



ساخت نانوساختارهای کربنی آمورف از زغال سنگ به روش سنتز شیمیایی فاز جامد

مطهره وکیلی فتح آبادی^۱ | حسن هاشمی پور رفسنجانی^{۱،۲*} | فیروزه دانافر^۱

^۱ گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان

^۲ گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ولیعصر (عج)، رفسنجان

چکیده: تولید نانوساختارهای خاص از واحدهای حلقوی کربن در زغال سنگ، آن را به عنوان یک منبع کربنی مناسب در سال‌های اخیر مورد توجه قرار داده است. با بررسی شرایط تولید مستقیم در فاز جامد که برای نخستین بار در این پژوهش انجام شده است، می‌توان مسیر فرایندهای پیرولیز و کربوناسیون را به سمت تولید نانوساختارهای کربنی تغییر داد. در این پژوهش، نانولوله‌های کربنی آمورف حفره‌دار و نانومیله‌ها از کربونیزه کردن هم‌زمان و مستقیم زغال سنگ بیتومینوس در حضور ۷ درصد وزنی از کاتالیست‌های فروسن و نانوذرات مگنتیت تولید شد. دما و مدت زمان کربوناسیون به ترتیب 800°C و ۶۰ دقیقه است. نانولوله‌های کربنی آمورف (با قطر خارجی ۵۰ تا ۲۰۰ نانومتر و دیواره ۱ تا ۲ نانومتر) در حضور فروسن به‌عنوان کاتالیست تولید شد، در حالی که نانوذرات مگنتیت با قطر ۷۰-۵۰ نانومتر منجر به ساخت نانومیله‌ها با میانگین قطر بیرونی ۸۰ نانومتر و در حد اندازه نانوذرات کاتالیست شد. نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری و پراش پرتو ایکس آنالیز شدند. نتایج نشان می‌دهد که نانوذرات آهن ناشی از تجزیه فروسن و نانوذرات مگنتیت در دمای 800°C منجر به رشد نانوساختارهای کربنی می‌شود.

واژگان کلیدی: نانوساختار کربنی آمورف؛ زغال سنگ؛ سنتز شیمیایی؛ کاتالیست فاز جامد.

H-Hashemipour@uk.ac.ir

واحدهای حلقوی کربن در زغال سنگ باعث می‌شود به جای استفاده از اتم کربن در ساخت نانوساختارهای کربنی از واحدهای حلقوی کربن در تولید استفاده شود. افزون بر این، وجود مواد معدنی مشابه با کاتالیست‌های مورد استفاده، که به طور طبیعی در زغال سنگ وجود دارند؛ فرایند ساخت نانوساختارهای کربنی را تسهیل می‌کند. در مطالعه مروری منتشر شده توسط موتی و همکارانش در سال ۲۰۱۲ استفاده از زغال سنگ به‌عنوان منبع کربنی تولید نانولوله‌های کربنی خلاصه شده است [۳]. تاکنون، زغال سنگ به صورت مستقیم در هیچ فرایند تولید نانوساختارها استفاده نشده است؛ حتی در روش‌های قوس الکتریکی نیز،

۱- مقدمه

استفاده غیرمستقیم از زغال سنگ (پس از تبدیل به کک و یا کربونیزه شدن) برای ساخت نانومواد کربنی به دنبال تولید موفقیت‌آمیز فولرین (C_{60} , C_{70}) از کک در سال ۱۹۹۲ آغاز شد [۱]. در سال ۱۹۹۹ ویلیامز و همکارانش شکل‌گیری نانولوله‌های کربنی تک دیواره از کک را گزارش کردند [۲]. سازوکار شکل‌گیری نانولوله‌های کربنی از کک نسبت به سازوکار شکل‌گیری آن از گرافیت متفاوت است و با در نظر گرفتن تمام شرایط زغال سنگ منبع کربنی مناسب‌تری است. چرا که وجود

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

زغال سنگ دریافتی از معدن پابدانای جنوبی کرمان به عنوان منبع کربنی تحت آنالیز اجزا و CHNS قرار گرفت که نتایج آن در جدول ۱ منتشر شده است.

جدول ۱: نتیجه آنالیز اجزا و CHNS زغال سنگ

گوگرد	نیترژن	هیدروژن	کربن	کربن ثابت	خاکستر	مواد فرار	رطوبت
۰/۵۷	۲/۶۰	۷۲/۰۰	۷۰/۱۲	۸/۷۵	۲۰/۰۷	۱/۰۶	

پودر زغال سنگ پس از خردایش در آزمایشگاه و عبور از الک با مش سایز ۳۲۵، طبق جدول ۲ با کاتالیست‌های حاوی اتم آهن و توسط آسیاب آزمایشگاهی (مدل IKA A11) به مدت نیم ساعت مخلوط شد.

جدول ۲: مشخصات کاتالیست‌های آهن و نسبت وزنی آنها به

نام نمونه	نام کاتالیزور	نسبت وزنی کاتالیزور به زغال سنگ
S ₁	فروسن	۱ به ۱۴
S ₂	نانوذرات مگنتیت	۱ به ۱۴

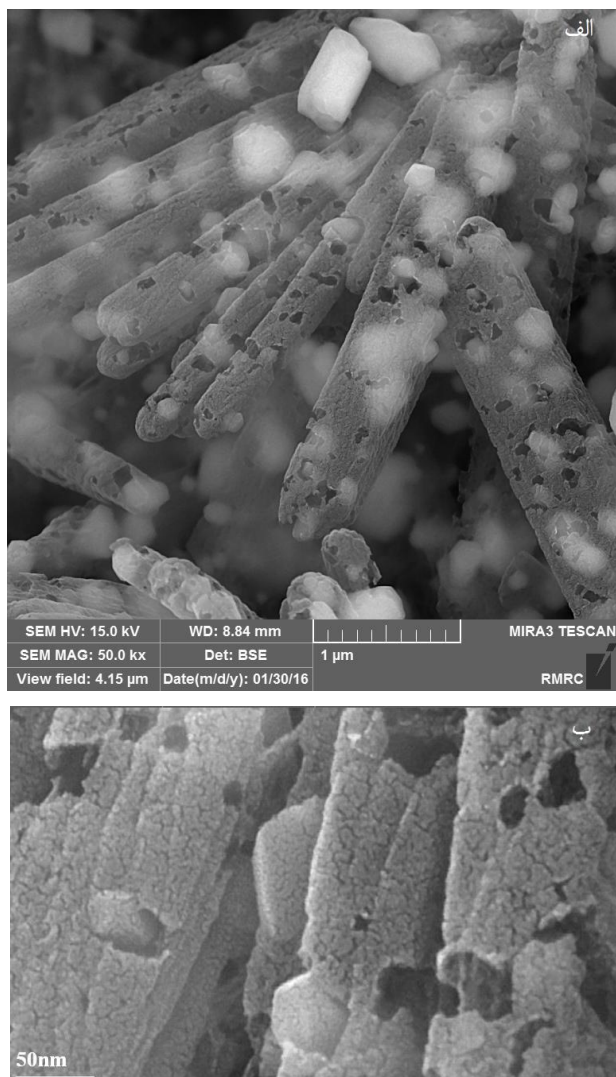
فروسن با خلوص ۹۹/۹۹ درصد و خریداری شده از شرکت Merck نانومقیاس نیت؛ در حالی که، اندازه قطر نانوذرات مگنتیت از شرکت Sigma Aldrich ۷۰-۵۰ نانومتر است.

۲-۲- روش کار

۰/۵ گرم کاتالیست به حالت جامد با ۷/۰ گرم پودر جامد زغال سنگ با اندازه کمتر از ۴۴ میکرون مخلوط شد. ۷/۵ گرم پودر جامد شامل زغال سنگ و کاتالیست درون یک بوتله سرامیکی و در مرکز راکتور لوله‌ای که شکل شماتیک آن در شکل ۱ نشان داده شده است، 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 است. به منظور

زغال سنگ ابتدا کربونیزه شده و یا به کک تبدیل شده است. همچنین، در روش رسوب شیمیایی بخار، گاز ناشی از زغال سنگ برای تولید نانولوله‌های کربنی استفاده می شود و در واقع این روش‌ها دارای دو یا چند مرحله آماده‌سازی و تولید هستند. نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره در سال‌های ۲۰۰۳ و ۲۰۰۶ توسط چپو و همکارانش از گاز زغال و به روش رسوب شیمیایی بخار، تولید شده است [۴ و ۵]. تولید انبوه نانوساختارهای کربنی خالص در دمای پایین با یک روش تک‌مرحله‌ای همچنان به عنوان یک چالش مطرح است. زغال سنگ به عنوان یک منبع کربنی ارزان به صورت غیرمستقیم در فازهای جامد و گاز برای سنتز نانوساختارهای کربنی استفاده شده است و چنانچه روش تک‌مرحله‌ای و ساده‌ای برای ساخت نانوساختارهای کربنی از آن بهینه‌سازی شود، مفید خواهد بود. البته در سال ۱۹۹۰ در جریان آنالیز زغال سنگ به روش طیف‌سنجی جرمی، فولرین مشاهده شد [۶]. اما حتی اغلب روش‌های استفاده غیرمستقیم از زغال سنگ به حالت جامد به روش قوس الکتریکی محدود شده است [۲، ۷ و ۸]. تولید نانوساختارهای کربنی از فاز جامد به دلیل سادگی، یک مرحله‌ای بودن و تولید مستقیم نانوساختارهای کربنی از منبع کربنی حائز اهمیت است و در مراجع محدودی از آن استفاده شده است [۹-۱۲]. این روش توسط وکیلی و همکارانش در سال ۲۰۱۶ به عنوان یک روش جدید با عنوان سنتز شیمیایی کاتالیستی فاز جامد (Catalytic Chemical Solid Synthesis- CCSS) برای تولید نانوساختارهای کربنی از زغال سنگ آغشته به فروسن استفاده شده است [۱۳].

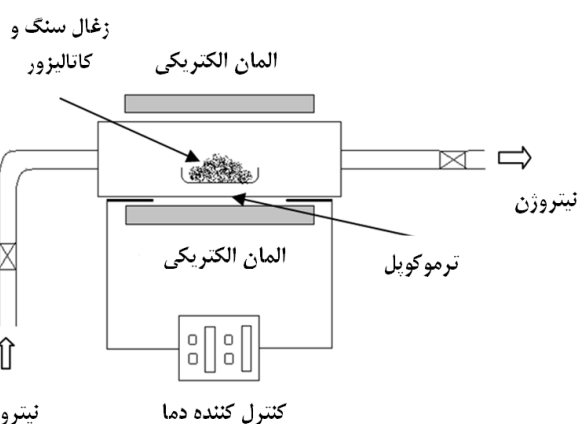
در این پژوهش، برای نخستین بار به صورت مستقیم از زغال سنگ و کاتالیست‌های دارای آهن شامل: فروسن و نانوذرات مگنتیت (Fe₃O₄) برای تولید نانوساختارهای کربنی به روش سنتز شیمیایی کاتالیستی فاز جامد استفاده شده است. زغال سنگ معدن پابدانای جنوبی کرمان به عنوان منبع کربنی و فروسن و نانوذرات مگنتیت به عنوان کاتالیست انتخاب شد. دما، نرخ حرارت‌دهی و مدت زمان لازم برای تولید نانوساختارهای کربنی از زغال سنگ با بررسی نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان و عبوری گزارش شد.



شکل ۲: تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی الف: نانولوله‌های کربنی در حضور کاتالیست فروسن، ب: ضخامت دیواره نانولوله در محل حفره، Scale Bar: 1 μm
Scale Bar: 50nm

بررسی جزئی‌تر ساختار تولید شده در تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (شکل ۳) نتایج به دست آمده از شکل ۲ را تایید می‌کند؛ راستای نانولوله‌های کربنی در شکل ۳-الف مشخص می‌باشد. افزون بر این، طبق شکل ۳-ب دیواره نانولوله‌های کربنی از صفحات درهم پیچیده کربن در اطراف ذرات کاتالیستی تشکیل شده است.

جلوگیری از سوختن و اکسایش نمونه، جریان گاز نیتروژن به صورت مداوم از راکتور عبور داده شد. نمونه‌های جامد S₁ و S₂ با نرخ حرارت ۸۰°C/min از دمای محیط به دمای ۸۰۰°C رسانیده شد و به مدت ۶۰ دقیقه در این دما و در معرض گاز نیتروژن قرار گرفت. سپس، عملیات سرد کردن، تحت اتمسفر خنثی تا دمای محیط انجام شد. مقدار کاهش وزن پودر جامد در اثر واکنش برای نمونه‌های S₁ و S₂ به ترتیب ۲۹/۷ و ۳۰ درصد است. پودر جامد بعد از واکنش به عنوان فراورده مورد آنالیز قرار گرفت.



شکل ۱: تجهیزات مورد استفاده برای سنتز نانوساختارهای کربنی از زغال سنگ به صورت طرحواره

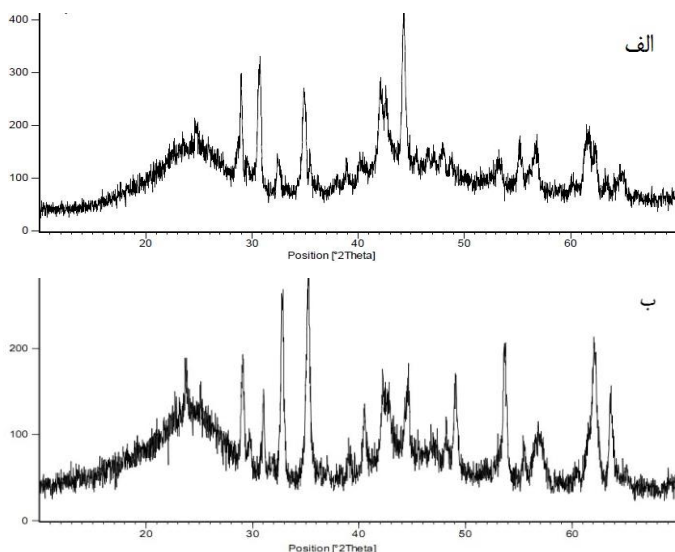
آنالیز فراورده با میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدان (XMU-3 Mira) و عبوری (S208 EM-Philips)، و پراش پرتو ایکس (MPD- X'pert Philips, λ= 1.54 Å) انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

تصویر پودر جامد نمونه S₁ بعد از واکنش، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری گرفته شد؛ که به ترتیب در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است. همان طور که در شکل ۲-الف مشخص شده است؛ نانولوله‌های کربنی حفره‌دار با اندازه ۲۰۰-۵۰ نانومتر از ذرات زغال سنگ و کاتالیست فروسن به دست آمده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان مربوط به حفرات در لبه دیواره نانولوله‌های کربنی نیز در شکل ۲-ب نشان داده شده است. همانطور که در این تصویر مشخص است، ضخامت دیواره در لبه حفره‌ها در حد ۱-۲ نانومتر است.

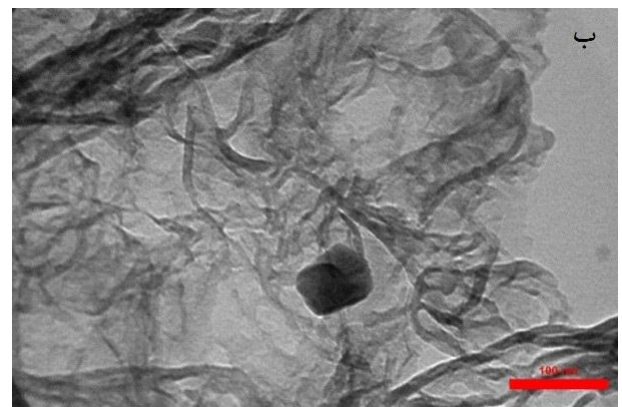
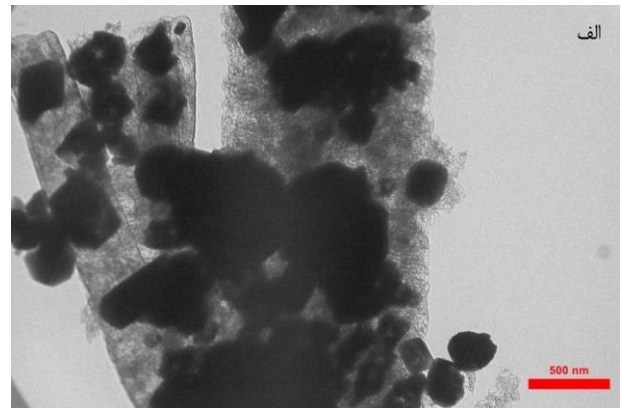
نتیجه گرفت که سازوکار هسته‌زایی و رشد که در آن اندازه نانوساختارهای کربنی متناسب با اندازه نانوذرات کاتالیست می‌باشد و پیش از این در تولید نانوساختارهای کربنی مطرح شده است [۱۴]، در روش سنتز کاتالیستی فاز جامد نیز قابل طرح است. افزون بر این، مقایسه شکل‌های ۲ و ۴ نشان می‌دهد که سازوکار عملکرد متفاوت کاتالیستهای فروسن و نانوذرات مگنتیت منجر به تفاوت در نانوساختار کربنی شده است. نانوذرات کاتالیست مگنتیت از ابتدا در مقیاس نانو در فاز جامد وجود داشته است و طبق شکل ۴ نانوساختارهای تشکیل شده در حضور این نانوذرات از یک هسته مرکزی نشأت گرفته‌اند، در حالی که اندازه ذرات فروسن در مقیاس نانو نبوده و وجود نانوذرات کاتالیستی ناشی از تجزیه فروسن می‌تواند عامل ساخت نانولوله‌های کربنی باشد.

آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه‌های S₁ , S₂ به ترتیب در شکل ۵- الف و ب نشان داده شده است.



شکل ۵: الگوی پراش پرتو ایکس نانوساختارهای کربنی تولید شده از زغال سنگ در حضور الف: کاتالیست فروسن و ب: کاتالیست نانوذرات مگنتیت

الگوی پراش پرتو ایکس شکل ۵- الف نشان می‌دهد که آهن به فرم نانوذرات آهن با زاویه پیک $2\theta = 44/2$ و $64/0$ و اندازه ۳۵ نانومتر با کد شناسایی (JCPDS file no. 85-1410) در نمونه S₁ وجود دارد. همچنین، در این نمونه کربن آمورف با پیک پهن در $2\theta = 24/0$ و شناسه (JCPDS file no. 75-0444) شناسایی شد.



شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترون عبوری (الف) نانولوله‌های کربنی در حضور کاتالیست فروسن، (ب) صفحات درهم پیچیده کربن در اطراف ذرات کاتالیست آهن ناشی از تجزیه فروسن، Scale Bar: 500nm، Scale Bar: 100nm

شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی فرآورده ناشی از کربن‌بیزه کردن همزمان پودر زغال سنگ و نانوذرات مگنتیت (S₂) را نشان می‌دهد که منجر به تشکیل نانومیله‌های کربنی با قطر ۷۰-۹۰ نانومتر شده است.



شکل ۴: تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی نانومیله‌های کربنی تولید شده از زغال سنگ در حضور کاتالیست نانوذرات مگنتیت (Fe₃O₄) از آنجایی که قطر نانومیله‌های تولیدی (۷۰-۹۰ نانومتر) در حد قطر نانوذرات کاتالیستی مگنتیت (۷۰-۵۰ نانومتر) است؛ می‌توان

- ساخت نانولوله های کربنی آمورف حفره دار با اندازه ۲۰۰-۵۰ نانومتر و نانومیله ها با اندازه ۹۰-۷۰ نانومتر برای نخستین بار به صورت مستقیم از زغال سنگ انجام شد.

- فروسن و مگنتیت به عنوان کاتالیست فاز جامد برای تولید نانوساختارهای کربنی از زغال سنگ معرفی شد.

- دما، نسبت کاتالیست و مدت زمان کربوناسیون جهت تولید نانوساختارهای کربنی از زغال سنگ معدن پابدانای جنوبی کرمان، در این پژوهش ۸۰۰°C ، ۷ درصد وزنی کاتالیست و ۶۰ دقیقه گزارش شد.

مراجع

[1] L.S.K. Pang, A.M. Vassallo, M.A. Wilson, "Fullerenes from Coal: A Self-Consistent Preparation and Purification Process," *Energy and Fuels*, 6, 176-179, 1992.

[2] K.A. Williams, M. Tachibana, J. L. Allen, L. Grigorian, S. C. Cheng, S.L. Fang, G.U. Sumanasekera, A. L. Lopper, J. H. Williams, P.C. Eklund, "Single-wall carbon nanotubes from coal," *Chemical Physics Letters*, 310, 31-37, 1999.

[3] K. Moothi, S.E. Iyuke, M. Meyyappan, R. Falcon, "Coal as a carbon source for carbon nanotube synthesis," *Carbon*, 50, 2679-2690, 2012.

[4] J. Qiu, Y. An, Z. Zhao, Y. Li, Y. Zhou, "Catalytic synthesis of single-walled carbon nanotubes from coal gas by chemical vapor deposition method," *Fuel Processing Technology*, 85, 913-920, 2003.

[5] J. Qiu, Q. Li, Z. Wang, Y. Sun, H. Zhang, "CVD synthesis of coal-gas-derived carbon nanotubes and nanocapsules containing magnetic iron carbide and oxide," *Carbon*, 44, 2565-2568, 2006.

طبق شکل ۵-ب در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه S_2 یک پیک پهن در $2\theta=23/8$ وجود دارد که نشان دهنده کربن آمورف با شناسه (JCPDS file no. 75-0444) می باشد. شش پیک شناسایی مربوط به نانوذرات 50 نانومتری Fe_3O_4 با کد (JCPDS file no. 01-1111) در $2\theta=29/8$ ، $35/2$ ، $42/2$ ، $53/7$ ، $57/0$ و $62/1$ نیز در شکل ۵-ب قابل مشاهده است. اندازه این نانوذرات طبق رابطه شرر [۱۵] محاسبه شده و متناسب با اندازه نانوذرات مگنتیت خریداری شده است.

نانوذرات آهن (شکل ۳-ب) می تواند در اثر تجزیه فروسن در ماتریکس کربنی تشکیل شده باشد. همچنین تجمع این نانوذرات در یک راستا (شکل ۳-الف) منجر به تشکیل نانولوله های کربنی می شود.

استفاده از زغال سنگ در فاز جامد تاکنون به الکترودهای کربونیزه شده در روش های قوس الکتریکی محدود شده است و توام با به کارگیری دمای بالای 3000°C و آزادسازی اتم های کربن به منظور شرکت در فرایند تولید نانوساختارهای کربنی است، در حالی که در این مطالعه فرایند کربوناسیون در دمای 800°C اتفاق افتاده و امکان سنتز در فاز جامد و دمای ر میسر شده است.

در روش به کار گرفته شده طراحی راکتور به صورت روتاری می تواند محدودیت های مربوط به فرایندهای فاز جامد را تا اندازه ای بهبود بخشد و از طرفی پیوسته بودن فرایند تولید را ممکن سازد. همچنین، خالص سازی زغال سنگ از دو جنبه فواید و معایب وجود مواد معدنی حین تولید قابل بررسی است. خالص سازی و آنالیز مواد معدنی موجود در زغال سنگ می تواند کنترل شرایط تولید را تسهیل و به تکرارپذیری نتایج کمک کند.

۴- نتیجه گیری

- رویکرد جدیدی در معرفی منبع کربنی ارزان زغال سنگ برای تولید نانوساختارهای کربنی معرفی شد.

- روش جدید تحت عنوان سنتز شیمیایی کاتالیستی فاز جامد (Catalytic Chemical Solid Synthesis- CCSS) برای تولید نانوساختارهای کربنی آمورف با کاتالیستهای آهن در فاز جامد توسعه داده شد.

coal by (CSS) method,” *Micro Nano Letter*, 11, 453- 456, 2016.

[14] F. Danafar, A. Fakhru'l-Razi, M. A. M. Salleh, D. R. A. Biak, “Fluidized bed catalytic chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes- A review,” *Chemical Engineering Journal*, 155, 37– 48, 2009.

[15] B. Manoj and A. G. Kunjomana, “Study of Stacking Structure of Amorphous Carbon by X-Ray Diffraction Technique,” *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 3127-3134, 2012.

[6] P. F. Greenwood, M. G. Strachan, H. J. Nakat, G. D. Willett, M. A. Wilson, M. Atta, “Laser ablation Fourier transform mass spectrometric investigation of coals and model materials,” *Fuel*, 69, 257- 260, 1990.

[7] J. Yu, J. Lucas, V. Strezov, T. Wal, “Coal and carbon nanotube production,” *Fuel*, 82, 2025-2032, 2003.

[8] J. Qiu, Y. Li, Y. Wanga, C. Liang, T. Wang, D. Wang, “A novel form of carbon micro-balls from coal,” *Carbon*, 41, 767- 772, 2003.

[9] L. Chen, J. Bai, C. Wang, Y. Pan, M. Scheer, X. You, “One-Step Solid-State Thermolysis of a Metal-organic Framework: A Simple and Facile Route to Large-Scale of Multiwalled Carbon Nanotubes,” *Chemical Communication*, 5, 1581-1583, 2008.

[10] B. Xu, L. Peng, G. Wang, G. Cao, F. Wu, “Easy synthesis of mesoporous carbon using nano-CaCO₃ as template,” *Carbon*, 48, 2361–2380, 2010.

[11] M. Deraman, N.E.S. Sazali, M.F.Y.M. Hanappi, N.S.M. Tajuddin, E. Hamdan, M. Suleman, M.A.R. Othman, R. Omar, M.A. Hashim, N.H. Basri, N.S.M. Nor, B.N.M. Dolah, A.M. Noor and M.R.M. Jasni, Graphene/semicrystalline-carbon derived from amylose films for supercapacitor application, *Journal of Physics: Conference Series*, 739, 1-7, 2016.

[12] S. Maroufi, M. Mayyas, V. Sahajwall, Nano-carbons from waste tyre rubber: An insight into structure and morphology, *Waste Management* 69, 110–116, 2017.

[13] M.V. Fathabadi, H.H. Rafsanjani and F. Danafar, “Synthesis of carbon nanostructures from



Synthesis of Amorphous Carbon Nanostructures from Coal by Chemical Solid Synthesis Method

M. V. Fathabadi¹, H. H. Rafsanjani^{1,2*} and F. Danafar¹

¹ Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman.

² Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Vali-E-asr University of Rafsanjan, Rafsanjan.

Abstract: The coal has been considered as a suitable carbon source in recent years because the specific nanostructures have been synthesized from carbon cyclic fragments in it. The Synthesis condition in the solid phase was studied for the first time and it can be shifted the path of pyrolysis and carbonization processes to carbon nanostructures synthesis. In this study, amorphous porous carbon nanotubes and nanorods are synthesized by using direct co-carbonization of bituminous coal in the presence of 7% by weight of catalyst at 800°C. The temperature and duration of carbonization are 800°C and 60 minutes, respectively. By using of Ferrocene as a catalyst, amorphous carbon nanotubes (inner diameter: 50-200nm and thickness: 1-2 nm) are synthesized, while the magnetite nanoparticles with a diameter of 50-70nm result in the formation of nanorods with an average outer diameter of 80 nm as same as the diameters of catalyst nanoparticles. The samples have been analyzed by Scanning and Transmission electron microscopy and X-ray diffraction. The results show that iron nanoparticles due to Ferrocene and magnetite nanoparticles at 800°C lead to the growth of carbon nanostructures.

Keywords: Amorphous carbon nanostructure; Coal; Chemical synthesis; Solid catalysis.