

سنتز نانوکامپوزیت گرافن / Fe_3O_4 و بررسی فعالیت کاتالیستی آن بر رفتار سوختن آمونیوم پرکلرات

سید قربان حسینی*⁺، زهرا خدادادی پور

دانشکده شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، صندوق پستی ۳۴۵۴ - ۱۶۷۶۵، تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش نانوذره‌های آهن اکسید با روش گرمایی و نانوکامپوزیت آهن اکسید/گرافن با روش واکنش سطح گاز - مایع تهیه شد و سپس با روش‌های پراش پرتو ایکس، پرتو سنجی فرسرخ تبدیل فوری و میکروسکوپ الکترونی شناسایی شدند. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی رویشی نشان داد که نانوذره‌های آهن اکسید به صورت یکنواخت بر روی ورقه‌های گرافن قرار گرفته اند و همچنین بستر گرافن از تجمع نانوذره‌های آهن اکسید جلوگیری نمود. در مرحله بعد فعالیت کاتالیستی آهن اکسید/گرافن و نانوذره‌های آهن اکسید بر تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات با روش تجزیه وزن سنجی گرمایی و گرما سنجی رویشی تفاضلی (TGA/DSC) بررسی شد. نتیجه‌های تجزیه گرمایی نشان داد که ترکیب گرافن اکسید و آهن اکسید در نانوکامپوزیت آهن اکسید/گرافن سبب می‌شود که این نانوکامپوزیت فعالیت کاتالیزی بهتری نسبت به نانوذره‌های آهن اکسید نشان دهد.

واژه‌های کلیدی: آهن اکسید؛ گرافن؛ آمونیوم پرکلرات؛ تجزیه گرمایی.

KEYWORDS: Fe_3O_4 , Graphene; Ammonium perchlorate; Thermal decomposition.

مقدمه

به عنوان بستر مناسبی برای اتصال نانوذره‌ها استفاده می‌شود [۶]. آمونیوم پرکلرات^(۱) به عنوان اکسنده در انواع پیشرانه‌های کامپوزیتی^(۲) استفاده می‌شود [۷]. از این رو رفتار سوختن پیشرانه‌های کامپوزیتی با تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات ارزیابی می‌شود [۸]. هر چه دمای تجزیه آمونیوم پرکلرات کاهش یابد و گرمای آزاد شده افزایش یابد، سرعت سوزش پیشرانه‌ها افزایش می‌یابد. تا کنون، پژوهشگران افزودنی‌های گوناگون از جمله فلزها، مخلوط اکسید فلزها، نانوذره‌های اکسیدهای فلزهای واسطه مانند آهن (III) اکسید، مس (II) اکسید، وانادیم (V) اکسید به عنوان کاتالیزگر برای بهبود رفتار احتراقی آمونیوم پرکلرات بررسی کرده‌اند [۹ - ۱۱]. مساحت سطح بالای نانوذره‌ها و افزایش وجود نقص‌های شبکه‌ای

گرافن صفحه‌ای دو بعدی با ضخامت تک اتمی از اتم‌های کربن با هیبرید sp^2 است که با ساختار شش ضلعی در کنار هم قرار گرفته‌اند. گرافن در سال‌های اخیر به دلیل ویژگی‌های یگانه گرمایی، مکانیکی و الکتریکی و سطح ویژه زیاد مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۳ - ۱]. مواد کربنی دو بعدی در زمینه‌های گوناگون، مانند نانوکامپوزیت، سلول‌های سوختی، نانوالکترونیک، حسگرها و ابرخازن‌ها کاربرد زیادی پیدا کرده‌اند [۴، ۵]. ورقه‌های گرافن از روش‌های سنتزی بسیاری مانند اکسایش شیمیایی گرافیت، ورقه‌شدن مکانیکی گرافیت تولید شده‌اند. گرافن اکسید به دلیل حضور گروه‌های عاملی (گروه‌های هیدروکسیل، کربونیل و اپوکسی) و سطح ویژه بالا

*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: hoseinitol@yahoo.com

(۱) Ammonium perchlorate

(۲) Composite propellants

دستگاه Nicolet 800 گرفته شد. برای تأیید ساختار نانوذره‌های آهن اکسید و نانوکامپوزیت آهن اکسید/ گرافن تشکیل شده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)^(۲) مدل Philips PW1730 ساخت کشور هلند با لامپ مسی و طول موج 1.5406 \AA استفاده شد. برای بررسی ریخت شناسی و اندازه ذره‌های تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)^(۳) مدل EIGMA/VP ساخت شرکت Zeiss آلمان استفاده شد. تجزیه گرمایی نانوکامپوزیت‌های آمونیوم پرکلرات و نمونه‌های تهیه شده با تجزیه وزن سنجی گرمایی (TGA)^(۴) و گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)^(۵) با دستگاه TGA/DSC ساخت شرکت Mettler Toledo با سرعت گرمادهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ در جو هوا بررسی شد.

سنتر گرافن اکسید

برای سنتر گرافن اکسید از روش اصلاح شده هامر^(۶) استفاده شد [۱۸]. در این روش یک گرم پودر گرافیت و 0.75 گرم سدیم نترات و 130 میلی‌لیتر سولفوریک اسید غلیظ به مدت یک ساعت هم‌زده شد و سپس در حمام آب-یخ، دمای آن به صفر درجه سلسیوس کاهش یافت. پس از آن 3 گرم پتاسیم پرمنگنات به تدریج و به مدت یک ساعت به آن افزوده شد. بعد از افزودن پتاسیم پرمنگنات، دمای مخلوط واکنش تا دمای 35°C افزایش داده شد و پس از این که دو ساعت در این دما هم‌زده شد، 45 میلی‌لیتر آب دو بار تقطیر شده به ظرف واکنش افزوده شد. سپس دمای مخلوط واکنش تا دمای 90°C افزایش پیدا کرد و به مدت سی دقیقه در این دما نیز هم‌زده شد. واکنش با افزودن 140 میلی‌لیتر آب دو بار تقطیر شده و 10 میلی‌لیتر آب اکسیژنه 30% به پایان رسید و رسوب از محلول به وسیله‌ی دستگاه سانتریفیوژ جدا شد. گرافن اکسید تولید شده دو مرتبه با محلول 3% کلریدریک اسید و یک مرتبه با آب دو بار تقطیر شده به منظور حذف ناخالصی‌ها، شستشو داده شد و سپس به وسیله‌ی قیف بوختر صاف شد. فراورده به دست آمده در آون خلأ در دمای 60°C به مدت 24 ساعت خشک شد.

سنتر نانوذره‌های آهن اکسید

نانوذره‌های آهن اکسید با روش هم‌رسوبی یون‌های آهن (II) و آهن (III) در محلول آمونیاک در شرایط گرمایی تهیه شدند [۱۹].

در ساختارهای نانو و اثرهای تشدیدکنندگی سبب افزایش فعالیت کاتالیستی اکسیدهای فلزی نانومتری بر تجزیه آمونیوم پرکلرات می‌شوند [۱۲]. در میان اکسیدهای فلزهای واسطه، Fe_3O_4 (مگنتیت) به دلیل مغناطش اشباع بالا، ویژگی‌های انتقال الکترونیکی، سمیت پایین و زیست سازگاری بالا، طیف گسترده‌ای از کاربردهای بالقوه در فروسپال‌ها و به عنوان یک کاتالیزگر را شامل می‌شود [۱۳، ۱۴]. رفتار کاتالیستی Fe_3O_4 برای تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات به ندرت بررسی شده است. ونگ و همکاران^(۱) گزارش کردند که تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات با افزودن دو درصد از نانورقه، نانوذره‌ها و نانو میله‌های آهن اکسید به ترتیب 18 ، 25 و 51 درجه کاهش می‌یابد [۱۵]. چون نانوذره‌های اکسیدهای فلزی تمایل به تجمع دارند، جایگاه‌های فعال و فعالیت کاتالیستی آن‌ها کاهش پیدا میکند. از اینرو یک روش برای جلوگیری از تجمع نانوذره‌ها و حفظ فعالیت کاتالیزی آن‌ها اتصال نانوذره‌ها به یک بستر است [۱۶، ۱۷]. در این میان گرافن یک بستر مناسب برای اتصال نانوذره‌های اکسید فلزها است و انتظار می‌رود که ویژگی‌های کاتالیزی کامپوزیت آهن اکسید/ گرافن به دلیل ترکیب ویژگی‌های آهن اکسید و گرافن افزایش یابد. در این پژوهش، ابتدا نانوذره‌های آهن اکسید و نانوکامپوزیت آهن اکسید/ گرافن به صورت جداگانه تهیه شدند. سپس رفتار کاتالیزی نانوکامپوزیت تهیه شده بر تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات با روش گرماسنجی روبشی تفاضلی بررسی شد و سپس با رفتار کاتالیزی نانوذره‌ها و گرافن به تنهایی بر تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات مقایسه شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت آهن اکسید/ گرافن فعالیت کاتالیزی بهتری نسبت به نانوذره‌های آهن اکسید و گرافن اکسید دارد.

بخش تجربی

مواد و تجهیزات

پودر آمونیوم پرکلرات با اندازه $80-100$ میکرون از شرکت فلوکای سوئیس خریداری شد. تمام مواد شیمیایی در این پژوهش شامل پودر گرافیت، پتاسیم پرمنگنات، فسفر پنتاکسید، آهن نترات نه آبه، سولفوریک اسید، اتیلن گلیکول از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. طیف فروسرخ تبدیل فوریه با استفاده از

(۱) Wang et al

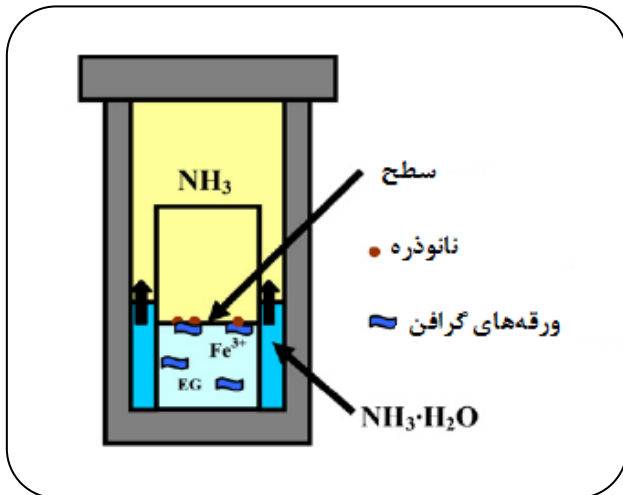
(۲) X-Ray Diffraction

(۳) Field Emission Scanning Electron Microscopy

(۴) Thermogravimetry Analysis

(۵) Differential Scanning Calorimeter

(۶) Hummer's modified method

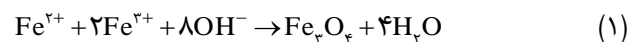


شکل ۱- طرح گرافیکی سامانه واکنش تشکیل نانوکامپوزیت آهن اکسید/ گرافن.

در بازه‌ی $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ استفاده شد (شکل ۲). نوارهای دیده شده در بازه‌ی 3408 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی O-H گروه هیدروکسیل، پیک موجود در 1734 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی C-O گروه کربونیل و کربوکسیل و پیک موجود در 1051 cm^{-1} و 1225 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی C-O و گروه‌های اپوکسی نسبت داده شد [۲۱]. در نانوکامپوزیت آهن اکسید/ گرافن ظهور پیک جدید در ناحیه 565 cm^{-1} مربوط به تشکیل پیوند آهن و اکسیژن است [۲۲]. به منظور تایید ساختار نانوکامپوزیت آهن اکسید/ گرافن، نانوذره‌های آهن اکسید و گرافن اکسید از دستگاه پراش پرتو ایکس استفاده شد که در شکل ۳ نشان داده شده است. اکسید گرافن یک پیک در 2θ برابر 11.6° دارد که مربوط به صفحه بلوری (۰۰۱) در ورقه‌های اکسید گرافن است. الگوی پراش پرتو ایکس نانوذره‌های آهن اکسید در 2θ برابر با 18.27° ، 30.10° ، 35.42° ، 43.70° ، 53.39° و 56.94° (JCPDS NO.19-0629) است. الگوی پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت آهن اکسید/ گرافن همانند الگوی پراش پرتو ایکس نانوذره‌های آهن اکسید است با این تفاوت که پیک مربوط به گرافن هم وجود دارد.

تصویرهای میکروسکوپ الکتونی روبشی نانوکامپوزیت آهن اکسید/ گرافن، نانوذره‌های آهن اکسید و گرافن اکسید در شکل ۴ نشان داده شده است که ریخت شناسی ذره‌های آهن اکسید و نانوکامپوزیت آهن اکسید/ گرافن را نشان می‌دهد. همان‌گونه که

بدین صورت که آهن (III) کلرید و آهن (II) سولفات به نسبت دو به یک، به آب مقطر افزوده شد تا غلظت 0.4 مول بر لیتر به دست آید. سپس محلول آمونیاک در دمای 25°C قطره قطره و با هم‌زدن شدید به محلول نمک آهن افزوده شد و سپس محلول به دست آمده به یک اتوکلاو افزوده شد و در شرایط گرمایی به مدت دو ساعت در دمای 90°C قرار گرفت. سرانجام نانوذره‌های سیاه به دست آمده با آب مقطر و اتانول شستشو داده شد و در دمای 60°C تحت خلا خشک شد. واکنش تشکیل نانوذره‌های Fe_3O_4 طبق معادله زیر است:



سنتز نانوکامپوزیت آهن اکسید/ گرافن

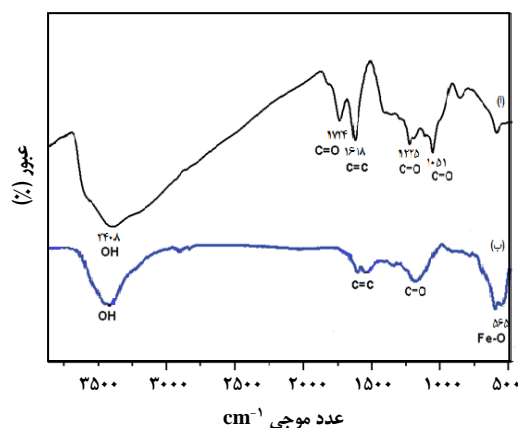
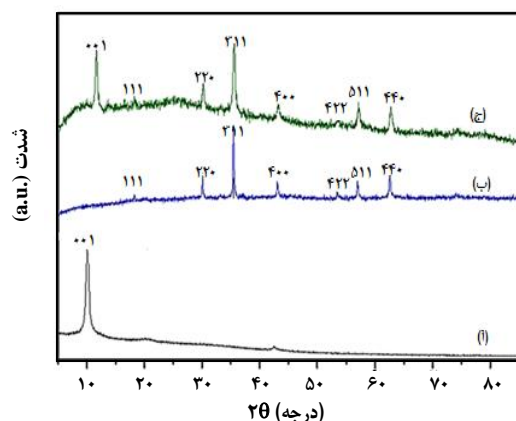
برای تهیه نانوکامپوزیت آهن اکسید/ گرافن از روش واکنش سطح گاز - مایع^(۱) استفاده شد که در شکل ۱ نشان داده شده است. نخست 0.8 گرم آهن نیترات نه آبه در ده میلی لیتر اتیلن گلیکول در یک ظرف تفلونی 20 میلی لیتری حل شد. سپس به آن 0.4 گرم گرافن اکسید افزوده شد و به مدت 4 ساعت تحت امواج فراصوت قرار گرفت تا یک سوسپانسیون همگن به دست آید. سپس ظرف تفلونی در یک اتوکلاو 100 میلی لیتری که دارای 14 میلی لیتر محلول آمونیاک است قرار داده شد و اتوکلاو در دمای 180°C به مدت 12 ساعت قرار گرفت. در این مدت نانوذره‌های آهن اکسید بر روی ورقه‌های گرافن اکسید قرار می‌گیرند و همچنان که دما افزایش می‌یابد، محلول آمونیاک تبخیر شده با یون‌های آهن در سطح گاز/ مایع واکنش می‌دهد تا ترکیب آهن هیدروکسید تشکیل شود سپس این ترکیب به وسیله اتیلن گلیکول به آهن اکسید کاهش می‌یابد [۲۰]. پس از این که مخلوط واکنش سرد شد، سانتریفیوژ می‌شود و با اتانول چندین بار شستشو داده می‌شود و فراورده‌ی جامد سیاه به دست آمده در آن خلا در دمای 100°C خشک می‌شود تا فراورده نانوکامپوزیت آهن اکسید/ گرافن به دست آید.

نتیجه‌ها و بحث

شناسایی نمونه‌های تهیه شده

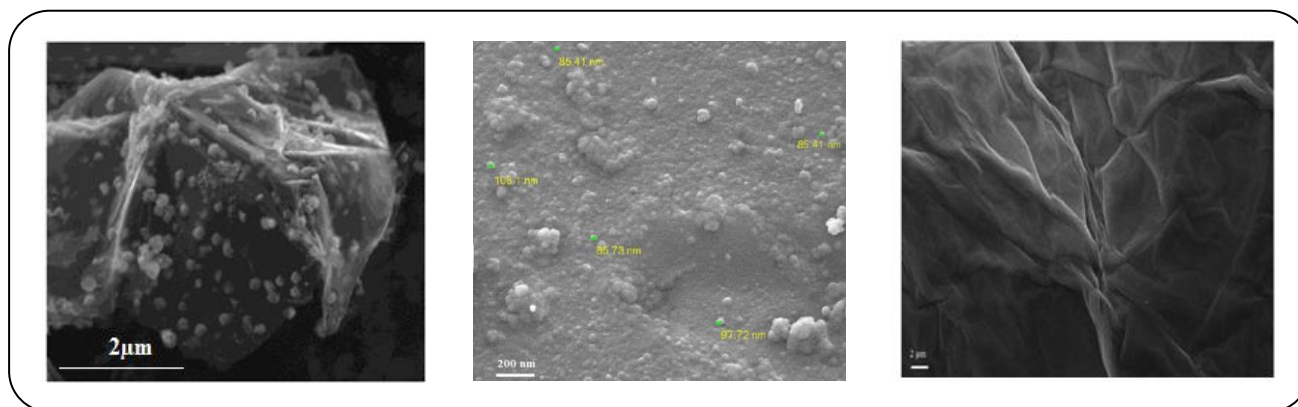
برای تأیید گروه‌های عاملی و بررسی پیوندهای شیمیایی از طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه برای نمونه‌های سنتز شده

(۱) Gas-liquid Interfacial Reaction



شکل ۳- الگوی XRD گرافن اکسید (آ)، نانوذرات آهن اکسید (ب) و نانوکامپوزیت آهن اکسید/ گرافن (ج).

شکل ۲- طیف FT-IR گرافن اکسید (آ) و نانوکامپوزیت آهن اکسید/ گرافن (ب).



شکل ۴- تصویر FE-SEM گرافن اکسید (آ)، نانوذره‌های آهن اکسید (ب) و نانوکامپوزیت آهن اکسید/ گرافن (ج).

بررسی فعالیت کاتالیزی نمونه‌های تهیه شده بر تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات

اثر نانوکامپوزیت آهن اکسید/ گرافن و آهن اکسید و گرافن اکسید به تنهایی بر تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات با گرما سنجی روبشی تفاضلی و تجزیه وزن سنجی گرمایی بررسی شد. منحنی گرما سنجی روبشی تفاضلی آمونیوم پرکلرات خالص در شکل ۵ الف نشان می‌دهد تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات طی سه مرحله رخ می‌دهد. مرحله اول یک فرایند گرماگیر در دمای 250°C – 240°C و مرحله دوم یک فرایند گرمازا در دمای 297°C است که دمای تجزیه دما پایین (LTD)^(۱) نامیده می‌شود و مربوط به تجزیه جزئی آمونیوم پرکلرات و تشکیل فرآورده‌های واسطه و مرحله سوم یک فرایند گرمازا در دمای 432°C است که دمای تجزیه دما بالا (HTD)^(۲) نامیده می‌شوند مربوط به تجزیه کامل

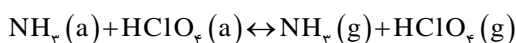
در شکل دیده می‌شود گرافن اکسید تهیه شده به صورت ورقه‌ای بوده و ضخامت ابعادشان تا چندین میکرومتر است. همچنین ذره‌های کروی آهن اکسید با اندازه‌هایی در بازه‌ی ۸۰–۱۱۰ نانومتر تشکیل می‌شوند. از آنجایی که نانوذره‌های آهن اکسید تمایل به تجمع دارند، میکروکره‌هایی در حدود یک میکرومتر را تشکیل می‌دهند. تصویرهای SEM نانوکامپوزیت آهن اکسید/ گرافن نشان می‌دهد که نانوذره‌های آهن اکسید با اندازه‌های ۶۰–۱۰۰ نانومتر بر روی سطح ورقه‌های گرافن به خوبی پراکنده شده‌اند که به دلیل حضور گروه‌های عاملی اکسیژن دار بر روی سطح گرافن اکسید جایگاه‌های فعال برای تشکیل آهن اکسید وجود دارد و تجمع آن‌ها کاهش می‌یابد. از اینرو، اتصال نانوذره‌های آهن اکسید بر روی بستر گرافن از تجمع نانوذره‌ها جلوگیری نموده و سبب پراکندگی و توزیع یکنواخت نانوذره‌ها و افزایش فعالیت کاتالیستی آن‌ها می‌شود.

(۱) Low Temperature Decomposition

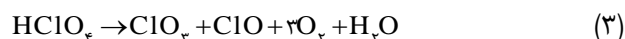
(۲) High Temperature Decomposition

(۵۴۰ ژول بر گرم) است. در شکل ۶ منحنی تجزیه گرما وزن سنجی (TGA) نشان می‌دهد که با افزایش دما از دمای محیط تا دمای $600^\circ C$ تجزیه آمونیوم پرکلرات در دو مرحله صورت می‌گیرد. که در مرحله اول که مربوط به دمای تجزیه دما پایین است ۳۱٪ و در مرحله دوم که مربوط به تجزیه دما بالاست ۶۹٪ از وزنش را از دست می‌دهد. با افزودن در حالی که با افزودن نانوکامپوزیت آهن اکسید/ گرافن طی یک مرحله کل وزنشان را از دست می‌دهند. همچنین در جدول ۱ مقایسه‌ای از نتیجه‌های فعالیت کاتالیستی نمونه‌های سنتز شده بر پایه گرافن را بر تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات را ارایه می‌دهد.

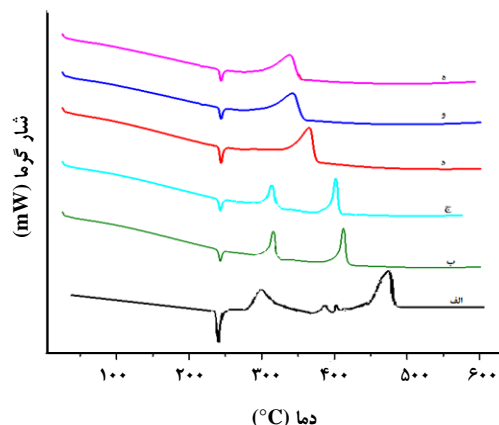
مکانیسم پیشنهاد شده برای بهبود تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات در حضور نانوکامپوزیت آهن اکسید/ گرافن در شکل ۶ نشان داده شده است. بر اساس مکانیسم انتقال الکترون^(۱)، تجزیه شدن آمونیوم پرکلرات در سه مرحله رخ می‌دهد. مرحله اول که در دمای $240-250$ درجه سلسیوس رخ می‌دهد شامل انتقال از فاز بلوری ارتورومبیک^(۲) به فاز مکعبی^(۳) است. مرحله دوم که در دمای $300-330$ درجه سلسیوس رخ می‌دهد شامل واکنش‌های دو فازی جامد - گاز تجزیه و تصعید طبق معادله زیر هستند:



مرحله سوم تجزیه شدن در دمای $450-480$ درجه سلسیوس شامل واکنش‌های زیر است:



از آنجایی که HNO و NO با یکدیگر واکنش می‌دهند، فرآورده‌های عمده در مرحله تجزیه دما بالا N_2O ، O_2 ، Cl_2 ، H_2O و مقدار اندکی NO می‌باشد. بر اساس شکل ۷، انتقال الکترون از ClO_4^- به NH_4^+ در تجزیه شدن دما پایین و تبدیل O_2 به O^- (یون سوپراکسید) در تجزیه شدن دما بالای آمونیوم پرکلرات مرحله‌های کنترل‌کننده سرعت هستند [۲۶]. سپس یون سوپراکسید همراه با فرآورده‌های دیگر به دست آمده از تجزیه $HClO_4$



شکل ۵ - منحنی تجزیه گرمایی تجزیه DSC (الف) آمونیوم پرکلرات خالص (ب) آمونیوم پرکلرات + ۵٪ گرافن اکسید (ج) آمونیوم پرکلرات + ۵٪ آهن اکسید (د) آمونیوم پرکلرات + ۲٪ نانوکامپوزیت آهن اکسید/ گرافن (و) آمونیوم پرکلرات + ۴٪ نانوکامپوزیت آهن اکسید/ گرافن (ه) آمونیوم پرکلرات + ۵٪ نانوکامپوزیت آهن اکسید/ گرافن.

آمونیوم پرکلرات است [۲۳]. همچنین بسیار مهم است که برای بهبود عملکرد فرایند تجزیه آمونیوم پرکلرات، کاتالیزگر بتواند دمای تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات را کاهش و گرمای آزاد شده را افزایش دهد. شکل ۵ فعالیت کاتالیزی نمونه‌های سنتز شده با درصد وزنی گوناگون بر تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل ۵ ب دیده می‌شود گرافن اکسید به تنهایی تاثیر اندکی بر تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات دارد. افزون بر این، در مقایسه با آمونیوم پرکلرات خالص افزودن ۵ درصد آهن اکسید به تنهایی و بدون بستر گرافن اکسید دمای تجزیه دما بالای آمونیوم پرکلرات را از دمای $432^\circ C$ به $400^\circ C$ کاهش می‌دهد. از طرف دیگر، هنگامی که ۲، ۴ و ۵ درصد وزنی نانوکامپوزیت آهن اکسید/ گرافن به آمونیوم پرکلرات افزوده می‌شود، پیک گرماگیر در دمای $240^\circ C$ ظاهر می‌شود که نشان می‌دهد کاتالیزگر بر دمای انتقال فاز تاثیر ندارد. اما دمای تجزیه دما بالا به ترتیب 345 ، 359 ، 353 درجه است. نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهد بستر گرافن سبب بهبود فعالیت کاتالیستی نانوذره‌های آهن اکسید شده است. بر اساس نتیجه‌های تجزیه DSC که در جدول ۱ نشان داده شده است گرمای آزاد شده از تجزیه نانوکامپوزیت آمونیوم پرکلرات و آهن اکسید/ گرافن بسیار بیش‌تر از گرمای آزاد شده از تجزیه آمونیوم پرکلرات خالص

(1) Electron transfer mechanism

(2) Orthorhombic

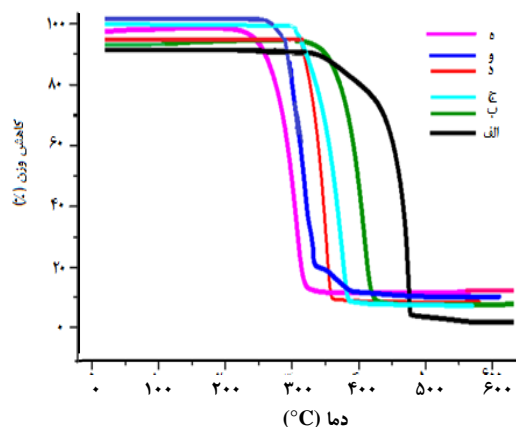
(3) Cubic

جدول ۱- نتیجه‌های فعالیت کاتالیزی نمونه‌های سنتز شده و نمونه‌های بر پایه گرافن بر تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات.

نمونه	$(^3)T_L$ ($^{\circ}C$)	$(^4)T_H$ ($^{\circ}C$)	آنتالپی (J/g)	مرجع
AP ^(۱)	۲۹۷	۴۵۲	۵۹۰	[۲۳]
AP + ۵% GO ^(۲)	۳۱۰	۴۱۵	۶۱۰	پژوهش حاضر
AP + ۵% Fe ₃ O ₄	۳۰۵	۴۰۰	۸۲۹	پژوهش حاضر
گرافن / (Fe ₃ O ₄ / ۲%)	-	۳۶۵	۱۲۵۵	پژوهش حاضر
گرافن / (Fe ₃ O ₄ / ۴%)	-	۳۵۹	۱۳۰۵	پژوهش حاضر
گرافن / (Fe ₃ O ₄ / ۵%)	-	۳۵۳	۱۳۴۴	پژوهش حاضر
گرافن / نیکل (۱%)	۳۰۰٫۱	۳۳۰٫۵	-	[۲۴]
گرافن / منگنز (III,II) اکسید (۵%)	-	۲۹۱٫۸	-	[۲۵]
گرافن (۵%)	-	۴۲۸٫۱	-	[۲۵]
گرافن / آهن (III) اکسید (۲%)	-	۳۶۷	-	[۲۶]
گرافن اکسید / مس (II) اکسید (۲%)	۲۹۶	۳۱۵	۱۳۴۷	[۲۷]

(۱) آمونیوم پرکلرات، (۲) گرافن اکسید، (۳) دمای تجزیه دما پایین، (۴) دمای تجزیه دما بالا

اکسیژن رخ دهد. با افزایش فشار جزئی اکسیژن، یون سوپراکسید تشکیل شده بر روی سطح نانوذره‌های اکسید فلز سبب افزایش سرعت اکسایش آمونیاک و در نتیجه افزایش سرعت تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات و گرمای آزاد شده می‌شوند [۱۲]. از سویی اورینتال‌های ۳d پر نشده در یون‌های آهن سبب ایجاد حفره (منبع الکترون) و افزایش سرعت انتقال الکترون و بالا رفتن سرعت واکنش تجزیه شدن می‌شوند. گرچه بدون بستر گرافن، نانوذره‌های آهن اکسید تمایل به تجمع دارند و سایت‌های فعال کم‌تری برای جذب الکترون‌ها دارند [۲۶]. گرافن به دلیل داشتن مساحت سطحی بالا از تجمع نانوذره‌های آهن اکسید جلوگیری نموده و هدایت الکتریکی بالای گرافن سبب افزایش سرعت انتقال الکترون و افزایش سرعت دو مرحله کنترل‌کننده سرعت تجزیه آمونیوم پرکلرات که در بالا توضیح داده شد، می‌شوند. از این رو نانوکامپوزیت آهن اکسید/ گرافن فعالیت کاتالیزی بهتری نشان می‌دهد.

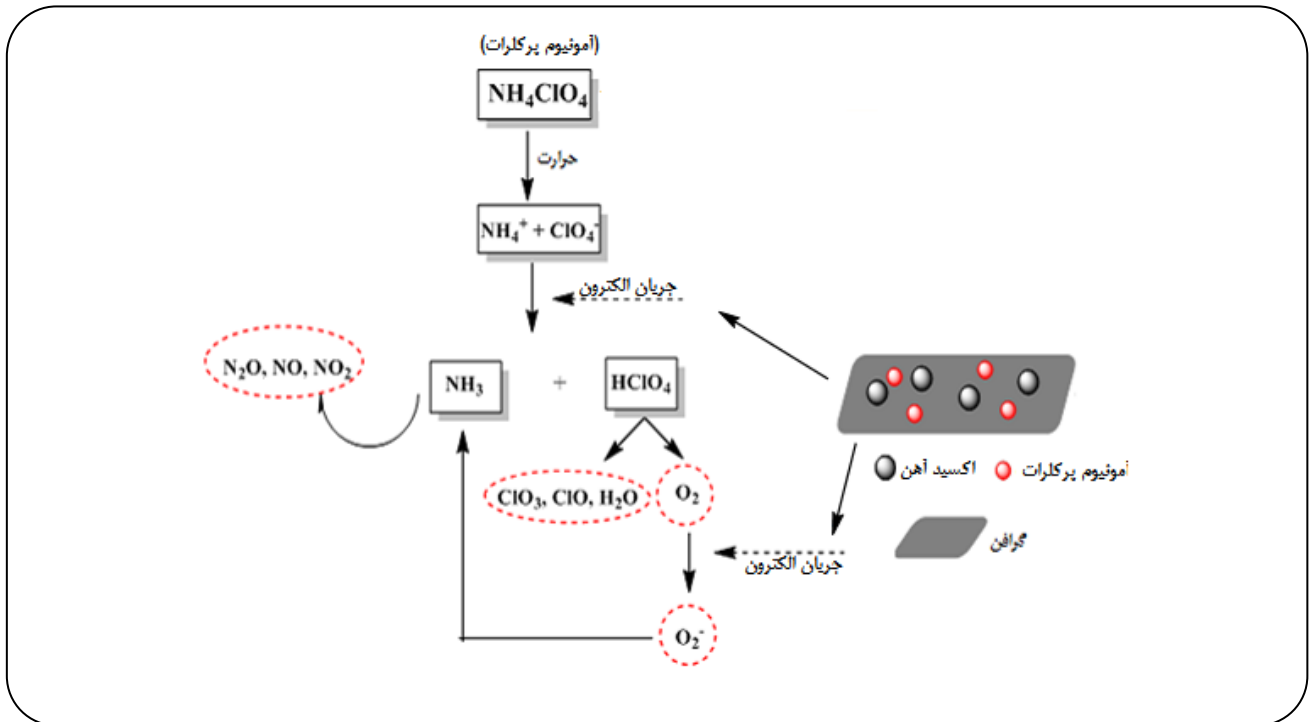


شکل ۶- منحنی تجزیه گرمایی تجزیه TGA (الف) آمونیوم پرکلرات خالص (ب) آمونیوم پرکلرات + ۵% گرافن اکسید (ج) آمونیوم پرکلرات + ۵% آهن اکسید (د) آمونیوم پرکلرات + ۲% نانوکامپوزیت آهن اکسید/ گرافن (و) آمونیوم پرکلرات + ۴% نانوکامپوزیت آهن اکسید/ گرافن (ه) آمونیوم پرکلرات + ۵% نانوکامپوزیت آهن اکسید/ گرافن.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوکامپوزیت آهن اکسید/ گرافن تهیه شد بدین‌صورت که نانوذره‌های آهن اکسید به صورت درجا بر روی ورقه‌های گرافن اکسید با استفاده از واکنش سطح جامد - گاز قرار گرفتند. سپس نانوذره‌های آهن اکسید با روش گرمایی سنتز

به تجزیه NH_3 کمک می‌کنند و واکنش تجزیه شدن آمونیوم پرکلرات کامل می‌شود. کاتالیزگرهایی بیش‌ترین تأثیر را بر تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات دارند که تجزیه پرکلریک اسید را سرعت بخشند. از سویی نانوذره‌ها در مقیاس نانو به دلیل داشتن سطح فعال بیش‌تر سبب می‌شوند که اکسایش NH_3 با برخورد بین آمونیاک و



شکل ۷- مکانیسم تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات در حضور نانوکامپوزیت آهن اکسید/ گرافن [۲۸]

افزودن نانوذره‌های آهن اکسید دمای تجزیه دما بالای آمونیوم پرکلرات را به دمای $400^{\circ}C$ کاهش می‌دهد. همچنین این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت تهیه شده به دلیل اثر تشدیدکنندگی ما بین گرافن و آهن اکسید، سطح بالا، هدایت گرمایی و الکتریکی بالای گرافن و پراکندگی خوب نانوذره‌های آهن اکسید فعالیت کاتالیزی بالاتری را نشان داد.

و نمونه‌های تهیه شده با روش پراش پرتو ایکس، طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه و میکروسکوپ الکترونی شناسایی شدند. سپس این نانوکامپوزیت تهیه شده به عنوان کاتالیزگر پایدار و موثر برای تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات استفاده شد. نتیجه‌های تجزیه گرمایی نشان داد که بستر گرافن از تجمع نانوذره‌های آهن اکسید جلوگیری نمود و افزودن ۵ درصد نانوکامپوزیت آهن اکسید/ گرافن دمای تجزیه دما بالای آمونیوم پرکلرات را از دمای $452^{\circ}C$ به دمای $353^{\circ}C$ کاهش می‌دهد در حالی که

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۴/۲۵ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۸/۸

مراجع

- [1] Berger C., Song Z., Li X., Wu X., Brown N., Naud C., Mayou D., Li T., Hass J., Marchenkov A.N., [Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene](#), *Science*, **312**: 1191-1196 (2006).
- [2] Geim A.K., Novoselov K.S., [The Rise of Graphene](#), *Nat. Mater.*, **6**(3): 183-191 (2007).
- [3] Naseri A., Barati R., Rasoulzadeh F., Bahram M., [Studies on Adsorption of Some Organic Dyes from Aqueous Solution onto Graphene Nanosheets](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **34**(2): 51-60 (2015).

- [4] Lake P. B., Brimicombe P.D., Nair R.R., Booth T.J., Jiang D., Schedin F., Ponomarenko L.A., Morozov S.V., Gleeson H.F., Hill E.W., [Graphene-Based Liquid Crystal Device](#), *Nano Lett.*, **8**(6): 1704-1708 (2008).
- [5] Arsat R., Breedon M., Shafiei M., Spizziri P., Gilje S., Kaner R., Kalantar-zadeh K., Wlodarski W., [Graphene-Like Nano-Sheets for Surface Acoustic Wave Gas Sensor Applications](#), *Chem. Phys. Lett.*, **467** (4): 344-347(2009).
- [6] Zhao J., Liu Z., Qin Y., Hu W., [Fabrication of Co₃O₄/Graphene Oxide Composites Using Supercritical Fluid and Their Catalytic Application for the Decomposition of Ammonium Perchlorate](#), *Cryst. Eng. Comm.*, **16** (10): 2001-2008 (2014).
- [7] Zh J.i, Tian-Fang W., Shu-Fen L., Feng-Qi Z., Zi-Ru L., Cui-Mei, Y. Yang L., Shang-Wen L., Gang-Zhui Z., [Thermal Behavior of Ammonium Perchlorate and Metal Powders of Different Grades](#), *J. Therm. Anal. Calorim.*, **85** (2): 315-320 (2005).
- [8] Zarrin Ghalam Moghaddam A., Hashemi Pour Rafsanjani A.A., [The Role of Boron in Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **19**(1): 40-42 (2000).
- [9] Hosseini S.G., Ahmadi R., Ghavi A., Kashi A., [Synthesis and Characterization of \$\alpha\$ -Fe₂O₃ Mesoporous Using SBA-15 Silica as Template and Investigation of Its Catalytic Activity for Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate Particles](#), *Powder Technol.*, **278**: 316-322 (2015).
- [10] Ayoman E., Hosseini S.G., [Synthesis of CuO Nanopowders by High-Energy Ball-Milling Method and Investigation of Their Catalytic Activity on Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate Particles](#), *J. Therm. Anal. Calorim.*, **123**(2): 1213-1224 (2016).
- [11] Zhang Y., Wang N., Huang Y., Wu W., Huang C., Meng C., [Fabrication and Catalytic Activity of Ultra-Long V₂O₅ Nanowires on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate](#), *Ceram. Int.*, **40** (7): 11393-11398 (2014).
- [۱۲] حسینی، سید قربان؛ ایومن، اسماعیل؛ بررسی فعالیت کاتالیست نانوذره‌های CuO در تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۲) ۳۴: ۱۳ تا ۲۳ (۱۳۹۴).
- [13] Liu E., Zhang W., Zheng J. G., Hu X., Ou H., Du R., Kou C., Zhai Y., Xu Q., Du J., [Inverse Magnetoresistance in Textured Fe₃O₄ Film](#), *J. Alloys Compd.*, **649**: 239-243 (2015).
- [14] Urbanova V., Magro M., Gedanken A., Baratella D., Vianello F., Zboril R., [Nanocrystalline Iron oxides, Composites, and Related Materials as a Platform for Electrochemical, Magnetic, and Chemical Biosensors](#), *Chem. Mater.*, **26** (23): 6653-6673 (2014).
- [15] Wang W., Yao J., [Catalytic Activity of Magnetite with Different Shapes for the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate](#), *Chem. Lett.*, **43** (10): 1554-1556 (2014).
- [16] Stankovich S., Dikin D.A., Dommett G.H., Kohlhaas K.M., Zimney E.J., Stach E.A., Piner R.D., Nguyen S.T., Ruoff R.S., [Graphene-Based Composite Materials](#), *Nature*, **442**: 282-286 (2006).

- [17] Zhao Y., Song X., Song Q., Yin Z., [A Facile Route to the Synthesis Copper Oxide/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites and Electrochemical Detection of Catechol Organic Pollutant](#), *Cryst. Eng. Comm.*, **14** (20): 6710-6719 (2012).
- [18] Becerril H.A., Mao J., Liu Z., Stoltenberg R.M., Bao Z., Chen Y., [Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors](#), *ACS Nano.*, **2**(3): 463-470 (2008).
- [19] Lu A.H., Salabas E.e.L., Schüth F., [Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application](#), *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**: 1222-1244 (2007).
- [20] Cui Z. M., Jiang L. Y., Song W. G., Guo Y. G., [High-Yield Gas–Liquid Interfacial Synthesis of Highly Dispersed \$Fe_3O_4\$ Nanocrystals and Their Application in Lithium-Ion Batteries](#), *Chem. Mater.*, **21** (6): 1162-1166 (2009).
- [21] Shi R., Yan L., Xu T., Liu D., Zhu Y., Zhou J., [Graphene Oxide Bound Silica for Solid-Phase Extraction of 14 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Mainstream Cigarette Smoke](#), *J. Chromatogr. A.*, **1375**: 1-7 (2015).
- [22] Zaitsev V.S., Filimonov D.S., Presnyakov I.A., Gambino R.J., Chu B., [Physical and Chemical Properties of Magnetite and Magnetite-Polymer Nanoparticles and Their Colloidal Dispersions](#), *J. Colloid Interface Sci.*, **212** (1): 49-57(1999).
- [23] Hosseini S.G., Abazari R., Gavi A., [Pure \$CuCr_2O_4\$ Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Their Morphological and Size Effects on the Catalytic Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate](#), *Solid State Sci.*, **37**: 72-79 (2014).
- [24] Li N., Cao M., Wu Q., Hu C., [A Facile One-Step Method to Produce Ni/Graphene Nanocomposites and Their Application to the Thermal Decomposition of Ammonium Pperchlorate](#). *Cryst. Eng.Comm.*, **14** (2): 428-34 (2012).
- [25] Li N., Geng Z., Cao M., Ren L., Zhao X., Liu B., Tian Y., Hu C., [Well-Dispersed Ultrafine \$Mn_3O_4\$ Nanoparticles on Graphene as a Promising Catalyst for the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate](#), *Carbon*, **54**: 124-132 (2013).
- [26] Yuan Y., Jiang W., Wang Y., Shen P., Li F., Li P., Zhao F., Gao H, [Hydrothermal Preparation of \$Fe_2O_3\$ /Graphene Nanocomposite and Its Enhanced Catalytic Activity on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate](#), *Appl. Surf. Sci.*, **303** (1): 354-359 (2014).
- [27] Zhu J., Zeng G., Nie F., Xu X., Chen S., Han Q., Wang X, [Decorating Graphene Oxide with \$CuO\$ Nanoparticles in a Water–Isopropanol System](#). *Nanoscale.*, **2**(6): 988-994 (2010).
- [28] Dey A., Athar J., Varma P., Prasant H., Sikder AK., Chattopadhyay S, [Graphene-Iron Oxide Nanocomposite \(GINC\): an Efficient Catalyst for Ammonium Perchlorate \(AP\) Decomposition and Burn Rate Enhancer for AP Based Composite Propellant](#), *RSC Adv.*, **5**(3):1950-60 (2015).