

تبدیل مستقیم و یک مرحله‌ای زغال سنگ به نانوساختارهای کربنی با هندسه کروی،

میله‌ای، لوله‌ای و صفحه‌ای به روش سنتز شیمیایی فاز جامد

مطهره و کیلی فتح آبادی^۱، حسن هاشمی پور رفسنجانی^{۱،*}، فیروزه دانافر^۱، شیما احمدی راد^۱^۱بخش مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران^۲بخش مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ولیعصر (عج)، رفسنجان

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۷/۲۳

تاریخ تصحیح: ۹۸/۰۷/۱۶

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۲/۲۴

چکیده

در این مطالعه نانوساختارهای کربنی مختلف (نانوکره‌ها، نانومیله‌ها، نانولوله‌ها و نقاط کوانتوم گرافنی) از کربوناسیون زغال سنگ بیتومنوس (با اندازه ذرات کمتر از ۴۴ میکرون) در فاز جامد تولید شد. از آن جایی که سنتز در فاز جامد انجام گرفته است؛ این روش به نام سنتز شیمیایی کاتالیزوری فاز جامد نامگذاری شده است. در حضور کاتالیزور فروسن در دمای کربوناسیون 650°C و 800°C به ترتیب نانوکره‌های کربنی (با قطر ۶۰-۵۰ نانومتر) و نانولوله‌های کربنی (با قطر خارجی ۳۰-۲۰ نانومتر) در زمان کربوناسیون یک ساعت ساخته شد. تغییر نوع کاتالیزور از فروسن به نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4 با قطر ۷۰-۵۰ نانومتر) در دمای 800°C به عنوان دمای رشد نانوساختارهای کربنی، منجر به تولید نانومیله‌های کربنی (با قطر ۸۰-۶۰ نانومتر) شد. در صورت عدم حضور کاتالیزور، از کربونیزه کردن زغال سنگ در دماهای 650°C ، 800°C و 950°C نانوساختار رشد یافته‌ای مشاهده نشد. اما با آماده سازی زغال سنگ در اسید، افزایش دمای کربوناسیون از 800°C به 950°C و افزایش زمان کربوناسیون از ۱ ساعت به ۵ ساعت نقاط کوانتوم گرافن تولید شد. نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری، پراش پرتو ایکس، طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس و طیف سنجی مرئی-فرابنفش آنالیز شدند. نتایج نشان می‌دهد که پیک ماکزیمم طیف مرئی-فرابنفش نانوکره‌های کربنی، نانوساختارهای رشد یافته و نقاط کوانتوم گرافنی به ترتیب: ۲۱۴، ۲۶۶ و بالاتر از ۳۰۰ نانومتر می‌باشد. قطر نانولوله‌های کربنی در حد نانوذرات آهن (با قطر ۵۰-۲۰ نانومتر) ناشی از تجزیه فروسن و قطر نانومیله‌های کربنی در حد قطر نانوذرات مگنتیت (با قطر ۸۰-۶۰ نانومتر) است.

کلمات کلیدی: نانوساختار کربنی، زغال سنگ، فروسن، نقاط کوانتوم گرافنی.

۱- مقدمه

کربوناسیون مواد کربنی جامد به عنوان یک روش تک‌مرحله‌ای و مستقیم در سنتز نانوساختارهای کربنی مطرح است [۱]. مواد جامد کربن‌دار مانند ساکاروز، تایرها و پلاستیک‌های بازیافتی، جامدات متال ارگانیک و انواع زغال‌ها به عنوان منبع کربنی ارزان و در دسترس جهت سنتز نانوساختارهای کربنی در فاز جامد مورد استفاده قرار گرفته است [۲-۴].

برای نخستین بار در سال ۱۹۹۰ در تحقیقی توسط گرینوود و همکارانش، فولرین را در اجزای ناشی از سایش لیزری زغال سنگ آنتراسیت مشاهده کردند [۵]. از طرفی ترکیبات ارگانومتالیک مانند فروسن و زنجیره‌های کربنی حاوی یون فروسیل، به عنوان یک مجموعه واحد شامل منبع کربنی و کاتالیزور آهن، در روش‌های تولید نانوساختارهای کربنی به روش تجزیه حرارتی مورد توجه است [۶۱]. استفاده از اتم آهن در این مجموعه واحد، هزینه‌های ساخت کاتالیزورهای حاوی نانوذرات آهن بر پایه‌های مختلف را حذف کرده و مراحل تولید نانوساختارهای کربنی را کاهش می‌دهد [۷]. علاوه بر این امکان اکسیداسیون نانوذرات کاتالیزوری را در راکتور به صفر می‌رساند [۸]. طبق بررسی‌های انجام شده زغال سنگ به صورت مستقیم در هیچ فرآیندی جهت سنتز نانوساختارهای کربنی استفاده نشده است؛ روش‌های تخلیه‌ی قوس الکتریکی^۱ [۹-۱۱] در ابعاد وسیع دارای محدودیت است، چراکه لازم است الکترودهای مورد استفاده در این روش از زغال سنگ کربونیزه شده و یا کک تهیه شود. در حالی که روش رسوب شیمیایی بخار^۲ [۱۲ و ۱۳] نیز یک روش چند مرحله‌ای شامل: تبدیل زغال سنگ به گاز و استفاده از گاز در سنتز نانوساختارهای کربنی می‌باشد. خلاصه تحقیقات صورت گرفته در تولید انواع نانوساختارهای کربنی به انواع روش‌ها از زغال سنگ در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱. خلاصه تحقیقات در تولید نانوساختارهای کربنی از زغال سنگ [۱۴]

| منبع کربنی | روش تولید | کاتالیزور | نوع محصول |
|---------------------|-----------------------------|-----------------|--|
| بیتومینوس | قوس الکتریکی | نیکل / ایتروم | SWCNT (OD: 1.2-1.7nm) |
| آنتراسیت | قوس الکتریکی | آهن | CNT بامبوشکل (OD: 40-60nm) |
| بیتومینوس | قوس الکتریکی | - | MWCNT(OD: 2-15nm) |
| آنتراسیت | قوس الکتریکی | آهن | SWCNT (OD: 1.24-2.19nm) |
| کک طبیعی، آنتراسیت | قوس الکتریکی | - | MWCNT(OD: 2-15nm) |
| آنتراسیت | قوس الکتریکی | اکسید مس | (OD: 50-60nm) CNT |
| آنتراسیت | قوس الکتریکی | اکسید مس | (OD: 50-60nm) CNT |
| آنتراسیت | قوس الکتریکی | آهن | DWCNT (OD:1.0-5.0nm) |
| بیتومینوس | قوس الکتریکی | - | MWCNT (OD: 20-30nm) |
| گاز زغال | جت پلاسمای حرارتی | مس | MWCNT (L= 7μm) |
| گاز زغال | جت پلاسمای حرارتی | آهن، کبالت و مس | MWCNT (OD: 50-70nm) |
| گاز زغال | رسوب شیمیایی بخار | فروسن | SWCNT (OD: 0.84-1.29nm) |
| گاز زغال | رسوب شیمیایی بخار | فروسن | CNT(OD: 30-50nm) |
| انواع زغال سنگ [۱۵] | حرارت دهی زغال در اسید غلیظ | - | Graphene quantum dot with amorphous edge |

¹ Arc Discharge

² Chemical Vapor Deposition (CVD)

همانطور که در جدول ۱ مشخص است استفاده از فروسن و آهن به عنوان کاتالیزور جهت تولید نانوساختارهای کربنی از زغال سنگ موفقیت آمیز بوده است. در این مطالعه ساخت نانوساختارهای کربنی از زغال سنگ در شرایط بدون کاتالیزور و با کاتالیزور بررسی شده است. فرآیند ساخت شامل کربوناسیون مستقیم زغال سنگ پابدانای جنوبی و کاتالیزور به روش سنتز شیمیایی کاتالیزوری فاز جامد می باشد. دما، نرخ واکنش و مدت زمان لازم جهت تولید نانوساختارهای کربنی از زغال سنگ با بررسی نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری، پراش پرتو ایکس، طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس و طیف سنجی مرئی- فرابنفش گزارش شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

۲-۱-۱- زغال سنگ

در این پژوهش از زغال سنگ پابدانای جنوبی- کرمان به عنوان منبع کربنی استفاده شد. آنالیز اجزاء و آنالیز عنصری آن به ترتیب با استفاده از دستگاه توزین حرارتی (مدل STA409PG) تحت اتمسفر نیتروژن و ستون کروماتوگرافی گازی مدل HayeSep Q 60/80 انجام گرفته که نتایج آن در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲. آنالیز اجزاء و عنصری زغال سنگ

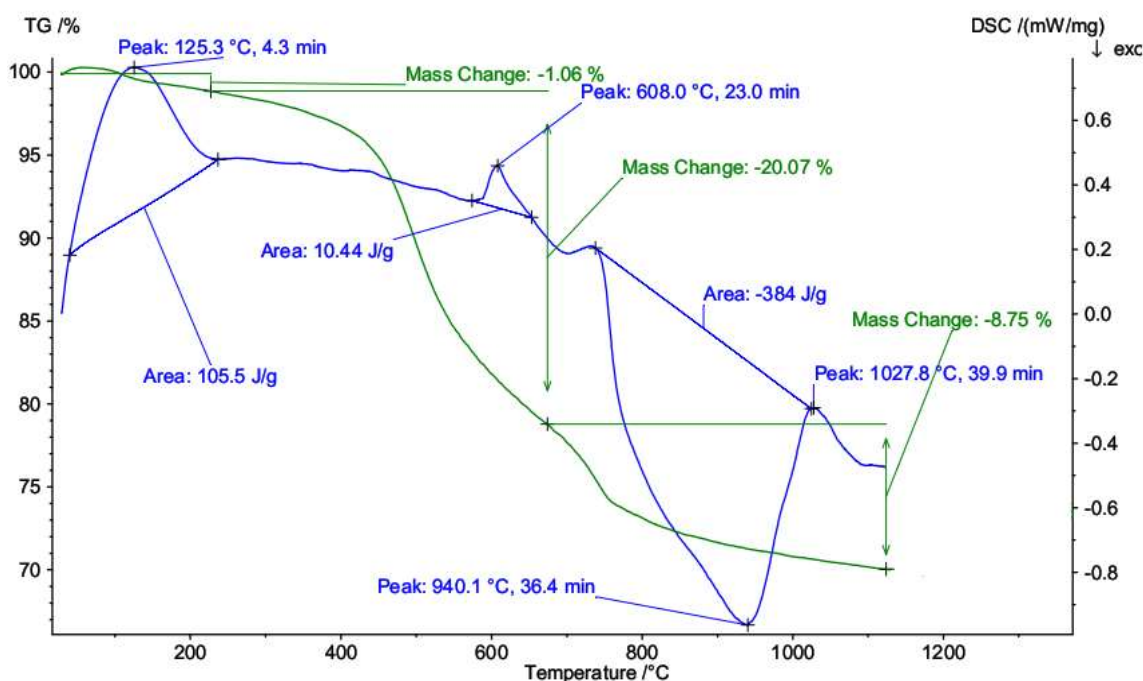
| آنالیز اجزاء | رطوبت | مواد فرار | خاکستر | کربن ثابت | آنالیز عنصری | کربن | هیدروژن | نیتروژن | گوگرد |
|--------------|-------|-----------|--------|-----------|--------------|-------|---------|---------|-------|
| درصد وزنی | ۱/۰۶ | ۲۰/۰۷ | ۸/۷۵ | ۷۰/۱۲ | درصد مولی | ۷۲/۰۰ | ۳/۶۰ | ۰/۵۷ | ۶/۴۲ |

همچنین ترکیب درصد مواد معدنی موجود در خاکستر زغال سنگ با استفاده از طیف سنج فلورسانس اشعه ایکس مدل (ARL PERFORMIR' X) اندازه گیری شد که نتایج آن در جدول ۳ قابل مشاهده است.

جدول ۳. درصد وزنی مواد معدنی خاکستر زغال سنگ

| ترکیبات | Zr | Ba | Sr(ppm) | MnO | P ₂ O ₅ | TiO ₂ | Na ₂ O | K ₂ O | MgO | CaO | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ |
|-----------|----|-----|---------|------|-------------------------------|------------------|-------------------|------------------|------|------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|
| درصد وزنی | ۵۱ | ۴۱۲ | ۱۷۲ | ۰/۰۱ | ۰/۰۳ | ۰/۰۷ | ۰/۱۱ | ۰/۴۳ | ۰/۲۵ | ۰/۵۰ | ۰/۸۳ | ۲/۵۱ | ۴/۰۷ |

از آنجایی که ساخت نانوساختارهای کربنی طی عملیات حرارت دهی در اتمسفر خنثی انجام شده است، آنالیز توزین حرارتی و گرماسنجی روبشی تفاضلی (TGA/DSC) زغال سنگ خام تحت اتمسفر نیتروژن با استفاده از دستگاه توزین حرارتی (مدل STA409PG) انجام گرفت که نتیجه آن در شکل ۱ قابل مشاهده می باشد.



شکل ۱: آنالیز توزین حرارتی و گرماسنجی روشی تفاضلی زغال سنگ خام

وجود پیک گرمازا در شکل ۱ و نسبت $C/H=20$ طبق جدول ۲ نشان می‌دهد که زغال سنگ مورد استفاده از نوع بیتومنس کک شو می‌باشد. از آن جایی که پیک گرمازا در آنالیز توزین حرارتی زغال سنگ به مرحله تشکیل مزوفاز یا پلاستیکی شدن مرتبط است [۱۶]، می‌توان گفت که زغال سنگ مورد استفاده در رنج دمایی بالاتر از 650°C تا 950°C از مرحله مزوفاز می‌گذرد و اجزاء شامل کریستال‌های کربن در این مرحله دارای کمترین ارتفاع و بیشترین تحرک می‌باشند [۱۷]. زغال سنگ بعد از خردایش در آزمایشگاه و عبور از الک با مش سایز ۳۲۵، به عنوان منبع کربنی استفاده شد.

۲-۱-۲- کاتالیزور

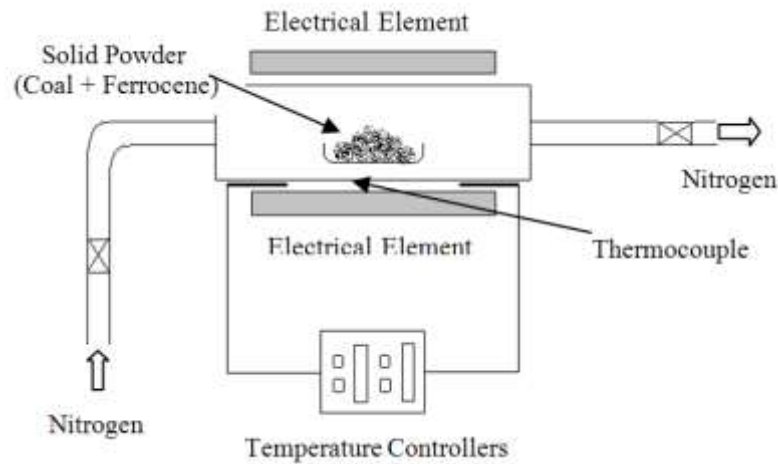
فروسن از شرکت آلمانی مرک و با درصد خلوص ۹۹/۹۹ و نانوذرات مگنتیت از شرکت سیگما آلدریج با اندازه ۷۰-۵۰ نانومتر و درصد خلوص بالای ۹۹ درصد تهیه شد.

۲-۲- روش‌های آزمایشگاهی

۲-۲-۱- سنتز نانوساختارهای کربنی

پودر جامد زغال سنگ با اندازه کمتر از ۴۴ میکرون و ۷ درصد وزنی کاتالیزور (مجموعاً به وزن ۷/۵ گرم) در آسیاب آزمایشگاهی برشی ضربه‌ای (مدل IKA A11) به مدت دو ساعت مخلوط گردید. مخلوط در یک راکتور لوله‌ای که شکل شماتیک آن در شکل ۲ نشان داده شده است و ساخته نویسندگان مقاله می‌باشد، قرار داده شد. راکتور مورد استفاده یک لوله از جنس فولاد ضدزنگ

به قطر ۹cm و طول ۶۰cm بوده و مجهز به سیستم کنترل دما و ورود و خروج گاز خنثی می‌باشد. به منظور جلوگیری از سوختن و اکسیداسیون نمونه، جریان گاز نیتروژن به صورت مداوم از راکتور عبور داده شد.



شکل ۲- راکتور تولید نانوساختارهای کربنی از زغال سنگ

نمونه‌های جامد S_{01, 02} و S₁₋₃ طبق شرایط مندرج در جدول ۴ از دمای محیط به دمای کربوناسیون رسانیده شد و در مدت زمان مشخص در معرض گاز نیتروژن قرار گرفت.

در مورد نمونه S₄ قبل از عملیات حرارت‌دهی، عملیات آماده‌سازی طی سه مرحله انجام گرفت؛

(۱) تهیه سوسپانسیون زغال سنگ در اسید به این ترتیب انجام شد که ابتدا ذرات زغال سنگ با اندازه کمتر از ۴۴ میکرون در مخلوط اسید سولفوریک/اسید نیتریک ۲ مولار به نسبت حجمی ۳ به ۱ ریخته شد و در حمام اولتراسونیک (مدل Tecna 6) به مدت ۶۰ دقیقه قرار گرفت. (۲) حرارت دهی در آون آزمایشگاهی تا دمای ۸۰ °C انجام شد و (۳) سوسپانسیون تحت عملیات سانتری فیوژ با دور ۲۵۰۰ rpm به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفت. نمونه S₄ پس از تبخیر کامل اسید طبق جدول ۴ تحت عملیات حرارت دهی قرار گرفت.

گاز نیتروژن تا زمان سرد شدن هر نمونه، در راکتور جریان داشت و پودر جامد واکنش داده به عنوان محصول آنالیز شد.

جدول ۴. شرایط نمونه‌ها در راکتور

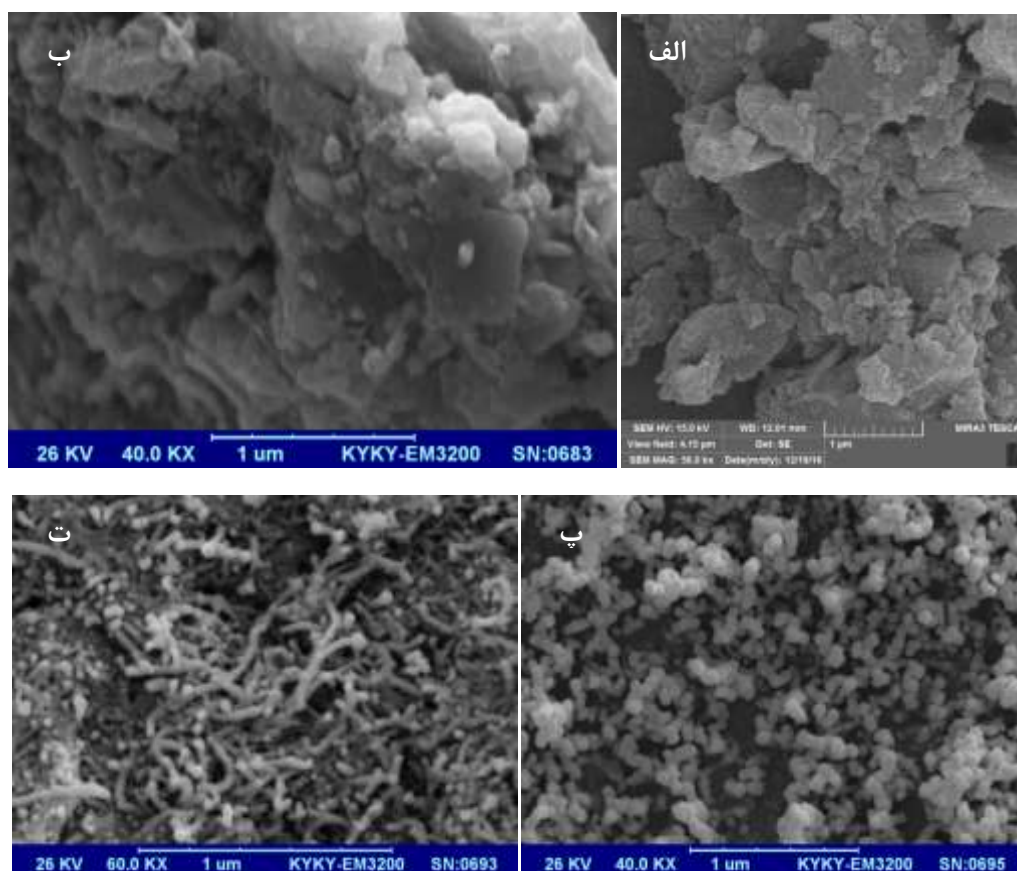
| شماره نمونه | دمای کربوناسیون (°C) | نوع کاتالیزور | مدت زمان کربوناسیون (hr) | نرخ حرارت دهی (°C/min) |
|-----------------|----------------------|-----------------|--------------------------|------------------------|
| S ₀₁ | ۶۵۰ | فاقد کاتالیزور | ۱ | ۸۰ |
| S ₀₂ | ۸۰۰ | فاقد کاتالیزور | ۱ | ۸۰ |
| S ₁ | ۶۵۰ | فروسن | ۱ | ۸۰ |
| S ₂ | ۸۰۰ | فروسن | ۱ | ۸۰ |
| S ₃ | ۸۰۰ | نانوذرات مگنتیت | ۱ | ۸۰ |
| S ₄ | ۹۵۰ | فاقد کاتالیزور | ۵ | ۱۰ |

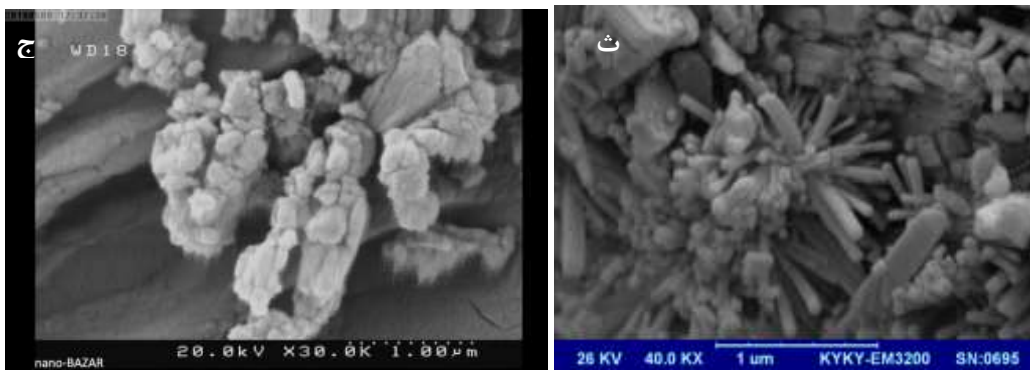
آنالیز مربوط به محصول توسط میکروسکوپ الکترون روبشی (مدل: Philips-EM3200) و عبوری (مدل: Philips-EM 208S)، پراش پرتو ایکس (مدل: Philips, X'pert -MPD, $\lambda=1.54\text{\AA}$) و طیف سنجی مرئی-فرابنفش (مدل: Cary series) انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

تصاویر پودر جامد نمونه‌های S0.4 که بعد از واکنش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گرفته شد؛ به ترتیب در شکل‌های ج- الف نشان داده شده است. همان طور که در شکل‌های الف، ب و ج مشخص است؛ در شرایط عدم حضور کاتالیزور، افزایش دما از 650°C به 800°C و نهایتاً 950°C منجر به ایجاد نانوساختار رشدیافته‌ای نمی‌شود و لازم است آنالیزهای بیشتری انجام گیرد. طبق شکل پ حضور کاتالیزور فروسن در دمای 650°C باعث ایجاد نانوکره‌های کربنی با اندازه $50-60$ نانومتر شده و با افزایش دما تا 800°C فرآیند رشد نانوساختار کربنی با اندازه $20-30$ نانومتر طبق شکل ت اتفاق می‌افتد. با تغییر نوع کاتالیزور از فروسن به مگنتیت در دمای 800°C همچنان شرایط رشد نانوساختارها از لحاظ دمایی و وجود کاتالیزور فراهم می‌باشد و طبق شکل ت نانوساختار رشد یافته شامل نانومیله‌های کربنی با اندازه $60-80$ نانومتر قابل مشاهده است.



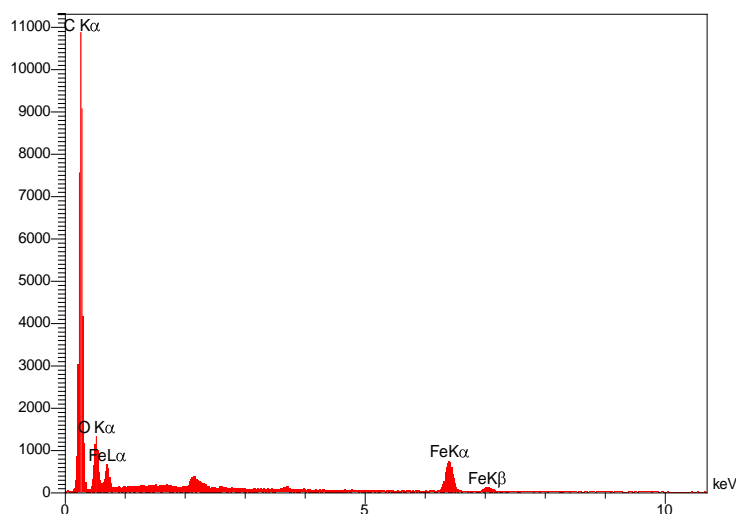
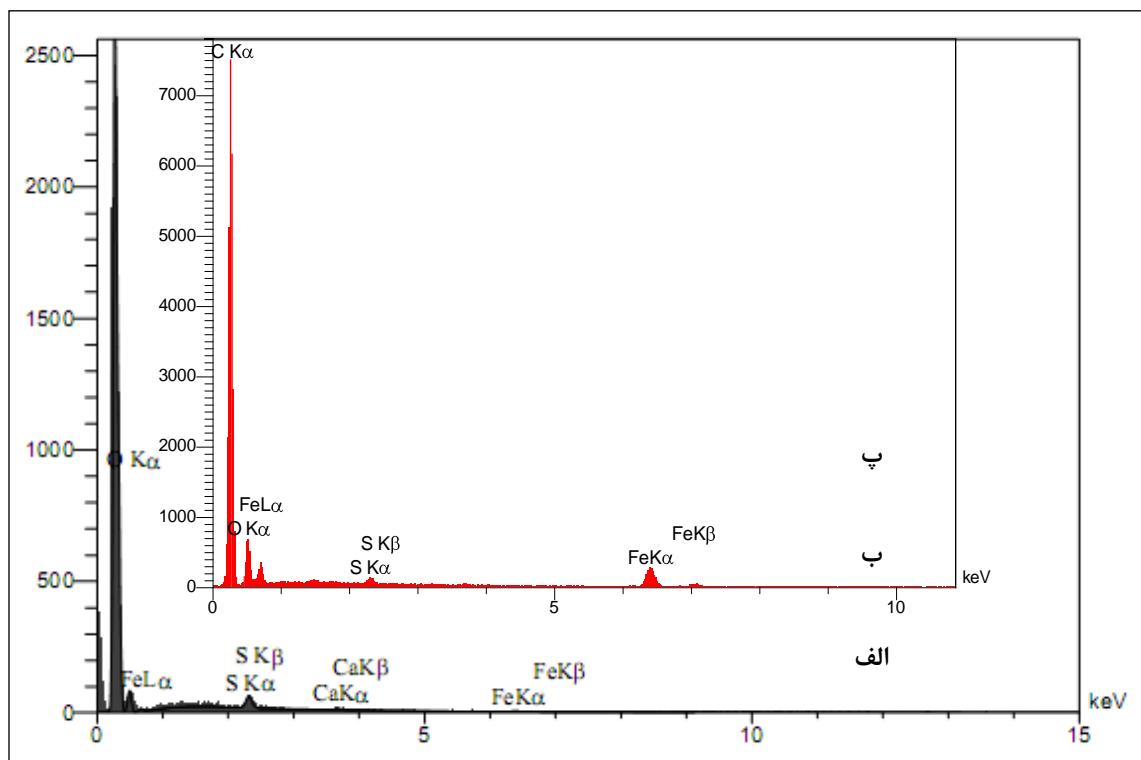


شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی الف: S₀₁، ب: S₀₂، پ: S₁، ت: S₂، ث: S₃ و ج: S₄

مقایسه شکل‌های S₃ و S_ت نشان می‌دهد که ساختار رشد یافته در حضور کاتالیزور فروسن دارای پراکندگی تصادفی و ساختارهای درهم‌پیچیده می‌باشد به گونه‌ای که نقطه شروع رشد نانو ساختار مشخص نمی‌باشد، در حالی که نانو ساختارهای رشد یافته از کاتالیزور مگنتیت از یک نقطه نشات گرفته اند. این تفاوت ساختار از تفاوت مکانیزم عملکردی فروسن به عنوان یک کاتالیزور قابل تجزیه، در مقایسه با نانوذرات مگنتیت منتج می‌شود.

به منظور اطمینان از اینکه نانو ساختار تشکیل شده کربن می‌باشد، آنالیز طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس برای نانو ساختارهای کروی و رشد یافته پس از خالص سازی با اسید، انجام شد که نتیجه آن برای نمونه‌های S₁₋₃ در شکل‌های پ- الف ۴ نشان داده شده است. طبق شکل الف ۴ کربن در نانوکره‌های کربنی ۹۱/۷ درصد مولی و آهن ۱/۰۲ درصد مولی می‌باشد. در نمونه S₂ همانطور که در شکل ب ۴ قابل مشاهده است، کربن و آهن در نانو ساختارهای کربنی رشد یافته در حضور فروسن به ترتیب ۷۰/۴ و ۶/۷ درصد مولی است و در حضور کاتالیزور مگنتیت طبق شکل پ ۴ این درصد به ترتیب برای کربن ۸۲/۱ و برای آهن ۲/۵ درصد می‌باشد. نسبت آهن به کربن پس از خالص سازی برای نانوکره‌های کربنی ۰/۰۱، نانو ساختارهای کربنی رشد یافته در حضور فروسن ۰/۰۹ و نانو ساختارهای کربنی رشد یافته در حضور مگنتیت ۰/۰۳ می‌باشد. می‌توان نتیجه گرفت که در حضور مقادیر بالاتر از کاتالیزور آهن دار که در فاز کربن پراکنده شده باشد و افزایش دما (در بازه دمایی تشکیل مزوفاز از زغال سنگ)، که فاز جامد دارای بیشترین تحرک است، می‌توان انتظار رشد نانو ساختارهای کربنی را افزایش داد.

| شماره نمونه | کربن (درصد وزنی) | اکسیژن | آهن | گوگرد | کلسیم |
|----------------------|------------------|--------|------|-------|-------|
| S ₁ (الف) | ۸۹/۰۰ | ۱۰/۵۰ | ۰/۰۸ | ۰/۳۷ | ۰/۰۵ |
| S ₂ (ب) | ۷۶/۹۹ | ۱۷/۴۴ | ۵/۲۳ | ۰/۳۵ | - |
| S ₃ (پ) | ۷۲/۸۱ | ۱۸/۸۰ | ۸/۳۹ | - | - |

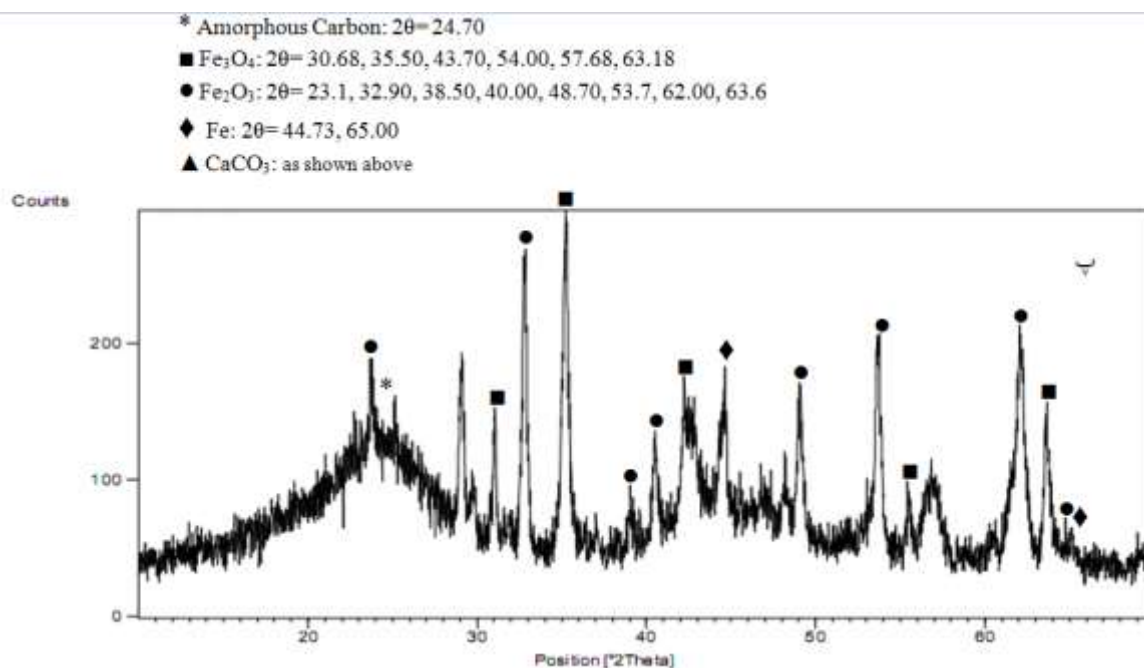
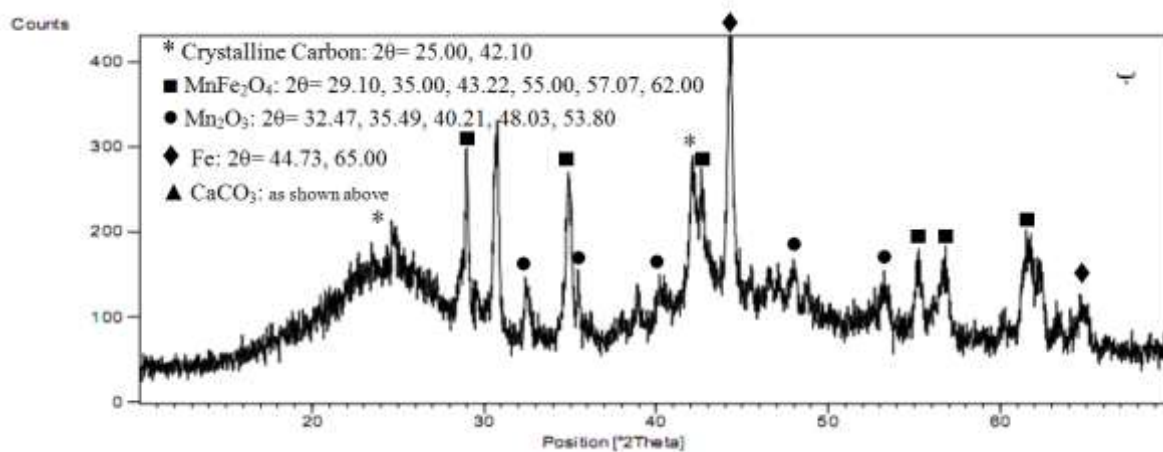
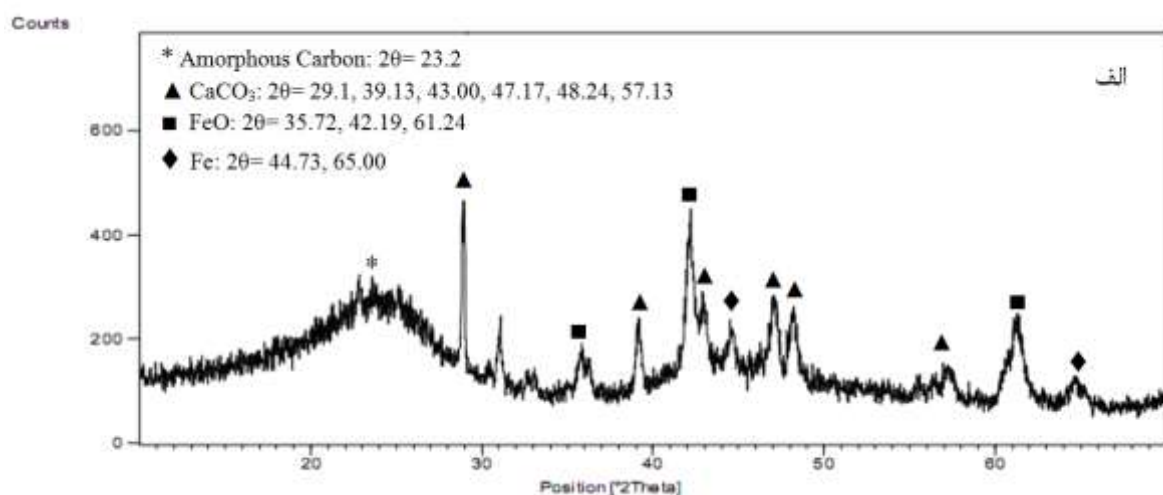


شکل ۴- طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس الف: S₁، ب: S₂ و پ: S₃

به منظور آگاهی از فاز کربن و کاتالیزور در نانوساختارهای تشکیل شده، آنالیز پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های S₁₋₃ قبل از خالص سازی انجام گرفت که نتایج آن در شکل الف-۵ نشان داده شده است. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه S₁ در شکل الف-۵ نشان می دهد که نانوذرات آهن (α -Fe) با اندازه ۳۵ نانومتر و شناسه (JCPDS file no. 85-1410; Fe) و اکسید آهن FeO با اندازه ۳۰ نانومتر و شناسه (JCPDS file no. 01-1223; FeO) در نمونه وجود دارد. پیک های مربوط به کربنات کلسیم با شناسه (JCPDS file no. 01-0837; CaCO₃) و اندازه ۳۰ نانومتر نیز شناسایی شده است. همچنین ذرات Fe₂O₃ با اندازه

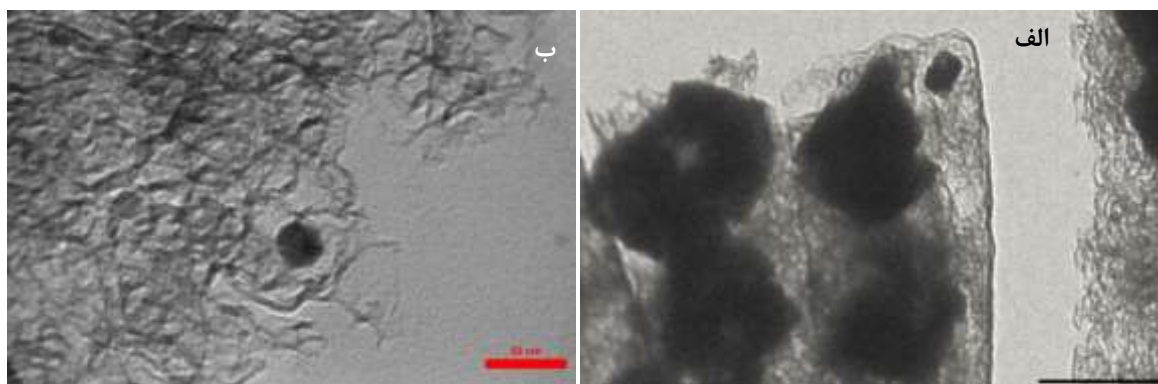
بزرگتر از نانو در نمونه موجود می‌باشد. طبق برآمدگی نخست الگو در شکل الف ۵ در نمونه کربن آمورف وجود دارد. الگوی پراش پرتو ایکس شکل ۵ ب نشان می‌دهد که در نمونه S_2 آهن، به دو فرم نانوذرات آهن (α -Fe) با اندازه ۳۵ نانومتر و $MnFe_2O_4$ (JCPDS file no. 73-1964) با اندازه ۳۰ نانومتر وجود دارد. پیک‌های مربوط به کربن آمورف با شناسه (JCPDS file no. 75-0444) و کربن کریستالی با شناسه (JCPDS file no. 80-0004) نیز در الگو دیده می‌شود. ارتفاع (L_c) و طول (L_a) کریستال کربن طبق [۱۸] به ترتیب $25/40$ نانومتر و $63/64$ نانومتر می‌باشد. درجه گرافیتی شدن از نسبت شدت پیک‌ها در زوایای $2\theta=26^\circ$ و $2\theta=43^\circ$ طبق [۱۹] برای نمونه S_2 حدود ۷ درصد است. همچنین در نمونه کربنات کلسیم (JCPDS file no. 01-0837; $CaCO_3$) با اندازه ۶۰ نانومتر، و اکسید منگنز (Mn_2O_3) (JCPDS file no. 33-0900) با اندازه ۴۰ نانومتر نیز شناسایی شده است. ترکیبات منگنز مربوط به ناخالصی‌های معدنی زغال سنگ می‌باشد.

در نمونه S_3 نیز طبق شکل ۵ پ آهن در سه فرم: نانوذرات آهن ۴۵ نانومتری با شناسه (JCPDS file no. 87-0722)، نانوذرات 50 نانومتری Fe_3O_4 (JCPDS file no. 01-1111) و نانوذرات 60 نانومتری Fe_2O_3 (JCPDS file no. 79-0007) وجود دارد که نشان دهنده اثر کربن بر کاهش اکسید آهن می‌باشد. همچنین در نمونه کربن آمورف با شناسه (JCPDS file no. 75-0444) و کربنات کلسیم ($CaCO_3$) (JCPDS file no. 01-0837) با اندازه ۳۰ نانومتر نیز شناسایی شده است. اندازه نانوذرات در الگوهای پراش پرتو ایکس در شکل ۵ طبق رابطه شرر محاسبه شده است [۱۸].



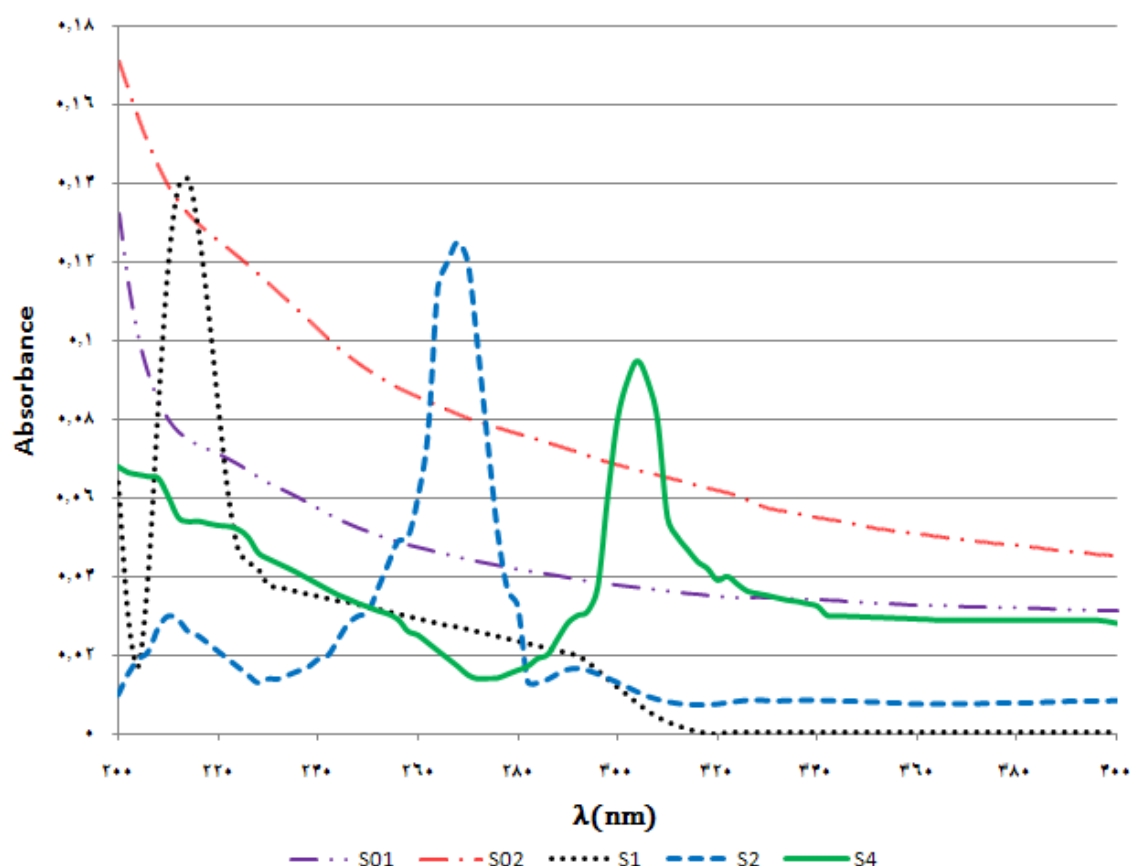
شکل ۵- پراش پرتو ایکس الف: S₁ ب: S₂ و پ: S₃

به منظور بررسی جزئی تر ساختار رشد یافته در حضور فروسن، نتایج میکروسکوپ الکترون عبوری S_2 در شکل الف و ب ۶ آورده شده است.



شکل ۶- تصویر میکروسکوپ عبوری S_2 ، الف: نانولوله‌های کربنی با انتهای باز، مقیاس: ۵۰۰ نانومتر ب: صفحات کربنی در اطراف نانوذرات کاتالیزور آهن، مقیاس: ۵۰ نانومتر
شکل الف نشان می‌دهد که مرتب شدن نانوذرات کاتالیزوری در یک راستا منجر به تشکیل نانولوله‌های کربنی با انتهای باز در همان راستا شده است. همچنین طبق شکل ب صفحات کربنی درهم پیچیده و خمیده در اطراف نانوذرات آهن ناشی از تجزیه فروسن (با دمای تجزیه 500°C [۶]) تشکیل شده است. هرچه اندازه نانوذرات کوچکتر باشد تجمع صفحات کربنی در اطراف آن بیشترست. طبق شکل ۶ اندازه نانوذرات آهن ۵۰-۲۰ نانومتر می‌باشد که با نتایج پراش پرتو ایکس نمونه S_2 در شکل ب ۵ مطابقت دارد.

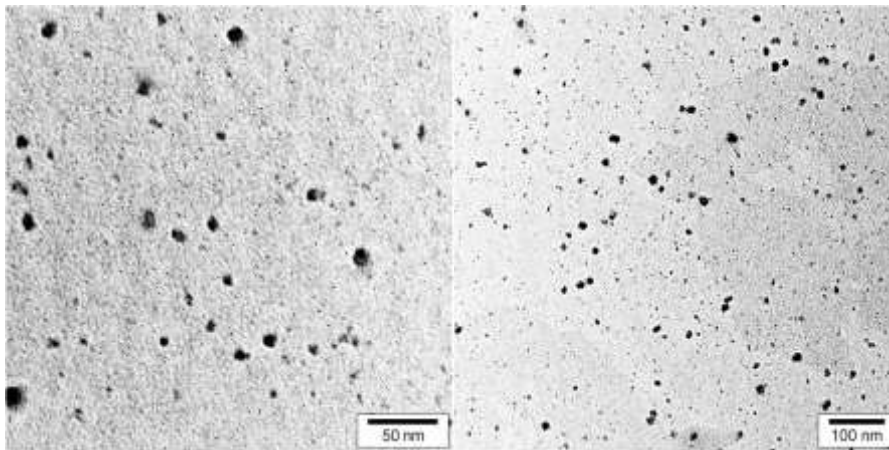
به منظور بررسی و مقایسه بیشتر، نمونه‌های حاوی نانوساختار کربنی در حضور فروسن ($S_{1,2}$) و فاقد ساختار مشخص ($S_{01,02,4}$) (طبق شکل ۲) توسط دستگاه طیف سنج مرئی-فرابنفش آنالیز شدند. نتیجه این آنالیز در شکل الف و ب ۷ و جدول ۵ آورده شده است.



شکل ۷- طیف مرئی- فرابنفش نمونه‌های S₀₁، S₀₂، S₁، S₂ و S₄
 جدول ۵: طول موج مربوط به پیک ماکزیمم در طیف مرئی- فرابنفش نمونه‌ها

| شماره نمونه | طول موج ماکزیمم (نانومتر) | نانوساختار کربنی تایید شده |
|-----------------|---------------------------|----------------------------|
| S ₀₁ | فاقد پیک ماکزیمم | فاقد نانوساختار |
| S ₀₂ | فاقد پیک ماکزیمم | فاقد نانوساختار |
| S ₁ | ۲۱۴ | نانوکره‌های کربنی |
| S ₂ | ۲۶۶ | نانولوله‌های کربنی |
| S ₄ | ۳۰۳ | نقاط کوانتوم گرافن |

نمونه‌های S₀₁ و S₀₂ در شرایط فاقد کاتالیزور در دو دمای کربوناسیون ۶۵۰°C و ۸۰۰°C فاقد پیک مشخص در طیف مرئی- فرابنفش هستند، در صورتی که پیک ماکزیمم نمونه S₁ (دمای کربوناسیون ۶۵۰°C و در حضور کاتالیزور فروسن) در ۲۱۴ نانومتر در [۲۰] وجود نانوکره‌های کربنی را تایید می‌کند. در حالی که پیک قابل ملاحظه در حدود ۲۶۶ نانومتر در نمونه S₂ (دمای کربوناسیون ۸۰۰°C و در حضور کاتالیزور فروسن) مربوط به برانگیختن $\pi-\pi^*$ در نانولوله‌های کربنی می‌باشد [۲۱]. از آنجایی که پیک‌های ماکزیمم بالاتر از ۳۰۰ نانومتر نشان‌دهنده حضور نقاط کوانتوم گرافن است [۲۲]. لازم است نمونه S₄ که در شرایط فاقد کاتالیزور در دما و زمان کربوناسیون ۹۵۰°C و ۵ ساعت تهیه شده است؛ تحت آنالیز بیشتری قرار گیرد. تصویر TEM نمونه S₄ در شکل ۸ نشان داده شده است.



شکل ۸: تصویر میکروسکوپ الکترون عبوری نمونه S4

همانطور که در شکل ۸ مشاهده می شود نقاط کوانتوم با اندازه کمتر از ۱۰ نانومتر تشکیل شده است. در دمای 650°C و با حضور نانوذرات آهن ناشی از تجزیه فروسن با اندازه ۳۵ نانومتر نانوکره های کربنی با اندازه ۶۰-۵۰ نانومتر تشکیل شد. با افزایش دما از 650°C به 800°C حرکات اجزاء کربنی در مزوفاز ناشی از تجزیه حرارتی زغال سنگ افزایش می یابد و می توان انتظار داشت کاتالیزور نانوذرات آهن با اجزاء کربنی بیشتری در تماس باشد که نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس مقادیر بیشتری از نانوذرات آهن و وجود کربن کریستالی را نسبت به دمای 650°C نشان می دهد. وجود کاتالیزور و تحرک کافی اجزای کربنی در فاز جامد دو عامل رشد نانوساختارهای کربنی در دمای 800°C می باشد. با تغییر کاتالیزور از فروسن به نانوذرات مگنتیت نوع نانوساختار رشد یافته به دلیل تغییر مکانیزم عملکرد کاتالیزور تغییر می کند. ساختار رشد یافته در حضور کاتالیزور فروسن و به عبارت بهتر نانوذرات آهن ناشی از تجزیه فروسن طبق شکل ۶ از صفحات درهم پیچیده کربنی تشکیل شده است، به گونه ای که نقطه شروع رشد نانوساختار مشخص نمی باشد و هر نانوذره کاتالیزور با فرم دهی به صفحات کربنی، امکان رشد نانولوله کربنی را فراهم نموده است، در حالی که نانوساختارهای رشد یافته از کاتالیزور مگنتیت از یک نقطه نشات گرفته اند و می توان گفت که نانوذرات از ابتدا در فاز جامد وجود داشته و مکانیزم رشد از سطح کاتالیزور اتفاق افتاده است.

۴- نتیجه گیری

تحقیقات نشان می دهد که اجزاء کربنی و حلقوی زغال سنگ به جای اتم های کربن در ساخت نانوساختارهای کربنی مشارکت می کنند، بنابراین، زغال سنگ با مکانیزمی متفاوت که در آن نیازی به تجزیه تمامی اجزای کربنی نیست، به عنوان یک منبع کربنی مناسب و ارزان جهت ساخت نانوساختارهای کربنی مطرح می باشد. زغال سنگ تاکنون طی فرآیندهای چندمرحله ای الکتروود سازی و گازی سازی در فازهای جامد و گاز جهت سنتز نانوساختارهای کربنی استفاده شده است و چنانچه روش تکمرحله ای و ساده ای برای ساخت نانوساختارهای کربنی از آن مطالعه شود، مفید خواهد بود. در این مطالعه فرآیند کربوناسیون همزمان و مستقیم زغال سنگ و کاتالیزور در فاز جامد منجر به سنتز نانوساختارهای کربنی با هندسه متفاوت شد. در دمای

۶۵۰°C، نانوکره‌های کربنی با اندازه ۶۰-۵۰ نانومتر در حضور کاتالیزور فروسن تولید می‌شود، اما به نظر می‌رسد تحرک کافی اجزای کربنی جهت رشد نانوساختارهای کربنی در این دما هنوز فراهم نیست. با توجه به نتایج دما، کاتالیزور و نوع ساختار کربنی می‌توان دریافت که تشکیل نانوساختار کربنی از زغال سنگ بیتومنس در فاز جامد وابسته به وجود کاتالیزور و فرآیند رشد وابسته به دما می‌باشد. در این مطالعه دمای رشد نانوساختارهای کربنی در حضور کاتالیزور، دمای ۸۰۰°C یا به عبارت بهتر دمای تشکیل مزوفاز، تعیین شد. از طرفی مکانیزم رشد وابسته به نوع کاتالیزور می‌باشد. فروسن با تشکیل نانوذرات آهن از اتم‌های آهن ناشی از تجزیه فروسن منجر به تولید نانولوله‌های کربنی تصادفی می‌شود در حالی که نانوذرات مگنتیت بدون تجزیه و با مکانیزم رشد از سطح کاتالیزور باعث رشد نانومیله‌های کربنی می‌شود. اندازه نانوساختارهای رشد یافته در حضور فروسن (با قطر خارجی ۳۰-۲۰ نانومتر) وابسته به نانوذرات آهن ناشی از تجزیه فروسن (با قطر ۳۵ نانومتر) و نانوساختارهای رشد یافته در حضور مگنتیت (با قطر ۸۰-۶۰ نانومتر) وابسته به اندازه نانوذرات مگنتیت (با قطر ۷۰-۵۰ نانومتر) می‌باشد. با افزایش دما بدون حضور کاتالیزور امکان رشد نانوساختارهای کربنی وجود ندارد. اما با پیش آماده سازی زغال سنگ در اسید، کاهش نرخ حرارت‌دهی از ۸۰°C/min به ۱۰°C/min و افزایش زمان کربوناسیون زغال سنگ بیتومنس از ۱ ساعت به ۵ ساعت در دمای ۹۵۰°C می‌توان انتظار داشت نقاط کوانتوم گرافن تولید شده باشد.

۵- تقدیر و تشکر

از حمایت‌های مادی و معنوی دانشگاه شهید باهنر کرمان در به انجام رساندن این تحقیق تشکر و قدردانی می‌شود.

۶- مراجع

- [1] C. L. Bia, J. Wang, C. Pan, Y. Scheer and M. You, *Chem. Commun.* (2008) 1581.
- [2] G. Kucukayan, R. Ovali, S. Ilday B. Baykal, H. Yurdakul, S. Turan, O. Gulseren and E. Bengu, *Carbon* (2011) 508.
- [3] TM., Keller, M. Laskoski, SB. Qadri, S., *J. Phys. Chem. C* (2007) 2514.
- [4] R. M. Fernandez, C. R. Soberanis, J. A. Alatorre, J. Barrios, *J. Appl. Polym. Sci.* (2011) 1960.
- [5]. Greenwood, P. F., Strachan, M. G., El-Nakat, H. J., Willett, G. D. Wilson, M. A. and Moetaza Atta, *Fuel* (1990) 69.
- [6] B. Plietker, *Iron Catalysis, Fundamentals and Applications*, Springer, 2011.
- [7] A. Moisala, *Chem. Eng. Sci.* (2006) 4393.
- [8] D., Posselt, *Synth. Met.* (1993) 3299.
- [9] J. Yu, J. Lucas, V. Strezov, T. Wal, *Fuel* (2003) 2032.
- [10] K. Moothi, S. E. Iyuke, M. Meyyappan, R. Falcon, *Carbon*, (2012) 2690.
- [11] J. Qiu, Y. Li, Y. Wanga, Ch. Liang, T. Wang and D. Wang, *Carbon* (2003) 772.
- [12] J. Qiu, Y. An, Z. Zhao, Y. Li, Y. Zhou, *Fuel Process. Technol.* (2003) 920.

- [13] J. Qiu, Q. Li, Zh. Wang, Y. Sun, H. Zhang, *Carbon* (2006) 2568.
- [14] K. Moothi, S. E. Iyuke, M. Meyyappan, R. Falcon, *Carbon* (2012) 2690.
- [15] Ruquan Y., Changsheng X., Jian L., Zhiwei P., Kewei H., Zheng Y., Nathan P. C., Errol L.G. S., Chih-Chau H. *Nat. Commun.* (2013) 254.
- [16] P.I. Gold, *Thermochimica Acta*,(1980), 135.
- [17] H. Marsh, *Fuel.* (1973) 205.
- [18] B. Manoj, A.G. Kunjomana, *Int. J. Electrochem. Sci.* (2012) 3134.
- [19] Jaan Leis , Anti Perkson , Mati Arulepp , Priit Nigu , Gunnar Svensson, *Carbon* (2002) 1559.
- [20] P. Ehrenfreuvd, *Laboratory Astrophysics and Space Research, Springer*, 1999.
- [21] Graham A. Rance, Dan H. Marsh, Robin J. Nicholas, Andrei N. Khlobystov, *Chem. Phy. Lett.* (2010) 19.
- [22] Yiqing Sun, Shiqi Wang, Chun Li, Peihui Luo, Lei Tao, Yen Wei and Gaoquan Shi, *Chem. Phys.*(2013) 9907.

