

## تهیه ساختار سه بعدی و متخلخل $m\text{-CuO@C/G}$ با کمک روش قالب سخت برپایه سیلیکای $\text{KIT-6@C/G}$ و بررسی اثر کاتالیزگری آن بر روی تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات

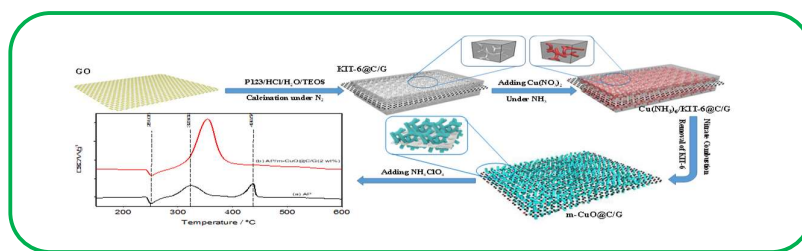
فرزانه میرزایی و رزگار احمدی\*

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

تاریخ دریافت: ۸ آبان، ۱۴۰۰ تاریخ پذیرش: ۲۳ اسفند، ۱۴۰۰

**چکیده:** در این پژوهش، کاتالیزگرهای متخلخل بر پایه  $\text{CuO}$  با استفاده از قالب سیلیکای مزومتخلخل مکعبی سه بعدی ( $\text{KIT-6}$ ) و مس نیترات به عنوان ماده اولیه  $\text{CuO}$ ، با شیوه قالب ریزی و روش احتراق نیترات سنتز شد. قالب های سیلیکا با لایه کربنی در جداره داخلی ( $\text{KIT-6@C}$ ) و یا قرار گرفته بر روی صفحه های گرافین ( $\text{KIT-6@C/G}$ ) با کلسینه شدن در اتمسفر بی اثر و کربنه شدن فعال کننده سطحی و گرافن اکسید تهیه شد. ریخت شناسی، آنالیز عنصری و ویژگی ساختاری قالب ها و کاتالیزگرها با روش های دستگاهی پراش پرتو ایکس، پراکندگی انرژی پرتو ایکس، میکروسکوپ های الکترون روبشی و عبوری و روش جذب و واجذب نیتروژن شناسایی شد. نتایج حاکی از تشکیل ساختار مکعبی برای قالب ها بود و کاتالیزگرهای حاصل ساختاری بلورین مونوکلینیک و خالص از  $\text{CuO}$  داشتند و تا حدودی هم دارای ساختار کپی برداری شده از قالب سیلیکای مکعبی بودند. نتایج جذب و واجذب نیتروژن برای  $m\text{-CuO@C/G}$  نشان داد که کاتالیزگر، دارای ساختاری متخلخل با ناحیه هایی با نظم کم متشکل از حفره های ماکرو و مزو، با مساحت سطح ویژه  $50/0$  مترمربع بر گرم با متوسط اندازه حفره های  $4/8$  نانومتر می باشد. فعالیت کاتالیزگر  $m\text{-CuO@C/G}$  بر روی تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات با روش گرماسنجی روبشی تفاضلی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزودن ۲ و ۵ درصد وزنی از کاتالیزگر  $m\text{-CuO@C/G}$ ، دمای تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات به ترتیب به میزان  $82/6$  و  $88/5$  درجه سانتیگراد کاهش یافت و مقدارهای گرمایی ویژه آزاد شده آن ها برای تجزیه آمونیوم پرکلرات به ترتیب  $2$  ( $820 \text{ J g}^{-1}$ ) و  $2/5$  ( $1085 \text{ J g}^{-1}$ ) برابر مقدار مربوط به آمونیوم پرکلرات خالص بودند.

**کلید واژه:** تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات، سیلیکای متخلخل مکعبی سه بعدی، قالب ریزی، مس اکسید مزومتخلخل.



### ۱- مقدمه

و یا برای ایجاد فشار در عملیات های عمیق دریایی نیز مورد استفاده قرار می گیرند [۲]. در این راستا، پیشراندهای جامد کامپوزیتی به طور گسترده به عنوان یکی از مهم ترین منابع انرژی پیشراندها به ویژه در زمینه پرتاب موشک و حمل وسایل نقلیه فضایی مورد استفاده قرار گرفته اند. با توسعه سریع فناوری فضایی و افزایش رقابت میان ملل مختلف و افزایش نیازمندی در این زمینه باعث شده است که بهبود کارایی پیشراندهای جامد کامپوزیتی بسیار مورد توجه قرار گیرد. بنابراین، توسعه چنین کامپوزیت هایی با ویژگی تولید انرژی بیشتر، افزایش دامنه شلیک و بهبود پایداری به اصلی ترین مسیر پژوهشی این زمینه تبدیل شده

پیشراندها، ترکیب هایی پرا انرژی هستند که با احتراق سریع و بدون انفجار حجم زیادی از گازهای داغ را تولید می کنند که این گازها می توانند نیروی محرکه ای برای پیش راندن تجهیزات فضایی با حرکت کنترل دار، گلوله تفنگ و موشک باشند [۱]. زیرا در اثر عملکرد پیشراندها در موتورها، جرم معینی از سیال به صورت گاز تولید می شود و با شتاب از موتور خارج می گردد، که عکس العمل این شتاب می تواند باعث ایجاد نیروی رانش به جلو در پرتابه ها شود. به علاوه پیشراندها در وسایل تولیدکننده گاز برای به حرکت در آوردن توربین، پر کردن کیسه هوای اتومبیل ها

به کار برده شده است، تاثیر قابل توجهی در بهبود فعالیت کاتالیزگری نداشته است [۱۶-۱۲].

بنابراین، بسیاری از پژوهش‌ها بر روی روش شیمیایی یعنی به کارگیری کاتالیزگرهای مختلف برای تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات متمرکز شده است، به طوری که افزودن مقدار کمی از کاتالیزگر باعث تسریع فرایند گردد. به کارگیری کاتالیزگر مناسب می‌تواند دمای تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات را کاهش و سرعت تجزیه گرمایی و مقدار گرمای آزاد شده را نیز افزایش دهد، که این‌ها برای کوتاه کردن زمان احتراق و افزایش سرعت سوختن پیشرانده مفید است. علاوه بر این، شاخص فشار پیشرانده می‌تواند با طراحی منطقی کاتالیزگر نیز تنظیم گردد [۷]. در نتیجه طراحی و ساخت مواد مختلف کاتالیزگر با معماری‌های پیچیده میکرو یا نانو به دغدغه اصلی سال‌های اخیر این زمینه پژوهشی تبدیل شده‌اند.

در چند دهه اخیر انواع کاتالیزگرها مانند پودرهای فلزی [۱۷]، آلیاژهای فلزی [۱۸]، اکسیدهای فلزی [۱۹]، هیدروکسیدهای فلزی [۲۰]، کبلیت‌های آلی-فلزی [۲۱]، کامپوزیت‌های قرار گرفته بر روی کربن [۲۲] و موارد دیگری در اصلاح رفتار تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات موثر بوده‌اند. اما در پنج سال گذشته، بیشتر کارهای پژوهشی بر روی اکسیدهای فلزات واسطه و اکسیدهای فلزات واسطه قرار گرفته بر روی کربن متمرکز شده‌اند و به دلیل واکنش‌پذیری بیشتر، تشکیل ساختارهای متنوع، هزینه کمتر و فراوانی طبیعی اثر کاتالیزگری آنها بر روی تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات بررسی شده است.

اگر چه بیشتر پژوهش‌های انجام گرفته در سال‌های گذشته در این رابطه، بررسی فعالیت کاتالیزگری اکسیدهای فلزی با اندازه میکرومتر برای تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات بوده است [۲۳ و ۲۴]، اما به‌تازگی تعداد زیادی از کاتالیزگرهای اکسیدی با اندازه نانومتری برای تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند [۲۵]. بسیاری از گزارش‌ها حاکی از فعالیت کاتالیزگری بسیار بیشتر اکسیدهای فلزی نانومتری نسبت به اکسیدهای متناظر با اندازه میکرومتری است. نتایج حاصل کاهش دمای تجزیه‌ای، افزایش سرعت واکنش و افزایش گرمای آزاد شده از تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات را نشان داده‌اند. چنین افزایش فعالیت کاتالیزگری اکسیدهای فلزی نانومتری برای تجزیه آمونیوم پرکلرات به مساحت سطح بالای نانو ذرات [۲۶]، افزایش وجود نقص‌های شبکه‌ای در ساختارهای نانو [۲۷] و اثرهای تشدیدکنندگی و کاتالیزگری بسترها در مخلوط‌ها [۲۸] نسبت داده شده است. به طور کلی مشخص شده است که نانو کاتالیزگرهای مناسب و موثر بر تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات هنگامی که به پیشرانده‌های کامپوزیتی جامد مبتنی بر آمونیوم پرکلرات افزوده می‌شوند، به‌طور قابل توجهی منجر به سرعت‌های سوختن بالاتر می‌گردند [۲۹].

است. اجزای تشکیل‌دهنده پیشرانده‌های جامد کامپوزیتی شامل عامل اکسنده، چسب پلیمری و دیگر ترکیب‌های افزودنی بهبود دهنده عملکرد می‌باشند [۳]. آمونیوم پرکلرات (AP) به عنوان یک اکسنده قوی دارای ویژگی‌های منحصر به فردی نظیر چگالی بالا، محتوای اکسیژن بالا، تولید گرمای زیاد، سرعت تولید گاز بالا و پایداری طولانی می‌باشد [۴]. به دلیل چنین ویژگی‌های شاخصی، از آمونیوم پرکلرات به طور گسترده به عنوان عامل اکسنده در پیشرانده‌های جامد کامپوزیتی استفاده می‌شود، به طوری که بین ۶۰ تا ۷۰ درصد و حتی در بعضی از فرمول‌بندی‌ها حتی تا ۹۰ درصد وزنی کل پیشرانده جامد کامپوزیتی را به خود اختصاص می‌دهد [۵]. در نتیجه ویژگی‌های آمونیوم پرکلرات اثر قاطعی بر روی ویژگی‌های پیشرانده جامد کامپوزیتی خواهد گذاشت و بدین ترتیب می‌تواند دو عامل کلیدی سرعت سوختن و کارایی انرژی که به طور مستقیم بر ویژگی‌های بالستیکی موشک‌ها و راکت‌ها تاثیر می‌گذارند را محدود کند [۶]. پس بهبود سرعت سوختن و کارایی انرژی پیشرانده می‌تواند با بهبود تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات افزایش داده شود.

دو روش فیزیکی (عملیات فرا ریزسازی آمونیوم پرکلرات و یا افزودن ساختارهایی مانند گرافن با هدایت گرمایی و الکترونیکی بالا) و روش شیمیایی (استفاده از انواع کاتالیزگرها) برای اصلاح تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات وجود دارد [۷ و ۸]. اثر عملیات فراریزسازی اندازه ذرات آمونیوم پرکلرات می‌تواند به افزایش مساحت سطح ویژه و تعداد جایگاه‌های فعال ارتباط داده شود. اما به دلیل تمایل ذرات بسیار ریز به تجمع و در کنار هم بودن، تاثیرگذاری ذرات ریز به کار برده شده کاهش می‌یابد. به‌علاوه در فرایند ریزسازی، برای اطمینان از موارد ایمنی و جلوگیری از رخ دادن انفجار، حتماً بایستی فرایند در شرایط ویژه‌ای انجام شود [۹]. در یک شیوه فیزیکی دیگر، افزودن مواد کربنی نظیر گرافن از یک طرف می‌تواند باعث افزایش انتقال گرما در پیشرانده در راستا مسیر انتشار واکنش شود، زیرا که سرعت سوختن پیشرانده جامد بستگی به سرعتی دارد که در آن گرما از یک بخش سوخته شده به بخش نسوخته منتقل شود که این می‌تواند با افزودن گرافن با هدایت گرمایی بالا حاصل شود [۱۰]. از طرف دیگر، گرافن با هدایت الکتریکی بالا می‌تواند با سرعت بخشی به انتقال‌های الکترونی که در تجزیه آمونیوم پرکلرات مشارکت دارند، باعث بهبود در سرعت سوختن پیشرانده گردد. پس گرافن نه تنها واکنش‌های احتراق را کاتالیز می‌کند، بلکه به عنوان منبع سوخت در واکنش شرکت کرده و پس از مصرف نیز هیچ باقیمانده‌ای به جا نمی‌گذارد [۱۱]. اما برخی موارد گزارش شده در متون برای بررسی اثر کاتالیزگری ساختار دو بعدی گرافن بر روی بهبود تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات، بیانگر تاثیر ناچیز آن بوده و حتی در مواردی نیز که به عنوان بستری برای اکسیدهای فلزی

هیچ کدام از روش‌های سنتزی مرسوم مانند واکنش یک مرحله‌ای حالت جامد در دمای اتاق، تجزیه گرمایی نمک‌های فلزات و آسیاب مکانیکی پودرهای تجاری برای تهیه نانو بلورهای اکسیدی با پخش شدگی بالا مناسب نمی‌باشند [۳۰]. پس در سال‌های اخیر با توسعه نانو فناوری شیوه‌های سنتزی جدیدی برای تهیه اکسیدهای فلزی نانو بلورین با فعالیت کاتالیزگری مؤثرتر بر روی تجزیه گرمایی آمونیم پرکلرات گسترش یافته است که برخی از این روش‌ها شامل سل-ژل، میکرومولسیون، هم‌رسوبی صوت‌شیمیایی، هم‌رسوبی، حلال گرمایی و روش‌های مبتنی بر قالب‌ها می‌باشند [۳۱]. در این زمینه علاوه بر سنتز اکسیدهای فلزی نانو بلورین، در سال‌های اخیر برای دستیابی به سطح بیشتر و کاتالیزگرهای کارآمدتر در تجزیه آمونیم پرکلرات، سنتز نانو کاتالیزگرهایی با ساختار، ریخت و شکل‌های ویژه مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است که به دلیل داشتن ساختارهای ویژه در نانوذراتشان، فعالیت‌های کاتالیزگری قابل توجهی در تجزیه حرارتی آمونیم پرکلرات از خود نشان داده‌اند.

برای مقایسه اثر کاتالیزگری نانو ساختارهای مختلف اکسیدهای فلزی، مقدار اختلاف دمای تفکیک دمای بالای آمونیم پرکلرات در حضور و غیاب کاتالیزگر مدنظر قرار داده می‌شود. بیشترین کاهش برای چنین سنجی در همه درصد‌های وزنی نانو کاتالیزگرها برای  $Fe_2O_3$  با اندازه ذرات ۳۰ و ۳/۵ نانومتر گزارش شده است [۳۲]. حتی کاتالیزگرهایی با ساختارهای متخلخل نظیر  $\beta-MnO_2$  مزو متخلخل سنتز شده با قالب سیلیکایی KIT-6،  $Co_3O_4$  با صفحات متخلخل و ZnO تک قفسی نیز به ترتیب کاهش‌های دمایی بسیار شاخص‌تر ۱۵۳، ۱۵۸ و ۱۷۳ درجه سانتی‌گراد را نشان دادند [۳۳-۳۵]. از این رو، به نظر می‌رسد بهترین و کارآمدترین کاتالیزگر برای تفکیک گرمایی آمونیم پرکلرات تهیه کاتالیزگری با اندازه نانومتری و یا با ساختار متخلخل باشد. سنجی دیگری که بیانگر کارآمدی کاتالیزگرها می‌باشد، نسبت گرمایی آزاد شده برای مخلوط کاتالیزگر و آمونیم پرکلرات به گرمایی آزاد شده مربوط به دو پیک گرمایی آمونیم پرکلرات خالص است. با استفاده از این سنجی، بیشترین مقدار گزارش شده مربوط به کاتالیزگرهای مزو متخلخل  $\beta-MnO_2$  [۳۳]، نانوذرات  $Fe_2O_3$  [۳۴] و نانو ساختار MgO [۳۶] می‌باشد. به هر حال گرمایی آزاد شده نسبتاً کم آمونیم پرکلرات در حضور اغلب نانو اکسیدهای فلزی، کاربرد آنها به تنهایی را با محدودیت همراه ساخته است.

به طور کلی اکسیدهای فلزی را می‌توان از لحاظ ویژگی‌های هدایت‌پذیری به سه دسته تقسیم کرد که عبارتند از: اکسیدهای فلزی عایق، نوع p، و نوع n. در مطالعه تجزیه گرمایی آمونیم پرکلرات با اکسیدهای فلزی از هر سه دسته اکسید فلزی استفاده شده است، به طوری که اکسیدهای فلزی نوع p نظیر NiO، CuO، CoO،

اما با توجه به اینکه فعالیت کاتالیزگری اصولاً یک پدیده سطحی می‌باشد، پس کاهش اندازه ذرات کاتالیزگر یا تهیه اکسیدهای فلزی با ساختار و ریخت مختلف که با افزایش مساحت سطح همراه خواهد بود و به دنبال آن فعالیت کاتالیزگری نیز افزایش خواهد یافت، در ترتیب بالا تغییراتی ایجاد شده است. لذا، کاتالیزگرهای جامد با کاهش اندازه ذراتشان تا محدوده نانومتری افزایش چندین برابری در فعالیت کاتالیزگری نشان خواهند داد. بنابراین، استفاده از اکسیدهای فلزی در مقیاس نانو به عنوان کاتالیزگر در پیش‌رانه‌های کامپوزیتی جامد برای بهبود تجزیه گرمایی آمونیم پرکلرات، بهترین راهکار افزایش کارایی پیش‌رانه‌ها می‌باشد.

بیشترین اکسیدهای بررسی شده برای تجزیه گرمایی آمونیم پرکلرات در دمای پایین‌تر و انتشار گرمایی بالاتر از دسته نیمه هادی‌های نوع p هستند که در بین آنها نیز بیشترین مطالعه بر روی CuO انجام گرفته است. در این راستا، به طور کلی برای بهبود بیشتر کارایی کاتالیزگری CuO در تجزیه گرمایی آمونیم پرکلرات اغلب دو راهکار مورد استفاده قرار گرفته است که شامل اصلاح ریخت CuO و بارگذاری CuO بر روی بسترها می‌باشد. پس تهیه مواد نانو ساختار CuO و نیز چیدمان‌ها و آرایش‌های منظم مختلف آنها زمینه اصلی پژوهش‌های بسیاری شده است. گزارش‌هایی در مورد استفاده از نانوذرات و نانو ساختارهای پیچیده CuO مانند نانو میله‌ها [۳۷ و ۳۸]، نانوذرات [۳۹ و ۴۰]، نانوبلورها [۴۱]، نانو/میکروکره‌های توخالی [۴۲]، گل‌مانند [۴۳]، مزو متخلخل منظم شده سه بعدی [۴۴]، مزو متخلخل توخالی [۴۵]، شبه برگی شکل [۴۶]، شبه شکوفه یا شبه شنبلیله حشره [۴۷]، بادام‌زمینی شکل توخالی [۴۸] و صفحه‌های قائم الزاویه عمود بر هم [۴۹] گزارش شده‌اند. بهبود کارایی کاتالیزگری CuO با ریخت تغییر یافته در تجزیه آمونیم پرکلرات به مساحت سطح بزرگتر و غنی بودن از

برای مقایسه اثر کاتالیزگری نانو ساختارهای مختلف اکسیدهای فلزی، مقدار اختلاف دمای تفکیک دمای بالای آمونیم پرکلرات در حضور و غیاب کاتالیزگر مدنظر قرار داده می‌شود. بیشترین کاهش برای چنین سنجی در همه درصد‌های وزنی نانو کاتالیزگرها برای  $Fe_2O_3$  با اندازه ذرات ۳۰ و ۳/۵ نانومتر گزارش شده است [۳۲]. حتی کاتالیزگرهایی با ساختارهای متخلخل نظیر  $\beta-MnO_2$  مزو متخلخل سنتز شده با قالب سیلیکایی KIT-6،  $Co_3O_4$  با صفحات متخلخل و ZnO تک قفسی نیز به ترتیب کاهش‌های دمایی بسیار شاخص‌تر ۱۵۳، ۱۵۸ و ۱۷۳ درجه سانتی‌گراد را نشان دادند [۳۳-۳۵]. از این رو، به نظر می‌رسد بهترین و کارآمدترین کاتالیزگر برای تفکیک گرمایی آمونیم پرکلرات تهیه کاتالیزگری با اندازه نانومتری و یا با ساختار متخلخل باشد. سنجی دیگری که بیانگر کارآمدی کاتالیزگرها می‌باشد، نسبت گرمایی آزاد شده برای مخلوط کاتالیزگر و آمونیم پرکلرات به گرمایی آزاد شده مربوط به دو پیک گرمایی آمونیم پرکلرات خالص است. با استفاده از این سنجی، بیشترین مقدار گزارش شده مربوط به کاتالیزگرهای مزو متخلخل  $\beta-MnO_2$  [۳۳]، نانوذرات  $Fe_2O_3$  [۳۴] و نانو ساختار MgO [۳۶] می‌باشد. به هر حال گرمایی آزاد شده نسبتاً کم آمونیم پرکلرات در حضور اغلب نانو اکسیدهای فلزی، کاربرد آنها به تنهایی را با محدودیت همراه ساخته است.

به طور کلی اکسیدهای فلزی را می‌توان از لحاظ ویژگی‌های هدایت‌پذیری به سه دسته تقسیم کرد که عبارتند از: اکسیدهای فلزی عایق، نوع p، و نوع n. در مطالعه تجزیه گرمایی آمونیم پرکلرات با اکسیدهای فلزی از هر سه دسته اکسید فلزی استفاده شده است، به طوری که اکسیدهای فلزی نوع p نظیر NiO، CuO، CoO،

به علاوه، نانوکامپوزیت متخلخل با چارچوب‌های عمود بر هم و چند کاناله حاصل از بال پروانه کربنه شده با CuO، فعالیت کاتالیزگری قابل توجهی برای تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات نشان داده است، به طوری که تفکیک دمایی بالا به اندازه ۸۸/۳ درجه سانتی‌گراد کاهش و انرژی آزاد شده آن تا مقدار  $1586 \text{ J g}^{-1}$  افزایش یافته است [۵۹]. بنابراین، استفاده از ساختارهای سه‌بعدی بستر یا اکسید فلزی می‌تواند بسیار مؤثرتر واقع گردد. کیانو و همکارانش با استفاده از کاتالیزگر متشکل از MnO<sub>2</sub> یا CuO نشانده شده بر روی بستر سه‌بعدی فوم گرافن، اختلاف کارایی چشمگیران را نسبت به بستر دویعدی گرافن برای تجزیه گرمایی پیشترانه جامد نشان دادند [۶۰ و ۶۱]. همان‌گونه که قبلاً اشاره شد استفاده از بستر دویعدی گرافن برای اکسیدهای فلزی مانند Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [۱۳]، Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [۱۴] و Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با TiO<sub>2</sub> [۱۵ و ۱۶]، به میزان ناچیزی فعالیت کاتالیزگری تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات را بهبود می‌بخشد اما استفاده از ساختارهای سه‌بعدی فوم گرافن تهیه‌شده از صفحه‌های دویعدی گرافن اثرهای کاتالیزگری شاخصی را به‌وجود آورده‌اند. در بررسی‌های ما در مورد اثر کاتالیزگری ساختار سه‌بعدی از اکسیدهای فلزی بر روی صفحات دو بعدی گرافن برای تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات در متون موردی دیده نشد، بنابراین طراحی و ساخت چنین کامپوزیتی می‌تواند بسیار کارآمد باشد. در این پژوهش، سعی بر سنتز کاتالیزگرهای متخلخل سه‌بعدی CuO با کمک قالب سخت سه‌بعدی سیلیکایی مزومتخلخل KIT-6 بر روی بستر گرافنی و بررسی اثر کاتالیزگری آنها در تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات خواهد بود تا با تجزیه سریع‌تر و در دمای پایین‌تر، شرایط بهتری برای کامپوزیت‌های حالت جامد در پیشترانه‌ها به وجود بیاید.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد و دستگاه‌های مورد استفاده

همه مواد شیمیایی از جمله HCl، H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>، NH<sub>3</sub>، NaOH، تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS)، بوتانول، Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O و هگزان نرمال از شرکت مرک خریداری شد. پودر NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> با درجه معرف تجزیه‌ای از شرکت آلفا ایسر تهیه شد. فعال‌کننده سطحی کولیمر سه بلوکی غیریونی پلی(اتیلن اکسید)-پلی(پروپیلن اکسید)-پلی(اتیلن اکسید) با نام تجاری P123 با وزن مولکولی  $5800 \text{ g mol}^{-1}$  به عنوان عامل هدایت‌کننده ساختار یا همان قالب نرم از شرکت سیگما-آلد ریج خریداری شد. در تمامی محلول‌سازی‌ها، از آب بدون یون استفاده شد.

آنالیزهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها برای بررسی ساختار مزومتخلخل سیلیکا و مس اکسید با استفاده از پراش سنخ پودری بروکر مدل D8-Advanced با فیلتر Fe و

گونه‌های O<sub>2</sub> بعد از اصلاح ریخت نسبت داده می‌شود. رای نمونه، به کارگیری دو درصد وزنی نانوذرات شبه کروی CuO، سنج تفکیک دمایی بالا را ۱۱۵ درجه سانتی‌گراد کاهش و انرژی فعال‌سازی را به اندازه  $111 \text{ kJ mol}^{-1}$  کاهش می‌دهد [۴۰]. همچنین، مخلوط کردن فیزیکی آمونیوم پرکلرات با ریخت شبه سفیره حشره‌ای CuO با نسبت ۲ درصد وزنی مقدار تفکیک دمایی بالا را ۸۵ درجه سانتی‌گراد کاهش داده است [۴۷]. استفاده از میکروکره‌های توخالی به جای میکرو و نانوذرات نیز می‌تواند باعث بهبود قابل توجهی در تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات گردند [۴۲ و ۵۰]. سنتز سبز نانوذرات CuO با استفاده از گیاه استریق و بررسی اثر کاتالیزگری آنها در تجزیه آمونیوم پرکلرات نشان داده است که اثر کاتالیزگری آنها بسیار بهتر از همه اکسیدهای فلزی ساخته شده با روش‌های شیمیایی می‌باشد [۵۱]. در راهکار بارگذاری CuO بر روی بسترها برای تهیه کامپوزیتی به عنوان کاتالیزگر تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات، اغلب بسترهای بی‌اثری مانند آلومینا [۵۲]، نانولوله‌های کربنی [۵۳]، سیلیکای مزومتخلخل مانند SBA-15 [۵۴]، بسترهای گرافنی [۵۵ و ۵۶]، کربن نیتريد گرافیتی [۵۷] و کالکوزنایدها [۵۸] بررسی شده‌اند. استفاده از بسترهای کربنی به تنهایی در کاهش تفکیک دمایی بالا زیاد مؤثر نبوده‌اند، اما در مقایسه با اکسیدهای فلزی، تاثیر آشکاری بر روی افزایش گرمای آزاد شده دارند که این نیز می‌تواند ناشی از واکنش گرماده احتراقی بین مواد کربنی و محصولات گازی اکسند حاصل از تجزیه آمونیوم پرکلرات باشد. بدین ترتیب، طراحی کامپوزیت‌هایی بر پایه مواد کربنی و CuO می‌تواند ترکیبی از برتری‌های شاخص هر دو دسته را به همراه داشته باشد و مکمل هم شوند و در نتیجه منجر به کارایی بسیار بهتر کاتالیزگر در تجزیه آمونیوم پرکلرات نسبت به هر کدام از اجزا به تنهایی گردد، و حتی در ترکیب‌های گزارش شده، بهبود بسیار شاخص‌تری به دلیل اثر فزاینده بین CuO با بستر کربنی نظیر گرافن یا کربن نیتريد گرافیتی حاصل شده است. برای نمونه، در مورد بستر کربن نیتريد گرافیتی، با آزاد شدن انرژی گرمایی اولیه، کربن نیتريد گرافیتی برانگیخته شده و در نتیجه الکترون‌ها در نوار هدایت و حفره‌ها در نوار ظرفیت ایجاد می‌شوند و بر اساس سازوکار انتقال الکترون برای تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات، حفره‌ها و الکترون‌های به وجود آمده می‌توانند باعث انجام واکنش‌های بیشتر با مخلوط گازهای NH<sub>3</sub> و HClO<sub>4</sub> حاصل از مرحله تجزیه گرمایی دمای پایین (LTD) آمونیوم پرکلرات و باعث افزایش سرعت تجزیه گرمایی شوند. برای نمونه، خبو و همکارانش گزارش کرده‌اند که افزودن ۲ درصد وزنی نانوکامپوزیت کربن نیتريد گرافیتی و CuO به آمونیوم پرکلرات باعث می‌گردد تفکیک دمایی بالا (HTD) آن ۱۱۸ درجه سانتی‌گراد کاهش یابد [۵۶].

آمده به مدت ۴ ساعت در کوره با دمای ۵۵۰ درجه سانتی-گراد با سرعت بالا رفتن دمای ۳ درجه بر دقیقه، در اتمسفر بی اثر نیتروژن قرار داده شد. بدین ترتیب با حذف گروه‌های عاملی اکسیدی بر روی سطح گرافن اکساید و تبدیل آن به گرافن و کربنه شدن قالب نرم فعال کننده سطحی P123، قالب سخت بر پایه سیلیکا با مشخصه  $KIT-6@C/G$  حاصل شد.

**۲-۳- سنتز مس اکسید مزومتخلخل پوشانده شده با لایه کربنی بر روی گرافن با استفاده از قالب  $KIT-6@C/G$**   
برای سنتز مس اکسید مزومتخلخل با پوشش کربنی بر روی گرافن ( $m-CuO@C/G$ )، در یک بشر ۵۰ میلی‌لیتری، به محلول ۰/۴ گرم  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  در ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر، مقدار ۰/۲ گرم ماده سیاه رنگ  $KIT-6@C/G$  افزوده و مخلوط حاصل برای یکنواخت شدن و پخش بهتر اجزاء، به مدت ۲۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفت. در این مرحله، رنگ محلول به دلیل وجود قالب سیلیکا همراه با گرافن، آبی تیره مایل به سرمه‌ای بود. مخلوط به دست آمده بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد و با افزایش دما تا ۹۵ درجه سانتی‌گراد، در حدود ۱ ساعت کاملاً خشک گردید و ماده‌ای به رنگ سبز کبریتی تیره با مشخصه  $Cu(H_2O)_6/KIT-6@C/G$  تشکیل شد. در بشری ۶۰۰ میلی‌لیتری، دو عدد بشر ۲۵ و ۵۰ میلی‌لیتری که به ترتیب حاوی پودر  $Cu(H_2O)_6/KIT-6@C/G$  و محلول آبی آمونیاک بودند، قرار داده شد. سپس درب بشر ۶۰۰ میلی‌لیتری با فویل آلومینیوم پوشانده شد و در زیر هود در دمای محیط قرار گرفت. رنگ ماده جامد ابتدا طوسی روشن بود و سرانجام در معرض بخارهای آمونیاک به آبی نفتی پر رنگ با مشخصه  $Cu(NH_3)_6/KIT-6@C/G$  تبدیل شد. ماده جامد آبی نفتی پررنگ به مدت ۶۰ دقیقه در آون با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. مراحل قرار دادن نمونه در معرض بخارهای آمونیاک، خشک شدن در آون و تثبیت ترکیب حاصل، سه بار دیگر تکرار شد. برای افزودن نمک بیشتر به قالب، به ماده جامد به دست آمده از مرحله قبل، بار دیگر ۰/۳ گرم  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  و ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر افزوده شد و به مدت ۲۰ دقیقه تحت تابش امواج فراصوت قرار گرفت. محلول آبی پررنگ به دست آمده در حمام آب گرم با دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد، همزده شد تا خشک شود. سپس مطابق شیوه گفته شده در مرحله قبل، بار دیگر در معرض بخارهای آمونیاک قرار گرفت تا به رنگ آبی نفتی پررنگ تبدیل شود. در ادامه مطابق شرایط قبلی، نمونه خشک شد. این بار به نمونه خشک شده، مقدار ۰/۲ گرم دیگر از  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  اضافه و همه مراحل قبلی بر روی آن تکرار شد. در پایان این سه مرحله، نمونه‌ای که با مشخصه  $Cu(NH_3)_6/KIT-6@C/G$  نشان داده می‌شود، تشکیل شد. نمونه حاصل، در یک قایق سرامیکی، در کوره الکتریکی

منبع تابش  $Co-K_{\alpha}$  (انگستروم  $\lambda = 1/78897$ ) انجام شد. در این آنالیز ثبت الگوهای پراش در محدوده زاویه‌ای ۵-۰/۶ درجه با سرعت پیمایش ۰/۰۲ درجه بر ثانیه و در محدوده زاویه‌ای ۹۰-۱۰ درجه با سرعت پیمایش ۳ درجه-بر ثانیه انجام شد. همدمای جذب و واجذب نیتروژن در دمای  $196^{\circ}C$  با استفاده از دستگاه بلزورب مینی II به دست آمد. مساحت سطح ویژه با روش BET محاسبه گردید و توزیع اندازه حفره‌ها از شاخه‌های جذب همدمای با استفاده از مدل BJH استخراج شد. همچنین حجم‌های مربوط به کل حفره‌ها از مقدار گاز نیتروژن جذب شده در  $P/P_0$  برابر با ۰/۹۹ تعیین گردید. ریخت‌شناسی و آنالیز عنصری نمونه‌های مزوحفره سنتزی به وسیله دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی با نام تجاری میرا ۳ تی-اسکن با کارکرد در ولتاژ بالای ۲۰ kV و همچنین بررسی دقیق‌تر ساختار با دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری با نام تجاری فیلیپس CM30 با کارکرد در ولتاژ ۲۰۰ kV انجام شد. برای ثبت تصاویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ الکترونی عبوری جوهری از نمونه‌ها در اتانول تهیه شد. پس از همگن شدن جوهر تهیه شده با امواج فراصوت، چند قطره از سوسپانسیون حاصل به ترتیب بر روی پایه استیلی و توری مسی پوشیده شده با فیلم کربنی قرار داده شد و با تبخیر حلال، فیلمی از نمونه‌ها تشکیل شد. آنالیزهای تجزیه گرمایی نانوکامپوزیت‌های حاوی آمونیوم پرکلرات و نیز آمونیوم پرکلرات خالص در سامانه آنالیز گرمایی STA-780 در اتمسفر هوا و با سرعت حرارت‌دهی  $15^{\circ}C \text{ min}^{-1}$  انجام گرفت.

## ۲-۲- سنتز $KIT-6@C/G$ با استفاده از قالب فعال‌کننده سطحی P123 بر روی گرافن

برای سنتز قالب  $KIT-6@C/G$ ، ابتدا در یک بشر به ۲/۰ گرم فعال‌کننده سطحی P123، ۷۰ میلی‌لیتر آب مقطر افزوده شد. سپس مقدار ۴ میلی‌لیتر HCl ۳۷ درصد به آن افزوده و به مدت ۲۴ ساعت در حمام آب گرم با دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد با همزن مغناطیسی به همزده شد. مقدار ۰/۳۳ گرم گرافن اکساید تهیه شده به روش هامر، به محلول مرحله قبل اضافه و سوسپانسیون حاصل برای یک شبانه روز در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد با استفاده از همزن مغناطیسی همزده شد. در ادامه، مقدار ۳ میلی‌لیتر بوتانول به مخلوط افزوده و مجدداً به مدت ۱ ساعت در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد همزده شد. در طی مدت همزدن، مقدار ۶/۴۰ میلی‌لیتر TEOS قطره قطره در مدت ۳۰ دقیقه به مخلوط واکنش اضافه و فرایند همزدن مخلوط به مدت ۲۴ ساعت دیگر در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد ادامه یافت. سپس مخلوط به مدت ۶ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد بازروانی حلال شد. در پایان، مخلوط صاف و رسوب حاصل به مدت ۱۲ ساعت در آون با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. برای کلسینه کردن، محصول به دست

دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا حل شود. سپس، این محلول قطره قطره و در مدت زمان ۱ ساعت به مخلوط  $m\text{-CuO@C/G}$  در  $n$ -هگزان همراه با هم زدن روی یک هم‌زن مغناطیسی افزوده شد. بدین ترتیب محلول آبی، جذب  $m\text{-CuO@C/G}$  آبدوست شده و به تدریج از فاز آب‌گریز هگزان جدا و به‌طور مجزا در قسمتی از ظرف قرار گرفت. سپس مخلوط حاصل به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ و پس از سرریز کردن حلال  $n$ -هگزان، رسوب باقی‌مانده در دمای محیط، خشک شد و ماده‌ای جامد به رنگ خاکستری به دست آمد که حاوی ۲ درصد وزنی  $m\text{-CuO@C/G}$  به عنوان کاتالیزگر می‌باشد. به همین شیوه کامپوزیت ۵ wt% از این کاتالیزگر با آمونیوم پرکلرات نیز تهیه گردید.

گفتنی است که کاتالیزگرهای سنتزی دیگری نظیر  $m\text{-CuO}$  با قالب  $\text{KIT-6}$ ،  $m\text{-CuO@C}$  با قالب  $\text{KIT-6@C}$  نیز با مراحل سنتزی و نیز مقدارهای مشابه به‌کار رفته در سنتز  $m\text{-CuO@C/G}$  تهیه شدند با این تفاوت که نوع قالب سخت سیلیکایی به‌کار برده شده با و بدون پوشش کربنی و نیز بدون بستر گرافنی در نظر گرفته شد تا بتوان مقایسه مناسبی برای اثر بستر گرافنی و لایه کربنی به‌دست آورد. طرح وارده ۱ روش سنتز قالب سیلیکای  $\text{KIT-6@C/G}$ ، پر کردن حفره‌های قالب با نمک مس نیترات، کلسینه کردن و حذف قالب سیلیکا برای تشکیل  $m\text{-CuO@C/G}$  و سپس افزودن ۲ درصد وزنی آن به آمونیوم پرکلرات را نشان می‌دهد.

### ۳- نتایج و بحث روی نتایج

#### ۳-۱- شناسایی فیزیکی و ساختاری مواد سنتزی

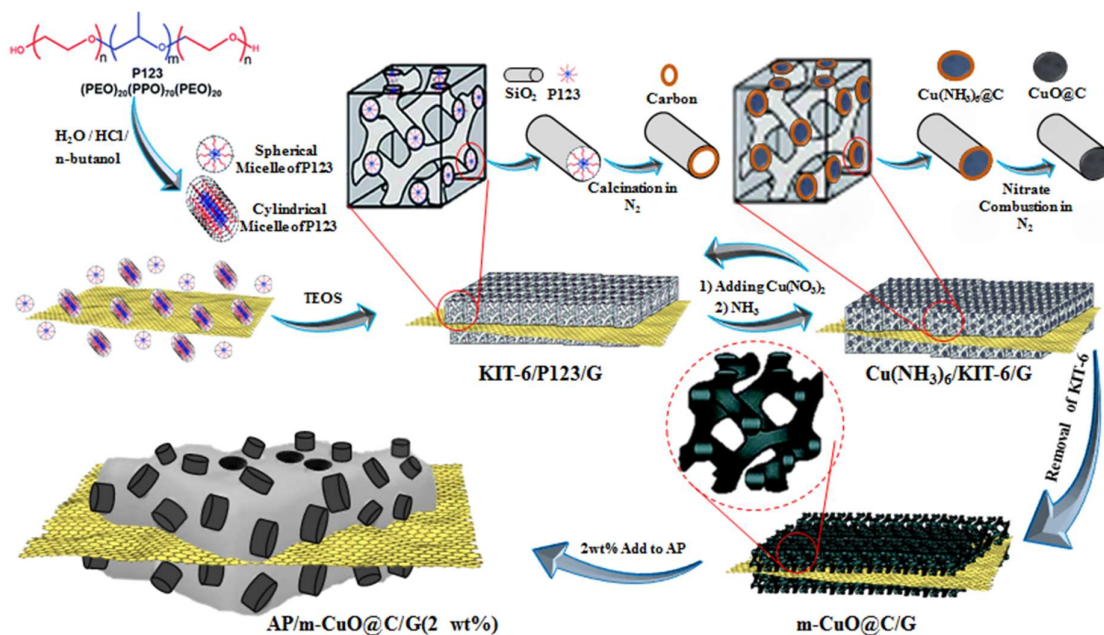
ساختار مزومتخلخلی نمونه‌های سنتزی برای تشخیص ساختار مکعبی با تقارن  $(Ia3d)$  بوسیله پراش پرتو ایکس زاویه کوچک (SAXRD) بررسی شد. الگوهای پراش ثبت‌شده در محدوده  $2\theta$  برابر با ۰/۵ تا ۳ درجه برای نمونه‌های سنتزی  $\text{KIT-6@C}$ ،  $\text{KIT-6@C/G}$ ،  $\text{CuO@C}$  و  $\text{CuO@C/G}$  در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. در الگوی پراش سیلیکاهای مزومتخلخل  $\text{KIT-6@C}$  و  $\text{KIT-6@C/G}$ ، یک پیک مشخص و یک شانه با شاخص‌های میلر (۲۱۱) و (۲۲۰) ظاهر شده‌اند، اما پیک‌های دیگر با شاخص‌های میلر (۳۳۲)، (۳۲۱)، (۴۰۰)، (۴۲۰)، (۴۲۲) و (۴۳۱) به وضوح دو پیک قبلی ظاهر نشده‌اند، ولی وجود همین پیک‌ها به خصوص پیک با شدت بالایی (۲۱۱) در الگوی پراش می‌تواند به خوبی تایید کننده تشکیل ساختار مکعبی در سیلیکاها باشد. برای هر دو قالب  $\text{KIT-6@C}$  و  $\text{KIT-6@C/G}$ ، پیک با بیشترین شدت در  $2\theta$  برابر با ۰/۹۹ درجه واقع شده که به خوبی فاصله‌های بین لایه‌ای  $(d_{211})$  برابر با ۸/۹ نانومتر را نشان می‌دهد که این مربوط به ثابت شبکه‌ای  $(a_0)$  برابر با

تحت اتمسفر بی‌اثر نیتروژن کلسینه شد. در عملیات حرارتی دمای کوره با سرعت ۱ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه، به ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد رسید و به مدت ۲ ساعت در این دما نگه داشته شد تا بخارهای آمونیاک به تدریج از سامانه خارج شود و احتمال انفجاری در سامانه پیش نیاید. سپس با همان سرعت حرارت‌دهی، دمای کوره تا دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت و به مدت ۶ ساعت در این دما نگه داشته شد. پس از اتمام عملیات حرارتی، محصولی با مشخصه  $m\text{-CuO/KIT@C/G}$  تشکیل شد. برای افزایش میزان پر شدن حفره‌های قالب سیلیکایی با مس اکسید، برای بار دیگر تمامی مراحل افزودن نمک مس نیترات، خشک شدن، قرارگیری در معرض بخارهای آمونیاک، خشک و کلسینه‌شدن در اتمسفر بی‌اثر، بر روی نمونه  $m\text{-CuO/KIT-6@C/G}$  تکرار شد. در پایان پس از خارج کردن نمونه سنتز شده از کوره الکتریکی، برای حذف قالب سیلیکایی  $\text{KIT-6}$ ، رسوب  $m\text{-CuO/KIT-6@C/G}$  به ظرفی پلاستیکی منتقل و مقدار ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۱ مولار NaOH به آن افزوده شد تا سیلیکای موجود در نمونه، به تدریج حل شود. گفتنی است که مس اکسید آن در این مرحله حل نمی‌شود [۶۲ و ۶۳]. مخلوط به‌دست آمده به مدت ۳ ساعت در حمام آب گرم با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد با استفاده از همزن مغناطیسی به‌هم‌زده شد. برای جداسازی رسوب، مخلوط مورد نظر سانتریفیوژ و رسوب بار دیگر به مدت ۳ ساعت در محلول تازه NaOH قرار داده شد. مراحل انحلال قالب سیلیکایی، بار دیگر تکرار شد. از آنجا که در غلظت‌های بالاتر NaOH بخشی از مس اکسید نیز می‌تواند حل شود، بنابراین حذف قالب سیلیکایی در محلول تازه NaOH با غلظتی کمتر و دفعه‌های بیشتر انجام شد. بعد از سه بار قرار گرفتن در محلول تازه NaOH، رسوب با سانتریفیوژ جدا و تا خنثی شدن pH محلول شستشو، چندین بار با آب مقطر شست و شو داده شد. رسوب حاصل در آن با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. بدین ترتیب رسوب مس اکسید مزومتخلخل با یک لایه کربنی بر روی دیواره و قرار گرفته بر سطح گرافن با رنگ سیاه تشکیل شد که با مشخصه  $m\text{-CuO@C/G}$  نشان داده خواهد شد.

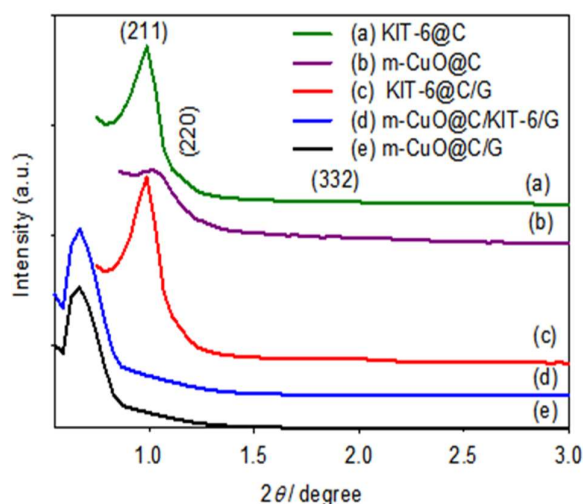
#### ۴-۲- تهیه کامپوزیت $\text{AP/m-CuO@C/G}(2\text{ wt}\%)$

##### برای بررسی فعالیت کاتالیزگری

برای تهیه کامپوزیت  $\text{AP/m-CuO@C/G}(2\text{ wt}\%)$  بر اساس روش حلال-ضدحلال بر پایه آمونیوم پرکلرات، مقدار ۱۰۰ میلی‌گرم کامپوزیت سنتزی  $m\text{-CuO@C/G}$  در ۱۵ میلی‌لیتر  $n$ -هگزان به مدت ۲۰ دقیقه تحت تابش امواج فراصوت قرار داده شد تا مخلوط همگنی حاصل گردد. در یک بشر، مقدار ۴/۹ گرم آمونیوم پرکلرات در ۱۵ میلی‌لیتر آب مقطر به مدت ۱۰ دقیقه در



طرح واره ۱- مراحل سنتز قالب سیلیکای KIT-6@C/G، پر کردن حفره‌های قالب با نمک مس نیترات، کلسینه کردن و حذف قالب سیلیکا برای تشکیل m-CuO@C/G و سپس افزودن ۲ درصد وزنی آن به آمونیوم پرکلرات.



شکل ۱. الگوهای پراش پرتو ایکس زاویه کوچک قالب‌های سیلیکایی و کاتالیزگرهای مزومتخلخل سنتزی مس اکسید.

چون قالب‌های سیلیکایی در اتمسفر بی اثر کلسینه می‌شوند، بخش پلیمری P123 که به عنوان قالب نرم تشکیل ساختار مکعبی مورد استفاده قرار گرفته است، در حین انجام عملیات حرارتی کربنه شده و در داخل حفره‌ها یک لایه کربنی را به وجود می‌آورد و همچنین گرافن اکساید به گرافن تبدیل می‌گردد. وجود این دو ماده کربنی در ساختار

۲۱/۸ نانومتر است که با مقدارهای گزارش شده برای قالب‌های مشابه بر پایه KIT-6 همخوانی دارد [۶۴]. بر اساس رابطه براگ (۱)،  $d_{(211)}$  که معیاری برای دست یافتن به فاصله بین دو مرکز دو حفره مجاور هم است و در واقع قطر حفره به علاوه دیواره حفره را نشان می‌دهد، محاسبه می‌شود. در رابطه (۱)،  $n$  مرتبه بازتاب نور و  $\lambda$  طول موج پرتوی ایکس است. مقدار  $a_0$  با به کارگیری  $d_{(211)}$  و با استفاده از معادله (۲) به دست می‌آید،  $a_0$  مجموع ضخامت دیواره‌ها و اندازه حفره مکعبی را نشان می‌دهد [۶۵].

$$n\lambda = 2d_{(211)}\sin(\theta) \quad (1)$$

$$a_0 = 6^{1/2}d_{(211)} \quad (2)$$

برای به دست آوردن اندازه ضخامت دیواره سیلیکایی در ساختار مکعبی که در واقع بعد از حذف قالب سیلیکایی به عنوان اندازه حفره‌ها در ساختار m-CuO خواهد بود، بایستی اندازه قطر حفره حاصل از روش BET از نصف  $a_0$  ( $a_0/2$ ) کسر گردد و بدین ترتیب اندازه دقیق ضخامت دیواره سیلیکایی حاصل خواهد شد [۶۵].

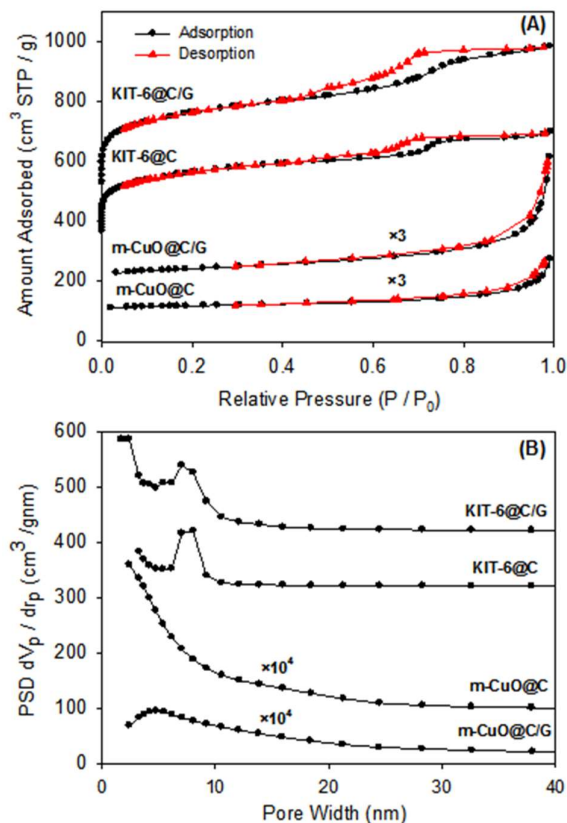
در الگوی پراش KIT-6@C/G ظاهر شدن پیک (۲۱۱) می‌تواند نشان دهنده تشکیل ساختار مکعبی KIT-6 در دو طرف سطح صفحه‌های گرافن باشد. گفتنی است که

مرکزهای آنها ثابت مانده است (۱۳/۲ نانومتر)، فقط از مس اکسید تشکیل شده‌اند. آنالیز پراش پرتو ایکس با زاویه وسیع تر برای تعیین اجزای شیمیایی، اطلاعات فازی و ساختار بلورین در کاتالیزگر m-CuO@/G و قالب سیلیکای به کار برده شده در سنتز آن، KIT-6@C/G، مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۲ الگوی پراش مربوط به این دو گونه سنتزی را نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، برای نمونه CuO@C/G، پیک‌های ظاهر شده در زاویه‌های مختلف با ساختار CuO و شبکه مونوکلینیک همخوانی دارد که با الگوی پراش پرتو ایکس با کارت JCPDS با شماره ۶۵-۲۳۰۹ موجود در جدول‌های استاندارد مطابقت دارد [۶۶]. پیک‌های پراش مشاهده شده در ۲θ های ۳۲/۵، ۳۵/۵، ۳۸/۷، ۴۶/۳، ۴۸/۸، ۵۳/۶، ۵۸/۳، ۶۱/۶، ۶۶/۲، ۶۸/۱، ۷۲/۴ و ۷۵/۰ درجه به ترتیب مربوط به شاخص‌های بلورین (۱۱۰)، (۰۰۲)، (۱۱۱)، (-۱۱۲)، (-۲۰۲)، (۰۲۰)، (۲۰۲)، (-۱۱۲)، (-۳۱۱)، (۱۱۳)، (۳۱۱) و (۰۰۴) مس اکسید تتوریت با سنج‌های شبکه a و c به ترتیب برابر با ۴/۶۸۸ و ۵/۱۳۲ آنگستروم می‌باشد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، هیچ گونه پیک شاخصی از ناخالصی‌هایی نظیر Cu(OH)<sub>2</sub> و Cu<sub>2</sub>O در الگوهای پراش پرتو ایکس مشاهده نمی‌گردد که این نشان‌گر وجود نداشتن این ترکیب‌ها و خلوص بالای CuO می‌باشد. ظاهر شدن پیک پهن محدوده زاویه‌های ۲۰ الی ۳۰ درجه مربوط به حضور کربن بی‌شکل در کاتالیزگر است و به‌علاوه به دلیل وجود ساختارهای m-CuO بر روی سطح صفحه‌های گرافن، انباشت آنها از نظم خاصی برخوردار نیست. وجود پیک‌های پراش باریک و با شدت بالا برای CuO بیانگر تشکیل ساختاری بلورین می‌باشد. با استفاده از معادله شرر و پهنا پیک در نصف ارتفاع (FWHM) در زاویه ۲θ برابر با ۳۵/۵۲ درجه برای CuO، اندازه بلورک‌ها ۳۵/۸ نانومتر محاسبه می‌گردد. در الگوی پراش مربوط به KIT-6@C/G پیک پهنی در محدوده زاویه ۱۵ تا ۳۰ درجه ظاهر شده که می‌تواند برآیندی از پیک پهن SiO<sub>2</sub> با مرکزیت زاویه ۲۲ درجه به علاوه پیک کربن بی‌شکل و کربن گرافیتی و همچنین انباشت نامنظم صفحه‌های گرافن به دلیل وجود KIT-6@C بر روی سطح صفحه‌های آن باشد. در این الگوی پراش، ظاهر شدن پیک‌های کربن گرافیتی به صورت شانه و با شدت کم مربوط به صفحات (۰۰۲) و (۱۰۱) به ترتیب در زاویه‌های ۲۵ و ۴۳ درجه به خوبی قابل تشخیص هستند [۶۷].

با توجه به اهمیت تاثیر مساحت سطح ویژه BET و نیز ساختار و اندازه حفره‌ها در کاتالیزگرها بر روی ویژگی‌های کاتالیزگری آنها، اندازه‌گیری‌های هم‌ماهای جذب و واجذب گاز نیتروژن برای کاتالیزگرها به همراه قالب‌های به کار رفته برای سنتز آنها انجام شد.

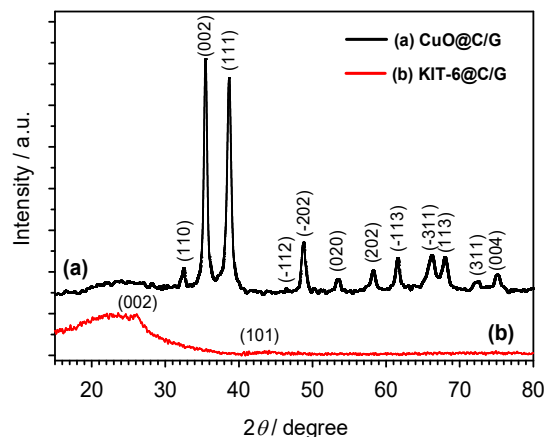
۱۵. ی‌شوند مقادیر d<sub>(211)</sub> و a<sub>0</sub> به دست آمده برای KIT-6@C/G و KIT-6@C/G نسبت به KIT-6 به طور جزئی متفاوت باشند. الگوی پراش m-CuO@C دارای پیکی در زاویه ۱/۰۲ درجه است که تائید کننده تشکیل ساختار مکعبی در این ماده می‌باشد و در نتیجه می‌توان از کپی برداری ساختار قالب سیلیکایی KIT-6@C اطمینان حاصل نمود. ظاهر شدن چنین پیکی در زاویه بالاتر، نشان دهنده d<sub>(211)</sub> برابر ۸/۷ نانومتر و ثابت شبکه a<sub>0</sub> برابر با ۲۱/۲ نانومتر خواهد بود که تفاوت مشاهده شده می‌تواند ناشی از پر نشدن کامل حفره‌های قالب سیلیکا بوسیله نمک مس باشد. این موضوع باعث مقداری جمع‌شدگی و مجاله شدن ساختار نهایی بعد از انجام مراحل کلسینه کردن و حذف قالب به وجود آمده می‌شود. در نتیجه، چنین پدیده‌ای باعث کاهش ضخامت ساختار و نزدیک شدن بیشتر مرکزهای دو حفره مجاور همدیگر (d<sub>(211)</sub>) خواهد شد. اما در مورد الگوی پراش m-CuO@C/G، پیک با شدت بالا در زاویه ۰/۶۷ درجه پدیدار شده است که معادل با مقدارهای d<sub>(211)</sub> و a<sub>0</sub> به ترتیب برابر با ۱۳/۲ و ۳۲/۳ نانومتر خواهد بود. اگر فرض کنیم که ساختار تشکیل شده مکعبی باشد، این مقدارها در حدود ۱/۵ برابر مقدارهای مربوط به مربوط به قالب سیلیکایی به کار برده شده (به ترتیب برابر با ۸/۹ و ۲۱/۸ نانومتر) می‌باشند. چنین افزایش قابل توجه در این سنج‌ها به خوبی نشان‌دهنده تشکیل نشدن مس اکسید در برخی از حفره‌های قالب سیلیکایی است و در واقع در برخی از حفره‌ها اصلاً امکان وارد شدن نمک مس در حین پر کردن قالب وجود نداشته و در نتیجه مس اکسیدی نیز در مرحله عملیات حرارتی تشکیل نشده است. این پدیده باعث دور شدن مرکزهای حفره‌های مجاور همدیگر در ساختار مس اکسید نهایی خواهد شد که این نیز می‌تواند منجر به تشکیل ثابت‌های شبکه بزرگتری گردد. بنابراین، برای تائید چنین موضوعی طیف SAXRD مربوط به کامپوزیت KIT-6@C/G قبل از حذف قالب سیلیکا ثبت گردید. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود در الگوی پراش حاصل نیز پیک پرشدتی در زاویه ۰/۶۷ درجه ظاهر شده که به خوبی تائید می‌کند که برخی از حفره‌های قالب کاملاً خالی از مس اکسید هستند و فاصله‌های بین این حفره‌های خالی نیز بر اساس رابطه براگ ۱۳/۲ نانومتر است که تقریباً ۱/۵ برابر فاصله بین حفره‌های قالب KIT-6@C/G می‌باشد. پس با احتساب مجاله شدن در حین اعمال فرایندهای حرارتی برای تشکیل CuO در حفره‌ها، می‌توان چنین فرض کرد که حفره‌ها به صورت یک‌درمیان با مس اکسید پر شده‌اند و حفره‌های خالی باقی‌مانده با فاصله مرکزهای بزرگ تر باعث ظاهر شدن چنین پیک پرشدتی گردیده است. اما بعد از حذف قالب سیلیکایی و سنتز نمونه m-CuO@C/G، ظاهر شدن پیک در همان زاویه می‌تواند به این دلیل باشد که با حذف جداره‌های سیلیکا، حفره‌های با قطر بزرگتر و ضخامت دیواره کمتر که باز هم فاصله





شکل ۳. (A) همدمای جذب و واجذب نیتروژن و (B) توزیع اندازه حفره‌ها با روش BJH مربوط به قالب‌های سیلیکا KIT-6@C/G و KIT-6@C و کاتالیزگرهای m-CuO@C/G و m-CuO@C.

کل حفره‌ها ( $V_t$ ) آن ۰/۷۵ سانتی‌مترمکعب بر گرم بوده در حالی که همین سنج‌ها برای KIT-6@C به ترتیب ۷۷۸/۰ متر مربع بر گرم و ۰/۵۳ سانتی‌مترمکعب بر گرم می‌باشند. مساحت‌های سطح بیشتر KIT-6@C/G نسبت به KIT-6@C به دلیل به کارگیری گرافن در سنتز آن می‌باشد، زیرا صفحه‌های گرافن میزان رشد KIT-6 را محدودتر کرده‌اند و باعث توزیع و گسترش آن‌ها بر روی سطح شده‌اند. منحنی‌های همدمای جذب و واجذب  $N_2$  هر دو کاتالیزگر سنتزی تقریباً بین نوع‌های II و IV با پله جذب نیتروژن گسترده‌تر و ناواضح هستند، که این می‌تواند به وجود ناحیه‌های منظم کوچکتر و اندازه حفره‌های گسترده ارتباط داده شوند و در واقع می‌توان چرخه پسماند شبیه H3 در فشارهای نسبی بالا ( $P/P_0 = 0/9$ ) را برای آنها در نظر گرفت [۶۹]. بر اساس تعریف اتحادیه جهانی شیمی محض و کاربردی، چرخه پسماند H3 ویژگی ترکیب‌های صفحه مانندی است که بر روی هم انباشته شده‌اند و حفره‌های شیارمانندی بین آنها به وجود آمده است و یا



شکل ۴. الگوهای پراش پرتوی ایکس با زاویه‌های وسیع تر مربوط به نمونه‌های سنتزی KIT-6@C/G و m-CuO@C/G.

در شکل ۳ (A) منحنی‌های همدمای جذب و واجذب برای  $N_2$  برای KIT-6@C/G، KIT-6@C، CuO@C و m-CuO@C/G در شکل ۳ (B) توزیع‌های اندازه قطر حفره‌های مربوطه استخراج شده از شاخه‌های جذب با روش BJH نمایش داده شده‌اند. در همدمای جذب و واجذب KIT-6@C/G و KIT-6@C، سه ناحیه مجزا قابل تشخیص است که شامل ناحیه ابتدایی منحنی‌ها که مربوط به جذب تک لایه‌ای مولکول‌های نیتروژن بر روی سطح است، سپس به تدریج افزایش شدید و پله‌ای جذب در محدوده فشار نسبی ۰/۴ الی ۰/۸ ظاهر شده است که می‌تواند ناشی از تراکم مونیکی مولکول‌های نیتروژن در داخل حفره‌های یک اندازه باشد. سرانجام در ناحیه انتهایی منحنی، جذب چند لایه‌ای مولکول‌های نیتروژن بر روی سطح خارجی ذرات اتفاق می‌افتد و منحنی‌های به حالت حدی رسیده‌اند. بنابراین، بر اساس تقسیم‌بندی اتحادیه جهانی شیمی محض و کاربردی، منحنی‌های همدمای این قالب‌های سیلیکایی از نوع IV پله‌ای با چرخه پسماند H1 و H2 که ویژگی بیشتر مواد مزومخلخل است، می‌باشند. همدمای KIT-6@C/G در محدوده فشار نسبی ۰/۴ تا ۰/۸ به صورت دو پله‌ای است که پله کوچک اولی می‌تواند مربوط به گرافن و پله دومی برای KIT-6@C باشد [۶۸]. در نمودار توزیع اندازه حفره‌های KIT-6@C، بیشتر حفره‌ها دارای قطری با اندازه ۸/۰ نانومتر هستند، اما برای قالب KIT-6@C/G، نمودار توزیع اندازه حفره‌ها، دو نوع حفره با اندازه‌های ۲/۴ و ۷/۰ نانومتر را نشان می‌دهد که حفره‌های کوچکتر می‌تواند به گرافن و حفره‌ها بزرگتر به قالب مکعبی سیلیکا تعلق داشته باشند. به علاوه، مساحت سطح ویژه (SBET) قالب KIT-6@C/G برابر با ۹۵۸/۶ متر مربع بر گرم و حجم

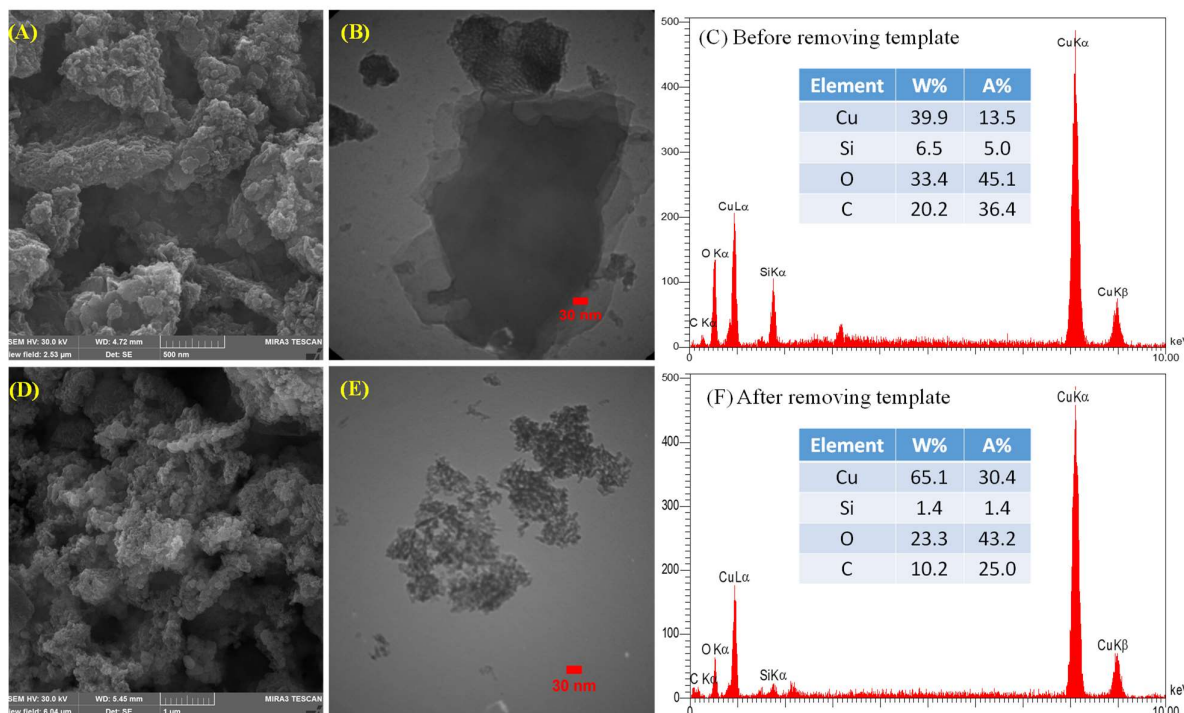
سیلیکا، نمونه چندین بار در محلول بازی سدیم هیدروکسید قرار گرفته و سپس با آب مقطر شستشو داده شده است تا pH محلول شستشو خنثی شود، در ساختار حفره‌های بزرگ بیش از ۵۰۰ نانومتر با عمق زیاد بوجود آمده‌اند که این احتمالاً مربوط به تاخوردگی صفحه‌های بزرگتر گرافن دارای کاتالیزگر مس اکسید است که با خنثی‌شدن تدریجی بار سطحی آن‌ها به صورت لوله‌ای شکل در آمده‌اند و چنین پدیده‌ای می‌تواند مشابه فرایندی باشد که در سنتز نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید در حین خنثی‌سازی اتفاق می‌افتد [۷۱]. در تصویر انباشتگی ساختارهای صفحه‌ای کمتر دیده می‌شوند ولی ساختارهای کروی شکل در کنار هم تجمع‌یافته بیشتر قابل مشاهده هستند. تشخیص بهتر ساختارهای متخلخل تشکیل‌یافته با کمک تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری بهتر قابل تشخیص می‌باشد. در تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (شکل B۴)، به خوبی می‌توان انباشتگی صفحه‌های گرافن بر روی همدیگر بدون تشکیل سیلیکای KIT-6@C بر روی سطح آن‌ها را مشاهده نمود. در نتیجه، دلیل ظاهر شدن یک پله شانه‌ای در همدماهای جذب و واجذب مربوطه و حفره‌های با اندازه ۲/۴ نانومتر در نمودار توزیع اندازه حفره‌های این قالب که پیش‌بینی می‌شد از انباشتگی صفحه‌های گرافنی باشند، به خوبی مورد تأیید قرار می‌گیرد.

در قسمت بالایی تصویر نیز یک صفحه گرافنی با یک الگوی بسیار منظم بر روی سطح آن را می‌توان دید که به خوبی تشکیل ساختار KIT-6@C بر روی سطوح برخی از صفحه‌های گرافن را تأیید می‌کند. زیرا بر اساس نتایج حاصل از SAXRD و BET، وجود چنین الگوی منظمی بر روی یک ساختار دو بعدی از گرافن در نمونه فقط می‌تواند مربوط به KIT-6@C باشد. اما در تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان داده شده در شکل E۴ برای کاتالیزگر m-CuO@C/G، می‌توان یک ساختار متخلخل بدون الگوی منظم ولی تجمع‌یافته در کنار هم یا قرار گرفته بر روی ساختاری دوبعدی را ملاحظه نمود. بنابراین با توجه به این تصویرها می‌توان گفت که کپی‌برداری کامل ساختار KIT-6 در کاتالیزگر سنتزی اتفاق نیفتاده است ولی ساختارهایی متخلخل با الگوی هر چند نامنظم‌تر ولی با حفره‌های بزرگتر نسبت به KIT-6 شکل گرفته‌اند. چنین برداشتی بر اساس نتایج SAXRD و BET نیز تأیید شد که در آن پرشدن حفره‌های قالب به صورت یک در میان به وسیله نمک اولیه مس پیش‌بینی شده بود که با توجه به تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری ثبت‌شده مورد تأیید قرار می‌گیرد.

برای اطمینان از حذف قالب سیلیکایی با کمک محلول سدیم هیدروکسید ۰/۰۱ مولار، نمونه m-CuO@C سنتزی با قالب KIT-6@C بدون گرافن قبل و بعد از انجام مرحله حذف قالب (شکل‌های C و D) با روش پراکندگی

می‌تواند ویژگی مواد مزومخلخلی باشد که حفره‌های با اندازه بزرگتر و درشت متشکل از تجمع حفره‌های مزو با اندازه ریزتر داشته باشند و در نتیجه توزیع گسترده‌ای از اندازه حفره‌ها را شامل می‌شوند. بنابراین، تشکیل چنین چرخه پسماندی برای کاتالیزگرها نشان‌دهنده وجود حفره‌های مزو و ماکرو در آنها می‌باشد [۷۰]. نمودارهای توزیع اندازه حفره‌های مربوط به کاتالیزگرها نیز در شکل B۳ ارائه شده‌اند. نمودارهای توزیع گسترده است و ساختار آنها حفره‌هایی با قطر ۲/۴ تا ۱۹۰/۱ نانومتر را شامل می‌شود. در نمودار m-CuO@C هیچ گونه پیکی برای بیشترین اندازه قطر حفره‌ها ظاهر نشده و نموداری نمایی شکل به دست آمده که بیشترین اندازه قطر حفره‌ها را ۲/۴ نانومتر نشان می‌دهد، چنین اندازه‌ای برای حفره‌ها می‌تواند بعد از فشرده‌شدن ساختار در طی فرایند سنتز یا پر نشدن کامل حفره‌ها با نمک اولیه تولید شده باشد. چون کم‌کردن بیشترین اندازه حفره‌های قالب از نصف ثابت شبکه قالب که ضخامت دیواره قالب را مشخص خواهد کرد و سپس در مرحله‌های بعدی سنتز با حذف قالب این دیواره‌ها، اندازه حفره‌های ساختار کپی برداری خواهند شد، انتظار می‌رفت بیشترین اندازه حفره‌ها در m-CuO@C مقدار ۲/۹ نانومتر  $(a_0(KIT-6@C)/2 - d_{BHKIT-6@C})$  باشد. اما در نمودار توزیع اندازه حفره‌های کاتالیزگر m-CuO@C/G، قله پیکی در ۴/۸ نانومتر پدیدار شده که این نیز بزرگتر از ۳/۹ نانومتر پیش‌بینی‌شده حاصل از حذف ضخامت دیواره قالب KIT-6@C/G است و تقریباً ۱/۲ برابر آن است که با در نظر گرفتن فشرده‌شدن ساختار، همان پیش‌بینی پرشدن یک در میان حفره‌های قالب با مس اکسید استنباط شده از نتایج SAXRD مورد تأیید قرار می‌گیرد و نتایج به خوبی با همدیگر همخوانی دارند. سایر سنج‌های استخراج‌شده از این منحنی‌های همدما از جمله  $S_{BET}$  و  $V_t$  برای کاتالیزگر m-CuO@C/G به ترتیب ۵۰/۰ مترمربع برگرم و ۰/۲۱ مترمکعب برگرم و برای m-CuO@C به ترتیب ۱۹/۲ مترمربع برگرم و ۰/۰۹ مترمکعب برگرم خواهند بود.

برای نمونه، ریخت و ساختارهای قالب سیلیکای KIT-6@C/G و کاتالیزگر حاصل از آن (m-CuO@C/G) با میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی و عبوری مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل‌های A۴ و (D) تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی و شکل‌های B۴ و E تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری مربوط به این دو گونه را نشان می‌دهند. در تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به KIT-6@C/G (شکل A۴) می‌توان تجمع ذرات در اطراف صفحه‌های دو بعدی گرافن را به خوبی تشخیص داد و همچنین انباشتگی ساختارهای صفحه‌ای نیز در تصویر مشهود است. اما در تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی کاتالیزگر m-CuO@C/G (شکل D۴)، چون برای حذف قالب



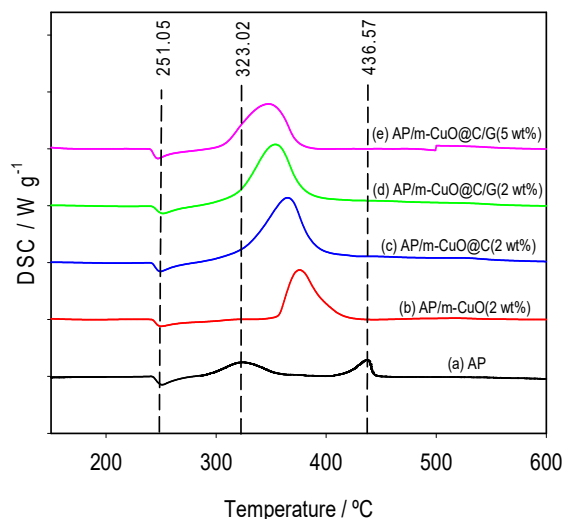
شکل ۴. (A) و (D) به ترتیب تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به  $m\text{-CuO@C/G}$  و  $\text{KIT-6@C/G}$  و (B) و (E) به ترتیب تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری مربوط به آنها و (C) و (F) به ترتیب طیف‌های پراکندگی انرژی پرتو ایکس مربوط به نمونه‌های  $m\text{-CuO/KIT-6@C}$  با قالب سیلیکا و  $m\text{-CuO@C}$  بدون قالب سیلیکا می‌باشند.

نشان  $m\text{-CuO@C/KIT-6/G}$  می‌دهد در حین کربنه کردن فعال کننده در کامپوزیت نیز حذف شده است که این نیز نشان می‌دهد در حین کربنه کردن فعال کننده سطحی P123، بخشی از آن در ساختار سیلیکا کربنه و در مرحله حذف سیلیکا و مرحله‌های شستشو آن‌ها نیز حذف می‌شوند و ۷۰ درصد باقیمانده یک لایه بر روی سطح  $\text{CuO}$  تشکیل خواهند داد.

### ۲-۳- بررسی فعالیت کاتالیزگری

با توجه به تأثیر قابل توجه سرعت تجزیه آمونیوم پرکلرات بر سرعت احتراق پیش‌رانه‌های کامپوزیتی جامد، فعالیت کاتالیزگری کاتالیزگرهای متخلخل  $m\text{-CuO}$ ،  $m\text{-CuO@C}$  و  $m\text{-CuO@C/G}$  سنتز شده به ترتیب با قالب‌های سیلیکای  $\text{KIT-6}$ ،  $\text{KIT-6@C}$  و  $\text{KIT-6@C/G}$ ، بر تجزیه آمونیوم پرکلرات به عنوان یک افزودنی کارآمد و همچنین تعیین گرمای ویژه آزاد شده و محاسبه میزان کاهش دمای مربوط به اثر کاتالیزگرها بر روی مرحله‌های تجزیه دمای پایین و بالای آمونیوم پرکلرات، بوسیله روش گرماسنجی پیمایش تفاضلی (DSC) مطالعه شدند. برای آنالیزهای گرماسنجی پیمایش تفاضلی از نمونه خالص آمونیوم پرکلرات بدون بلورینه

انرژی پرتو ایکس آنالیز شدند. نتایج حاصل از آنالیز پراکندگی انرژی پرتو ایکس مربوط به کامپوزیت  $m\text{-CuO@C}$  و  $\text{CuO@C/KIT-6}$  شامل درصدهای اتمی و وزنی مربوط به عناصر موجود در آن‌ها به ترتیب در شکل‌های (C) و (F) نشان داده شده‌اند. همان گونه که ملاحظه می‌شود، قبل از حذف قالب نمونه حاوی درصد سیلیکون بیشتری نسبت به بعد از حذف قالب است، به طوریکه نسبت اتمی سیلیکون به مس (Si/Cu) آنها از ۰/۴ به ۰/۰۵ کاهش یافته است که این بیانگر حذف بخش زیادی از قالب سیلیکایی است و برای ممانعت از حل شدن مس اکسید نمونه و از هم پاشیدگی ساختار، حذف کامل سیلیکا با غلظت بالاتر سدیم هیدروکسید انجام نشد. از طرف دیگر، باقی ماندن مقدار جزئی از سیلیکا در کاتالیزگر منجر به کاهش فعالیت کاتالیزگری آن نخواهد شد، چون سیلیکا نیز در تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات به عنوان کاتالیزگر مؤثر بوده و تأثیر مخربی ایجاد نخواهد کرد. اما ۲۰ برابر بودن نسبت اتمی مس نسبت به سیلیکون نشان می‌دهد که بخش اصلی کاتالیزگر از  $\text{CuO}$  تشکیل یافته و نقش کاتالیزگری اصلی را ایفا خواهد نمود. بعد از حذف قالب سیلیکا، حدود ۳۰ درصد از کربن موجود در ساختار کامپوزیتی  $m\text{-CuO@C/KIT-6/G}$  نیز حذف شده است که این نیز



**شکل ۵.** نمودارهای گرماسنجی پیمایش تفاضلی تجزیه آمونیوم پرکلرات در غیاب و حضور ۲ و ۵ درصد وزنی از کاتالیزگرهای مختلف مزومخلخل بر پایه CuO.

۳۰ درصد وزنی متوقف می‌گردند. مرحله سوم تجزیه آمونیوم پرکلرات نیز با ظاهر شدن پیک گرمای دیگری در منحنی‌های گرماسنجی پیمایش تفاضلی همراه است که آن را به مرحله تفکیک دمایی بالا ارتباط داده‌اند. تقریباً در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد واکنش‌های مربوط به مرحله تفکیک دمایی بالا بر روی سطح ذرات آمونیوم پرکلرات آغاز شده و ادامه می‌یابد تا این که در دمای بالاتر از ۴۵۵ درجه سانتی‌گراد تکمیل می‌شوند. مرحله تفکیک دمایی بالا، واکنش‌های تجزیه و تصعید هم‌زمان آمونیوم پرکلرات به  $\text{HClO}_4$  و  $\text{NH}_3$  گازی شکل را شامل می‌شود.

گفتنی است که بر اساس نتایج تجربی اگر واکنش تجزیه در فشار محیط و تحت جریانی از گاز بی‌اثر یا هوا اتفاق بیافتد، مرحله تفکیک دمایی بالا پیک گرماگیری نشان خواهد داد. در واقع منظور این است که واکنش در ظرفی با درب باز انجام بگیرد و منحنی گرماسنجی پیمایش تفاضلی مربوطه نیز در این شرایط ثبت گردد. اما اگر واکنش‌های مرحله تفکیک دمایی بالا در شرایطی انجام گیرند که در آن گازهای تولیدشده در برهم‌کنش نزدیک با همدیگر باقی بمانند، یعنی در حین ثبت منحنی گرماسنجی پیمایش تفاضلی درب ظرف نمونه بسته باشد، منجر به اکسایش آمونیاک با اسید در فاز گازی می‌گردد که در نتیجه واکنش‌های این مرحله گرمای آزاد می‌شود. به هر حال، ممکن است که همه واکنش‌های گرماگیر و گرمایز در این مرحله انجام گیرند و ظاهر شدن هر کدام از پیک‌های گرماگیر و گرمایز در واقع برآیند آنها خواهد بود که اغلب به صورت گرمایز می‌باشند. اما در منحنی‌های (b) تا (d) شکل ۵ مربوط به مخلوط آمونیوم پرکلرات و ۲ درصد

کردن دوباره و از مخلوط‌های آمونیوم پرکلرات با هر کدام از کاتالیزگرها با نسبت وزنی ۲ و ۵ درصد استفاده شد. مخلوط‌ها نیز از طریق روش حلال-ضدحلال تهیه شده بودند. شکل ۵ منحنی‌های گرماسنجی پیمایش تفاضلی مربوط به تجزیه آمونیوم پرکلرات خالص و مخلوط آمونیوم پرکلرات با ۲ یا ۵ درصد وزنی از کاتالیزگرهای متخلخل مختلف بر پایه CuO را نشان می‌دهد، آنالیزها با سرعت پیمایش دمایی ۱۵ درجه بر دقیقه و با به کارگیری ظرف نمونه با درب بسته و در جریانی از هوا انجام گرفت. همان گونه که ملاحظه می‌شود، تقریباً برای نمونه‌های حاصل از مخلوط آمونیوم پرکلرات و کاتالیزگرهای متخلخل دو پیک (منحنی‌های (b) تا (e) شکل ۵) و برای آمونیوم پرکلرات خالص سه پیک گرمایی ظاهر شده است (منحنی (a) شکل ۵). اولین پیک گرماگیری که برای کلیه منحنی‌ها در حدود تقریباً دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد ظاهر شده، مربوط به تبدیل فاز بلورین آمونیوم پرکلرات از اورتورومبیک به مکعبی به دلیل چرخش یون پرکلرات می‌باشد [۱]. گفتنی است که عدم تغییر یا تغییر جزئی چند درجه‌ای در موقعیت این پیک برای مخلوط‌های تهیه شده نسبت به پیک گرماگیر آمونیوم پرکلرات خالص، بیانگر این واقعیت است که کاتالیزگرهای متخلخل سنتزی اثری بر روی تبدیل فاز آمونیوم پرکلرات ندارند و چنین نتیجه‌ای برای همه کاتالیزگرهای اکسید فلزی که تاکنون در تجزیه آمونیوم پرکلرات بررسی شده‌اند توسط دیگر پژوهشگران گزارش شده است [۱].

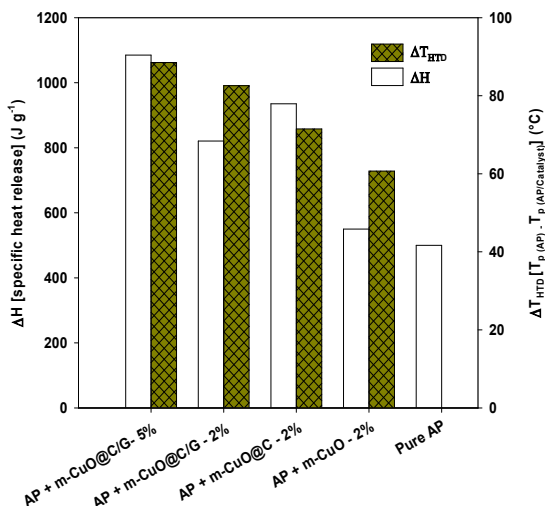
در منحنی گرماسنجی پیمایش تفاضلی مربوط به آمونیوم پرکلرات خالص (a شکل ۵)، دو پیک گرمای با مرکزیت پیک‌ها در دماهای ۳۲۳/۰۲ و ۴۳۶/۵۷ درجه سانتی‌گراد ظاهر شده‌اند که پیک گرمای اول مربوط به تفکیک دمایی پایین آمونیوم پرکلرات (تفکیک جزئی) و پیک گرمای بعدی مربوط به تفکیک دمایی بالای آمونیوم پرکلرات (مربوط به تجزیه کامل محصولات حدواسط به ترکیب‌های فرار) می‌باشد. کسب چنین نتایجی با مشاهده‌های گزارش شده توسط بولدیرف [۲۴] همخوانی کامل نشان می‌دهد. بر اساس گزارش بولدیرف، تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات خالص در سه مرحله اتفاق می‌افتد. اولین مرحله فرآیند گرماگیر تبدیل فاز آمونیوم پرکلرات است که با کاهش وزنی همراه نمی‌باشد. دومین مرحله شامل پیک گرمای برای فرآیند تفکیک دمایی پایین است که فرآیندی ناهمگن است و با انتقال پروتون در سطوح زیرین آمونیوم پرکلرات آغاز می‌گردد و منجر به تولید  $\text{NH}_3$  و  $\text{HClO}_4$  جذب شده در ساختارهای متخلخل تشکیل‌شده در حین انجام واکنش می‌شود. سپس واکنش‌ها با تجزیه  $\text{HClO}_4$  در واکنش با  $\text{NH}_3$  پی‌گیری می‌گردند. هم‌زمان با انجام فرآیند تفکیک دمایی پایین، حفره‌های موجود در ساختار با جذب محصولات حاصل از تجزیه نظیر  $\text{H}_2\text{O}$  اشباع می‌شوند و واکنش‌های مربوط به این مرحله تقریباً پس از کاهش وزنی در حدود

فرآیند انتقال الکترون اولیه اثر بگذارد و مانند یک پل ارتباطی بین دو یون پرکلرات و آمونیوم برای انتقال الکترون عمل نماید، موجب تسهیل در تجزیه آمونیوم پرکلرات خواهد شد و اثر آن در کاهش دمای مربوط به پیک گرمایی اول یعنی تفکیک دمایی پایین آشکار خواهد شد، در غیر این صورت اگر این مرحله در دمایی بالاتری اتفاق بیافتد، در واقع انتقال الکترون بین یون‌ها به خوبی انجام نگرفته است. بنابراین، افزایش ۲۵ الی ۵۳ درجه سانتی‌گرادی مرحله تفکیک دمایی پایین برای مخلوط‌های آمونیوم پرکلرات و کاتالیزگرها در این پژوهش می‌تواند ناشی از تأثیر نداشتن کاتالیزگرهای سنتزی در انجام سازوکار انتقال الکترون باشد. زیرا وجود اوربیتال ۳d تقریباً پر شده یون  $Cu^{2+} (3d^9)$  می‌تواند توجیه کننده و عامل کندکننده در سازوکار انتقال الکترون باشد. چون در سازوکار انتقال الکترون، یون‌های  $Cu^{2+}$  باید با دریافت الکترون‌های رهانده از یون‌های پرکلرات به یون‌های  $Cu^{+} (3d^{10})$  تبدیل شوند و در ادامه این یون‌ها با انتقال الکترون به یون‌های آمونیوم، سازوکار انتقال الکترون را تکمیل و به انجام برسانند. اما پایداری بیشتر یون  $Cu^{+}$  نسبت به یون  $Cu^{2+}$ ، احتمال انجام این انتقال الکترونی را بسیار پایین می‌آورد.

اما در سازوکار دوم، انتقال پروتون از یون آمونیوم به یون پرکلرات اتفاق می‌افتد که شامل سه مرحله می‌باشد. در مرحله اول جفت یون‌های  $NH_4^{+}$  و  $ClO_4^{-}$  در شبکه آمونیوم پرکلرات گیر می‌افتند تا این‌که در مرحله دوم انتقال پروتون از  $NH_4^{+}$  به  $ClO_4^{-}$  با تشکیل یک کمپلکس مولکولی اتفاق بیافتد. در مرحله سوم کمپلکس مولکولی به آمونیاک و پرکلریک اسید شکسته می‌شود و این مولکول‌ها یا به صورت یک لایه مولکولی جذب سطح ذرات شده و یا به فاز گازی می‌روند تا به سرعت با هم واکنش دهند و محصولات جانبی  $Cl_2$ ،  $N_2O$ ،  $NO$ ،  $O_2$  و  $H_2O$  را در دمایی پایین به وجود بیاورند. اما چون در لایه جذب شده، واکنش پرکلریک اسید در مقایسه با آمونیاک بیشتر اتفاق می‌افتد، پس در لایه جذب شده اکسایش ناکامل آمونیاک اتفاق افتاده و اتمسفری اشباع از آمونیاک حاصل خواهد شد که باعث کندتر و ناکامل شدن واکنش‌ها در مرحله تفکیک دمایی بالا می‌گردد و در نتیجه محصولات نظیر  $NO$ ،  $O_2$ ،  $Cl_2$  و  $H_2O$  تشکیل می‌شوند. پس بر اساس این سازوکار دوم، انتقال بهتر پروتون در مرحله اول نقش مهمی در انجام سریع‌تر واکنش‌ها ایفا می‌کند. بنابراین، استفاده از کاتالیزگرهای متخلخل و با مساحت سطح بالا، این برتری را به همراه خواهد داشت که در مرحله تفکیک دمایی بالا با جذب بهتر مولکول‌ها بر روی سطح حاصل از تجزیه اولیه آمونیوم پرکلرات باعث کاتالیز کردن واکنش خواهند شد. از طرف دیگر،  $CuO$  یک نیمه رسانا نوع p با پهنای نوار انرژی eV ۱/۶۸ است که چنین پهنای نوری باعث می‌شود که  $CuO$  به آسانی با گرما فعال شده و الکترون‌های لایه ظرفیت آن برانگیخته و به نوار هدایت بروند. استفاده از لایه کربنی بر روی سطح دیواره‌های  $CuO$  و به‌کارگیری گرافن به عنوان

وزنی از کاتالیزگرها، یک پیک گرمایی شدید در دماهای بالاتر و در محدوده دمایی ۳۲۳ الی ۴۳۶ درجه سانتی‌گراد بین دو پیک گرمایی آمونیوم پرکلرات خالص ظاهر شده‌اند. این پیک گرمایی می‌تواند مربوط به تجزیه کامل یک مرحله‌ای آمونیوم پرکلرات باشد. در واقع دو پیک تفکیک دمایی پایین و تفکیک دمایی بالا با هم ادغام شده و یک پیک با شدت بالا را حاصل نموده‌اند. همان گونه که در مورد کاتالیزگر m-CuO که با قالب KIT-6 سنتز شده دیده می‌شود، باعث کاهش دمایی ۶۰/۷ درجه سانتی‌گرادی برای پیک تفکیک دمایی بالا و افزایش ۵۲/۹ درجه سانتی‌گرادی برای تفکیک دمایی پایین گردیده است. وجود چنین پدیده‌ای در پیش‌رانه‌های سوخت جامد بسیار مؤثر است و باعث می‌گردد که حجم زیادی از گاز حاصل از تجزیه گرمایی در یک مرحله تولید شوند و قدرت پیش‌رانه را افزایش دهند. برای بقیه کاتالیزگرها نیز چنین اتفاقی رخ داده است به طوری که کاتالیزگر m-CuO@C موجب کاهش ۷۱/۵ درجه سانتی‌گرادی مرحله تفکیک دمایی بالا و افزایش ۴۲/۱ درجه سانتی‌گرادی مرحله تفکیک دمایی پایین شده است. همچنین کاتالیزگر m-CuO@C/G که مساحت سطح بالاتری دارد باعث گردیده است که مرحله تفکیک دمایی بالا در دمایی به اندازه ۸۲/۶ درجه سانتی‌گراد کمتر از آمونیوم پرکلرات خالص اتفاق بیافتد و مرحله تفکیک دمایی پایین هم در ۳۱/۰ درجه سانتی‌گراد بالاتر از دمایی تفکیک مرحله تفکیک دمایی پایین مربوط به آمونیوم پرکلرات خالص انجام پذیرد. با توجه به منحنی (e) شکل ۵، با افزایش درصد وزنی کاتالیزگر m-CuO@C/G در مخلوط تا مقدار ۵ درصد وزنی، اثر کاتالیزگر بیشتر شده و دمایی مرحله تفکیک دمایی بالا به میزان ۸۸/۵ درجه سانتی‌گراد کاهش و مرحله تفکیک دمایی پایین تقریباً ۲۵/۰ درجه سانتی‌گراد افزایش داشته است.

برای توجیه نحوه تأثیرگذاری کاتالیزگرها بر روی تجزیه آمونیوم پرکلرات، سازوکار اصلی انتقال الکترون و انتقال پروتون پیشنهاد شده است [۸ و ۳۷]. سازوکار اول مربوط به انتقال الکترون از یون پرکلرات به یون آمونیوم می‌باشد که در واقع مرحله تنظیم‌کننده سرعت است و در تجزیه دمایی پایین اتفاق می‌افتد. زیرا بعد از گرفتن الکترون، تجزیه رادیکال آمونیوم به آمونیاک و اتم هیدروژن اتفاق افتاده و اتم‌های هیدروژن در سرتاسر شبکه در مسیری یکسان و بر روی آنیون‌های موجود در شبکه منتقل می‌شوند. سپس در اثر واکنش رادیکال  $ClO_4$  با اتم هیدروژن،  $HClO_4$  بوجود می‌آید که با واکنش دوباره با اتم هیدروژن، رادیکال  $ClO_3$  و آب را به وجود می‌آورد. رادیکال  $ClO_3$  به عنوان پذیرنده الکترون عمل کرده و آنیون  $ClO_3^{-}$  را بوجود می‌آورد که با تجزیه این آنیون و رادیکال آزاد  $ClO_4$ ، محصولات ثانویه  $Cl_2$ ،  $N_2O$  و  $H_2O$  را تولید می‌کنند. بنابراین، در صورتی که کاتالیزگر مورد استفاده بر روی



شکل ۶. نمودار مقایسه مقدار گرمای آزاد شده برای آمونیوم پرکلرات به علاوه کامپوزیت آمونیوم پرکلرات با ۲ و ۵ درصد وزنی از کاتالیزگرهای سنتزی به همراه میزان کاهش دمایی مرحله تفکیک دمایی بالا بوسیله این کاتالیزگرها نسبت به آمونیوم پرکلرات خالص.

آمونیوم پرکلرات انجام گرفته و به دلیل تخلخل، گرمای آزاد شده بهتر به محیط اطراف منتقل شده است. همچنین، در کاتالیزگر  $\text{CuO@C}$  نسبت به  $\text{CuO@C/G}$  کربن بی-شکل بیشتری وجود دارد که سوختن این کربن نیز گرمای آزاد بیشتری را به همراه خواهد داشت. اما به هر حال، میزان کاهش دمایی تفکیک دمایی بالا با این کاتالیزگر نسبت به  $\text{m-CuO@C/G}$  کمتر می‌باشد که این سنجش پذیرتر بودن کاتالیزگر را بهتر نشان می‌دهد. پس کاتالیزگر  $\text{m-CuO@C/G}$  نسبت به دو کاتالیزگر دیگر در تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات بهتر عمل می‌کند. در نتیجه برای تاثیر بهتر کاتالیزگری  $\text{m-CuO@C/G}$  بر روی آمونیوم پرکلرات، کامپوزیتی از آمونیوم پرکلرات به همراه ۵ درصد وزنی از همین کاتالیزگر تهیه گردید (منحنی (e) شکل ۵). نتایج نشان داد که در درصد وزنی بالاتر از کاتالیزگر، فرایند تفکیک دمایی بالا در دمایی پایین‌تری نسبت به کاتالیزگر دارای ۲ درصد وزنی اتفاق می‌افتد و گرمای آزاد شده نیز به ۱۰۸۵ ژول بر گرم افزایش می‌یابد. بنابراین، با توجه به نتایج حاصل از منحنی‌های گرماسنجی پیمایش تفاضلی مانند میزان کاهش دمایی مرحله تفکیک دمایی بالا و گرمای آزاد شده، می‌توان کاتالیزگر  $\text{m-CuO@C/G}$  را در میان دیگر کاتالیزگرهای سنتزی به عنوان بهترین و کارآمدترین کاتالیزگر در تجزیه آمونیوم پرکلرات انتخاب نمود.

برای مقایسه بهتر فعالیت کاتالیزگری  $\text{m-CuO@C/G}$

بستر در انتقال سریع الکترون‌های نوار هدایت بسیار موثر خواهند بود و از نوترکیبی الکترون و حفره‌های به وجود آمده جلوگیری می‌کنند. سپس با انجام واکنش بین  $\text{HClO}_4$  و این الکترون‌ها، آنیون رادیکال‌های سوپراکسید به وجود خواهند آمد که با واکنش‌های اکسایشی با  $\text{NH}_3$  و حفره‌های باقیمانده در نوار ظرفیت، محصولات نظیر  $\text{NO}_2$ ،  $\text{N}_2\text{O}$  و  $\text{H}_2\text{O}$  را تولید خواهند کرد. پس با توجه به منحنی‌های گرماسنجی پیمایش تفاضلی شکل ۵ برای کاتالیزگرهای مختلف، جابجایی بزرگتر برای پیک تفکیک دمایی بالا به سمت دماهای پایین‌تر بیانگر این واقعیت است که کاتالیزگرهای بر پایه مس اکسید به خوبی می‌توانند تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات را بهبود دهند و چنین رفتار کاتالیزگری با سازوکار انتقال پروتون به خوبی قابل توجیه است و می‌تواند به دلیل وجود ویژگی‌های منحصر به فردی نظیر مساحت سطح ویژه بزرگتر برای جذب و واجذب بهتر محصولات حاصل از تجزیه آمونیوم پرکلرات، کارایی بهتر در جداسازی الکترون‌های و حفره‌ها را به وجود کربن در کاتالیزگرها و ساختار متخلخل برای سطح تماس بیشتر کاتالیزگر با آمونیوم پرکلرات و وجود جایگاه‌های فعال بیشتر برای انتقال پروتون ربط داد.

سنجه دیگری که می‌توان از منحنی‌های شکل ۵ استخراج نمود و تأیید کننده اثر کاتالیزگری نمونه‌های سنتز-شده بر روی تجزیه آمونیوم پرکلرات است، مساحت زیر پیک‌های گرمای آزاد شده یا  $\Delta H$  مرتبط می‌گردد [۱]. برای مقایسه بهتر، اختلاف بین دمایی پیک منحنی گرمایی مرحله تفکیک دمایی بالا مربوط به کامپوزیت دارای کاتالیزگر و دمایی دومین پیک گرمایی ظاهر شده در منحنی آمونیوم پرکلرات خالص ( $\Delta T_{HTD}$ ) محاسبه گردید و به همراه مقدارهای گرمای آزاد شده برای کامپوزیت‌ها و آمونیوم پرکلرات خالص بر حسب ژول بر گرم در شکل ۶ آورده شده‌اند.

همان گونه که دیده می‌شود، مقدار گرمای آزاد شده برای مخلوط‌های دارای ۲ درصد وزنی از کاتالیزگرهای  $\text{m-CuO@C}$ ،  $\text{m-CuO@C/G}$  و  $\text{m-CuO@C}$  به ترتیب برابر با ۵۵۰/۱، ۹۳۵/۱ و ۸۲۰/۷ ژول بر گرم می‌باشد. افزایش گرمای آزاد شده می‌تواند ناشی از احتراق مؤثر  $\text{NH}_3$  با اکسیدهای کلر در حضور کاتالیزگرهای بر پایه مس اکسید باشد. همچنین، نسبت سطح به حجم بیشتر ساختار متخلخل در کاتالیزگرها، باعث پاشش کمتر ذرات در حین انجام واکنش تجزیه می‌شود که چنین پدیده‌ای موجب هدر رفت مکانیکی کمتر و انتقال گرمایی مؤثرتر در داخل کامپوزیت شده و در نتیجه گرمای آزاد شده بیشتری را به همراه داشته است [۷۲].

اما گرمای آزاد شده بیشتر با کاتالیزگر  $\text{m-CuO@C}$  نسبت به  $\text{m-CuO@C/G}$  که از مساحت سطح کمتری هم برخوردار است، احتمالاً به دلیل وجود ساختار متخلخل و با حفره‌های منظم‌تر می‌باشد که تماس بهتری بین کاتالیزگر و

جدول ۱. مقایسه فعالیت کاتالیزگری انواع کاتالیزگرها بر روی فرایند مرحله تفکیک دمایی بالای آمونیوم پرکلرات

مرجع	$\Delta H$ (J g <sup>-1</sup> )	$\Delta T_{HTD}$ (°C)	$T_p^*$ (°C)	کاتالیزگر
[۳۳]	۱۶۹۶	۱۵۳/۲	۲۷۳/۱	Mesoporous $\beta$ -MnO <sub>2</sub>
[۵۶]	۲۳۸۳	۹۵/۰	۳۱۲/۰	Graphene aerogel/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
[۲۸]	۱۳۴۷	۹۹	۳۱۵	CuO/GO
[۳۷]	-	۹۰/۵	۳۵۳/۱	CuO nanorods
[۴۳]	۱۲۱۱	۹۷	۳۵۳/۲	Flower-like CuO
[۴۴]	۱۴۵۳	۸۶/۷	۳۵۴/۹	3DOM-CuO
[۴۵]	۱۱۱۳	۱۰۵/۷	۳۲۹/۵	CuO-HM
[۵۲]	۱۸۱۸	۵۰	۳۱۰	CuO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
[۵۵]	۱۸۲۰	۱۰۱	۳۳۱	CuO@3D-(N)GFs
[۵۷]	۲۸۵۶	۱۱۷/۳	۳۰۳/۹	TCN/CuO
[۵۸]	۱۳۴۰	۹۳	۳۲۳/۵	CuO/MoS <sub>2</sub>
[۵۹]	۱۸۴۱	۸۸/۳	۳۴۰/۸	CuO/CBW
[۷۳]	-	۱۰۴	۳۳۲	CuO nanoparticles
پژوهش حاضر	۱۰۸۵	۸۸/۵	۳۴۸/۷	m-CuO@C/G

\*  $T_p$ : پیک تجزیه گرمایی دمایی بالای A آمونیوم پرکلرات در حضور کاتالیزگر است؛ حروف اختصاری به کار رفته: GO، گرافن اکسید؛ 3DOM، مزومتخلخل منظم شده سه بعدی؛ HM، میکرو کره های مزومتخلخل توخالی؛ 3D-(N)GFs، چارچوب های بر پایه گرافن دوپه شده با نیتروژن سه بعدی؛ TCN، نانوصفحه های کربن نیتريد گرافیتی؛ CBW، چارچوب های عمود بر هم و چند کاناله حاصل از بال پروانه کربنه شده.

که قالب های سیلیکای بر پایه KIT-6 با وجود تشکیل صفحه های گرافن و لایه کربنی در آنها، با ساختار مکعبی با تقارن *la3d* و با ناحیه های بانظم بالا با موفقیت سنتز شدند، در حالی که برای کاتالیزگرهای سنتزی به کمک این قالب ها اگر چه ساختار های متخلخلی برای آنها به دست آمد ولی به دلیل پر نشدن همه حفره های قالب با نمک اولیه تا حدودی ساختار مکعبی و تخلخل قالب در آنها کپی برداری شده بود و اندازه متوسط حفره ها با مقدار های پیش بینی شده متفاوت بودند. در این راستا، نتایج SAXRD و BET با هم توافق بسیار خوبی نشان دادند. کامپوزیت هایی متشکل از آمونیوم پرکلرات و کاتالیزگرها با روش حلال-ضد حلال تهیه شدند و با استفاده از روش گرماسنجی پیمایش تفاضلی، کارایی کاتالیزگری آنها بر روی تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات مورد ارزیابی قرار گرفت. با توجه به مقدار های گرمایی ویژه آزاد شده ( $\Delta H$ ) و اختلاف دمایی پیک گرمایی مرحله تفکیک دمایی بالا برای کامپوزیت و آمونیوم پرکلرات خالص ( $\Delta T_{HTD}$ )، فعالیت کاتالیزگری بهتر m-CuO@C/G نسبت به دیگر کاتالیزگرهای سنتزی یعنی m-CuO و m-CuO@C تأیید شد. چنین افزایش فعالیت کاتالیزگری بر اساس سازوکار انتقال پروتون و به

سنتزی با دیگر ساختار های متخلخل دارای اکسید های فلزی و به ویژه مس اکسید که در متون علمی گزارش شده اند، شامل داده های مربوط به دمایی قله پیک تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات برای مرحله تفکیک دمایی بالا، اختلاف دمایی مرحله تفکیک دمایی بالا در حضور و غیاب کاتالیزگر ( $\Delta T_{HTD}$ ) و مقدار گرمایی آزاد شده حاصل از تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات در حضور کاتالیزگر ( $\Delta H$ ) در جدول ۱ آورده شده است. همان گونه که دیده می شود، کاتالیزگر سنتزی در این پژوهش فعالیت کاتالیزگری قابل توجهی داشته و می تواند به عنوان کاتالیزگری کارآمد در تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات مدنظر قرار گیرد.

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، ساختار های متخلخل بر پایه CuO با و بدون پوشش کربنی و با قرار گرفته بر روی بستر گرافنی با روش قالب سخت و احتراق نیتراتی و با استفاده از قالب های KIT-6@C، KIT-6@C/G و KIT-6@C با ساختار مکعبی سنتز شدند و برای اولین بار فعالیت کاتالیزگری آنها بر روی تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات مطالعه شد. نتایج مربوط به روش های شناسایی نشان دادند

- [16] A. Dey, V. Nangare, P. V. More, M. A. Shafeeuulla Khan, P. K. Khanna, A. K. Sikder, S. Chattopadhyay, RSC Adv. 5 (2015) 63777.
- [17] S. Zheng, J. Liu, Y. Wang, F. Li, L. Xiao, X. Ke, G. Hao, W. Jiang, D. Li, Y. Li, J. Therm. Anal. Calorim. 134 (2018) 1823.
- [18] S. Chaturvedi, P. N. Dave, N. N. Patel, P. Ram, Int. J. Energ. Mater. Chem. Propuls. 15 (2016) 371.
- [19] S. G. Hosseini, R. Abazari, Rsc Adv. 5 (2015) 96777.
- [20] X. Zheng, P. Li, S. Zheng, Y. Zhang, Powder technol. 268 (2014) 446.
- [21] S. Wang, B. Ye, C. An, J. Wang, Q. Li, J. Mater. Sci. 54 (2019) 4928.
- [22] S. G. Hosseini, S. Gholami, M. Mahyari, Res. Chem. Intermed. 45 (2019) 1527.
- [23] P. W. M. Jacobs, H. Whitehead, Chem. Rev. 69 (1969) 551.
- [24] V. Boldyrev, Thermochim. Acta 443 (2006) 1.
- [25] Z. Zhou, S. Tian, D. Zeng, G. Tang, C. Xie, J. Alloys Compd. 513 (2012) 213.
- [26] L. Li, X. Sun, X. Qiu, J. Xu, G. Li, Inorg. Chem. 47 (2008) 8839.
- [27] J. Yin, Q. Lu, Z. Yu, J. Wang, H. Pang, F. Gao, Cryst. Growth Des. 10 (2010) 40.
- [28] J. Zhu, G. Zeng, F. Nie, X. Xu, S. Chen, Q. Han, X. Wang, Nanoscale 2 (2010) 988.
- [29] D. L. Reid, A. E. Russo, R. V. Carro, M. A. Stephens, A. R. LePage, T. C. Spalding, E. L. Petersen, S. Seal, Nano Lett. 7 (2007) 2157.
- [30] R. Borzi, S. Stewart, R. Mercader, G. Punte, F. Garcia, J. Magn. Magn. Mater. 226 (2001) 1513.
- [31] J. A. Rodriguez, M. Fernández-García, Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials, John Wiley & Sons, 2007.
- [32] S. S. Joshi, P. R. Patil, V. Krishnamurthy, Def. Sci. J. 58 (2008) 721.
- [33] R. A. Chandru, S. Patra, C. Oommen, N. Munichandraiah, B. Raghunandan, J. Mater. Chem. 22 (2012) 6536.
- [34] S. Lu, X. Jing, J. Liu, J. Wang, Q. Liu, Y. Zhao, S. Jamil, M. Zhang, L. Liu, J. Solid State Chem. 197 (2013) 345.
- [35] J. Yin, Q. Lu, Z. Yu, J. Wang, H. Pang, F. Gao, Cryst. Growth Des. 10 (2010) 40.
- [36] G. Duan, X. Yang, J. Chen, G. Huang, L. Lu, X. Wang, Powder Technol. 172 (2007) 27.
- [37] E. Alizadeh-Gheshlaghi, B. Shaabani, A. Khodayari, Y. Azizian-Kalandaragh, R. Rahimi, Powder Technol. 217 (2012) 330.
- [38] L. Chen, L. Li, G. Li, J. Alloys Compd. 464 (2008) 532.
- [39] Y. Wang, X. Xia, J. Zhu, Y. Li, X. Wang, X. Hu, Combust. Sci. Technol. 183 (2010) 154.
- [40] B. Xue, Z. Qian, C. Liu, G. Luo, Russ. J. Appl. Chem. 90 (2017) 138.
- [41] L. -J. Chen, G. -S. Li, L. -P. Li, J. Therm. Anal.

دلیل وجود لایه کربنی و بستر گرافنی در کاتالیزگر برای کمک در جداسازی سریعتر الکترون‌ها و حفره‌های حاصل از نیمه رسانای CuO، وجود تخلخل مناسب در ساختار برای جذب و واجذب گونه‌های تشکیل شده از تجزیه آمونیوم پرکلرات و همچنین وجود جایگاه‌های بیشتر سطحی برای انتقال سریعتر پروتون به خوبی قابل توجیه می‌باشد.

#### سپاسگزاری

این پژوهش از نظر مالی توسط معاونت پژوهشی دانشگاه کردستان، ایران با شماره پژوهانه ۰۰/۱۱/۱۳۳۵۵ مورد حمایت قرار گرفته بود. همچنین برای آنالیز نمونه‌ها هزینه‌های آزمایشگاهی این مطالعه، از سوی شبکه آزمایشگاهی فناوری‌های راهبردی ایران با شماره کمک هزینه LabsNet-6976 حمایت شده است.

#### \*عهد‌دار مکاتبات

نشانی: ایران، استان کردستان، شهر سنندج، دانشگاه کردستان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، تلفن:

#### مراجع

- [1] S. G. Hosseini, R. Ahmadi, A. Ghavi, A. Kashi, Powder Technol. 278 (2015) 316.
- [2] Y. Zhang, C. Meng, J. Alloys Compd. 674 (2016) 259.
- [3] J. A. Vara, P. N. Dave, V. R. Ram, Nano-Struct. Nano-Objects 20 (2019) 100372.
- [4] Z. Ma, A. Pang, W. Li, Y. Qi, L. Zhang, ultrasonication, Chem. Eng. J. 405 (2021) 126516.
- [5] G. Hao, J. Liu, L. Xiao, H. Gao, Y. Qiao, W. Jiang, F. Zhao, H. Gao, J. Therm. Anal. Calorim. 124 (2016) 1367.
- [6] W. Hao, B. Jin, J. Zhang, X. Li, T. Huang, J. Shen, R. Peng, Dalton Trans. 49 (2020) 6295.
- [7] S. Jain, S. Chakraborty, L. Qiao, Combust. Flame 206 (2019) 282.
- [8] T. Chen, Y. -W. Hu, C. Zhang, Z. -J. Gao, Def. Technol. 17 (2021) 1471.
- [9] J. Wang, W. Zhang, Z. Zheng, Y. Gao, K. Ma, J. Ye, Y. Yang, J. Alloys Compd. 724 (2017) 720.
- [10] S. Jain, W. Park, Y. P. Chen, L. Qiao, J. Appl. Phys. 120 (2016) 174902.
- [11] P. L. Rios, P. Povea, C. Cerda-Cavieles, J. L. Arroyo, C. Morales-Verdejo, G. Abarca, M. B. Camarada, RSC Adv. 9 (2019) 8480.
- [12] J. L. Sabourin, D. M. Dabbs, R. A. Yetter, F. L. Dryer, I. A. Aksay, ACS Nano 3 (2009) 3945.
- [13] S. Isert, L. Xin, J. Xie, S. F. Son, Combust. Flame 183 (2017) 322.
- [14] J. Zhao, Z. Liu, Y. Qin, W. Hu, Cryst. Eng. Comm. 16 (2014) 2001.
- [15] A. Dey, J. Athar, P. Varma, H. Prasant, A. K. Sikder, S. Chattopadhyay, RSC Adv. 5 (2015) 1950.



- [58] Y. Hu, Y. Yang, R. Fan, K. Lin, D. Hao, D. Xia, P. Wang, *Appl. Organomet. Chem.* 33 (2019) e5060.
- [59] T. Zhou, X. Qi, Y. Ma, C. Pei, X. Duan, B. Wu, *Appl. Organomet. Chem.* 34 (2020) e5730.
- [60] S. Jain, L. Qiao, *Proc. Combust. Inst.* 37 (2019) 5679.
- [61] S. Jain, S. Chakraborty, L. Qiao, *AIAA Propulsion and Energy* 57 (2019) 4441.
- [62] Y. Ren, Z. Ma, P. G. Bruce, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 4909.
- [63] Y. Ren, Z. Ma, L. P. Qian, S. Dai, H. Y. He, P. G. Bruce, *Catal. Lett.* 131 (2009) 146.
- [64] F. Kleitz, S. H. Choi, R. Ryoo, *Chem. Commun.* 17 (2003) 2136.
- [65] W. Dai, M. Zheng, Y. Zhao, S. Liao, G. Ji, J. Cao, *Nanoscale Res. Lett.* 5 (2010) 103.
- [66] G. Zhang, B. Gou, Y. Yang, M. Liu, X. Li, L. Xiao, G. Hao, F. Zhao, W. Jiang, *ACS Omega* 5 (2020) 32667.
- [67] C. -W. Lee, S. -B. Yoon, H. -K. Kim, H. -C. Youn, J. Han, K. C. Roh, K. -B. Kim, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 2314.
- [68] C. -W. Lee, K. C. Roh, K. -B. Kim, *Nanoscale*, 5 (2013) 9604.
- [69] K. Lee, J. Zhang, H. Wang, D. P. Wilkinson, *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006) 507.
- [70] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. Sing, *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051.
- [71] M. Á. L. Zavala, S. A. L. Morales, M. Ávila-Santos, *Heliyon* 3 (2017) e00456.
- [72] M. Zou, X. Jiang, L. Lu, X. Wang, *J. Hazard. Mater.* 225 (2012) 124.
- [73] H. Qin, M. Zha, Z. Ma, F. Zhao, S. Xu, H. Xu, *Pyrotechnics* 39 (2014) 694.
- Calorim. 91 (2008) 581.
- [42] S. Yang, C. Wang, L. Chen, S. Chen, *Mater. Chem. Phys.* 120 (2010) 296.
- [43] Y. Xu, D. Chen, X. Jiao, K. Xue, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 1723.
- [44] X. Ke, X. Zhou, G. Hao, L. Xiao, H. Gao, T. Chen, W. Jiang, *Funct. Mater. Lett.* 10 (2017) 1750030.
- [45] Y. Hu, S. Yang, B. Tao, X. Liu, K. Lin, Y. Yang, R. Fan, D. Xia, D. Hao, *Vacuum* 159 (2019) 105.
- [46] Z. Cheng, X. Chu, J. Xu, H. Zhong, L. Zhang, *Ceram. Int.* 42 (2016) 3876.
- [47] J. Wang, S. He, Z. Li, X. Jing, M. Zhang, Z. Jiang, *J. Chem. Sci.* 121 (2009) 1077.
- [48] J. Yin, Z. Sheng, W. Zhang, Y. Zhang, H. Zhong, R. Li, Z. Jiang, X. Wang, *Mater. Lett.* 131 (2014) 317.
- [49] H. Hu, X. Ge, Q. Zheng, C. Deng, *Korean J Chem Eng.* 32 (2015) 2335.
- [50] E. Ayoman, S. G. Hosseini, *J. Therm. Anal. Calorim.* 123 (2016) 1213.
- [51] J. Sharma, P. Srivastava, G. Singh, M. S. Akhtar, S. Ameen, *Thermochim. Acta* 614 (2015) 110.
- [52] S. Paulose, R. Raghavan, B. K. George, *J. Ind. Eng. Chem.* 53 (2017) 155.
- [53] P. Cui, A. Wang, *J. Saudi Chem. Soc.* 20 (2016) 343.
- [54] F. Tingming, C. Weifan, G. Zhiming, L. Lin, L. Fengsheng, *Combust. Sci. Technol.* 181 (2009) 892.
- [55] S. G. Hosseini, Z. Khodadadipoor, M. Mahyari, *Appl. Organomet. Chem.* 32 (2018) e3959.
- [56] Y. Lan, M. Jin, Y. Luo, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 74 (2014) 161.
- [57] J. Xu, S. Li, L. Tan, B. Kou, *Mater. Res. Bull.* 93 (2017) 352.