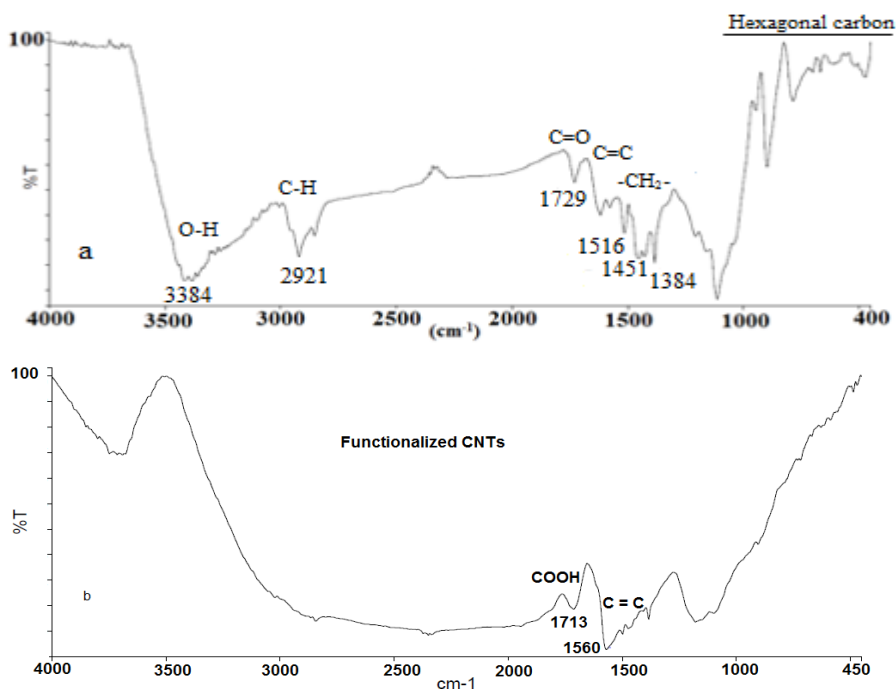
پژوهش‌های متعددی در استفاده از کاتالیست و یا نانوکاتالیست‌ها برای بهبود تجزیه‌ی حرارتی آمونیم پرکلرات انجام شده است. Xujie Yang و همکاران (Duan (2007)) با استفاده از کاتالیست MgO و اختلاط با آمونیم پرکلرات موفق به کاهش دمای تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات از 437°C به 355°C شدند. Lizhi Zhang و همکاران (Zhang (2011)) با مطالعه کاتالیست Fe_2O_3 در تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات به کاهش دمای تجزیه آمونیم پرکلرات

از $^{\circ}\text{C}$ ۴۳۶/۴ به $^{\circ}\text{C}$ ۳۸۷/۵ رسیدند. در پژوهش دیگری Linsheng Wang و همکاران (Liu (2008)). کاتالیست CuFe_2O_4 را برای همین موضوع به کار گرفته و گزارش کردند که دمای تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات از $^{\circ}\text{C}$ ۴۴۵ به $^{\circ}\text{C}$ ۳۵۱ کاهش یافته است. در گزارش دیگری استفاده از کاتالیست CuCr_2O_4 و اختلاط فیزیکی با آمونیم پرکلرات، کاهش دمای تجزیه آمونیم پرکلرات را از $^{\circ}\text{C}$ ۴۶۷ به $^{\circ}\text{C}$ ۳۴۹ رسانید (Heng (2011)). FengSheng Li و همکاران (Yung (2009)). از کاتالیست Ni/CNTs استفاده نموده و کاهش دمای تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات از $^{\circ}\text{C}$ ۴۴۶/۵ به $^{\circ}\text{C}$ ۳۴۶ رسیدند. از طرفی آنتالپی احتراق آمونیوم پرکلرات با حضور نانوکاتالیست به میزان 10^3 Jg^{-1} افزایش یافت. در گزارش پژوهشی دیگری Feng Li و همکاران (Shaabani (2012)). با استفاده از کاتالیست‌های CoAl-CNTs ، CoAl-MMO/CNT و MMO تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات را مطالعه نموده و کاهش دمای تجزیه آمونیم پرکلرات از $^{\circ}\text{C}$ ۴۴۴ به ترتیب به $^{\circ}\text{C}$ ۳۵۵، $^{\circ}\text{C}$ ۲۹۷ و $^{\circ}\text{C}$ ۲۷۱ گزارش نمودند. Cui Ping و همکاران (Fan (2013)). نیز با استفاده از کاتالیست‌های Cu ، مخلوط $(\text{Cu}$ و $\text{CNT})$ و Cu/CNT و اختلاط فیزیکی با آمونیم پرکلرات موفق به کاهش دمای تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات از $^{\circ}\text{C}$ ۴۷۸/۱ به ترتیب به $^{\circ}\text{C}$ ۳۹۵/۴، $^{\circ}\text{C}$ ۳۶۳/۲ و $^{\circ}\text{C}$ ۳۵۱/۸ شدند. HAN Aijun و همکاران (Paper (2006)). از نانوکاتالیست MnFe_2O_4 استفاده کرده و دمای تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات را به میزان $^{\circ}\text{C}$ ۷۷/۳ کاهش داده و از طرفی آنتالپی احتراق را به اندازه 10^3 Jg^{-1} افزایش دادند یا به عبارتی از 10^3 Jg^{-1} ۴۸۲/۵ برای آمونیوم پرکلرات خالص به 10^3 Jg^{-1} ۱۰۷۱/۹ با حضور نانوکاتالیست رسیدند یعنی 10^3 Jg^{-1} ۵۷۴/۳ افزایش یافته است. اگرچه پژوهش‌های گوناگونی در این زمینه انجام شده است اما هنوز گزارشی در به کارگیری کرومیت مس سنتز شده روی نانولوله‌های کربنی اصلاح شده به عنوان نانوکاتالیست در تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات دیده نشده است؛ بنابراین در این پژوهش، ضمن ارائه روش سنتز کرومیت مس و نشست آن روی نانولوله‌های کربنی اصلاح شده، این مواد به عنوان نانوکاتالیست در تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات استفاده گردید و تأثیر آن در کاهش دمای تجزیه حرارتی و افزایش آنتالپی احتراق آمونیم پرکلرات بررسی شد. نتایج پژوهش نشان داد

که تأثیر این نوع کاتالیست در کاهش دمای تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات مطلوب بود و از طرفی افزایش آنتالپی احتراق نیز به نحو چشم‌گیری قابل توجه است.

بخش تجربی

در این پژوهش آمونیوم پرکلرات (۱۰۰ تا ۱۵۰ میکرون از (دانشگاه صنعتی مالک اشتر)، نانولوله‌های کربنی چند دیواره (پژوهشگاه صنعت نفت تهران)، به قطر ۱۰ تا ۳۰ نانومتر و طول ۱۰ میکرومتر و همچنین آب مقطر، استون خالص و اتانول نیز استفاده شد. در ابتدا روش هم‌رسوبی معکوس برای سنتز کرومیت مس استفاده شد. برخلاف روش هم‌رسوبی مستقیم، محلول کاتیونی به محلول رسوب‌دهنده اضافه می‌شود. برای انجام آزمایش ابتدا برای ایجاد محلول با غلظت مناسب، ۰/۰۱ مول نیترات مس سه آبه و ۰/۰۲ مول نیترات کروم نه آبه به ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه، سپس روی همزن مغناطیسی قرار گرفت pH محلول نمک‌های فلزی در ابتدا ۲ بود و سپس با آمونیاک ۰/۱ مولار بین ۸ تا ۹ تنظیم شد. پس از ته‌نشینی یون‌های فلزات حاصل از واکنش، رسوب حاصل صاف و توسط آب دیونیزه خشی گردید. رسوب حاصل بعد از جداسازی، در یک آون در دمای 110°C خشک و سپس در داخل یک کوره لوله‌ای با اتمسفر هوا کلسینه گردید. سپس ۱۲۵ میلی‌گرم نانوذرات کرومیت مس سنتز شده با سطح ویژه $30/72\text{ m}^2/\text{g}$ به ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه همزده و توزیع گردید. ۱۰۰ میلی‌گرم نانولوله‌های کربنی چند دیواره عامل‌دار شده با سطح ویژه $230\text{ m}^2/\text{g}$ در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر دیگر به مدت ۲۰ دقیقه پراکنده شده و محلول حاوی نانوذرات کرومیت مس به صورت قطره‌قطره به محلول حاوی نانولوله‌های کربنی اضافه و به مدت ۷۲ ساعت روی همزن مغناطیسی در دمای محیط هم زده شد. سپس رسوبات حاصل پس از جداسازی در خشک‌کن به مدت ۱۲ ساعت در دمای 60°C خشک گردید و نانوکاتالیست $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{CNTs}$ تهیه شد.



شکل ۱. طیف‌سنجی مادون قرمز نانولوله‌های کربنی (a) قبل از عامل‌دار شدن و (b) بعد از اصلاح و عامل‌دار شدن

نتایج و بحث

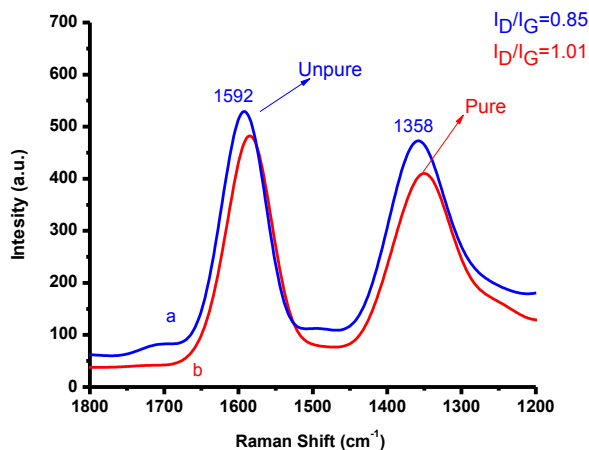
نتایج آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) نانولوله کربنی خام و عامل‌دار در شکل (1) نتایج طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) برای نمونه اصلاح و عامل‌دار شده نانولوله کربنی چند دیواره از نمونه خام اولیه نشان داده شده است. چنانچه در شکل (۱a) دیده می‌شود، طیف‌سنجی مادون قرمز در ناحیه ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm⁻¹ برای CNTs جهت شناسایی پیوند شیمیایی صورت گرفت. می‌توان پیک‌های ۳۳۸۴، ۲۹۲۱، ۱۷۲۹، ۱۶۴۰، ۱۵۱۶، ۱۴۵۱، ۱۳۸۴ و ۵۰۰ - ۱۰۰۰ cm⁻¹ را به ترتیب به ارتعاشات کششی پیوندهای O-H، گروه (C-H) متقارن یا نامتقارن، ارتعاشات کششی کربونیل گروه کربوکسیل، ارتعاشات کششی

گروه کربونیل ($C=O$)، گروه پیوند دوگانه کربن ($C=C$)، ارتعاشات خمشی صفحات داخلی ($-CH_2-$)، ارتعاشات خمشی صفحات داخلی گروه هیدروکسیل و کربن هگزاگونال مرتبط دانست (Wu 2011) و (Yudianti 2011).

شایان ذکر است که پیک مربوطه به نانولوله کربنی اصلاح شده در شکل (b۱) نشان می دهد که گروه هیدروکسیل در 3384 cm^{-1} زمانی که نانولوله کربنی توسط اسید نیتریک اکسید شده است، کاهش یا به عبارتی ضعیف تر شده است. همچنین ارتعاشات کششی ($C-H$) متقارن و نامتقارن در 2921 cm^{-1} ، ارتعاشات کششی گروه کربونیل ($C=O$) در 1640 cm^{-1} ، پیوند دوگانه کربن ($C=C$) در 1516 cm^{-1} ، و کربن هگزاگونال در $500 - 1000\text{ cm}^{-1}$ کاهش قابل توجهی یافته است. البته تنها پیک شاخصی که مربوط به اصلاح و عامل دار شدن در نتایج FT-IR از نانولوله های کربنی مشاهده شد، پیک شاخص در حوالی 1713 cm^{-1} بود که می توان با یقین بیشتری به اصلاح و عامل دار شدن CNTs نسبت داد.

نتایج آنالیز طیف سنجی رامن (RAMAN) نانولوله کربنی خام و عامل دار

یکی از تکنیک های با ارزش برای مشخصه یابی نانو ساختار بر پایه کربنی طیف سنجی رامن است. همان طور که در شکل (۲) دیده می شود از طیف سنجی رامن برای شناسایی ساختار مولکولی نمونه عامل دار شده نانولوله های کربنی چند دیواره از نمونه خام اولیه استفاده شد.

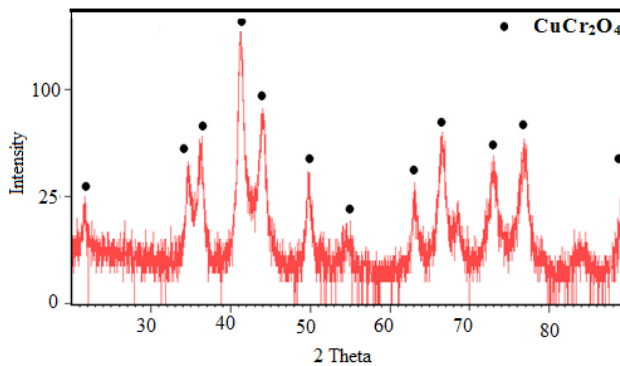


شکل ۲. طیف رامان نانولوله کربنی (a) خام و (b) عامل‌دار شده در ناحیه ۱۱۰۰ تا ۲۰۰۰ cm^{-1}

با توجه به شکل طیف‌سنجی رامان در ناحیه ۱۲۰۰ تا ۱۸۰۰ cm^{-1} برای CNT_s ، دو پیوند D باند و G باند شناسایی شد (Song (2012)). می‌توان پیک‌های ۱۳۵۸ و ۱۵۹۲ cm^{-1} را به ترتیب به D باند و G باند نسبت داد. D باند مربوط به عیوب و بی‌نظمی‌ها (کربن‌های با هیبرید sp^3) به جهت صفحات گرافیتی و دیگر شکل‌های کربنی؛ همچون حلقه‌های پنج‌ضلعی و هفت‌ضلعی و دیگر شکل‌های اتمی روی دیواره نانولوله‌های کربنی و جاهای خالی آن می‌باشد. همچنین G باند مربوط به ارتعاشات صفحات داخلی دیواره گرافیتی (کربن‌های با هیبرید sp^2) است؛ بنابراین اصلاح سطوح ساختار نانولوله‌های کربنی با نسبت شدت D باند به G باند (I_D/I_G) نشان داده می‌شود. این نسبت برای نانولوله‌های کربنی خام ۰/۸۵ و نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده ۱/۰۱ می‌باشد که نشان از کاهش تقارنی نانولوله‌های کربنی عامل‌دار به علت ایجاد گروه عامل‌دار روی سطح نانولوله‌های کربنی است (Datsyuk (2008)).

نتایج آنالیز (XRD) مربوط به نانوذرات کرومیت مس

در شکل (۳) نتایج XRD مربوط به نانوذرات کرومیت مس نشان داده شده است.



شکل ۳. الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نانوذرات کرومیت مس سنتز شده در دمای ۵۲۰ درجه سانتی-گراد

چنانچه در شکل دیده می شود، پراش پیک ها در اطراف 2θ ۴۸/۲۱، 2θ ۴۵/۳۴، 2θ ۱۷/۳۶، 2θ ۰۷/۴۱، 2θ ۹۵/۴۳، 2θ ۶۶/۶۳، 2θ ۵۶/۶۶، 2θ ۴۷/۶۸، 2θ ۶۵/۷۲، 2θ ۸۱/۷۶ و 2θ ۰۱/۸۹ درجه به ترتیب با انعکاس صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۲۰۲)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۴۰)، (۲۲۳)، (۴۳۰)، (۲۲۴)، (۳۳۳)، (۴۴۰) و (۶۶۲) مطابقت دارد. انعکاس صفحات با استاندارد (JCPDS no. 005-0657)، تطبیق می کند و پراش اشعه ایکس ساختار بلوری کرومیت مس را تأیید می کند. اندازه متوسط بلورک ها را می توان با تکنیک پهن شدن پیک های پرتوایکس به دست آورد. فرمول شرر اندازه بلورک را برحسب پهنای پیک در نصف ارتفاع محاسبه می کند. اندازه تقریبی بلورها برای روش سنتز هم رسوبی توسط معادله (۱)، فرمول شرر برای پیک 2θ ۰۷/۴۱ درجه مربوط به انعکاس صفحه (۳۱۱)، ۱۸ نانومتر است (He (2005)).

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

که در آن β ، پهنای پیک در نصف ارتفاع ماکزیمم، λ طول موج اشعه X، θ زاویه بین پرتو بازتابش و تابش، D اندازه متوسط بلورها است.

نتایج آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه – مادون قرمز (FT-IR)

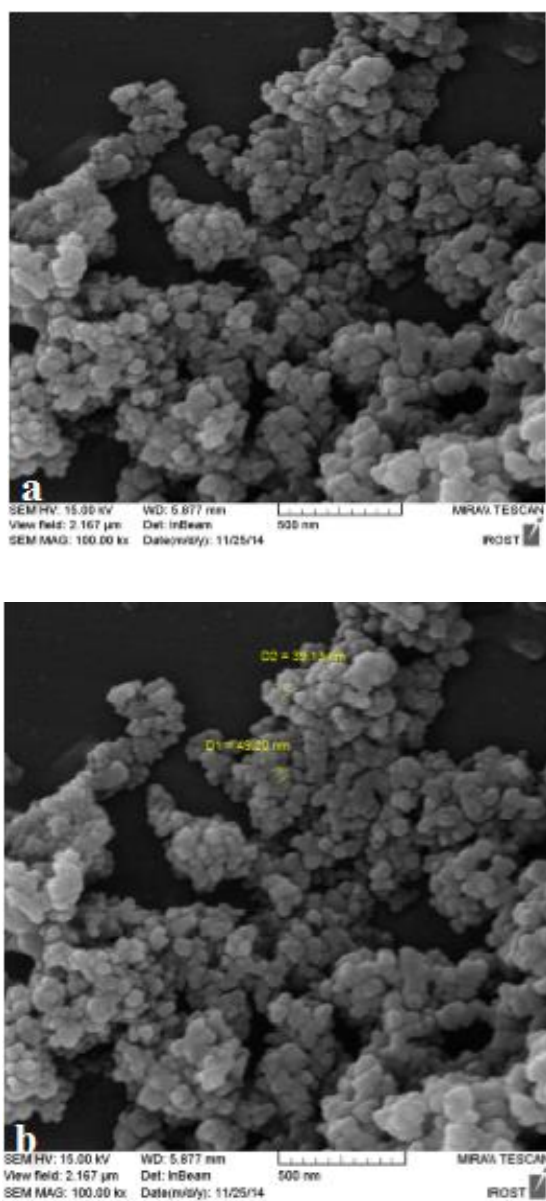
در شکل (۴) نتایج آنالیز (FT-IR) مربوط به نانوذرات کرومیت مس آورده شده است چنانچه در شکل دیده می‌شود بررسی طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز (FT-IR) برای نمونه‌ی کرومیت مس در ناحیه ۴۰۰ تا 2000 cm^{-1} برای اکسیدهای فلزی جهت شناسایی پیوند شیمیایی M-O صورت گرفت. پیک ظاهرشده در 617 cm^{-1} و 518 cm^{-1} مربوط به ماهیت اکسیدهای فلزی Cr-O و Cu-O است. در نمودار هیچ‌گونه پیکی که نشان‌دهنده ناخالصی ناشی از حضور مواد آلی در نمونه باشد مشاهده نشد.

نتایج حاصل از FE-SEM مربوط به نانوذرات کرومیت مس

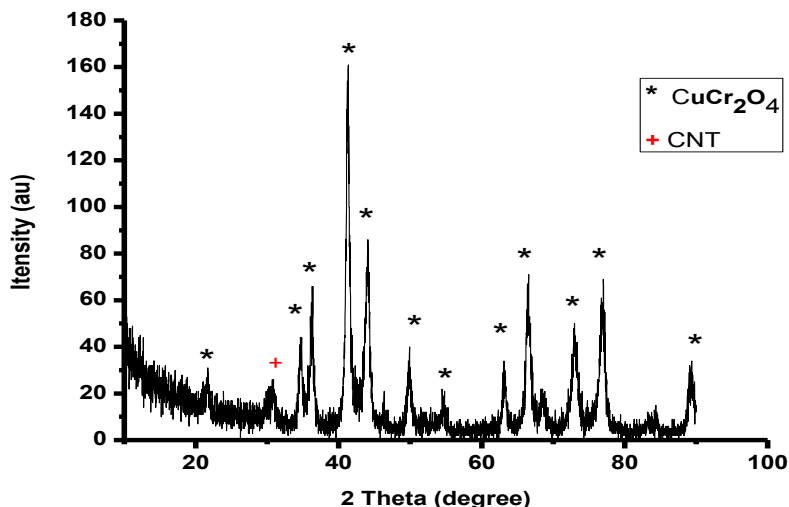
در شکل (۵) نتایج (FE-SEM) مربوط به نانوذرات کرومیت مس سنتز شده در دمای ۵۲۰ درجه سانتی‌گراد نشان داده‌شده است. چنانچه در شکل دیده می‌شود نانوذرات کرومیت مس به شکل گرد هستند و پراکندگی و توزیع اندازه ذرات یکنواخت است. با توجه به ذره انتخابی در تصویر ملاحظه می‌شود پودر سنتز شده، دارای ابعاد نانومتری ۳۰ الی ۷۰ نانومتر می‌باشد.

نتایج (XRD) نانوذرات کرومیت مس روی نانولوله‌های کربنی

در شکل (۶) نتایج (XRD) نانوذرات کرومیت مس روی نانولوله‌های کربنی نشان داده‌شده است.

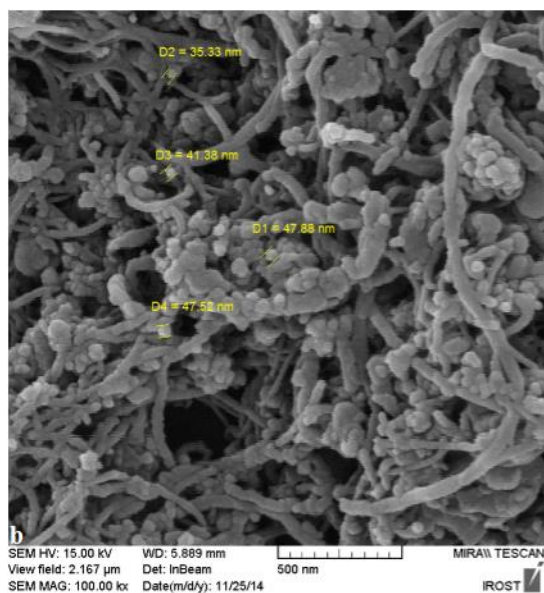
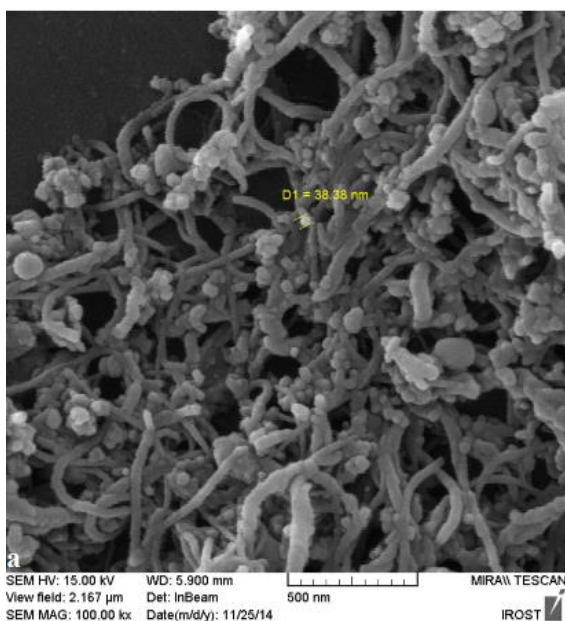


شکل ۵. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی a و b نانوذرات کرومیت مس.

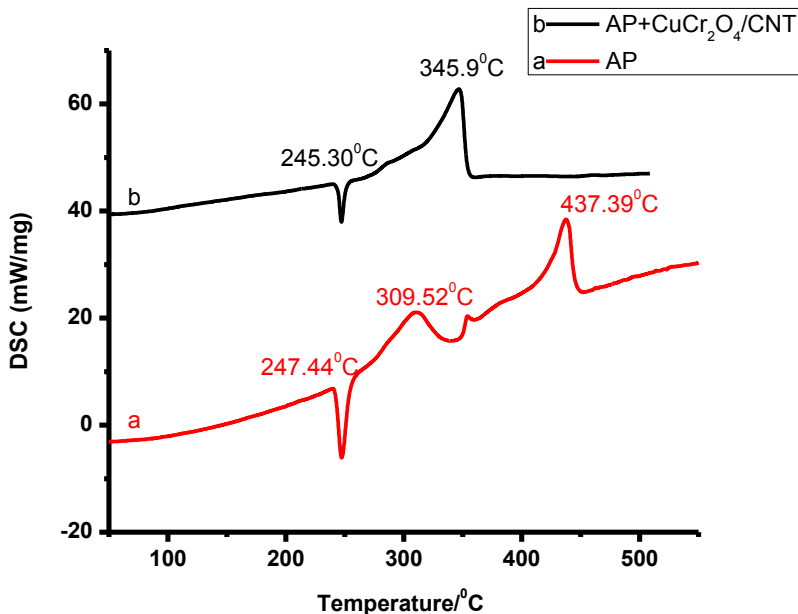


شکل ۶. نتایج آنالیز XRD مربوط به کرومیت مس روی نانولوله کربنی

همان‌طور که در شکل (۶) نشان داده شده است. پراش پیک‌ها در اطراف 2θ ۳۴/۴۵، ۲۱/۴۸، ۳۶/۱۷، ۴۱/۰۷، ۴۳/۹۵، ۴۹/۶۶، ۵۴/۳۱، ۶۳/۰۸، ۶۶/۵۶، ۶۸/۴۷، ۷۲/۶۵، ۷۶/۸۱، ۸۹/۰۱ و ۳۰/۴۸ درجه به ترتیب با انعکاس صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۲۰۲)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۴۰)، (۲۲۳)، (۴۳۰)، (۲۲۴)، (۳۳۳)، (۴۴۰)، (۶۶۲) و (۰۰۲) مربوط به کرومیت مس و نانولوله کربنی مطابقت دارد. انعکاس صفحات با استاندارد (JCPDS no. 005-0657) و (JCPDS no. 12-0212) به ترتیب مربوط به ساختار بلوری کرومیت مس و ساختار گرافیتی نانولوله-های کربنی مطابقت داشته و آن را تأیید می‌کند. اندازه متوسط بلورک‌ها را می‌توان با تکنیک پهن شدن پیک‌های پرتوایکس به دست آورد. فرمول شرر اندازه بلورک را برحسب پهنای پیک در نصف ارتفاع محاسبه می‌کند. اندازه تقریبی بلورک‌ها توسط معادله (۱)، برای پیک 2θ ۴۱/۰۷ درجه مربوط به انعکاس صفحه (۳۱۱)، ۱۸ نانومتر است (Smitha (2004)).



شکل ۷. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی پوشش نانوذرات کرومیت مس روی نانولوله‌های کربنی



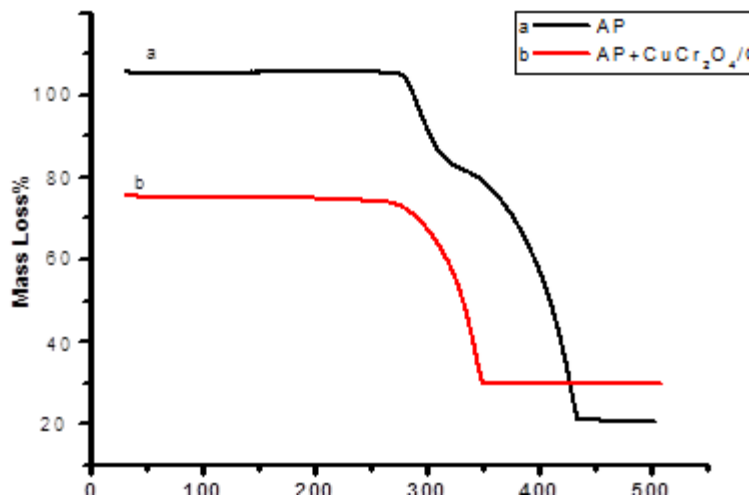
شکل ۸. منحنی DSC، (a) آمونیوم پرکلرات خالص و (b) AP + ۳٪ درصد نانوذرات CuCr₂O₄/CNT در سرعت گرمایش ۱۰°C/min و اتمسفر نیتروژن.

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

که در آن β ، پهنای پیک در نصف ارتفاع ماکزیمم، λ طول موج اشعه X، θ زاویه بین پرتو بازتابش و تابش، D اندازه متوسط بلورک است.

نتایج FE-SEM کرومیت مس روی نانولوله کربنی

در شکل (۷) نتایج (FE-SEM) مربوط به نانوذرات کرومیت مس سنتز شده بر نانولوله‌های کربنی نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل (۷) مشاهده می‌شود، ذرات به شکل گرد هستند و پراکندگی و توزیع اندازه ذرات یکنواخت و در بعضی جاها به صورت آگلومره است.



شکل ۹. منحنی TG، (a) آمونیوم پرکلرات خالص و (b) AP + ۳٪ نانوذرات CuCr₂O₄/CNTs در سرعت گرمایش ۱۰°C/min و اتمسفر نیتروژن

برای اندازه‌گیری اندازه ذرات به کمک نرم‌افزار Axio Vision و برای تعداد ۵۰ ذره در هر تصویر استفاده شد. با توجه به نمونه‌ای از ذرات انتخابی در تصویر ملاحظه شد پودر سنتز شده، دارای ابعاد بین ۳۰ تا ۷۰ نانومتر است. در ضمن با توجه به نتایج به‌دست‌آمده، نشست نانوذرات کرومیت مس و چگونگی پخش آن بر نانولوله‌های کربنی به‌طور وضوح در این تصویر قابل مشاهده است.

آنالیز تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات در حضور نانوذرات کرومیت مس روی نانولوله کربنی

در شکل (۸) منحنی DSC به‌ترتیب برای AP خالص و (AP + ۳٪ نانوذرات CuCr₂O₄/CNT) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل (۸) دیده می‌شود، پس از اضافه شدن نانوذرات کرومیت مس بر نانولوله‌های کربنی دمای تجزیه حرارتی AP به ۳۴۵/۹۹ °C (۹۱/۴ °C کاهش) رسیده است. همچنین تغییر آنتالپی احتراق آن 1407.66 J g^{-1}

($999/08 \text{ J g}^{-1}$ افزایش) به دست آمد. دمای شروع تفکیک بعد از اضافه شدن نانوذرات $^{\circ}\text{C}$ $308/90$ است.

علت کاهش دما با حضور نانوذرات ظاهراً به نقش مدار آخر اتم‌های مس و کروم می‌باشد. لذا حضور اوربیتال‌های نیمه‌پر $3d$ مربوط به یون مس ($3d^9$) و یون کروم ($3d^4$) مکانیسم انتقال الکترون را بیشتر تقویت می‌نماید و به عبارتی همانند پلی برای انتقال الکترون از یون پرکلرات به یون آمونیوم عمل می‌کند. این عمل باعث می‌شود تا به راحتی الکترون‌های آزاد شده از یون پرکلرات ClO_4^- به شکل اوربیتال پر ($3d^{10}$) Cu^+ و نیمه‌پر ($3d^5$) Cr^{+2} پایدار تبدیل شود. از طرفی دلیل افزایش تغییرات آنتالپی را می‌توان چنین توجیه نمود که به علت حضور نانولوله‌های کربنی در نانوذرات $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{CNTs}$ که خودش نیز یک کاتالیست است، تغییرات آنتالپی شدیداً افزایش یافته است. به عبارت دیگر سرعت این واکنش به قدری افزایش یافته است که این دو مرحله بسیار به یکدیگر نزدیک شده‌اند. این مسئله توسط منحنی TG نیز که در شکل (۹) نشان داده شده است نیز بدون هیچ پله‌ای مشاهده می‌شود. به علاوه از نظر کمیت به دست آمده، علت افزایش تغییر آنتالپی احتراق، به دلیل این است که در هنگام تجزیه حرارتی AP چون دما به کمیتی بیشتر از 350°C می‌رسد بخشی از ماده نانولوله کربنی نیز می‌سوزد و همین موضوع آنتالپی احتراق مجموع حاصل از AP و نانوذرات را نسبت به AP خالص افزایش داده است. در شکل (۹) منحنی TG به ترتیب برای AP خالص و ($\text{AP} + 3\%$ نانوذرات $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{CNTs}$) در سرعت حرارت‌دهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تحت اتمسفر نیتروژن نشان داده شده است. همان گونه که در شکل (۹) مشاهده می‌شود، منحنی TG در حضور $\text{AP} + 3\%$ نانوذرات $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{CNTs}$ دارای مرحله اتلاف وزن یک مرحله‌ای است که نشان از تجزیه کامل محصولات فرار است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوکاتالیست کرومیت مس بر نانولوله‌های کربنی با استفاده از روش هم-رسوبی معکوس حاصل شده است و نقش این ترکیب بر دمای تجزیه و تغییرات آنتالپی

آمونیم پرکلرات بررسی شده است. تحت بررسی شرایط و کنترل پارامترها، دمای بهینه کلسینه نانوذرات CuCr_2O_4 حدود 520°C به دست آمد. طیف‌سنجی مادون‌قرمز ماهیت اکسیدهای فلزی Cr-O و Cu-O مربوط به کرومیت مس را در نواحی 617 cm^{-1} ، 518 cm^{-1} و همچنین ماهیت گروه‌های کربوکسیلیک اسید (CNTs-COOH) را در 1713 cm^{-1} نشان داد. الگوی پراش اشعه ایکس، پیک نانولوله‌های کربنی چند دیواره را به ترتیب در زوایای $2\theta=30/48$ و $46/20$ درجه مربوط به صفحات (002) و (100) ساختار گرافیتی نانولوله‌های کربنی نشان داد. میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نشان داد، نانوذرات کرومیت مس دارای مورفولوژی گرد و ابعاد 30 تا 70 نانومتری می‌باشند. سطح ویژه پودر سنتز شده کرومیت مس تحت شرایط بهینه، با استفاده از آنالیز BET به اندازه $30/72\text{ m}^2/\text{g}$ به دست آمد؛ و میانگین قطر حفرات به میزان $66/05$ آنگستروم حاصل شد؛ بنابراین تخلخل از نوع خلل و فرج با اندازه-ی مزو^۱ است. نتایج DSC نشان می‌دهد که دمای تجزیه‌ی بالا (HTD) آمونیوم پرکلرات توسط 3% وزنی نانوکاتالیست $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{CNTs}$ حدود $99/73^\circ\text{C}$ کاهش یافته است. تغییرات آنتالپی آمونیوم پرکلرات از $410/58\text{ Jg}^{-1}$ به حدود $184/24\text{ Jg}^{-1}$ رسیده است.

فهرست منابع

- Alizadeh-Gheshlaghi E., B. Shaabani, A. Khodayari, Y. Azizian-Kalandaragh, R. Rahimi, "Investigation of the catalytic activity of nano-sized CuO , Co_3O_4 and CuCo_2O_4 powders on thermal decomposition of ammonium perchlorate", Powder Technology, 217 (2012) 330–339.
- Bui D. N., S. Z. Kang, L. Qin, X. Q. Li, J. Mu, "Relationship between the electrochemical behavior of multiwalled carbon nanotubes (MWNTs) loaded with CuO and the photocatalytic activity of Eosin Y-MWNTs- CuO system", Applied Surface Science, 266 (2012) 288–293.
- Chen L.J., G.S. Li, P. Qi, L. P. Li, "Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate Activated Via Addition of NiO Nanocrystals", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 92(3) (2008) 765–769.
- Datsyuk V., M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, and C. Galiotis, "Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes", 6 (2008) 2–9.

^{۴۸} Mesopores

- Duan G., 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(1) (2007) 27–29.
- Fan F., G.; Wang, H.; Xiang, X.; Li, "Co–Al Mixed Metal Oxides/Carbon Nanotubes Nano Composite Prepared via a Precursor route and Enhanced Catalytic Property", *Journal of Solid State Chemistry*, 197 (2013) 14–22.
- Han A., J. Liao, M. Ye, Y. Li, X. Peng, "Preparation of Nano-MnFe₂O₄ and Its Catalytic Performance of Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19(6) (2011) 1047–1051.
- He Q., T.; He, "Synthesis of Nano-Sized YSZ Powder from Glycinenitrate Process and Optimization of their Properties", *Journal of Alloys and Compounds*, 396 (2005) 309–315.
- Heng B., T. Xiao, X. Hu, M. Yuan, W. Tao, W. Huang, and Y. Tang, "Catalytic activity of Cu₂O micro-Particles with Different Morphologies in the Thermal Decomposition of Ammonium perchlorate", *Thermochimica Acta*, 524(1–2) (2011) 135–139.
- Jacobs P. W. M., H. M. Whithead, "Thermal Decomposition and Combustion of Ammonium Perchlorate", *Chemical Reviews*, 4 (1965) 551–590.
- Jiang W., Y. Liu, F. Li, J. Chu, K. Chen, " Superparamagnetic cobalt-ferrite-modified carbon nanotubes using a facile method", *Materials Science and Engineering*, 166 (2010) 132–134.
- Kawamoto A. M., L. C. Pardini, L. C. Rezende, "Synthesis of Copper Chromite Catalyst", *Aerospace Science and Technology*, 8 (2004) 591–598.
- Liu T., L. Wang, P. Yang, and B. Hu, "Preparation of Nanometer CuFe₂O₄ by Auto-Combustion and its Catalytic activity on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate", *Materials Letters*, 62(24) (2008) 4056–4058.
- Paper F., C. Ping, N. Special, S. Powder, Z. Jian, and J. Wei, "Preparation of Cu / CNT Composite Particles and Catalytic", 31(6) (2006) 452–455.
- Prasad P. S. R, "Applications and Preparation Methods of Copper Chromite Catalysts: A Review", *Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 6(2) (2011) 630–113.
- Smitha N. A., N. Sekidob, J. H. Perepezkob, A. B. Ellisa, W. C. Crone, "Synthesis of Dual Phase Bronze Alloys from Elemental Nanoparticle Constituents", *Scripta Materialia.*, 51(5), (2004) 423–426.
- Song S. and S. Jiang, "Selective Catalytic Oxidation of Ammonia to Nitrogen over CuO/CNTs: The Promoting effect of the defects of CNTs on the Catalytic activity and Selectivity", *Applied Catalysis B: Environmental*, 117–118 (2012) 346–350.
- Yu Z., L. Chen, L. Lu, X. Yung, "DSC/TG-MS Study on in Situ Catalytic Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate over CoC₂O₄", *Chinese Journal of Catalysis*, 30(1), (2009) 19–23.

Yu Z., Y. Sun, W. Wei, L. Lu, X. Wang, "Preparation of NdCrO_3 Nanoparticles and their Catalytic activity in the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate by DSC/TG-MS", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 97 (2009) 903–909.

Yudianti R., H. Onggo, Y. Saito, T. Iwata, J. Azuma, "Analysis of Functional Group Sited on Multi-Wall Carbon Nanotube Surface", *Materials Science Journal*, 5 (2011) 242-247.

Wu H., G. Liu, X. Wang, J. Zhang, Y. Chen, J. Shi, H. Yang, H. Hu, and S. Yang, "Solvothermal Synthesis of Cobalt Ferrite Nanoparticles Loaded on Multiwalled Carbon Nanotubes for Magnetic Resonance Imaging and Drug delivery", *Acta Biomaterialia*, 7(9) (2011) 3496–504.

Zhang Y., X. Liu, J. Nie, L. Yu, Y. Zhong, and C. Huang, "Improve the Catalytic activity of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Particles in Decomposition of Ammonium Perchlorate by Coating Amorphous Carbon on their Surface", *Journal of Solid State Chemistry*, 184(2) (2011) 387–390.