



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

مطهره وکیلی فتح آبادی^۱ | حسن هاشمی پور رفسنجانی^{۱*} و 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 مطالعه انجام شده است، می‌توان مسیر فرآیندهای پیرولیز و کربوناسیون را به سمت تولید نانوساختارهای کربنی تغییر داد. در این مطالعه، نانولوله‌های کربنی آمورف حفره‌دار و نانومیل‌ها از کربونیزه کردن هم‌زمان و مستقیم زغال سنگ بیتومینوس در حضور ۷ درصد وزنی از کاتالیزورهای فروسن و نانوذرات مگنتیت تولید شد. دما و مدت زمان کربوناسیون به ترتیب 800°C و ۶۰ دقیقه می‌باشد. نانولوله‌های کربنی آمورف (با قطر خارجی ۵۰ تا ۲۰۰ نانومتر و دیواره ۱ تا ۲ نانومتر) در حضور فروسن به عنوان کاتالیزور تولید شد، در حالی که نانوذرات مگنتیت با قطر ۷۰-۵۰ نانومتر منجر به ساخت نانومیل‌ها با میانگین قطر بیرونی ۸۰ نانومتر و در حد اندازه نانوذرات کاتالیزور شد. نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری و پراش اشعه 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؛ کاتالیزور فاز جامد.

H-Hashemipour@uk.ac.ir

شرایط زغال سنگ منبع کربنی مناسب‌تری است. چرا که وجود 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. علاوه بر این وجود مواد معدنی مشابه با کاتالیزورهای مورد استفاده، که به طور طبیعی در زغال سنگ وجود دارند؛ فرآیند ساخت نانوساختارهای کربنی را تسهیل می‌کند. در مطالعه مروری منتشر شده توسط موتی و همکارانش در سال ۲۰۱۲ استفاده از زغال سنگ به عنوان منبع کربنی تولید نانولوله‌های کربنی خلاصه شده است [۳].

۱- مقدمه

استفاده غیرمستقیم از زغال سنگ (پس از تبدیل به کک و یا کربونیزه شدن) جهت 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]. مکانیزم شکل‌گیری نانولوله‌های کربنی از کک نسبت به مکانیزم شکل‌گیری آن از گرافیت متفاوت است و با در نظر گرفتن تمام

میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان و عبوری گزارش شد.

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 |
|-------|--------|---------|-------|-----------|--------|-----------|-------|
| ۶/۴۲ | ۰/۵۷ | ۳/۶۰ | ۷۲/۰۰ | ۷۰/۱۲ | ۸/۷۵ | ۲۰/۰۷ | ۱/۰۶ |

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

جدول ۲: مشخصات کاتالیزورهای 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 نمی باشد؛ در حالی که اندازه قطر نانوذرات مگنتیت از شرکت Sigma Aldrich ۷۰-۵۰ نانومتر است.

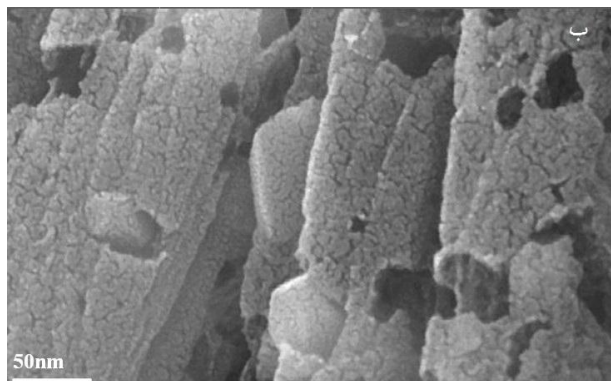
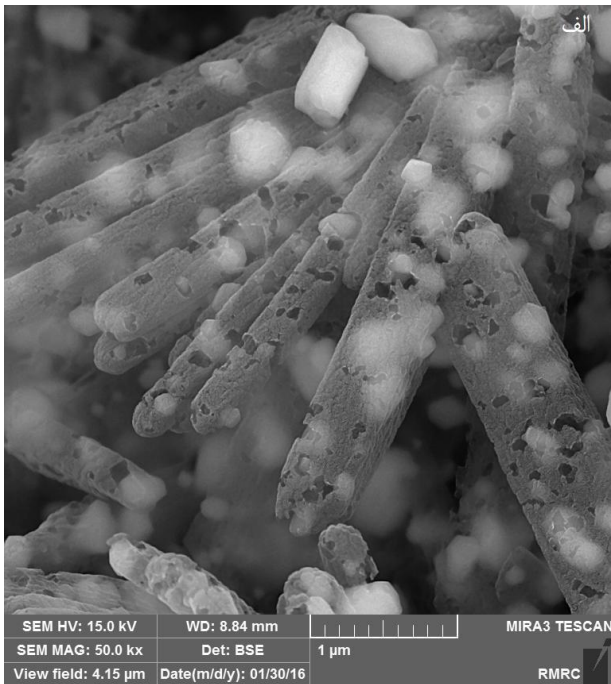
۲-۲- روش کار

۰/۵ گرم کاتالیزور 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 کاتالیزور درون یک بوتله سرامیکی و در مرکز راکتور لوله ای که شکل شماتیک آن در شکل ۱ نشان داده شده است قرار داده شد. راکتور مورد استفاده یک لوله از جنس

زغال سنگ تاکنون به صورت مستقیم در هیچ فرآیند تولید نانوساختارها استفاده نشده است؛ حتی در روش های قوس الکتریکی نیز، 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 نانولوله های کربنی استفاده می شود و در واقع این روش ها دارای دو یا چند مرحله آماده سازی و تولید می باشند. نانولوله های کربنی تک دیواره در سال های 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 تک مرحله ای همچنان به عنوان یک چالش مطرح است. زغال سنگ به عنوان یک منبع کربنی ارزان به صورت غیرمستقیم در فازهای جامد و گاز جهت سنتز نانوساختارهای کربنی استفاده شده است و چنانچه روش تک مرحله ای و ساده ای برای ساخت نانوساختارهای کربنی از آن بهینه سازی شود، مفید خواهد بود. البته در سال ۱۹۹۰ در جریان آنالیز زغال سنگ به روش اسپکتروسکوپی جرمی، فولرین مشاهده شد [۶]. اما حتی اغلب روش های 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 مرحله ای بودن و تولید مستقیم نانوساختارهای کربنی از منبع کربنی حائز اهمیت است و در مراجع محدودی از آن استفاده شده است [۱۲-۹]. این روش توسط وکیلی و همکارانش در سال ۲۰۱۶ به عنوان یک روش جدید با عنوان سنتز شیمیایی کاتالیزوری فاز جامد (Catalytic Chemical Solid Synthesis- CCSS) جهت تولید نانوساختارهای کربنی از زغال سنگ آغشته به فروسن استفاده شده است [۱۳].

در این مطالعه برای نخستین بار به صورت مستقیم از زغال سنگ و کاتالیزورهای دارای آهن شامل: فروسن و نانوذرات مگنتیت (Fe₃O₄) جهت تولید نانوساختارهای کربنی به روش سنتز شیمیایی کاتالیزوری فاز جامد استفاده شده است. زغال سنگ معدن پابدانای جنوبی کرمان به عنوان منبع کربنی و فروسن و نانوذرات مگنتیت به عنوان کاتالیزور انتخاب شد. دما، نرخ حرارت دهی و مدت زمان لازم جهت تولید نانوساختارهای کربنی از زغال سنگ با بررسی نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس و تصویر

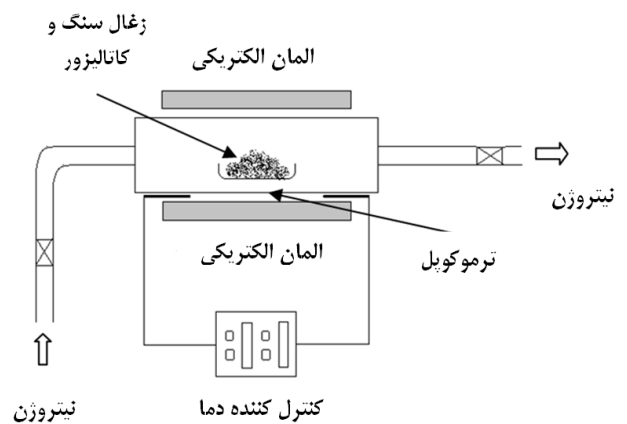
نشان داده شده است. همانطور که در این تصویر مشخص است ضخامت دیواره در لبه حفره‌ها در حد ۱-۲ نانومتر می باشد.



شکل ۲: تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی الف: نانولوله‌های کربنی در حضور کاتالیزور 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. علاوه بر این طبق شکل ۳-ب دیواره نانولوله‌های کربنی از صفحات درهم پیچیده کربن در اطراف ذرات کاتالیزوری تشکیل شده است.

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. نمونه‌های جامد S_1 و S_2 با نرخ حرارت $80^\circ\text{C}/\text{min}$ از دمای محیط به دمای 800°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. میزان کاهش وزن پودر جامد در اثر واکنش برای نمونه‌های S_1 و S_2 به ترتیب ۲۹/۷ و ۳۰ درصد می باشد. پودر جامد بعد از واکنش به عنوان محصول مورد آنالیز قرار گرفت.



شکل ۱: تجهیزات مورد استفاده جهت سنتز نانوساختارهای کربنی از زغال سنگ به صورت شماتیک

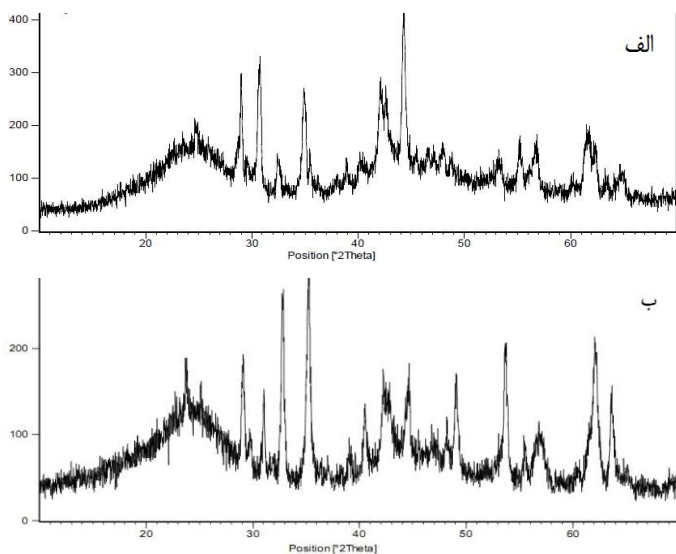
آنالیز محصول توسط میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدان (XMU-3 Mira) و عبوری (S208 EM-Philips)، و پراش اشعه ایکس (MPD-pert'X, Philips, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

تصویر پودر جامد نمونه S_1 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 کاتالیزور فروسن به دست آمده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان مربوط به حفرات در لبه دیواره نانولوله‌های کربنی نیز در شکل ۲-ب

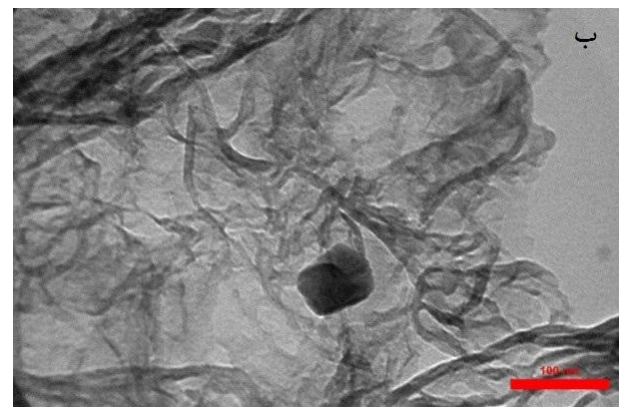
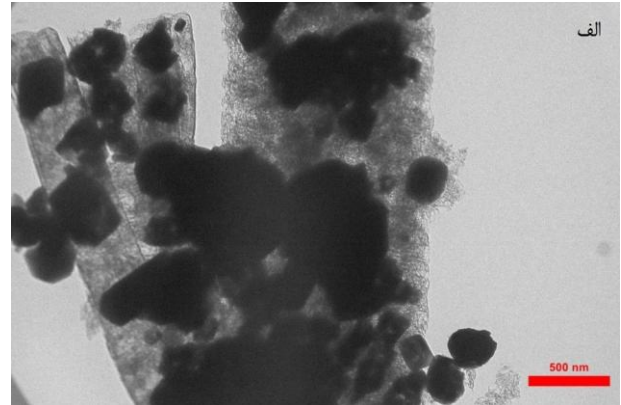
می‌توان نتیجه گرفت که مکانیزم هسته‌زایی و رشد که در آن اندازه نانوساختارهای کربنی متناسب با اندازه نانوذرات کاتالیزور می‌باشد و پیش از این در تولید نانوساختارهای کربنی مطرح شده است [۱۴]، در روش سنتز کاتالیزوری فاز جامد نیز قابل طرح است. علاوه بر این مقایسه شکل‌های ۲ و ۴ نشان می‌دهد که مکانیزم عملکرد متفاوت کاتالیزورهای فروسن و نانوذرات مگنتیت منجر به تفاوت در نانوساختار کربنی شده است. نانوذرات کاتالیزور 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 نشات گرفته‌اند، در حالی که اندازه ذرات فروسن در مقیاس نانو نبوده و وجود نانوذرات کاتالیزوری ناشی از تجزیه فروسن می‌تواند عامل ساخت نانولوله‌های کربنی باشد.

آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه‌های S_1 ، S_2 به ترتیب در شکل ۵- الف و ب نشان داده شده است.



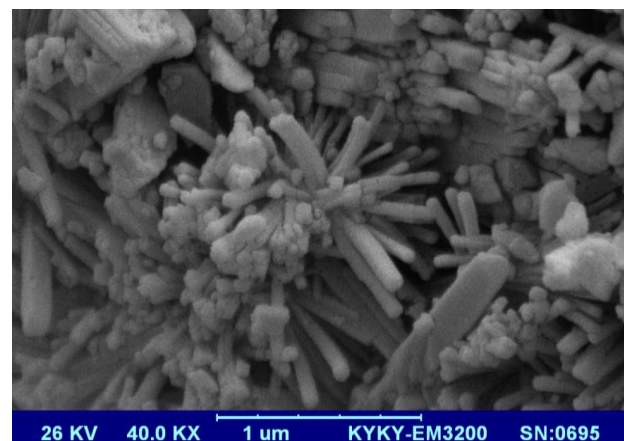
شکل ۵: الگوی پراش اشعه ایکس نانوساختارهای کربنی تولید شده از زغال سنگ در حضور الف: کاتالیزور فروسن و ب: کاتالیزور نانوذرات مگنتیت

الگوی پراش اشعه ایکس شکل ۵- الف نشان می‌دهد که آهن به فرم نانوذرات آهن با زاویه پیک $2\theta = 44/2^\circ$ و $64/0^\circ$ و اندازه 35 نانومتر با کد شناسایی (JCPDS file no. 85-1410) در نمونه S_1 وجود دارد. همچنین در این نمونه کربن آمورف با پیک پهن در $2\theta = 24/0^\circ$ و شناسه (JCPDS file no. 75-0444) شناسایی شد.



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

شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی محصول ناشی از کربن‌باز کردن همزمان پودر زغال سنگ و نانوذرات مگنتیت (S_2) را نشان می‌دهد که منجر به تشکیل نانومیله‌های کربنی با قطر $70-90$ نانومتر شده است.



شکل ۴: تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی نانومیله‌های کربنی تولید شده از زغال سنگ در حضور کاتالیزور نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4) از آنجایی که قطر نانومیله‌های تولیدی ($70-90$ نانومتر) در حد قطر نانوذرات کاتالیزوری مگنتیت ($50-70$ نانومتر) می‌باشد؛

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

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

- دما، نسبت کاتالیزور و مدت زمان کربوناسیون جهت تولید نانوساختارهای کربنی از زغال سنگ معدن پابدانای جنوبی کرمان، در این مطالعه 800°C ، ۷ درصد وزنی کاتالیزور 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 اشعه 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 $2\theta=29/8$ ، $35/2$ ، $42/2$ ، $53/7$ و $57/0$ نیز در شکل ۵-ب قابل مشاهده است. اندازه این نانوذرات طبق رابطه شرر [۱۵] محاسبه شده است و متناسب با اندازه نانوذرات مگنتیت خریداری شده می باشد.

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 آزاد سازی اتم های کربن به منظور شرکت در فرآیند تولید نانوساختارهای کربنی می باشد، در حالی که در این مطالعه فرآیند کربوناسیون در دمای 800°C اتفاق افتاده و امکان سنتز در فاز جامد و دمای پایین تر میسر شده است.

در روش به کار گرفته شده طراحی راکتور به صورت روتاری می تواند محدودیت های مربوط به فرآیندهای فاز جامد را تا اندازه ای بهبود بخشد و از طرفی پیوسته بودن فرآیند 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 جهت تولید نانوساختارهای کربنی معرفی گردید.

- روش جدید تحت عنوان سنتز شیمیایی کاتالیزوری فاز جامد (Catalytic Chemical Solid Synthesis- CCSS) برای تولید نانوساختارهای کربنی آمورف با کاتالیزورهای 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 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.