

بررسی رفتار کاتالیستی $\text{CuCr}_2\text{O}_4@3\text{D-GFs}$

در تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات

زهرا خدادادی پور^۱، سید قربان حسینی^{۲*}، مجتبی مهیاری^۳، جواد محبی^۴

۱- دانش آموخته دکتری، ۲- دانشیار، ۳- استادیار دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

(تاریخ وصول: ۹۷/۷/۱۶، تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۲/۲۶)

چکیده

از آنجایی که تمایل به کلوخه‌ای شدن در نانوذرات باعث کاهش فعالیت کاتالیزوری آن‌ها در پیش‌رانه‌ها می‌شود، بنابراین یک روش برای جلوگیری از تجمع و حفظ فعالیت کاتالیزوری نانوذرات، بارگذاری آن‌ها روی بستر است. گرافن سه‌بعدی دارای سطح ویژه بالا و ساختار متخلخل است. همچنین، گرافن سه‌بعدی یک بستر کارآمد برای رشد و اتصال نانوذرات با میزان بارگذاری بال و پراکندگی بهتر است. در این کار، ابتدا نانوذرات اسپینل کرومیت مس و نانوکامپوزیت مس/گرافن سه‌بعدی ($\text{CuCr}_2\text{O}_4@3\text{D-GFs}$) سنتز گردید. سپس به منظور مشخصه‌یابی آن‌ها آنالیزهای XRD و FESEM و TGA انجام شد. نانوذرات اسپینل کرومیت مس و نانوکامپوزیت $\text{CuCr}_2\text{O}_4@3\text{D-GFs}$ تهیه شده به‌عنوان کاتالیزور در فرآیند تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات (AP) استفاده شدند و تأثیر کاتالیستی آن‌ها با آزمایش‌های DSC و TGA بررسی شد. نتایج تجزیه گرمایی AP در حضور ۴٪ وزنی نانوذرات اسپینل کرومیت مس و ۲٪ و ۴٪ وزنی نانوکامپوزیت $\text{CuCr}_2\text{O}_4@3\text{D-GFs}$ تهیه شده با روش حلال - ضد حلال نشان داد که دو پیک گرمایی AP به یک پیک گرمازا تبدیل شد و پیک تجزیه دمابالای AP به ترتیب در دمای ۳۴۸، ۳۳۲ و ۳۲۱°C ظاهر شد.

واژه‌های کلیدی: آمونیوم پرکلرات، تجزیه گرمایی، نانو کاتالیزور، کرومیت مس، گرافن سه‌بعدی.

Investigation of Catalytic Behavior of $\text{CuCr}_2\text{O}_4@3\text{D-GFs}$ on Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate

Z. Khodadadipour, S. G. Hosseini*, M. Mahyari, J. Mohebbi

Malek Ashtar University of Technology, Tehran

(Received: 8/10/2018, Accepted: 3/17/2019)

Abstract

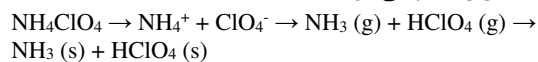
Since Nanoparticles (NPs) tend to agglomerate, their catalytic activities decrease during propellant operation. Therefore, loading the nanoparticles onto the support is a general method to prevent the agglomeration and maintain the catalytic activities of the nanoparticles. Three dimensional (3D) graphene has high surface area and porous structure. Furthermore, 3D-graphene is an efficient support to grow and anchor NPs with high loading and better dispersity. In this study, firstly CuCr_2O_4 spinel NPs and $\text{CuCr}_2\text{O}_4@3\text{D-GFs}$ nanocomposite were synthesized. Then, the structure and particles size were determined by XRD, FESEM and TGA. The as-prepared CuCr_2O_4 NPs and $\text{CuCr}_2\text{O}_4@3\text{D-GFs}$ nanocomposite were used as a promising catalyst for the thermal decomposition of ammonium perchlorate (AP) and their catalytic performance was investigated by differential scanning calorimetry and thermal gravimetric analysis (DSC/TGA). Thermal decomposition of AP in the presence 4 wt % CuCr_2O_4 NPs and 2 and 4 wt % $\text{CuCr}_2\text{O}_4@3\text{D-GFs}$ nanocomposite prepared by solvent-antisolvent method showed that two exothermic peaks of AP merges into one peak and high-temperature decomposition appeared at 348, 332 and 321°C, respectively.

Keywords: Ammonium Perchlorate, Thermal Decomposition, Nano Catalyst, Copper Chromite, Three-Dimensional Graphene.

۱- مقدمه

یکی از اجزای اصلی در فرمولاسیون پیشرانه و به‌ویژه پیشرانه‌های جامد کامپوزیتی اکسید کننده‌ها می‌باشند. وظیفه این ترکیبات، فراهم آوردن اکسیژن مورد نیاز برای احتراق سوخت و در واقع احتراق پیشرانه است. با توجه به اینکه، اکسید کننده‌ها درصد بالایی از وزن پیشرانه را تشکیل می‌دهند، از این رو خواص آن‌ها و یا اصلاح خواص آن‌ها بسیار مهم و کاربردی است. آمونیوم پرکلرات (AP) به‌عنوان اکسید کننده متداول در پیشرانه‌های کامپوزیتی استفاده می‌شود.

این اکسند قوی علاوه بر مزایایی نظیر چگالی بالا، پایداری گرمایی مناسب و محتوای اکسیژن بالا دارای معایبی نیز است [۱]. از جمله معایب آن داشتن محدوده احتراق گسترده و آزادسازی انرژی به نسبت پایین است. از آنجایی که وظیفه اکسید کننده فراهم آوردن اکسیژن مورد نیاز برای احتراق در پیشرانه‌ها است، بنابراین نحوه تجزیه گرمایی و میزان انرژی که از تجزیه شدن می‌تواند آزاد شود، بر سرعت سوزش پیشرانه بسیار مؤثر است. مرحله دوم تجزیه AP یک فرآیند گرمازا در دمای °C ۲۹۷ است که دمای تجزیه دمایی (LTD)^۱ نامیده می‌شود و مربوط به تجزیه جزئی آمونیوم پرکلرات و تشکیل محصولات واسطه، به عنوان مثال تجزیه AP به NH_4^+ و ClO_4^- که متعاقباً آمونیاک و پرکلریک اسید را تشکیل می‌دهند. مرحله تجزیه در دمای پایین توسط فرآیند انتقال الکترون هدایت می‌شود. فرآیند تجزیه دمایی AP به‌صورت معادله زیر انجام می‌شود:



مرحله سوم یک فرآیند گرمازا در دمای °C ۴۳۲ است که دمای تجزیه دمایی (HTD)^۲ نامیده می‌شوند مربوط به تجزیه کامل آمونیوم پرکلرات است [۲]. جهت افزایش سرعت سوزش AP، روش‌های زیادی برای اینکه تجزیه AP در دماهای پایین رخ دهد، بررسی شده است و نانو ساختارهای فلزی و اکسید فلزی به‌عنوان کاتالیزور برای کاهش دمای تجزیه گرمایی AP استفاده شده است [۳]. یکی از ویژگی‌های قابل توجه تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات، حساسیت بالای آن به افزودنی‌های متنوع است [۴]. این افزودنی‌ها می‌توانند تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات را تسریع کنند و در نتیجه موجب تغییر در دمای تجزیه شدن آمونیوم پرکلرات شوند. در سال‌های اخیر، نانو کاتالیزورهای متفاوتی برای بهبود تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات استفاده شده‌اند که از جمله آن‌ها فلزات، اکسید فلزات، آلیاژهای فلزی، نانولوله‌های اکسید فلزی هستند [۵]. افزودن اکسید فلزات واسطه نظیر CuO ، Fe_2O_3 ، CuCr_2O_4 و غیره تأثیر چشمگیری بر تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات دارد [۶-۹]. افزایش سطح ویژه باعث تفاوت قابل ملاحظه‌ای بین خواص نانو مواد از سایر مواد شده است. سطح مؤثر، توزیع اندازه ذرات، شکل و ساختار

نانوذرات از خصوصیات بسیار مهم آن‌ها محسوب می‌شوند که بر عملکرد کاتالیزوری آن‌ها تأثیرگذار هستند. عملکرد این کاتالیزورها بدین صورت است که با قرار گرفتن در ساختار بلور AP موجب افزایش میزان انرژی آزاد شده می‌شوند و در نهایت سرعت سوزش را افزایش می‌دهند [۱۰]. همچنین روند تجزیه شدن AP نیز در یک مرحله انجام می‌گیرد. مشکل اصلی که در مورد این کاتالیزورها وجود دارد این است که نانوذرات به دلیل نسبت سطح به حجم بالا به آسانی تجمع پیدا کرده و نمی‌توانند به‌صورت یکنواخت و همگن در پیشرانه‌های جامد توزیع پیدا کنند که این امر تأثیر زیادی بر خواص کاتالیزورها داشته و منجر به کاهش فعالیت کاتالیزوری آن‌ها می‌شود. بنابراین یک روش کلی و مؤثر برای حفظ فعالیت کاتالیزوری نانوذرات اکسید فلزی برای حفظ سطح مخصوص آن‌ها، اتصال نانوذرات به یک بستر مانند نانولوله‌های کربنی، گرافن، گرافن سه‌بعدی و غیره است [۱۱ و ۱۲]. گرافن، ورقه‌ای دوبعدی از اتم‌های کربن به دلیل خصوصیات ساختاری، استحکام مکانیکی و هدایت الکتریکی عالی، به‌عنوان یک بستر ایده‌آل محسوب می‌شود. گرچه، ورقه‌های گرافن به دلیل امکان اتصال بین صفحه‌ای، تمایل به تشکیل کلوخه‌های غیر قابل برگشت و یا حتی تبدیل شدن به شکل گرافیت به دلیل برهمکنش‌های واندروالسی مابین ورقه‌های گرافیت، دارند که منجر به کاهش سطح مخصوص گرافن می‌شود [۱۳]. برای رفع این مشکل، آئروژل‌های سه‌بعدی گرافن به‌جای ورقه‌های دوبعدی گرافن به‌عنوان پایه کاتالیزور برای اتصال نانوذرات استفاده شدند که پایداری ساختاری و مساحت سطح زیادی دارد. شبکه‌های سه‌بعدی گرافن نظیر آئروژل‌های گرافن خصوصیات عالی نظیر سطح مخصوص بالا، چگالی پایین، تخلخل زیاد و هدایت الکتریکی زیادی دارند [۱۴]. نانوکامپوزیت‌های زیادی بر پایه گرافن آئروژل در سال‌های اخیر به‌عنوان کاتالیزور کاربردهای فراوانی در ابرخازن‌ها، حسگرها، باتری‌ها و غیره پیدا کرده است [۱۵]. اگرچه تحقیقات زیادی در مورد بهبود کاتالیزوری تجزیه گرمایی ذرات آمونیوم پرکلرات از طریق کاتالیزورهای مختلف مانند فلزات، اکسید فلزات بر پایه گرافن گزارش شده است. به‌عنوان مثال در گزارشی از سویزی و همکارانش نشان داده شد که نانوکاتالیزگری مانند گرافن پوشش داده شده با اکسید آهن ($\text{Graphene/Fe}_3\text{O}_4$) می‌تواند تجزیه حرارتی پیشرانه را تحت تأثیر قرار دهد [۱۶]. حسینی و همکارانش نانوذرات اکسید مس را روی بستر گرافن سه‌بعدی نیتروژن دوپ شده CuO@3D-(N)GFs متصل کردند و از این نانوکامپوزیت برای تجزیه گرمایی AP استفاده کردند. نتایج نشان داد که با اضافه کردن ۴٪ از این نانوکامپوزیت به AP، دمای تجزیه AP، °C ۱۱۱ کاهش یافت و گرمای تجزیه AP از ۵۹۰ به Jg^{-1} ۱۸۹۳ رسید که این نتایج نشان دهنده افزایش خاصیت کاتالیزوری نانوذرات اکسید مس نشانده شده بر بستر گرافن سه‌بعدی نیتروژن

3- Three-Dimensional Nitrogen-Doped Graphene

1- Low Temperature Decomposition

2- High Temperature Decomposition

(CTAB)، هیدرازین و هیدروکسید آمونیوم از شرکت سیگما آلدریج^۵ خریداری شدند. پودر آمونیوم پرکلرات با اندازه ذرات متوسط $40 \mu\text{m}$ از شرکت فلوکا^۶ خریداری شد. حلال‌های مورد استفاده در این پژوهش با گرید آزمایشگاهی از شرکت مرک تهیه گردید.

۲-۳- سنتز گرافن سه‌بعدی (گرافن آئروژل)

برای سنتز گرافن اکسید از روش اصلاح شده هامر استفاده شد [۲۰]. ابتدا 0.1 گرم گرافن اکسید تهیه شده در 100 میلی‌لیتر آب مقطر تحت امواج فراصوت به مدت یک ساعت پراکنده گردید. سپس محلول گرافن اکسید که به خوبی پراکنده شده است به اتوکلاو تفلونی انتقال داده شد و در دمای 180°C به مدت 12 ساعت تحت شرایط هیدروترمال قرار گرفت. سپس هیدروژل به دست آمده به مدت یک شبانه‌روز تحت شرایط خشک‌کن سرمایشی^۷، خشک گردید و ساختار سه‌بعدی گرافن به دست آمد [۲۱]. محصول نهایی یک آئروژل سیاه رنگ که شامل چهارچوب گرافن سه‌بعدی دوپ شده با نیتروژن بود، به دست آمد (شکل ۱).



شکل ۱- تشکیل گرافن سه‌بعدی (آئروژل) [۱۷].

۲-۴- سنتز نانوذرات اسپینل کرومیت مس (CuCr_2O_4)

نانوذرات اسپینل کرومیت مس با روش هیدروترمال از پیش ماده‌های نیترات مس و نیترات کروم تهیه گردید [۲۲]. ابتدا، 5 گرم نیترات کروم نه آبه در 26 گرم آب دی‌یونیزه حل شد. سپس تحت هم‌زدن شدید $1/5$ گرم از یک محلول آبی نیترات مس سه آبه به محلول نیترات کروم اضافه گردید تا یک محلول همگن آبی تیره به دست آید. در مرحله بعد، محلول آمونیاک قطره قطره تا رسیدن pH محلول به 8 اضافه گردید. سپس $1/7$ گرم سورفاکتانت CTAB در محلول اتانولی 10% و 0.4 گرم هیدرازین به مخلوط واکنش اضافه شد. نسبت مولی واکنش دهنده‌های افزوده شده باید با نسبت مولی زیر حفظ گردد:

$0.75:0.25:1:1:2 = \text{هیدرازین} : \text{آب} : \text{CTAB} : \text{کروم} : \text{مس}$

دوپ شده است [۱۷]. در کار تحقیقاتی دیگری نانوذرات دوفلزی NiMn با نسبت‌های استوکیومتری متفاوت از دو فلز با استفاده از روش کاهش شیمیایی بر بستر گرافن سه‌بعدی دوپ شده با نیتروژن (3D-(N)GFs) رشد داده شده‌اند. در این پژوهش نانوکاتالیزورهای تهیه شده به دلیل اثرات هم‌افزایی بین دو فلز و همچنین حضور بستر (3D-(N)GFs) با ویژگی‌های منحصر به فرد، فعالیت کاتالیزوری بالایی بر رفتار تجزیه گرمایی AP نشان داده‌اند [۱۸]. در تحقیق دیگری از توکلی و همکاران نتایج DSC نشان می‌دهد که 3 درصد وزنی از نانوکاتالیزور کرومیت مس و MWCNT دمای تجزیه حرارتی AP را کاهش و آنتالپی احتراق را افزایش می‌دهد [۱۹].

به‌علاوه تاکنون گزارشی از تأثیر نانوکامپوزیت‌های کرومیت مس بر پایه گرافن سه‌بعدی بر تجزیه گرمایی، دمای تجزیه گرمایی و گرمای تجزیه شدن ذرات آمونیوم پرکلرات ارائه نشده است. بنابراین در این پژوهش، انتظار می‌رود با توجه به ویژگی‌های گرافن سه‌بعدی به علت داشتن سطح ویژه زیاد و داشتن ساختار متخلخل، به یک بستر بسیار مناسب و کارآمد برای رشد و اتصال نانو مواد با میزان بارگذاری بالا دست یافت. همچنین با ترکیب گرافن سه‌بعدی و نانوذرات کرومیت می‌توان از ویژگی‌های برجسته هر یک از آن‌ها به‌صورت هم‌زمان و فزاینده استفاده کرد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- دستگاه‌ها

مطالعه ساختار نمونه‌های تهیه شده با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Philips Xpert و با استفاده از تابش $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$) و در محدوده 2θ بین 5 تا 80 درجه و سرعت روبش 0.2 درجه بر ثانیه انجام شد. اندازه ذره و مورفولوژی نانوکاتالیست‌های تهیه شده به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی FE-SEM^۱ ساخت شرکت زیس-زیگما^۲ مورد بررسی قرار گرفت. تجزیه گرمایی نانوکامپوزیت‌های AP تهیه شده با تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA) و گرما سنجی روبش تفاضلی (DSC) با استفاده از دستگاه تجزیه گرمایی هم‌زمان گرما وزن-سنجی و کالریمتری روبشی تفاضلی^۳ (TG-DSC) ساخت شرکت متلر تولدو^۴ با سرعت گرمادهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ در اتمسفر هوا در محدوده دمایی 25°C تا 600°C و وزن نمونه $5-2 \text{ mg}$ اندازه‌گیری شده است.

۲-۲- مواد

مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش شامل نیترات مس پنج آبه، نیترات کروم نه آبه، سورفاکتانت ستیل تری‌متیل آمونیوم برمید

5- Sigma-Aldrich
6- Fluka
7- Freeze Drying

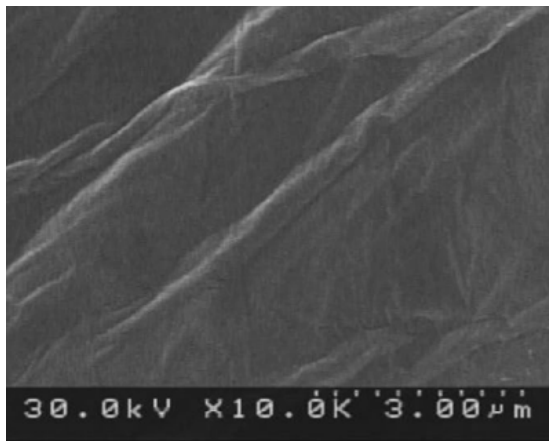
1- Field Emission Scanning Electron Microscope
2- Zeiss Sigma
3- Simultaneous Thermogravimetry -Differential Scanning Calorimetry
4- Mettler Toledo

۵۰۰ rpm برای ثابت نگه داشتن دما و جلوگیری از تجمع نانو کاتالیزورها قرار داشت، در دمای حدود 65°C به صورت یکباره اضافه شد. بعد از اضافه کردن حلال شماره ۱ به مخلوط شماره ۲ بعد از مدتی آمونیوم پرکلرات که قابلیت حل شدن در تولوئن را ندارد، بر روی نانو کاتالیزورها رسوب داده و نانو کامپوزیت تهیه شد.

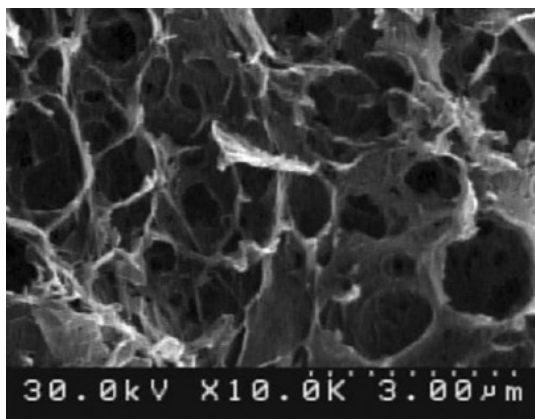
۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی نانو کامپوزیت ($\text{CuCr}_2\text{O}_4@GA$)

ابتدا گرافن اکسید بر اساس روش اصلاح شده هامر سنتز گردید. سپس گرافن سه بعدی با روش هیدروترمال و خشک کن سرمایشی تهیه شد. برای نشان دادن ریخت شناسی و کیفیت صفحات گرافن تهیه شده از آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد (شکل ۳). پس از شناسایی گرافن اکسید تهیه شده، مرحله هیدروترمال و دوپ-کردن نیتروژن به صورت همزمان انجام گرفت، تا ساختار متخلخل حاصل شود. از ترکیب سنتز شده تصاویر SEM تهیه گردید تا متخلخل بودن و اندازه حفرات ترکیب سه بعدی گرافن تأیید شود (شکل ۴). با توجه به تصاویر SEM، اندازه حفرات از چند صد نانومتر تا چندین میکرومتر است.



شکل ۳- تصویر SEM گرافن اکسید تهیه شده [۱۷].



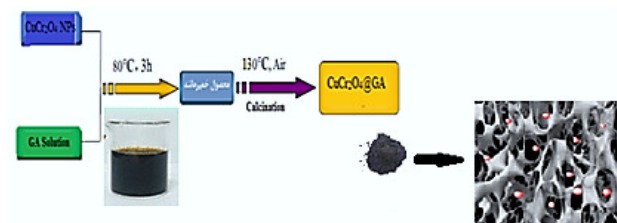
شکل ۴- تصویر SEM گرافن سه بعدی [۱۷].

پس از اینکه مخلوط واکنش خوب هم زده شد، محلول همگن به دست آمده در دمای 180°C به مدت ۲۴ ساعت در اتوکلاو تفلونی تحت شرایط هیدروترمال قرار گرفت. محصول جامد به دست آمده توسط سانتریفیوژ با دور 18000 rpm جمع آوری گردید و در دمای 120°C به مدت ۱۰ ساعت خشک شد و برای به دست آمدن نانوذرات اسپینل کرومیت مس، محصول سبز رنگ به دست آمده در کوره به مدت ۶ ساعت در دمای 750°C کلسینه شد و پودر سیاه رنگ نانوذرات کرومیت مس به دست آمد.

۳-۵- سنتز نانو کامپوزیت (کرومیت مس/گرافن آنروژل)

برای سنتز نانو کامپوزیت کرومیت مس/گرافن سه بعدی، ۱۰٪ وزنی گرافن سه بعدی به ۹۰٪ نانوذرات اسپینل کرومیت مس سنتز شده در مرحله قبل اضافه گردید. ابتدا سوسپانسیون گرافن سه بعدی (2 mg/ml) در ۲۰ میلی لیتر اتانول تهیه شد. سپس سوسپانسیون گرافن به مدت نیم ساعت تحت امواج فراصوت قرار گرفت و پس از آن در یک بشر تحت همزدن با هم زن مغناطیسی قرار گرفت و سپس پودر نانوذرات کرومیت مس به صورت آهسته به سوسپانسیون گرافن اضافه گردید. مخلوط گرافن سه بعدی و کرومیت مس در دمای 80°C به طور مداوم هم زده شد تا یک ماده خمیر مانند به دست آید.

سپس این ماده خمیر مانند در آون خلأ به مدت ۳ ساعت در دمای 130°C خشک گردید. محصول به دست آمده در هاون عقیق به خوبی خرد شد تا پودر همگنی به دست آید. پودر به دست آمده در کوره تحت اتمسفر نیتروژن به مدت ۴ ساعت کلسینه شد. شماتیک سنتز نانو کامپوزیت $\text{CuCr}_2\text{O}_4@GA$ در شکل (۲) نشان داده شده است.



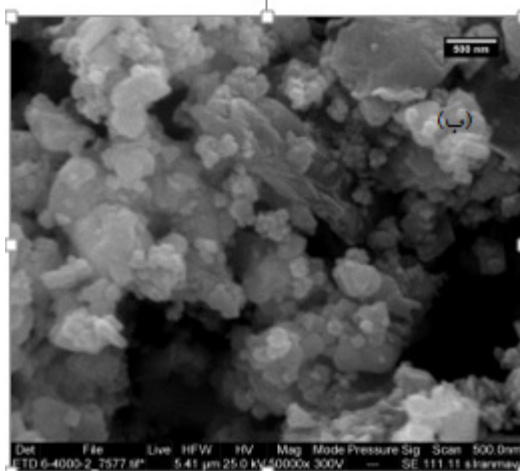
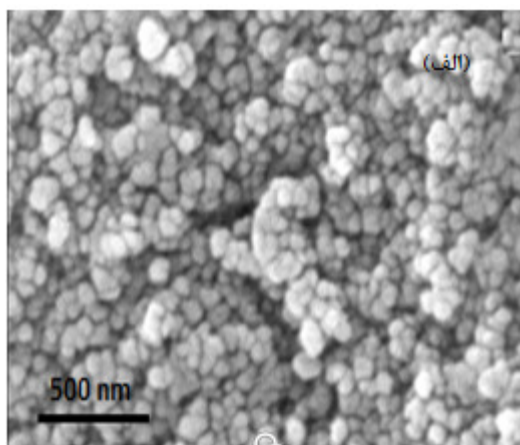
شکل ۲- شماتیک سنتز نانو کامپوزیت $\text{CuCr}_2\text{O}_4@3D\text{-GFs}$ به صورت غیر درجا.

۳-۶- تهیه نانو کامپوزیت های ($\text{AP}/(\text{CuCr}_2\text{O}_4@GA, \text{CuCr}_2\text{O}_4\text{ NPs})$)

برای تهیه نانو کامپوزیت های آمونیوم پرکلرات و نانو کاتالیست های از روش حلال - ضد حلال استفاده شد. بدین صورت که ابتدا آمونیوم پرکلرات در آب در دمای 80°C حل شد که نام این محلول، محلول شماره ۱ نامیده شد. پس از تهیه محلول شماره ۱، محلول حاوی نانوذرات که مخلوط شماره ۲ نامیده شد، تهیه گردید. برای این منظور ابتدا نانوذرات درون حلال تولوئن با استفاده از همزن مافوق صوت به مدت ۱۵ دقیقه پراکنده شد. در مرحله بعد محلول شماره ۱ به مخلوط شماره ۲ در حالی که روی یک هیتر با همزن مغناطیسی با سرعت

تصاویر نانوذرات کرومیت مس پس از کلسینه کردن در شکل (۶-الف) نشان داده شده است. توزیع اندازه ذرات نشان می‌دهد که نانوذرات به صورت یکنواخت و شکل کروی بوده اندازه ذرات از ۲۵ تا ۶۰ نانومتر توزیع شده‌اند.

همان‌طور که در شکل (۶-ب) مشاهده می‌شود، نانوذرات کرومیت مس در نانوکامپوزیت $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{GA}$ به شکل کروی هستند و ریخت شناسی و اندازه ذرات نانوذرات ۲۰-۵۵ نانومتر است. همان‌طور که در تصویر FESEM نانوکامپوزیت $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{GA}$ مشاهده می‌شود، نانوذرات در شبکه‌های سه‌بعدی گرافن قرار گرفته‌اند و پراکندگی و توزیع اندازه ذرات یکنواخت و میزان بارگذاری نانوذرات بالا است.

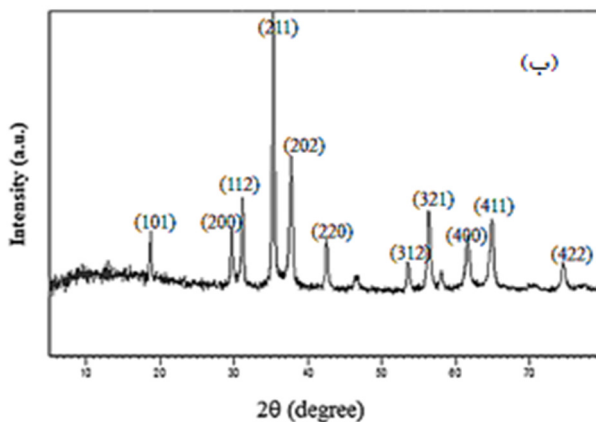
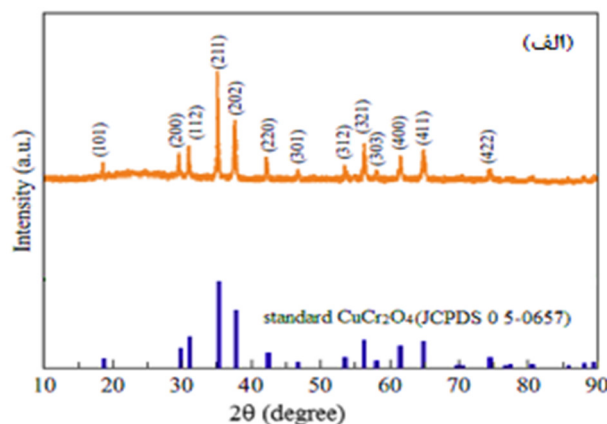


شکل ۶- (الف) تصویر FE-SEM نانوذرات CuCr_2O_4 و (ب) نانوکامپوزیت $\text{CuCr}_2\text{O}_4 @ \text{GA}$.

تجزیه گرماوزن‌سنجی (TGA) برای محاسبه مقدار بستر گرافن سه‌بعدی استفاده شد و بدین منظور کاهش وزن نمونه از دمای محیط تا دمای 800°C ثبت شد. بر اساس شکل (۷) نمونه گرافن آئروژل در دمای 250°C شروع به تجزیه شدن می‌کند و تجزیه شدن آن تا دمای 450°C ادامه پیدا می‌کند، تا زمانی که تمام گرافن آئروژل مصرف شود. این به دلیل این است که گرافن سه‌بعدی از اتم‌های کربن تشکیل شده است که در طی احتراق در دمای بالا، اتم‌های کربن با اکسیژن موجود

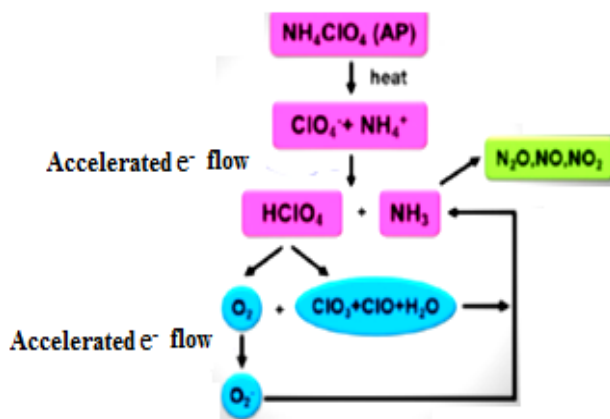
الگوی XRD کاتالیزور Cu-Cr نشان می‌دهد که پیک‌های پراکندگی اسپینل CuCr_2O_4 منحصراً با بیشترین شدت پیک در مقدار زاویه 2θ برابر با 35.2° که مربوط به صفحه [۳۱۱] است (JCPDS 05-0657). به طوری که مس و کروم مقاطع چهار وجهی و هشت وجهی را به ترتیب اشغال می‌کنند. هیچ‌گونه پیک اضافی مربوط به ناخالصی‌های اکسیدهای مس یا کروم و یا حتی فازهای مربوط به حالت‌های فلزی آن‌ها شناسایی نشد. اندازه متوسط ذرات با استفاده از رابطه شرر ۳۵ نانومتر محاسبه شد.

چنانچه در شکل (۵) دیده می‌شود، الگوی XRD کاتالیزور $\text{CuCr}_2\text{O}_4 @ \text{GA}$ نشان می‌دهد پیک‌های پراکندگی نانوکامپوزیت $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{GA}$ در زاویه 2θ برابر با 31.02° ، 35.14° ، 37.66° ، 56.18° و 64.76° که با صفحات (۱۱۲)، (۲۱۱)، (۲۰۲)، (۳۲۱) و (۴۱۱) مطابقت دارد. انعکاس صفحات با استاندارد (JCPDS: 05-0657) تطبیق می‌کند و پراش اشعه ایکس ساختار بلوری مکعبی کرومیت مس را تأیید می‌کند. به علت مقدار گرافن آئروژل در نسبت پایین نسبت به نانوذرات کرومیت مس، پیک در زاویه 2θ برابر با 22.5° مربوط به انعکاس صفحات (۰۰۲) مربوط به گرافن آئروژل به خوبی مشاهده نمی‌شود (شکل ۵-ب).



شکل ۵- (الف) الگوی XRD نانوذرات کرومیت مس و (ب) نانوکامپوزیت $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{GA}$.

یا نانولوله‌های کربنی، NH_4^+ و ClO_4^- به NH_3 و HClO_4 تبدیل می‌شوند. در مرحله بعد، HClO_4 تولید اکسیژن می‌نماید، که به کمک بستر گرافن به‌عنوان یک بستر عالی برای تسریع جریان الکترون به یون سوپر اکسید تبدیل می‌شود. یون سوپر اکسید به‌علاوه محصولات حاصل از تجزیه HClO_4 ، به تجزیه NH_3 کمک می‌کند و بدین صورت تجزیه AP را کامل می‌کنند. به‌عنوان مثال، هنگامی که نانوذرات اکسید آهن بدون بستر به‌عنوان کاتالیزور برای تجزیه گرمایی AP به‌کار می‌رود، به دلیل اینکه نانوذرات تمایل به تجمع دارند از این‌رو، مکان‌های فعال کمتری برای جذب مولکول‌های گازی (NH_3 و HClO_4) دارند و سرعت واکنش کاهش می‌یابد. اما هنگامی که روی بستر گرافن با مساحت سطح ($2600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) قرار می‌گیرد، ذرات قرار گرفته بر بستر سایت‌های فعال بیشتری را برای واکنش با HClO_4 و NH_3 تولید می‌کنند، از این‌رو فرآیند کاتالیزوری افزایش می‌یابد [۲۶]. شماتیک فرآیند انتقال الکترون برای تجزیه AP در شکل (۸) نشان داده شده است.



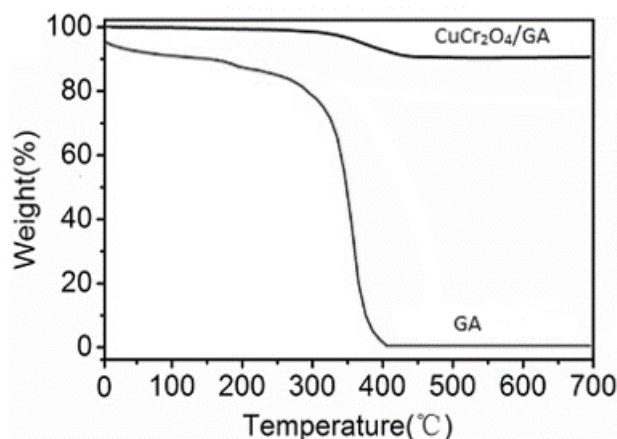
شکل ۸- فرآیند تجزیه AP بر اساس سازوکار انتقال الکترون در حضور بستر گرافن [۱۳].

همچنین بسیار مهم است که برای بهبود عملکرد فرآیند تجزیه آمونیوم پرکلرات، کاتالیزور بتواند دمای تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات را کاهش و گرمای آزاد شده را افزایش دهد.

نمودار DSC نانوکامپوزیت‌های AP در حضور نانوذرات کرومیت مس (شکل ۹) نشان می‌دهد که با افزودن نانوذرات سنتز شده پیک گرماگیر در نمودار DSC در دمای 244°C ظاهر می‌شود که نشان دهنده این است که افزودن کاتالیزورها بر دمای انتقال بلوری AP اثری ندارد. از طرف دیگر دو پیک گرمایی AP به یک پیک تبدیل شده و پیک تجزیه دمابالای AP در دمای 348°C ظاهر می‌شود.

علت کاهش دما با حضور نانوذرات کرومیت مس ظاهراً به دلیل نقش مدار آخر اتم‌های مس و کروم است. از آنجایی که اصولاً سازوکار تجزیه آمونیوم پرکلرات بر اساس انتقال الکترونی است، بنابراین حضور اوربیتال‌های نیمه‌پر مربوط به یون مس ($3d^9$) و یون کروم ($3d^4$) سازوکار را بیشتر تقویت می‌کند و به عبارتی همانند پلی برای انتقال

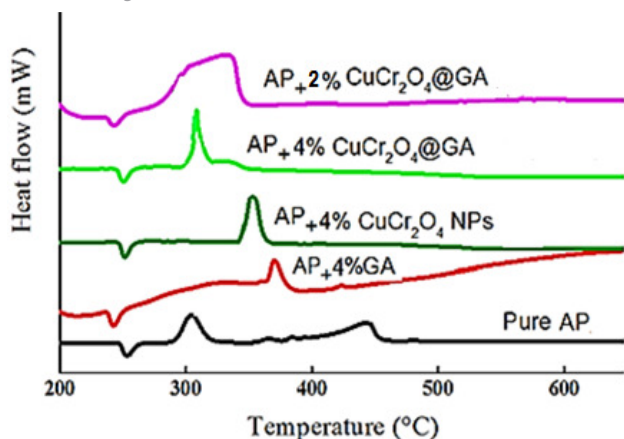
در هوا واکنش می‌دهد و CO_2 تشکیل می‌شود. این پدیده منجر به ناپدید شدن گرافن آئروژل بعد از دمای 450°C می‌شود. جرم نانوکامپوزیت $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{GA}$ در دمای 350°C شروع به کاهش می‌کند و کاهش جرم تا دمای 450°C ادامه می‌یابد و از دمای 450°C به بعد کاهش جرم مشاهده نمی‌شود. کاهش وزن کلی نانوکامپوزیت $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{GA}$ ، ده درصد است، زیرا گرافن آئروژل در کامپوزیت با اکسیژن واکنش می‌دهد تا CO_2 تشکیل شود. جرم کرومیت مس ثابت باقی می‌ماند.



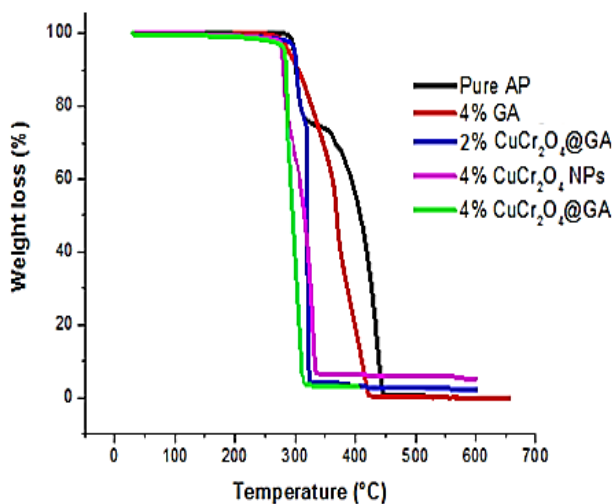
شکل ۷- نمودار تجزیه وزن‌سنجی گرمایی نانوکامپوزیت CuCr_2O_4 @GA و GA

۳-۲- بررسی فرآیند تجزیه گرمایی نانوکامپوزیت‌ها

بر طبق نتایج حاصل‌شده، فعالیت کاتالیزوری نانو ساختارها از میکرو ساختارها به دلیل مساحت سطحی بالا بیشتر است. بنابراین برای بررسی فعالیت کاتالیزوری نانوذرات کرومیت مس سنتز شده روش تجزیه TGA/DSC از دمای محیط تا دمای 600°C انجام شد. نمونه‌های کرومیت مس سنتز شده و آمونیوم پرکلرات با نسبت وزنی ۴:۹۶ و نانوکامپوزیت‌های کرومیت مس/گرافن آئروژل و آمونیوم پرکلرات تهیه شده با روش حلال-ضدحلال با نسبت وزنی ۲:۹۸ و ۴:۹۶ برای بررسی رفتار گرمایی تهیه گردیدند. همان‌طور که در شکل (۹) مشاهده می‌شود، تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات طی سه مرحله رخ می‌دهد. مرحله اول یک فرآیند گرماگیر در دمای $250-240^\circ\text{C}$ که مربوط به انتقال فاز اورتورومبیک به مکعبی است. ساختار مکعبی آمونیوم پرکلرات نقایص بلوری بیشتری داشته که این پدیده منجر به افزایش سرعت تجزیه گرمایی و آزاد شدن انرژی بیشتر در طی تجزیه AP می‌شود. [۲۳-۲۵]. در مرحله LTD انتقال الکترون از ClO_4^- به NH_4^+ مرحله کنترل‌کننده سرعت است، درحالی‌که در مرحله HTD، تبدیل اکسیژن به یون سوپر اکسید، کنترل‌کننده سرعت است. در حضور بستر گرافن به دلیل خصوصیات الکتریکی و گرمایی عالی، جریان الکترون در گرافن و نانولوله‌های کربنی سریع‌تر از اتم‌های فلزی است. به‌عبارت‌دیگر، به علت تسریع جریان الکترون توسط بستر گرافن



شکل ۹- نمودارهای DSC آمونیوم پرکلرات خالص، مخلوط شده با ۴٪ نانوذرات کرومیت مس، ۴٪ GA و ۲٪ و ۴٪ CuCr₂O₄@GA (با سرعت گرمادهی (۱۰ °C min⁻¹)).

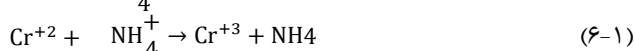
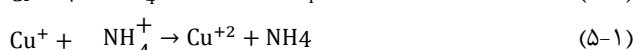
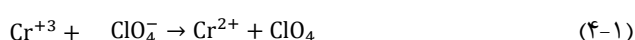
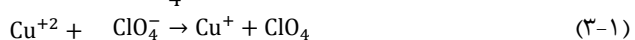
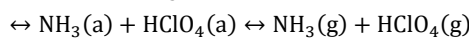
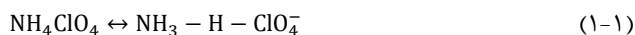


شکل ۱۰- نمودارهای TGA آمونیوم پرکلرات خالص، مخلوط شده با ۴٪ نانوذرات کرومیت مس، ۴٪ GA و ۲٪ و ۴٪ CuCr₂O₄@GA (با سرعت گرمادهی (۱۰ °C min⁻¹)).

جدول ۱- نتایج تجزیه گرمایی AP در حضور نمونه‌های سنتز شده (کرومیت مس، GA، CuCr₂O₄@GA).

نمونه	دمای LTD (°C)	دمای HTD (°C)	ΔH/Jg ⁻¹
AP	۲۹۷	۴۳۲	۵۹۰
AP + 4% GA	۳۶۴	۴۱۵	۸۹۰
AP + 4%CuCr ₂ O ₄ NPs	-	۳۴۸	۱۱۸۱
AP + 2%CuCr ₂ O ₄ @GA	-	۳۳۲	۱۴۱۶
AP + 4%CuCr ₂ O ₄ @GA	-	۳۲۱	۱۷۶۰

الکترون از یون پرکلرات به یون آمونیوم عمل می‌کند. این عمل سبب می‌شود تا به راحتی الکترون‌های آزاد شده از یون پرکلرات (ClO₄⁻) به شکل اوربیتال پر (3d¹⁰) Cu⁺ و نیمه پر پایدار Cr²⁺(3d⁵) تبدیل شود. این موضوع توسط معادلات (۱-۱) تا (۶-۱) شفاف‌تر بیان شده است [۲۷].



همان‌طور که در شکل (۹) مشاهده می‌شود، گرافن سه‌بعدی (3D-GFs) تأثیر اندکی بر دمای تجزیه گرمایی AP دارد. اما هنگامی که ۲٪ و ۵٪ نانوکامپوزیت کرومیت مس/گرافن آئروژل به AP افزوده می‌شود، دو پیک گرمایی AP به یک پیک تبدیل شده و پیک دمابالایی AP در دمای ۳۳۲°C ظاهر می‌شود. در مورد نانوکامپوزیت کرومیت مس/گرافن آئروژل، از آنجایی که گرافن خواص الکتریکی و گرمایی بسیار عالی از خود نشان می‌دهد و خصوصیات نیمه‌هادی‌های نوع n از خود نشان می‌دهد که این خصوصیت به گرافن اجازه می‌دهد تا الکترون‌های ره‌اشده از ClO₄⁻ و محصولات حد واسط تشکیل شده از تجزیه گرمایی AP (NH₄ClO₄) را بپذیرد. یک فرآیند انتقال الکترون پیوسته از اکسید فلزات و ClO₄⁻ صورت می‌گیرد. در ترکیب کرومیت مس/گرافن آئروژل، Cu-Cr-O یک نیمه‌هادی نوع p است و الکترون‌ها را رها می‌کند و گرافن یک نیمه‌هادی نوع n است و حرکت الکترون‌ها را سریع‌تر می‌کند و به عنوان گیرنده الکترون هم عمل می‌کند. در نتیجه، فرآیند انتقال الکترون به دلیل تحرک الکترونی بالا در مقایسه با ترکیب Cu-Cr-O بدون بستر گرافن افزایش می‌یابد [۲۸].

برای ارزیابی اثر کرومیت مس/گرافن آئروژل کامپوزیت شده با ذرات AP، برای مقایسه نمونه‌هایی با مقدار درصد وزنی (۲٪ و ۴٪) از طریق مخلوط نانوکامپوزیت کرومیت مس/گرافن آئروژل و AP تهیه شد.

نتایج تجزیه گرمایی نشان داد که دو پیک گرمایی AP به یک پیک تبدیل شده و پیک دمابالایی AP در دمای ۳۲۱°C ظاهر می‌شود. نتایج شکل (۱۰) نشان داد اضافه کردن ۴٪ نانوکامپوزیت CuCr₂O₄@GA، بهتر از حالت‌های دیگر دمای تجزیه گرمایی را کاهش و گرمایی آزاد شده را افزایش می‌دهند. تجزیه AP در حضور نانوکامپوزیت CuCr₂O₄@GA در مقایسه با گرمای آزاد شده از تجزیه AP خالص (۵۹۰ J g⁻¹) بالاتر است که نشان دهنده اثر هم‌افزایی^۱ نانوذرات کرومیت مس و بستر گرافن سه‌بعدی است.

مراجع

- [1] Shen, S. M.; Chen, S. I.; Wu, B. H. "The Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate (AP) Containing a Burning-Rate Modifier"; *Thermochim. Acta* 1993, 223, 135-143.
- [2] Boldyrev, V. "Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate"; *Thermochim. Acta* 2006, 443, 1-36.
- [3] Joshi, S. S.; Patil, P. R.; Krishnamurthy, V. "Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate in the Presence of Nanosized Ferric Oxide"; *Def. Sci. J.* 2008, 58, 314-321.
- [4] Singh, G.; Kapoor, I.; Dubey, S.; Siril, P. F. "Preparation, Characterization and Catalytic Activity of Transition Metal Oxide Nanocrystals"; *J. Sci. Conf. Proc.* 2009, 1, 11-17.
- [5] Hosseini, S.G.; Toloti, S. J. H.; Babaei, K.; Ghavi, A. "The Effect of Average Particle Size of Nano-Co₃O₄ on the Catalytic Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate Particles"; *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016, 124, 1243-1254.
- [6] Song, L.; Zhang, S.; Chen, B.; Ge, J.; Jia, X. "A Hydrothermal Method for Preparation of α -Fe₂O₃ Nanotubes and Their Catalytic Performance for Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate"; *Colloid. Surf. A.* 2010, 360, 1-5.
- [7] Xu, Y.; Chen, D.; Jiao, X.; Xue, K. "CuO Microflowers Composed of Nanosheets: Synthesis, Characterization, and Formation Mechanism"; *Mater. Res. Bull.* 2007, 42, 1723-1731.
- [8] Alizadeh-Gheshlaghi, E.; Shaabani, B.; Khodayari, A.; Azizian-Kalandaragh, Y.; Rahimi, R. "Investigation of the Catalytic Activity of Nano-Sized CuO, Co₃O₄ and CuCo₂O₄ Powders on Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate"; *Powder Technol.* 2012, 217, 330-339.
- [9] Jacobs, P. M.; Whitehead, H. "Decomposition and Combustion of Ammonium Perchlorate"; *Chem. Rev.* 1969, 69, 551-590.
- [10] Lucas, E.; Decker, S.; Khaleel, A.; Seitz, A.; Fultz, S.; Ponce, A. "Nanocrystalline Metal Oxides as Unique Chemical Reagents/Sorbents"; *Chem. Eur. J.* 2001, 7, 2505-2510.
- [11] Lan, Y.; Jin, B.; Deng, J.; Luo, Y. "Graphene/nickel Aerogel: An Effective Catalyst for the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate"; *RSC Adv.* 2016, 6, 82112-82117.
- [12] Zhang, X.; Jiang, W.; Song, D.; Liu, Y.; Geng, J.; Li, F. "Preparation and Catalytic Activity of Co/CNTs Nanocomposites via Microwave Irradiation"; *Propellant, Explos., Pyrotech.* 2009, 34, 151-154.
- [13] Li, N.; Geng, Z.; Cao, M.; Ren, L.; Zhao, X.; Liu, B. "Well-Dispersed Ultrafine Mn₃O₄ Nanoparticles on Graphene as a Promising Catalyst for the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate"; *Carbon* 2013, 54, 124-132.
- [14] Ma, Y.; Chen, Y. "Three-Dimensional Graphene Networks: Synthesis, Properties and Applications"; *Nat. Sci. Rev.* 2015, 240-253.
- [15] Paek, S. M.; Yoo, E.; Honma, I. "Enhanced Cyclic Performance and Lithium Storage Capacity of SnO₂/graphene Nanoporous Electrodes with Three-Dimensionally Delaminated Flexible Structure"; *Nano Lett.* 2008, 9, 72-75.
- [۱۶] سویزی، محمدرضا؛ حاجی زاده، رویا "بررسی سینتیک تخریب حرارتی آمونیوم پر کلرات گلیسیدیل آزید- پلیمر (AP-GAP) در حضور نانوکاتالیزگر Graphene@Fe₃O₄"؛ نشریه علمی پژوهشی مواد پراثری، سال دهم، شماره ۲، صفحه ۴۲-۳۵، ۱۳۹۴.
- [17] Hosseini, S. G.; Khodadadipoor, Z.; Mahyari, M. "CuO Nanoparticles Supported on Three-Dimensional Nitrogen-Doped Graphene as a Promising Catalyst for Thermal Decomposition of

نتایج حاصل از منحنی گرماسنجی روبشی تفاضلی و گرمای آزاد شده در جدول (۱) نشان داده شده است. جدول (۲)، فعالیت کاتالیزوری نانوکاتالیزورهای بر پایه گرافن و مشتقات آن را بر تجزیه حرارتی AP را نشان می‌دهد. مقایسه نتایج نشان داده در جدول (۲) نشان می‌دهد که گرافن آئروژل به‌عنوان بستر نانوذرات دمای تجزیه AP را بیشتر کاهش و گرمای آزاد شده از تجزیه AP را افزایش می‌دهد.

جدول ۲- فعالیت کاتالیزوری تعدادی از نانوکاتالیزورهای بر پایه گرافن بر تجزیه حرارتی AP.

مرجع	دمای LTD (°C)	دمای HTD (°C)	نمونه
[۲۹]	-	۳۳۴	AP + 2% Gr-MnOOH
[۳۰]	-	۲۹۷	AP + 4% Co ₃ O ₄ /graphene oxide
[۱۱]	-	۳۶۸	AP + 5% Graphene/Ni aerogel
[۳۱]	-	۳۴۰	AP + 9% Graphene-Fe ₂ O ₃ aerogel
[۲۸]	۲۹۴	۳۱۷	AP + 5% Cu-Cr-O-TiO ₂ /Reduced graphene oxide

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش ابتدا گرافن اکسید بر اساس روش اصلاح شده هامر سنتز گردید و سپس گرافن سه‌بعدی با روش هیدروترومال و خشک‌کن سرمایشی تهیه شد. نانوذرات اسپینل کرومیت مس با روش هیدروترومال با اندازه ذرات ۲۰-۵۵ نانومتر سنتز شدند و به‌صورت غیر درجا با گرافن آئروژل کامپوزیت شدند. سپس نانوکامپوزیت‌های آمونیوم پرکلرات و نانوذرات اسپینل کرومیت مس و نانوکامپوزیت کرومیت مس/گرافن آئروژل تهیه شده با روش حلال - ضد حلال به ترتیب با نسبت وزنی ۴:۹۸، ۲:۹۸، ۴:۹۸ و ۴:۹۶ برای بررسی رفتار گرمایی تهیه گردیدند. نتایج تجزیه گرمایی نانوکامپوزیت‌های AP در حضور ۴ درصد وزنی از نانوذرات کرومیت مس و ۲، ۴ درصد وزنی از نانوکامپوزیت CuCr₂O₄@GA نشان داد که دو پیک گرمای AP به یک پیک تبدیل شده و پیک تجزیه دمابالای AP به ترتیب در دمای ۳۴۸، ۳۳۲ و ۳۲۱°C ظاهر شد. همچنین، گرمای کل آزاد شده از تجزیه AP در حضور ۴٪ نانوذرات اسپینل کرومیت مس ۱۱۸۱ Jg⁻¹ و در حضور ۲٪ و ۴٪ نانوکامپوزیت CuCr₂O₄@GA به ترتیب ۱۴۱۶ و ۱۷۶۰ Jg⁻¹ به‌دست آمد. نتایج تجزیه گرمایی نانوکامپوزیت‌های AP نشان داد که نانوکامپوزیت CuCr₂O₄@GA به دلیل اثر هم‌افزایی کرومیت مس و گرافن آئروژل نسبت به کرومیت مس اثر کاتالیزوری بهتری را نشان داده است.

- [25] Zhang, W.; Li, P.; Xu, H.; Sun, R.; Qing, P.; Zhang, Y. J. "Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate in the Presence of $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Cr}(\text{OH})_3$ Nanoparticles"; *J. Hazard. Mater.* 2014, 268, 273–280.
- [26] Dey, A.; Athar, J.; Varma, P.; Prasant, H.; Sikder, A. K.; 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.* 2015, 5, 1950-1960.
- [27] Eslami, A.; Juibari, N. M.; Hosseini, S. G. "Fabrication of Ammonium Perchlorate/Copper-Chromium Oxides Core-Shell Nanocomposites for Catalytic Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate"; *Mater. Chem. Phys.* 2016, 181, 12-20.
- [28] Kumar, H.; Tengli, P. N.; Mishra, V. K.; Tripathi, P.; Pal, D. B.; Mishra, P. K. "Synthesis and Catalytic Activity of Cu-Cr-O-TiO_2 Composites for the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate: Enhanced Decomposition Rate of Fuel for Solid Rocket Motors"; *RSC Adv.* 2017, 7, 12486-12495.
- [29] Chen, S.; Zhu, J.; Huang, H.; Zeng, G.; Nie, F.; Wang, X. "Facile Solvothermal Synthesis of Graphene-MnOOH Nanocomposites"; *J. Solid State Chem.* 2010, 183, 2552-2557.
- [30] Zhao, J.; Liu, Z.; Qin, Y.; Hu, W. "Fabrication of Co_3O_4 /Graphene Oxide Composites Using Supercritical Fluid and their Catalytic Application for the Decomposition of Ammonium Perchlorate"; *Cryst. Eng. Comm.* 2014, 16, 2001-2008.
- [31] Lan, Y.; Li, X.; Li, G.; Luo, Y. "Sol-Gel Method to Prepare Graphene/ Fe_2O_3 Aerogel and its Catalytic Application for the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate"; *J. Nanoparticle Res.* 2015, 17, 395.
- Ammonium Perchlorate"; *Appl. Organometal. Chem.* 2018, 32, e3959.
- [18] Hosseini, S. G.; Gholami, S.; Mahyari, M. "Highly Dispersed Ni-Mn Bimetallic Nanoparticles Embedded in 3D Nitrogen-Doped Graphene as an Efficient Catalyst for the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate"; *New J. Chem.* 2018, 42, 5889-5899.
- [۱۹] توکلی، حسین؛ صراف ماموری، رسول؛ زارعی، علیرضا "مقایسه اثر کاتالیزوری نانوکرومیت مس و نانولوله‌های کربنی اصلاح شده در تجزیه حرارتی آمونیوم پراکلرات"; نشریه علمی پژوهشی مواد پراورزی، سال دهم، شماره ۱، صفحه ۳۰-۳۳، ۱۳۹۴.
- [20] Hummers, J. R.; William, S.; Offeman, E. R. E. "Preparation of Graphitic Oxide"; *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 6, 1339.
- [21] Mahyari, M.; Shaabani, A. "Nickel Nanoparticles Immobilized on Three-Dimensional Nitrogen-Doped Graphene as a Superb Catalyst for the Generation of Hydrogen from the Hydrolysis of Ammonia Borane"; *J. Mater. Chem. A.* 2014, 2, 16652-16659.
- [22] Ghosh, S.; Adak, T.; Sasaki, R. "Facile Synthesis of CuCr_2O_4 Spinel Nanoparticles: A Recyclable Heterogeneous Catalyst for the One Pot Hydroxylation of Benzene"; *Catal. Sci. Technol.* 2014, 4, 4232-4241.
- [23] Gao, Y.; Li, H. D.; Ke, C. F.; Xie, L. L.; Wei, B.; Yuan, Y. F. "Synthesis of Dihydropyrazole-Bridged Dinuclear Ferrocenyl Derivatives and their Catalytic Effect on Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate"; *Appl. Organometal. Chem.* 2011, 25, 407-411.
- [24] Ping, C.; Li, F.; Jian, Z.; Wei, J. "Preparation of Cu/CNT Composite Particles and Catalytic Performance on Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate"; *Propellant, Explos., Pyrotech.* 2006, 31, 452-455.