

مقایسه اثر کاتالیزوری نانو کرومیت مس و نانو لوله‌های کربنی اصلاح شده در تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات

حسن توکلی^۱، رسول صراف ماموری^{۲*}، علیرضا زارعی^۳

۱- دانشجوی دکتری ۲- دانشیار دانشگاه تربیت مدرس، ۳- دانشیار دانشگاه مالک اشتر
(تاریخ وصول: ۹۳/۰۹/۲۵، تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۱/۱۶)

چکیده

در این پژوهش، اثر نانو کاتالیزوری کرومیت مس ($\text{CuO.Cr}_2\text{O}_3$) و نانو لوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNTs) اصلاح شده روی رفتار تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات (AP)، با استفاده از کالریمتری پیمایشی تفاضلی (DSC) بررسی شده است. ابتدا، نانو کاتالیزور کرومیت مس به روش هم رسوبی معکوس سنتز شد. در روش هم رسوبی معکوس از مواد اولیه نیترات مس سه آب ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2.3\text{H}_2\text{O}$) و نیترات کروم نه آب ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3.9\text{H}_2\text{O}$) با نسبت مولی ۱ به ۲ استفاده، سپس نانو لوله‌های کربنی چند دیواره، با روش شیمیایی اصلاح شده است. قطر تقریبی نانو لوله‌های کربنی استفاده شده، ۲۰ تا ۳۰ نانومتر و طول آن ۵ تا ۱۰ میکرومتر است. مطالعات فازی با دستگاه الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، پیوندهای تشکیل شده با دو روش طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) و طیف سنجی رامان، و همچنین مشاهده ریز ساختار و اندازه تقریبی نانو ذرات با میکروسکوپ الکترونی روشی گسیل میدانی (FE-SEM) بررسی شده است. متوسط اندازه بلورهای کرومیت مس ۱۸ nm به دست آمد. نتایج تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات در حضور نانو کاتالیزور کرومیت مس و نانو لوله‌های کربنی اصلاح شده نشان داده است که ۳ درصد وزنی نانو کاتالیزور، دمای تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات را به اندازه 94.86°C و 83.5°C و 83.49°C به ترتیب برای کرومیت مس و MWCNTs کاهش داده است. در ضمن تغییرات آنتالپی احتراق 1132.31 J g^{-1} و 1308.71 J g^{-1} به ترتیب برای کرومیت مس و MWCNTs به دست آمد.

واژه های کلیدی: نانو کاتالیزور، کرومیت مس، نانو لوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده، هم رسوبی معکوس، آمونیوم پرکلرات.

Comparison of Catalytic Effect of Copper Chromite ($\text{CuO.Cr}_2\text{O}_3$) Nanoparticles and Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs) in Thermal

Decomposition of Ammonium Perchlorate

H. Tavakoli¹, R. Sarraf-Mamoory^{2*}, A. Zarei³

1, 2- Tarbiat Modares University, Tehran

3- Malek Ashtar University of Technology, Tehran

(Received: 16/12/2014, Accepted: 04/05/2015)

Abstract

In this study, the effect of copper chromite ($\text{CuO.Cr}_2\text{O}_3$) nanoparticles and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) as nanocatalysts on the thermal decomposition behavior of ammonium perchlorate (AP) has been investigated using Differential Scanning Calorimetry (DSC). At first, copper chromite ($\text{CuO.Cr}_2\text{O}_3$) nanoparticles were prepared by inverse co-precipitation method. In this method, cupric nitrate trihydrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2.3\text{H}_2\text{O}$), and chromium nitrate nona hydrate ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3.9\text{H}_2\text{O}$) with a mole ratio of 1:2 were used. Then, multi-walled carbon nanotubes were modified by a chemical method. The MWCNTs were used with the average approximate diameter of nanotubes varying from 20 to 30 nm and their lengths from 5 to 10 μm . Phase was studied by X-ray Diffraction Spectroscopy (XRD) and the obtained bonds via two methods of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Raman Spectroscopy. Microstructure observations and size of nanoparticles were determined by Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM). The average crystallite size of obtained copper chromite was 18 nm. The results showed that using 3 wt.-% nano catalysts lowered the decomposition temperature of AP to 94.86°C and 83.5°C for copper chromite ($\text{CuO.Cr}_2\text{O}_3$) and nano- MWCNTs, respectively. Meanwhile, the total enthalpies, for these two cases, were 1132.31 J g^{-1} and 1308.71 J g^{-1} respectively.

Keywords: Nanocatalyst, Copper Chromite, Functionalized MWCNTs, Inverse Co-Precipitation, Ammonium Perchlorate.

* Corresponding Author E-mail: rsarrafm@modares.ac.ir

"Journal of Energetic Materials" Volume 10, No.1, Serial No.25, Spring 2015

۱- مقدمه

آمونیم پرکلرات، ماده‌ای پراثرژی و کلیدی برای فن‌آوری موشکی است. این ماده متداول‌ترین اکسند و مهم‌ترین جزء انرژری در پیش‌رانه‌های جامد موشکی است که حدود ۶۰ تا ۸۵ درصد وزنی پیش‌رانه را تشکیل می‌دهد. ویژگی منحصر به فرد این اکسند، اثرگذاری قابل توجه بر کارایی پیش‌رانه‌های جامد موشکی است [۱]. 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 [۲]. از طرف دیگر، خواص احتراقی با شاخصی به نام تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات تعیین می‌شود. هرچه دمای تجزیه این ماده پایین‌تر باشد خواص احتراقی و به عبارت دیگر سرعت سوزش پیش‌رانه بهتر می‌شود. یکی از شاخص‌های دیگر برای بهبود خواص احتراقی و یا سرعت سوزش آنتالپی احتراق می‌باشد. هرچه این شاخص بیشتر باشد خواص احتراقی مطلوب‌تر است [۳-۷].

تاکنون، کارهای تحقیقاتی زیادی در زمینه بررسی تأثیر کاتالیزورهای مختلف به ویژه نانو ذرات فلزات واسطه، به دلیل اندازه بسیار کوچک سطح ویژه بزرگ‌تر، بر فرایند تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات در پیش‌رانه‌های جامد صورت گرفته است. محققان به این نتیجه رسیده‌اند که کاتالیزورها سرعت سوزش پیش‌رانه را یا به عبارتی تسریع تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات افزایش می‌دهند [۸-۱۳].

بنابراین، یکی از روش‌هایی که قادر است این شاخص‌ها را بهبود بخشد استفاده از یک یا چند نوع کاتالیزور در کنار آمونیم پرکلرات می‌باشد. بدیهی است که در این رابطه نانو کاتالیزورها راندمان مؤثرتری نسبت به کاتالیزورها خواهند داشت [۱۴ و ۱۵].

پژوهش‌های متعددی در استفاده از کاتالیزور و یا نانو کاتالیزورها برای بهبود این موضوع انجام شده است. اکسوجی یانگ^۱ و همکاران [۱۶] با استفاده از کاتالیزور MgO و اختلاط با آمونیم پرکلرات موفق به کاهش دمای تجزیه آمونیم پرکلرات از ۴۳۷ °C به ۳۵۵ °C شدند.

لی زی زنگ^۲ و همکاران [۱۷] با مطالعه کاتالیزور Fe₂O₃ در تجزیه آمونیم پرکلرات به کاهش دمای تجزیه آمونیم پرکلرات از ۴۳۶/۴ °C به ۳۸۷/۵ °C رسیدند. در پژوهش دیگری لینگ‌شننگ و ننگ^۳ و همکاران [۱۸] کاتالیزور CuFe₂O₄ را برای همین موضوع به کار گرفته و گزارش کردند که دمای تجزیه آمونیم پرکلرات از ۴۴۵ °C به ۳۵۱ °C کاهش یافته است. به‌کارگیری کاتالیزور Cu₂O و اختلاط فیزیکی با آمونیم پرکلرات، کاهش دمای تجزیه آمونیم پرکلرات را از ۴۳۹ °C به ۳۴۸ °C نشان داده است [۱۹]. علیزاده قشلاقی^۴ و همکاران [۲۰] با استفاده از کاتالیزورهای CuO، Cr₂O₃ و Co₃O₄، CuO موفق به کاهش

دمای تجزیه آمونیم پرکلرات از ۴۴۱/۶۱ °C به ترتیب به ۳۵۳/۱۴ °C، ۳۵۱/۵۴ °C و ۳۴۰/۸۳ °C شدند. در گزارش دیگری استفاده از کاتالیزور CuO.Cr₂O₃ و اختلاط فیزیکی با آمونیم پرکلرات، کاهش دمای تجزیه آمونیم پرکلرات را از ۴۶۷ °C به ۳۴۹ °C رسانید [۲۱]. در این گزارش، از روش الکتروشیمی استفاده شده که با روش اعمالی در این پژوهش متفاوت است. فنگ شنگ لی^۵ و همکاران [۲۲] از کاتالیزور Ni/CNTs استفاده نموده و کاهش دمای تجزیه آمونیم پرکلرات از ۴۴۶/۵ °C به ۳۴۶ °C رسیدند. فنگ لی^۶ و همکاران [۲۳] با استفاده از کاتالیزورهای CNTs، CoAl-MMO/CNT و CoAl-MMO تجزیه آمونیم پرکلرات را مطالعه نموده و کاهش دمای تجزیه آمونیم پرکلرات از ۴۴۴ °C به ترتیب به ۳۵۵ °C، ۲۹۷ °C و ۲۷۱ °C گزارش نمودند. سویی پینگ^۷ و همکاران [۲۴] نیز با استفاده از کاتالیزورهای Cu، مخلوط (Cu و CNT) و Cu/CNT و اختلاط فیزیکی با آمونیم پرکلرات موفق به کاهش دمای تجزیه آمونیم پرکلرات از ۴۷۸/۱ °C به ترتیب به ۳۹۵/۴ °C، ۳۶۳/۲ °C و ۳۵۱/۸ °C شدند.

اگرچه پژوهش‌های گوناگونی در این زمینه انجام شده است اما هنوز گزارشی در به‌کارگیری کرومیت مس سنتز شده به روش هم رسوبی معکوس و یا نانو لوله‌های کربنی اصلاح شده به عنوان یک کاتالیزور در تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات مشاهده و مقایسه آن‌ها انجام نشده است. بنابراین در این پژوهش، ضمن ارائه روش سنتز کرومیت مس و اصلاح نانو لوله‌های کربنی، این مواد به عنوان نانو کاتالیزور در تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات مورد استفاده قرار گرفته و تأثیر هرکدام در کاهش دمای تجزیه و افزایش تغییر آنتالپی احتراق آمونیم پرکلرات مورد مطالعه و پژوهش قرار گرفته و نتایج با یکدیگر مقایسه شده‌اند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

واکنشگرها شامل نیترات مس سه آبه (Cu(NO₃)₂ · 3H₂O)، با خلوص ۹۸ درصد و جرم مولکولی ۲۴۱/۶۰ g/mol، نیترات کروم نه آبه (Cr(NO₃)₃ · 9H₂O)، با خلوص ۹۷ درصد و جرم مولکولی ۴۰۰/۱۵ g/mol از شرکت LOBA Chemie هند، آمونیاک با خلوص ۲۵ درصد وزنی از شرکت مرک، نانو لوله‌های کربنی چند دیواره، با قطر تقریبی ۲۰ تا ۳۰ نانومتر و طول آن ۵ تا ۱۰ میکرومتر با خلوص ۹۰ تا ۹۵ درصد از پژوهشگاه صنعت نفت ایران، آمونیم پرکلرات (AP)^۸ با اندازه ذره ۱۵۰ میکرون از دانشگاه صنعتی مالک اشتر و آب مقطر دو بار تقطیر تهیه شده است.

5- FengSheng Li
6- Feng Li
7- Cui Ping
8- Ammonium Perchlorate

1- Xujie Yang
2- Lizhi Zhang
3- Linsheng Wang
4- Alizadeh-Gheshlaghi

۲-۲- تجهیزات

شد. محلول بدست آمده چندین بار با آب بدون یون شستشو داده شد تا pH محلول خنثی شود. سپس به وسیله دستگاه سانتیفریوژ، نانو لوله‌های کربنی چند دیواره جدا شد. در نهایت به مدت ۱۲ ساعت در دمای °C ۸۰ داخل آون (خشک کن) قرار گرفت تا مقدار آبی که توسط نانو لوله‌های کربنی در فرایند خالص سازی جذب شده بود، تبخیر شود.

۲-۵- اختلاط فیزیکی نانو کاتالیزورها با آمونیم پرکلرات

ابتدا نانو کاتالیزور کرومیت مس به میزان ۳٪ وزنی با آمونیم پرکلرات به طور معمول مخلوط شد و ۱۶ mg نانو کاتالیزور به همراه ۵۱۸ mg آمونیم پرکلرات در داخل یک بشر ریخته و سپس ۱۰ ml متیل ایزوبوتیل کتون به آن اضافه شد و به مدت ۱۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک پراکنده گردید. سپس بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد و در حال هم زدن و اعمال دمای °C ۸۰، متیل ایزوبوتیل کتون تبخیر گردید تا در نهایت نانو کاتالیزور به همراه آمونیم پرکلرات رسوب کرد. سپس با استفاده از آنالیز حرارتی نمونه مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. همچنین نانو لوله‌های کربنی اصلاح شده نیز به میزان ۳٪ وزنی با آمونیم پرکلرات مخلوط و مراحل فوق تکرار و دمای تجزیه حرارتی و تغییرات آنالیزی احتراقی آن با استفاده از آنالیز حرارتی بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز حرارتی کرومیت مس

در شکل (۱) منحنی TG-DSC مربوط به نانو ذرات کرومیت مس جهت تعیین تغییرات مختلف در دماهای گوناگون نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل نشان داده شده است در محدوده دمایی °C ۴۰۰، یک کاهش وزن حدود ۳۹٪ در TG وجود دارد. وقتی که دما از ۴۰۰ تا °C ۸۰۰ افزایش می‌یابد، تغییر کاهش وزن، ناچیز است. در منحنی DSC سه ناحیه مجزا، به ترتیب ۱۰۰ تا ۱۵۰، ۲۰۰ تا ۳۰۰ و ۴۰۰ تا °C ۵۰۰ مشاهده شده است. ناحیه اول کاهش وزن با حذف آب مطابقت دارد. ناحیه دوم مربوط به پیرولیز NO₃⁻ می‌باشد. سپس حذف مواد باقیمانده در ناحیه سوم رخ می‌دهد و احتمالاً فاز معدنی بلور کرومیت مس در دمای °C ۵۰۰ تشکیل می‌شود [۲۶].

۳-۲- آنالیز XRD

ساختار بلوری نانو کاتالیزور کرومیت مس توسط الگوی پراش اشعه x مشخص شد. همان‌طور که در شکل (۲) نشان داده شده است. پراش پیک‌ها در اطراف ۲θ، ۲۱٫۴۸، ۳۴٫۴۵، ۳۶٫۱۷، ۴۱٫۰۷، ۴۳٫۹۵، ۴۹٫۶۶، ۵۴٫۳۱، ۶۳٫۰۸، ۶۶٫۵۶، ۶۸٫۴۷، ۷۲٫۶۵، ۷۶٫۸۱ و ۸۹٫۰۱ درجه به ترتیب با انعکاس صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۲۰۲)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۴۰)، (۲۲۳)، (۴۳۰)، (۲۲۴)، (۳۳۳)، (۴۴۰) و (۶۶۲) مطابقت دارد.

تجهیزات مورد نیاز در این پژوهش شامل همزن مغناطیسی، ترازوی دیجیتالی دقیق با حداقل دقت ۰٫۰۰۰۱ گرم، کوره لوله ای، و لوازم آزمایشگاهی معمول بوده است. تجهیزات آنالیزی شامل دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD)^۱ مدل Philips -Xpert لامپ Co-Kα با طول موج ۱٫۷۴۰ آنگستروم، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)^۲ مدل (S4160 Hitachi, Japan)، طیف سنجی تبدیل فوریبه مادون قرمز (FT-IR)^۳ مدل Perkin-Elmer، طیف سنجی رامان^۴ مدل (شرکت Almaga دستگاه Thermonicolet ساخت آمریکا) و رفتار حرارتی AP با نانو کاتالیزورها، توسط دستگاه کالریمتری پیمایشی تفاضلی - وزن سنجی (TG-DSC)^۵ مدل (Metler Toledo, Switzerland)، تحت اتمسفر نیتروژن و با سرعت °C/min ۱۰، وزن نمونه مورد آنالیز ۲٫۸۹ میلی‌گرم و جنس ظرف در آنالیز آلومینیوم استفاده شده است.

۲-۳- سنتز نانو ذرات کرومیت مس به روش هم رسوبی معکوس

روش استفاده شده در این پژوهش بر اساس اصول کلی و فرایندهای شناخته شده در روش هم رسوبی است [۲۵]. بدین ترتیب، ۰٫۰۰۵ مول نیترات مس سه آبه و ۰٫۰۱ مول نیترات کروم نه آبه به ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه، سپس روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. pH محلول نمک‌های فلزی در ابتدا ۲ بود و سپس با آمونیاک (۲۵ درصد وزنی) در pH = ۸ تنظیم شد. پس از رسوب یون‌های فلزات حاصل از واکنش، رسوب حاصل صاف و توسط آب بدون یون شستشو و خنثی گردید. رسوب مورد نظر بعد از جداسازی، در یک آون در دمای °C ۱۱۰ خشک و سپس در دمای °C ۵۰۰ در یک کوره لوله ای با اتمسفر هوا به مدت زمان ۲ ساعت با سرعت °C/min ۲۰ کلسینه گردید. سرانجام پودر (سیاه رنگ) نانو کاتالیزور کرومیت مس تهیه شد.

۲-۴- اصلاح و عامل دار کردن نانو لوله‌های کربنی چند دیواره

در این روش، برای تصفیه و اصلاح نانو لوله‌های کربنی چند دیواره خام (خریداری شده از پژوهشگاه صنعت نفت) با قطر خارجی ۱۰ nm و طول ۱۰ میکرومتر، ابتدا آن‌ها در دمای °C ۳۵۰ به مدت ۲ ساعت در داخل کوره قرار داده شدند تا کربن آمورف حذف شود. سپس یک گرم از نانو لوله‌های کربنی چند دیواره در ۱۰۰ میلی لیتر اسید نیتریک HNO₃ با غلظت ۷ مول بر لیتر حل و به مدت ۱۵ دقیقه داخل دستگاه التراسونیک قرار داده شد، تا مخلوط همگنی بدست آید. پس از آن به مدت ۱۰ ساعت در دمای °C ۱۲۰ روی همزن مغناطیسی رفلاکس

1- X-ray Diffraction

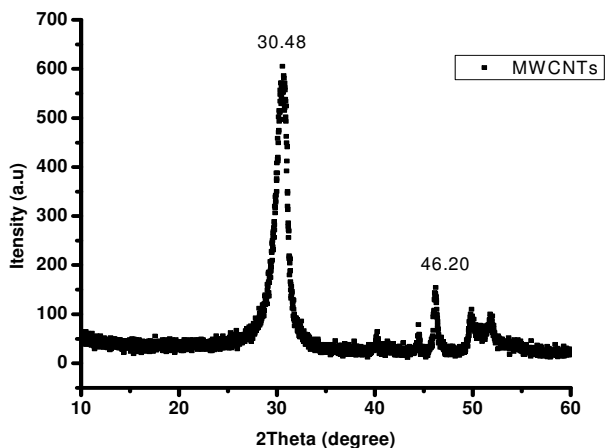
2- Field Emission Scanning Electron Microscopy

3- Fourier Transform Infrared Spectroscopy

4- Raman

5- Thermogravimetry -Differential Scanning Calorimetry

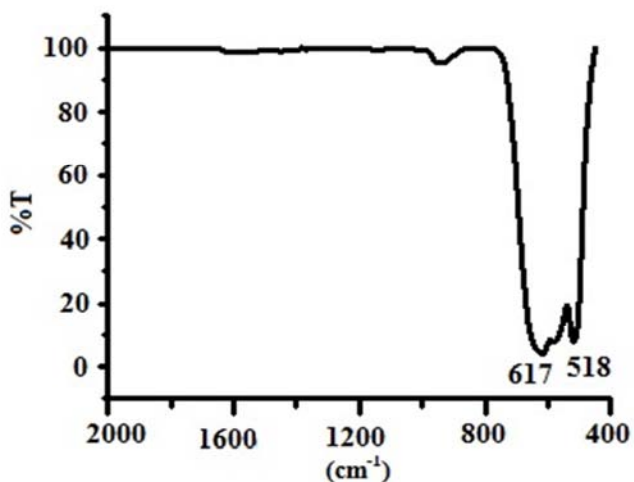
و اصلاح سطح، همان‌طور که از منحنی مشخص است، پیک‌های تفرق نانو لوله‌های کربنی در زوایای 2θ به ترتیب برابر با 30.48° و 46.20° درجه مربوط به صفحات (۰۰۲) و (۱۰۰) مشاهده شده است. انعکاس صفحات با استاندارد (JCPDS no. 12-0212)، مطابقت داشته و ساختار بلوری گرافیتی نانو لوله‌های کربنی را تأیید می‌کند.



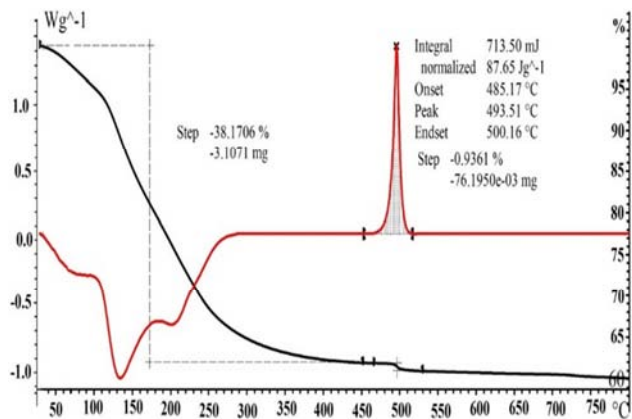
شکل ۳- الگوی XRD، MWCNTs بعد از عامل‌دار شدن.

۳-۳- آنالیز FT-IR

شکل (۴) طیف FT-IR نانو کاتالیزور کرومیت مس سنتز شده به روش هم رسوبی معکوس را نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودار ذیل مشاهده می‌شود پیک ظاهر شده در 617cm^{-1} و 517cm^{-1} مربوط به ماهیت اکسیدهای فلزی Cr-O و Cu-O می‌باشد. در نمودار هیچ گونه پیکی که نشان دهنده ناخالصی ناشی از حضور مواد آلی در نمونه باشد مشاهده نشد.



شکل ۴- طیف FT-IR نانو کاتالیزور کرومیت مس.

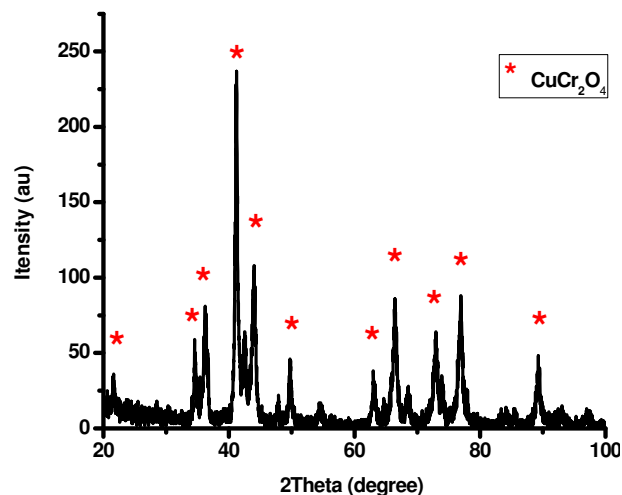


شکل ۱- ترموگرام TG-DSC، نانو ذرات کرومیت مس سنتز شده به روش هم رسوبی معکوس با سرعت حرارت دهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

انعکاس صفحات با استاندارد (JCPDS no. 005-0657)، مطابقت داشته و ساختار بلوری کرومیت مس را تأیید می‌کند. اندازه متوسط بلورکها را می‌توان با تکنیک پهن شدن پیک‌های پرتو ایکس بدست آورد. فرمول شرر اندازه بلورک را بر حسب پهنای پیک در نصف ارتفاع محاسبه می‌کند. اندازه تقریبی بلورها برای روش سنتز هم رسوبی توسط معادله ذیل، فرمول شرر^۱ برای صفحه (۳۱۱)، 18 نانومتر است [۲۷و۲۸].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

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

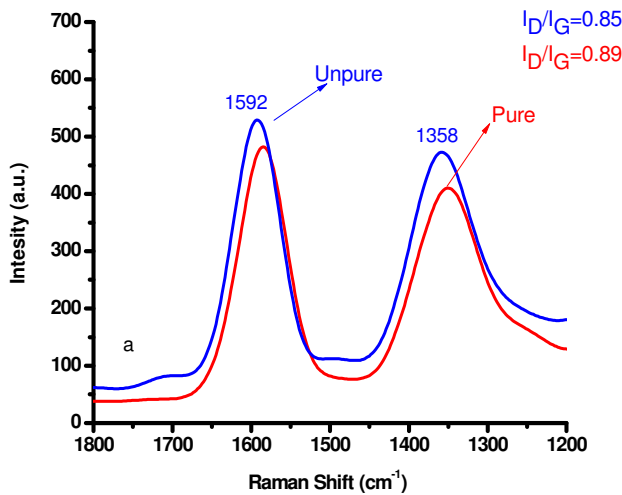


شکل ۲- الگوی XRD نمونه کلسینه شده پودر نانو کاتالیزور کرومیت مس.

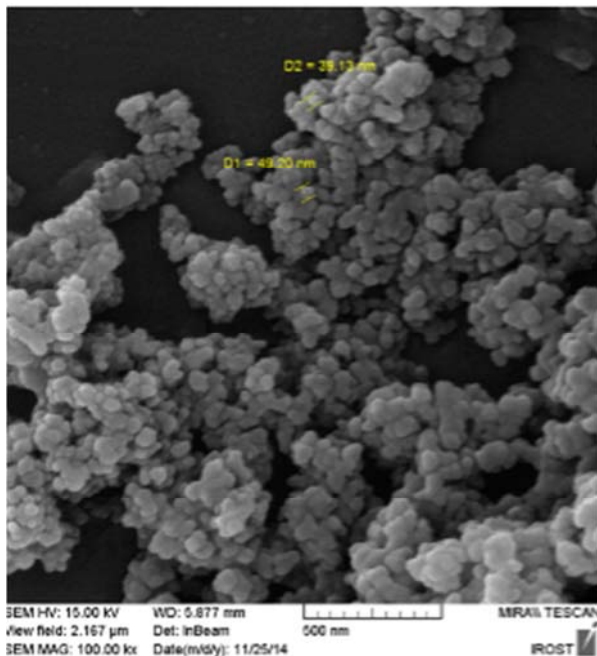
همچنین خصوصیات بلوری نانو لوله‌های کربنی با استفاده از الگوی پراش اشعه x در شکل (۳) نشان داده شده است. بعد از عملیات اسیدی

۳-۵- آنالیز FE-SEM

برای بررسی ریخت شناسی پودر سنتز شده، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی استفاده شد. همان طور که در شکل (۷) مشاهده می‌شود، بلورها به شکل گرد (Rodnd) هستند و پراکندگی و توزیع اندازه ذرات یکنواخت است. با توجه به ذره انتخابی در تصویر ملاحظه می‌شود پودر سنتز شده، دارای ابعاد ۳۰ الی ۷۰ نانومتری می‌باشد.

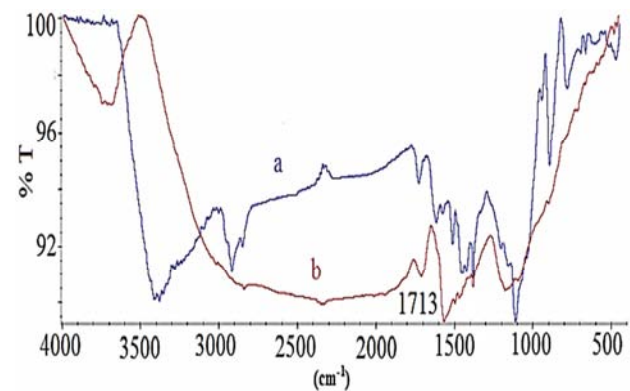


شکل ۶- طیف رامان نانو لوله کربنی خالص و ناخالص در ناحیه ۱۱۰۰ تا ۲۰۰۰ cm^{-1} .



شکل ۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، پودر نانو کاتالیزور کرومیت مس.

به علاوه بررسی طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) برای نمونه خالص شده نانو لوله‌های کربنی چند دیواره از نمونه خام اولیه در شکل (۵) نشان داده شده است. طیف سنجی مادون قرمز در ناحیه ۴۰۰ cm^{-1} تا ۴۰۰۰ cm^{-1} برای MWCNTs جهت شناسایی پیوند شیمیایی صورت گرفت. می‌توان پیک‌های ۳۳۸۴ ، ۲۹۲۱ ، ۱۷۱۳ و ۱۳۸۴ cm^{-1} را به ترتیب به ارتعاشات کششی پیوندهای O-H، گروه $(-\text{CH}_2-)$ متقارن یا نامتقارن، گروه استر مربوط به کربوکسیلیک و ارتعاشات خمشی صفحات داخلی گروه هیدروکسیل مرتبط دانست [۲۹]. البته تنها پیک شاخصی که مربوط به خالص‌سازی و عامل دار شدن در نتایج FT-IR از نانو لوله‌های کربنی مشاهده شد، پیک شاخص در حوالی ۱۷۱۳ cm^{-1} است که می‌توان با یقین بیشتری به خالص‌سازی MWCNTs نسبت داد. شایان ذکر است پیک مربوط به نانو لوله کربنی خالص در شکل (۵) نشان می‌دهد گروه هیدروکسیل در ۳۳۸۴ cm^{-1} زمانی که نانو لوله کربنی توسط اسید نیتریک اکسید شده کاهش می‌یابد یا به عبارتی ضعیف‌تر می‌شود [۲۴].



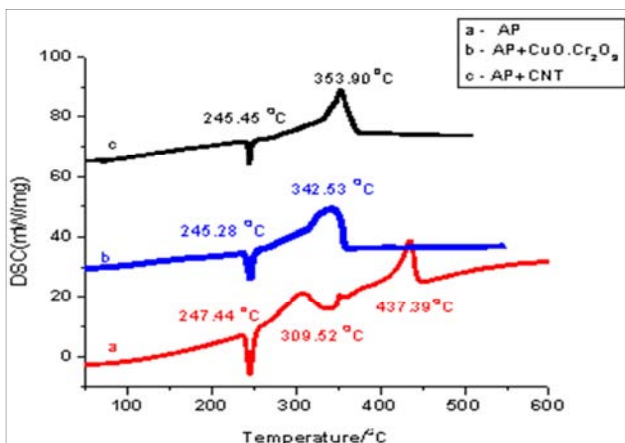
شکل ۵- طیف FT-IR (a) ناخالص، (b) عامل دار نانو لوله‌های کربنی.

۳-۴- آنالیز RAMAN

بررسی طیف سنجی رامان برای نمونه خالص شده نانو لوله‌های کربنی چند دیواره از نمونه خام اولیه در شکل (۶) نشان داده شده است. طیف سنجی رامان در ناحیه ۱۱۰۰ cm^{-1} تا ۲۰۰۰ cm^{-1} برای MWCNT جهت شناسایی پیوند شیمیایی صورت گرفت. 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 پنج ضلعی و هفت ضلعی و دیگر شکل‌های اتمی روی دیواره نانو لوله‌های کربنی و جاهای خالی آن می‌باشد. همچنین G باند مربوط به ارتعاشات صفحات داخلی دیواره گرافیتی (کربن‌های با هیبرید sp^2) می‌باشد. بنابراین اصلاح سطوح ساختار نانو لوله‌های کربنی با نسبت شدت D باند به G باند (I_D/I_G) نشان داده می‌شود. این نسبت برای نانو لوله‌های کربنی اولیه (ناخالص) $۰٫۸۵$ و نانو لوله‌های کربنی خالص $۰٫۸۹$ شده است [۳۰].

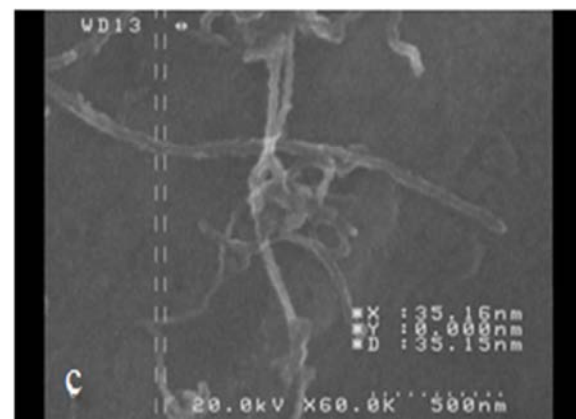
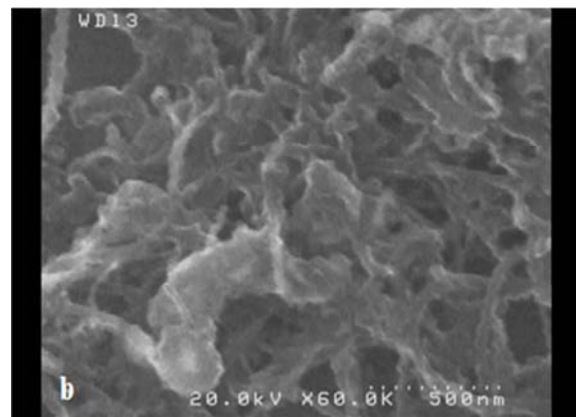
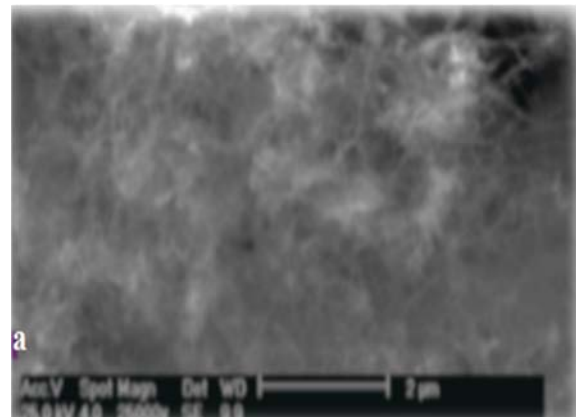
۳-۶- آنالیز تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات

شکل (۹) منحنی DSC به ترتیب برای AP خالص و (AP + ۳ درصد نانو کاتالیزور کرومیت مس) و همچنین AP خالص و (AP + ۳ درصد نانو کاتالیزور MWCNTs) در سرعت حرارت دهی 10°C را نشان می‌دهد. پیک گرماگیر AP خالص در $247/44^{\circ}\text{C}$ به جهت انتقال فاز بلوری اورتورومبیک به کیوبیک می‌باشد. پیک گرمای دمایی پایین (LTD) در $309/52^{\circ}\text{C}$ به جهت تجزیه حرارتی جزیی AP است. در حالی که پیک گرمای دمایی بالا (HTD) در $437/39^{\circ}\text{C}$ تجزیه کامل AP را نشان می‌دهد. بعد از اضافه شدن نانو کاتالیزور کرومیت مس و نانو لوله‌های کربنی اصلاح شده به ترتیب دمایی تجزیه حرارتی AP به $342/53^{\circ}\text{C}$ و $353/90^{\circ}\text{C}$ می‌رسد. همچنین تغییر آنتالپی احتراق آن به ترتیب $1132/31\text{J g}^{-1}$ و $13081/71\text{J g}^{-1}$ بدست آمد. دمایی شروع تفکیک بعد از اضافه شدن نانو کاتالیزور کرومیت مس و نانو لوله‌های کربنی اصلاح شده به ترتیب $295/54^{\circ}\text{C}$ و $309/18^{\circ}\text{C}$ می‌باشد. همان‌گونه که این نتایج نشان می‌دهد هر دو ماده کرومیت مس و نانو لوله کربنی خواص کاتالیزوری خوبی از خود بروز داده‌اند. در یک مقایسه کیفی و کمی در موضوع، کاهش دمایی تجزیه با کرومیت مس بهتر عمل نموده است و به عبارتی از نظر خواص کاتالیزوری شرایط بهتری را ارائه نموده است. از طرفی از نظر کمیت‌های بدست آمده در تغییر آنتالپی احتراق، نانو لوله‌های کربنی رفتار مساعدتری را نشان داده است. علت این امر احتمالاً به دلیل این است که در هنگام تجزیه حرارتی AP چون دما به کمیتی بالاتر از 350°C می‌رسد بخشی از ماده نانو لوله کربنی نیز می‌سوزد و همین موضوع دمایی احتراق مجموع حاصل از AP و نانو لوله را افزایش می‌دهد. در هنگامی که کرومیت مس استفاده شده است آنتالپی احتراق فقط ناشی از تجزیه حرارتی AP می‌باشد و کرومیت مس بدون هیچ تغییری در سیستم باقی می‌ماند [۲۶].



شکل ۹- ترموگرام DSC. a مربوط به AP خالص، b مربوط به AP + ۳ درصد وزنی نانو کاتالیزور $\text{CuO.Cr}_2\text{O}_3$ و c مربوط به AP + ۳ درصد وزنی نانو کاتالیزور CNT با سرعت حرارت دهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

سطوح نانو لوله‌های کربنی مربوط به مراحل خالص سازی، اکسید کردن و عملیات اسیدی در شکل (۸) نشان داده شده است. نانو لوله‌های کربنی، قبل از خالص سازی دارای ناخالصی‌های مختلفی از قبیل مواد کاتالیستی و سایر اشکال کربنی می‌باشند و به سختی می‌توان به وجود نانو لوله‌ها پی برد. به بیان دیگر نانو لوله‌ها در میان ناخالصی‌ها غوطه‌ور هستند. سپس بعد از مرحله اکسیداسیون و عملیات اسیدی وضوح تصاویر بیشتر مشاهده شده است. این مطلب موید آن است که مجموعه فرایند خالص سازی موثر بوده و نانو لوله‌ها خالص تر شده‌اند.



شکل ۸- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی a, b, c به ترتیب مربوط به نانو لوله‌های خام، اکسید شده و تحت عملیات اسیدی عامل دار شده.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش ترکیب کرومیت مس با استفاده از روش هم رسوبی معکوس حاصل شد. اندازه تقریبی بلورها توسط معادله شرر برای پیک (۳۱۱)، 18nm به دست آمد. طیف سنجی مادون قرمز ماهیت اکسیدهای فلزی Cr-O و Cu-O مربوط به کرومیت مس را در نواحی 617cm^{-1} ، 518cm^{-1} و همچنین ماهیت گروه‌های کربوکسیلیک اسید (MWNT-COOH) را در 1713cm^{-1} نشان داده است. D باند و G باند مربوط به نانو لوله‌های کربنی به وسیله طیف سنجی رامان، به ترتیب در 1358cm^{-1} و 1592cm^{-1} مشخص شده است. الگوی پراش اشعه ایکس، پیک نانو لوله‌های کربنی چند دیواره را به ترتیب در زوایای $2\theta = 30.48^\circ$ و 46.20° درجه مربوط به صفحات (۰۰۲) و (۱۰۰) ساختار گرافیتی نانو لوله‌های کربنی نشان می‌دهد. میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نشان داده است، نانو ذرات کرومیت مس دارای مورفولوژی گرد و ابعاد 30 الی 70 نانومتری می‌باشند. سپس نتایج DSC نشان می‌دهد که 3 درصد وزنی نانو کاتالیزور، دمای تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات را به اندازه 94.86°C و 83.49°C به ترتیب برای کرومیت مس و MWCNTs کاهش می‌دهد. در ضمن تغییر آنتالپی احتراق در حضور کرومیت مس مقدار 1132.31J g^{-1} و برای MWCNTs مقدار 1308.71J g^{-1} به دست آمد.

مراجع

- [10] Hua, X.; Xiaobing, W.; Li, Z. "Selective Preparation of Nanorods and Micro-Octahedrons of Fe_2O_3 and their Catalytic Performances for Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate"; Powder Technol. 2008, 185, 176-180.
- [11] Ma, Z.; Li, F.; Bai, H. "Effect of Fe_2O_3 in $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AP}$ Composite Particles on Thermal Decomposition of AP and on Burning Rate of the Composite Propellant"; Propellant, Explos., Pyrotech. 2006, 31, 447-451.
- [12] Ma, Z.; Li, F.; Chen, A. "Preparation and Thermal Decomposition behavior of TMOs/AP Composite Nanoparticles"; J. Nano Sci. 2006, 11, 142-145.
- [13] Kapoor, I. P. S.; Srivastava, P.; Singh, G. "Nanocrystalline Transition Metal Oxides as Catalysts in the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate"; Propellant, Explos., Pyrotech. 2009, 34, 351-356.
- [14] Zou, M.; Jiang, X.; Lu, L.; Wang, X. "Nano or Micro? A Mechanism on Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate Catalyzed by Cobalt Oxalate"; J. Hazard. Mater. 2012, 225, 124-130.
- [15] Chen, L.; Li, L.; Li, G. "Synthesis of CuO Nanorods and their Catalytic Activity in the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate"; J. Alloys Compd. 2008, 464, 532-536.
- [16] Liu, L. L.; Li, F. S.; Tan, L. H.; Ming, L.; Yi, Y. "Effects of Nanometer Ni, Cu, Al, NiCu Powders on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate"; Propellant, Explos. Pyrotech. 2004, 29, 34-38.
- [17] Duan, G.; Yang, X.; Chen, J.; Huang, G.; Lu, L.; Wang, X. "The Catalytic Effect of Nanosized MgO on the Decomposition of Ammonium Perchlorate"; Powder Technol. 2007, 172, 27-29.
- [18] Zhang, Y.; Liu, X.; Nie, J.; Yu, L.; Zhong, Y. "Improve the Catalytic Activity of Fe_2O_3 Particles in Decomposition of Ammonium Perchlorate by Coating Amorphous Carbon on Their Surface"; J. Solid State Chem. 2011, 184, 387-390.
- [19] Liu, T.; Wang, L.; Yang, P.; Hu, B. "Preparation of Nanometer CuFe_2O_4 by Auto-Combustion and its Catalytic Activity on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate"; Mater. Lett. 2008, 62, 4056-4058.
- [20] Henga, B.; Xiao, T.; Hu, X.; Yuan, M.; Tao, W. Huang, W.; Tang, Y. "Catalytic Activity of Cu_2O Micro-Particles with Different Morphologies in the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate"; Thermochim. Acta. 2011, 524, 135-139.
- [21] Gheshlaghi, E.; Shaabani, B.; Khodayari, Ali.; Azizian, Y.; Rahimi, R. "Investigation of the Catalytic Activity of Nano-Sized CuO , Co_3O_4 and CuCo_2O_4 Powders on Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate"; Powder Technol. 2012, 217, 330-339.
- [22] Prajakta R.; Patil, V.; Krishnamurthy, N.; Satyawati S. Joshi "Effect of Nano-Copper Oxide and Copper Chromite on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate"; Propellant, Explos., Pyrotech. 2008, 33, 266-270.
- [23] Zhang, X. J.; Jiang, Wei.; Song, Dan.; Liu, J. X.; Li, F. S. "Preparation and Catalytic Activity of Ni/CNTs Nano Composites using Microwave Irradiation Heating Method"; Mater. Lett. 2008, 26, 2343-2346.
- [24] Fan, G.; Wang, H.; Xiang, X.; Li, F. "Co-Al Mixed Metal Oxides/Carbon Nanotubes Nano Composite Prepared via a Precursor route and Enhanced Catalytic Property"; J. Solid State Chem. 2013, 197, 14-22.
- [25] Ping, C.; Li, F.; Jian, Z.; Wei, J. "Preparation of Cu/CNT Composite Particles and Catalytic Performance on Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate"; Propellant, Explos., Pyrotech. 2006, 31, 452-455.
- [26] Edrissi, M.; Hosseini, S. A.; Soleymani, M. "Synthesis and Characterization of Copper Chromite Nanoparticles Using Coprecipitation Method"; Micro. Nano. Lett. 2011, 6, 836-839
- [1] Yu, Z.; Chen, L.; Lu, L.; Yung, X. "DSC/TG-MS Study on in Situ Catalytic Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate over Co_2O_4 "; Chin. J. Catal. 2009, 30, 19-23.
- [2] Deno, N. C.; Richey, H. G.; Liu, J. S.; Lincoln, D. N. "Sucrose Synthesis"; J. Am. Chem. Soc. 1965, 87, 4533-4538.
- [3] Chen, L. J.; Li, G. S.; Qi, P.; Li, L. P. "Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate Activated Via Addition of NiO Nanocrystals"; J. Therm. Anal. Calorim. 2008, 92, 765-769.
- [4] Jacobs, P. W. M.; Whithead, H. M. "Thermal Decomposition and Combustion of Ammonium Perchlorate"; Chem. Rev. 1965, 4, 551-590.
- [5] Yu, Z.; Sun, Y.; Wei, W.; Lu, L.; Wang, X. "Preparation of NdCrO_3 Nanoparticles and their Catalytic Activity in the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate by DSC/TG-MS"; J. Therm. Anal. Calorim. 2009, 97, 903-909.
- [6] Han, X.; Sun, Y. L.; Wang, T. F.; Lin, Zh. K.; Li, Sh. F.; Zhao, F. Q.; Liu, Z. R.; Yi, J. H.; Ren, X. N. "Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate Based Mixture with Fullerenes"; J. Therm. Anal. Calorim. 2008, 91, 551-557.
- [7] Patil, P. R.; Krishnamurthy, V. N.; Joshi, S. S. "Differential Scanning Calorimetry Study of HTPB based Composite Propellants in Presence of Nano Ferric Oxide"; Propellant, Explos., Pyrotech. 2006, 31, 442-446.
- [8] Patil, P. R.; Krishnamurthy, V. N.; Joshi, S. S. "Effect of Nano-Copper Oxide and Copper Chromite on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate"; Propellant, Explos., Pyrotech. 2008, 33, 266-270.
- [9] Joshi, S. S.; Patil, P. R.; Krishnamurthy, V. N. "Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate in the Presence of Nanosized Ferric Oxide"; Defence. Sci. J. 2008, 58, 721-727.

- [30] Wu, H.; Liu, G.; Wang, X.; Zhang, J.; Chen, Y.; Shi, J.; Yang, H.; Hu, H.; Yang, S. "Solvothermal Synthesis of Cobalt Ferrite Nano Particles Loaded on Multi-Walled Carbon Nanotubes for Magnetic Resonance Imaging and Drug Delivery"; *Acta Biomater.* 2011, 7, 3496-504.
- [31] [30] Datsyuk, V.; Kalyva, M.; Papagelis, K.; Parthenios, J.; Tasis, D.; Siokou, A. "Chemical Oxidation of Multi-Walled Carbon Nanotubes"; *Carbon* 2008, 46, 833-40.
- [27] Li, W.; Cheng, H. "Cu-Cr-O Nanocomposites: Synthesis and Characterization as Catalysts for Solid State Propellants"; *Solid State Sci.* 2007, 9, 750-755.
- [28] He, T.; He, Q. "Synthesis of Nano-Sized YSZ Powder from Glycine Nitrate Process and Optimization of their Properties"; *J. Alloys. Compd.* 2005, 396, 309-315.
- [29] Saberi, D.; Sheykhani, M.; Niknam, K.; Heydari, A. "Preparation of Carbon Nanotube-Supported α -Fe₂O₃@CuO Nano Composite: A Highly Efficient and Magnetically Separable Catalyst in Cross-Coupling of Aryl Halides with Phenols"; *Catal. Sci. Technol.* 2013, 3, 2025-231.