

## سنتز ریزدانه‌های مزوفاز کربنی از قیر نرم و قطران زغال‌سنگ به روش کربنیزاسیون فاز مایع

مهدی سبحانی، محمدرضا لقمان استرکی\*، حجت‌الله منصوری، مهدی نادری، احسان محمد شریفی و علیرضا نصر اصفهانی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۶/۲۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۴/۲۰)

چکیده: در پژوهش حاضر، از قطران زغال‌سنگ و قیر نرم به‌عنوان مواد اولیه و از روش کربنیزاسیون فاز مایع به‌عنوان روشی با هزینه تولید پایین، برای تولید ریزدانه‌های کربن مزوفاز استفاده شد. نخست، اثر دما، زمان و فشارهای گوناگون بر تولید قیر مزوفاز بررسی شد. همچنین، اثر حلال‌های گوناگون بر کارایی سنتز ریزدانه‌های مزوفاز کربنی بررسی شد. ویژگی‌های ساختاری و شیمیایی موجود در ریزدانه‌های کربن مزوفاز با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی، طیف‌سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس، پراش پرتو ایکس، طیف‌سنجی رامان و آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه فرسوخ ارزیابی شد. نتایج نشان داد که فشار ۷ bar و استخراج با حلال پیریدین تأثیر زیادی بر مورفولوژی، حذف ناخالصی‌های موجود در مواد اولیه و بازده تولید دارد. همچنین نتایج آزمون پراش پرتو ایکس و میکروسکوپی الکترونی روبشی نشان داد که ریزدانه‌های کربن مزوفاز همیشه مورفولوژی کروی ندارند.

واژه‌های کلیدی: ریزدانه‌های کربن مزوفاز، قیر مزوفاز، بلور مایع، کربنیزاسیون فاز مایع.

## Synthesis of Mesophase Carbon Microbeads from Soft Bitumen and Coal Tar by Liquid Phase Carbonization Method

M. Sobhani, M. R. Loghman Estraki\*, H. Mansouri, M. Naderi, E. Mohammad Sharifi and A.R. Nasr Esfahani

Department of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Isfahan, Iran

### ABSTRACT

In this research, coal tar and soft bitumen were used as raw materials and the low-cost liquid phase carbonization (LCP) method was employed to synthesize mesophase carbon microbeads. First, the effect of temperature, time, and various pressures on the synthesis of mesophase bitumen was investigated. Also, the effect of various solvents on the synthesis efficiency of mesophase carbon microbeads was evaluated. The structural and chemical characteristics of the mesophase carbon microbeads were evaluated using field emission scanning electron Microscopy (FESEM), X-ray

\* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: loghman57@gmail.com

energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The results showed that the pressure of 7 bar and extraction with solvent of pyridine had a great effect on the morphology, removal of impurities in raw materials, and production efficiency. Also, the results of XRD and SEM revealed that mesophase carbon microbeads were not always spherical in shape.

**Keywords:** Mesophase carbon microbeads, Mesophase bitumen, Liquid crystal, Liquid phase carbonization.

### فهرست علامت‌ها

اجزای نامحلول در حلال پیریدین	Pi	گاز آرگون	Ar
حلال تولوئن	To	گاز نیتروژن	N
کامپوزیت فیبر کربن / کاربید سیلیسیم	C/SiC	اجزای نامحلول در تولوئن	Ti
یکای واحد جرم اتمی	amu	اجزای فرار	V

### ۱- مقدمه

برای تهیه ریزدانه‌های کربن مزوفاز استفاده می‌شود (۱۳ و ۱۴). ریزدانه‌های کربن مزوفاز به‌روش‌های مانند روش امولسیون، سوسپانسیون تولید شده است. محققین با استفاده از این روش‌ها ریزدانه‌های کربن مزوفاز با سطوح صاف و توزیع اندازه ذرات یکنواخت تولید کردند (۱۵ و ۱۶). با این حال، روش امولسیون و سوسپانسیون با چالش‌های بازده کم، هزینه بالا (به‌دلیل استفاده از عوامل فعال سطحی<sup>۲</sup>) دارد. محققین با اضافه کردن برخی از مواد افزودنی مانند کربن سیاه، فروسن و قیر زیست توده به ماده اولیه (قیر قطران زغال‌سنگ) بازده تولید MCMB را افزایش دادند (۱۷، ۱۸ و ۱۹). پخش کردن یکنواخت مواد افزودنی و حذف برخی از این مواد در انتهای فرآیند تولید در ماده اولیه کار دشواری است. همچنین موجب افزایش هزینه و پیچیده‌تر شدن فرآیند تولید می‌شود. تجزیه حرارتی مواد حاوی کربن با استفاده از تخلیه قوس الکتریکی و یا پرتو لیزر توسط محققین دیگری برای تولید MCMB استفاده شده است، ولی بازده کم و مصرف انرژی بالا در این روش‌ها موجب بالا رفتن هزینه تولید می‌شود (۲۰ و ۲۱). برخلاف روش‌های بیان شده، روش کربنیزاسیون فاز مایع<sup>۵</sup> به دلیل فرآیند عملیاتی ساده، جهت تولید در مقیاس صنعتی، روشی ارجح است (۲۲ و ۲۳). به‌هر حال، بازده تولید در روش کربنیزاسیون فاز مایع کم است و تنها ۵ تا ۲۰ درصد وزنی پیش ماده را تشکیل می‌دهد (۲۴).

در دهه‌های گذشته چندشکلی‌های مواد کربنی به‌طور طبیعی کشف و یا به‌صورت مصنوعی ساخته شده و در زمینه‌های گوناگون به‌کار گرفته شده‌اند (۱). یکی از چند شکلی‌های کربن<sup>۱</sup>، ریزدانه‌های کربن مزوفاز یا بلورهای مایع دیسکوتیک<sup>۲</sup> است (۲) که برای اولین بار توسط بروکس و تیلور معرفی شد (۳). در بلورهای دیسکوتیک مولکول‌های دراز در یک جهت ردیف شده‌اند.

ریزدانه‌های کربن مزوفاز<sup>۳</sup> حاصل تجزیه حرارتی فاز مایع هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای است (۴) که می‌توان آن را از مواد اولیه مانند قیر قطران زغال‌سنگ (۵)، نفت (۶)، نفتالین (۷) تهیه کرد. ریزدانه‌های کربن مزوفاز به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان یک پیش ماده عالی برای تهیه الیاف کربن، مواد فوم و سایر مواد کاربردی مورد مطالعه قرار گرفته است (۸). به‌تازگی، تحقیقات بیشتری بر روی کاربرد ریزدانه‌های کربن مزوفاز به‌عنوان مواد الکترود، قالب‌های گرافیتی، تصفیه آب، کاتالیزور شیمیایی، باتری‌های یون-لیتیومی، ابرخازن‌ها، کامپوزیت‌های زمینه‌سرامیکی مانند دیسک‌های ترمز C/SiC متمرکز شده است (۹، ۱۰، ۱۱ و ۱۲)

بازده تولید ریزدانه‌های کربن مزوفاز به ویژگی‌های شیمیایی مواد اولیه و فرآیند تولید وابسته است. بسیاری از هیدروکربن-های آروماتیک چند حلقه‌ای مانند قیر نفتی، قطران زغال‌سنگ<sup>۴</sup>

جدول ۱- عناصر موجود در مواد اولیه

C/H	عناصر (%W)				مواد اولیه	
	S	N	H	C		
۲۹	۰/۶	۱/۱	۳/۱	۹۲/۶۲	CTP-E	قطران زغال‌سنگ محصول ذوب‌آهن اصفهان
۱۹/۹۴	۰/۴	۰/۹	۴/۵	۹۱/۳۵	CTP-Z	قطران زغال‌سنگ محصول مجتمع فولاد زرند
۸/۵	۳/۱	۰/۷	۹/۹	۸۴/۶	E	قیر نرم محصول پالایشگاه قطران اصفهان

جدول ۲- مشخصات حلال‌های استفاده شده

شناسه	فرمول شیمیایی	وزن مولکولی	شرکت سازنده	حلال
۱-۸۶-۱۱۰	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	۷۹/۱	مرک	پیریدین
۳-۸۸-۱۰۸	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	۹۲/۱۴	مرک	تولون
۲-۴۳-۷۱	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	۷۸/۱۱	مرک	بنزن
-	OH <sub>3</sub> C	-	-	استون

## ۲-۲-۲- روش تولید ذرات مزوفاز کربنی

## ۲-۲-۲-۱- جداسازی اجزای فرار مواد اولیه برای تولید قیرهای

## عاری از اجزا فرار

جداسازی اجزای فرار برای حذف ترکیب‌های با وزن مولکولی کم و ترکیب‌های مانند هیدروژن و اکسیژن انجام شد. در این پژوهش، برای جداسازی اجزای فرار مقدار مشخصی از هر یک از مواد اولیه به تنهایی، زیر جو نیتروژن تا دمای ۲۵۰°C به مدت ۱۵۰ دقیقه حرارت داده شدند تا اجزای فرار قیر جدا شود.

## ۲-۲-۲-۲- تولید قیر مزوفاز از قیرهای عاری از اجزای فرار

به منظور تشکیل کره‌ها مزوفاز در زمینه قیر به دست آمده، در گام اول تولید (قیر عاری از اجزا فرار)، مقدار ده گرم از هر قیر در کوره حرارت‌دهی شد. فرایند تولید قیر مزوفاز در کوره الکتریکی زیر جو گازهای خنثی و دماهای گوناگون انجام شد. نخست، قیر عاری از اجزای فرار در کوره قرار گرفت. سپس محفظه کوره خلأ شد. در ادامه، گاز خنثی به عنوان گاز محافظ در محفظه تزریق شد و تا انتهای فرایند گاز محافظ در محفظه جریان داشت. آگاهی‌های بیشتر در مورد فرایند تولید قیرهای گوناگون در جدول (۳) گزارش شده است. همچنین، برای بررسی

هدف این پروژه بهبود بازده MCMB از پیش‌ماده قطران زغال‌سنگ به روش کربنیزاسیون فاز مایع است. این پیش‌ماده به فراوانی در کشور موجود است و قیمت کمتری نسبت به سایر مواد اولیه مانند قیر نفتی و سایر هیدروکربن‌های آروماتیک دارد. اثر پارامترهای دما، زمان و فشار، بر بالابردن بازده تولید MCMB مورد بررسی قرار می‌گیرد. علاوه بر این، تأثیر حلال‌های تولون و پیریدین بر فرایند جداسازی MCMB و حذف ناخالصی‌های موجود در مواد اولیه بر ریخت‌نهایی محصول بررسی شد.

## ۲- مواد و روش تحقیق

## ۲-۱- مواد مصرفی

در این پژوهش از قیر قطران زغال‌سنگ و قیر نرم به عنوان مواد اولیه با درصد بالایی از ترکیب‌های آروماتیک استفاده شد. قیر قطران زغال‌سنگ از شرکت‌های ذوب‌آهن اصفهان و مجتمع فولاد زرند و قیر نرم محصول پالایشگاه قطران اصفهان تهیه شد. کد مربوط به هر ماده اولیه در جدول (۱) ذکر شده است. همچنین از پیریدین و تولون شرکت مرک به عنوان حلال در دستگاه سوکسله استفاده شد. اطلاعات و مشخصات هر یک از مواد اولیه در جدول (۱) و (۲) گزارش شده است.

جدول ۳- شرایط و مشخصات فرایندها در مراحل گوناگون و کدگذاری نمونه‌های تولیدی

کد نمونه‌های تولیدی	فرایندها									
	استخراج با سوکسله			تولید قیر مزوفاز			جداسازی			
	حلال	زمان (min)	دما (°C)	جو	زمان (min)	دما (°C)	جو	زمان (min)	دما (°C)	
CTP-E	TL	۳۰۰	۱۴۰	N <sub>2</sub>	۲۷۰	۴۰۰	N <sub>2</sub>	۱۵۰	۲۵۰	S1
CTP-z	TL	۳۰۰	۱۴۰	Ar	۲۷۰	۴۲۰	N <sub>2</sub>	۱۵۰	۲۵۰	S2
E	TL	۳۰۰	۱۴۰	Ar	۲۷۰	۴۳۰	N <sub>2</sub>	۱۵۰	۲۵۰	S3
TI	TI	۳۰۰	۱۴۰	Ar	۲۷۰	۴۳۰	N <sub>2</sub>	۱۵۰	۲۵۰	S4
CTP-E	Py	۳۰۰	۱۴۰	N <sub>2</sub>	۱۲۰	۴۵۰	فشار همسانگرد ۷ bar			S5

#### ۲-۲-۴- اجزای نامحلول قیر نرم در تولوئن<sup>۸</sup>

برای بررسی تأثیر اجزای نامحلول قیر نرم در تولوئن (TI)، نخست، مقداری از قیر نرم محصول پالایشگاه قطران زغال‌سنگ اصفهان با استفاده از حلال تولوئن به مدت پنج ساعت شسته شد. این کار موجب به‌دست‌آمدن اجزای نامحلول قیر نرم که در تولوئن حل نمی‌شوند شد. اجزای نامحلول در تولوئن (TI)، ساختار آروماتیک و نفتیک بیشتر، و مقدار معینی از زنجیره‌های جانبی آلکیل کوتاه دارد که به‌راحتی می‌توانند یک زمینه مزوفاز با بافت نوری دامنه بزرگ‌تر، نقطه نرم‌شدن پایین‌تر و ساختار بلورین بهتر تشکیل دهند. سپس اجزای نامحلول به‌دست‌آمده در کوره الکتریکی زیر عملیات حرارت‌دهی قرار گرفت.

#### ۲-۳-۳- مشخصه‌یابی و آزمون‌های استفاده شده

##### ۲-۳-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی<sup>۹</sup>

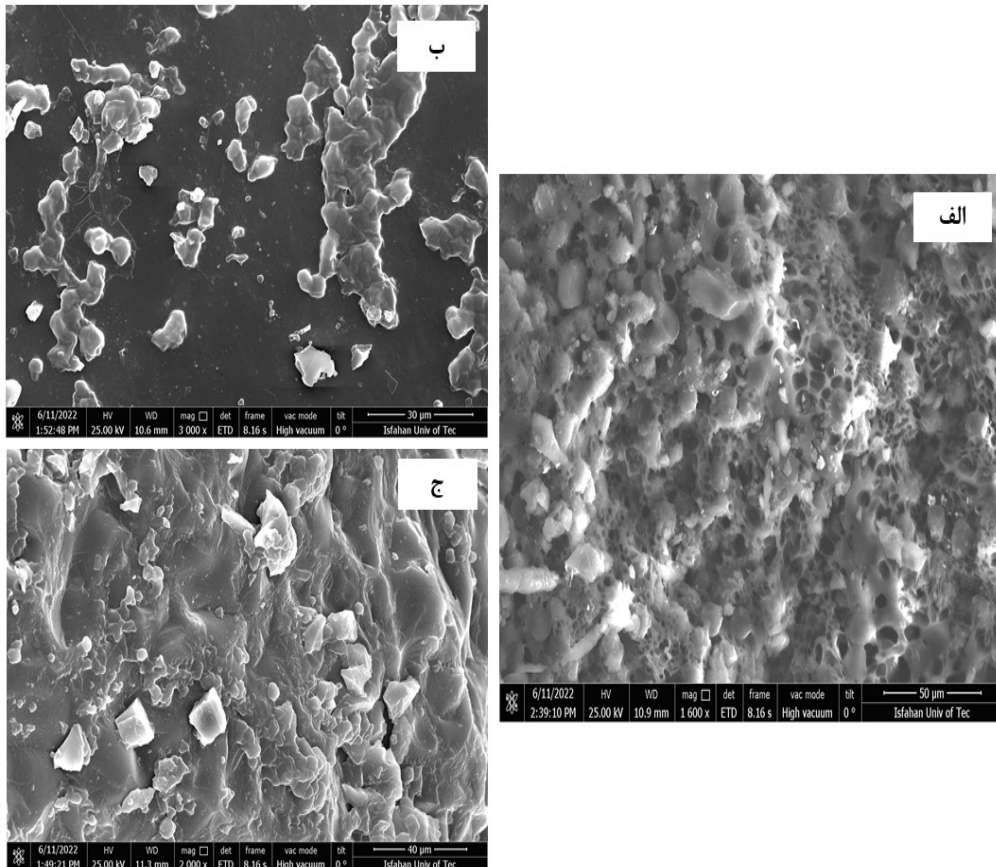
برای مطالعات ریخت‌شناسی و میزان عناصر موجود در نمونه‌های تولید شده از آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی استفاده شد. در این پروژه از دستگاه FESEM، دانشگاه صنعتی اصفهان با مشخصات QUANTA FEG 450 از شرکت FEI آمریکا استفاده شد. از طیف‌سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس<sup>۱۰</sup> و نقشه پرتو ایکس<sup>۱۱</sup> همین دستگاه برای بررسی میزان عناصر موجود در نمونه‌های تولید شده استفاده شد.

تأثیر اعمال فشار همسانگرد طی فرایند تولید قیر مزوفاز بر تشکیل کره‌ها یک نمونه قیر مزوفاز در کنشگاه فشار بالا در فشار ۷ bar و دمای ۴۵۰°C تهیه شد.

#### ۲-۳-۳- استخراج کره‌ها با دستگاه سوکسله

جداسازی کره‌ها از زمینه قیر مزوفاز با استفاده از دستگاه سوکسله<sup>۶</sup> انجام شد. برای بررسی تأثیر حلال‌های گوناگون بر فرایند استخراج از حلال‌های پیریدین و تولوئن در دستگاه سوکسله استفاده شد. نخست، قیر مزوفاز به‌دست آمده در فرایند پیشین در انگشتانه استخراج (کارتوش‌ها)<sup>۷</sup> و در محفظه استخراج دستگاه سوکسله قرار گرفت. کارتوش یا تیمبل، نوعی فیلتر از مجموعه فیلترهای آزمایشگاهی است که برای استخراج مواد از فاز مایع استفاده می‌شود. به‌علت شباهت کارتوش به انگشت، به آن فیلتر انگشتی نیز گفته می‌شود.

کارتوش‌ها قادرند تا در برابر حلال‌های مناسب، ذرات ویژه‌ای را از یک ماده جامد استخراج کنند و امکان آنالیزی دقیق‌تر و سریع‌تر را فراهم می‌کنند. مقدار ۲۵۰mL حلال درون دستگاه سوکسله تزریق شد و تا دمای ۱۴۰°C حرارت داده شد. فرایند استخراج به‌مدت ۵۰۰ دقیقه انجام شد. اطلاعات بیشتر برای هر نمونه و کدگذاری نمونه‌ها در جدول (۳) ذکر شده است.



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی از قیرمزوفاز تولید شده پیش از عملیات جداسازی: الف) نمونه S1 (تصویر از سطح مقطع شکسته شده ب) نمونه S3 (تصویر از سطح نمونه ج) نمونه S3 تصویر از سطح مقطع شکسته شده.

### ۲-۳-۲- الگوی پراش پرتو ایکس<sup>۱۲</sup>

در این پژوهش از دستگاه XRD شرکت ASEW ARE مدل W-XDM300، ساخت کشور چین واقع در شرکت نقش پراش اصفهان مجهز به آند مسی با طول موج ۰/۱۵ نانومتر با گام ۰/۰۲ درجه، زمان هر گام ۱ ثانیه بین زاویه‌های (۲θ) ۱۰-۸۰ درجه استفاده شد.

### ۲-۳-۴- آزمون طیف‌سنجی رامان

در این پژوهش از دستگاه طیف‌سنج رامان آتریا از شرکت تکسان با طول موج تحریک ۵۲۰ نانومتر استفاده شد.

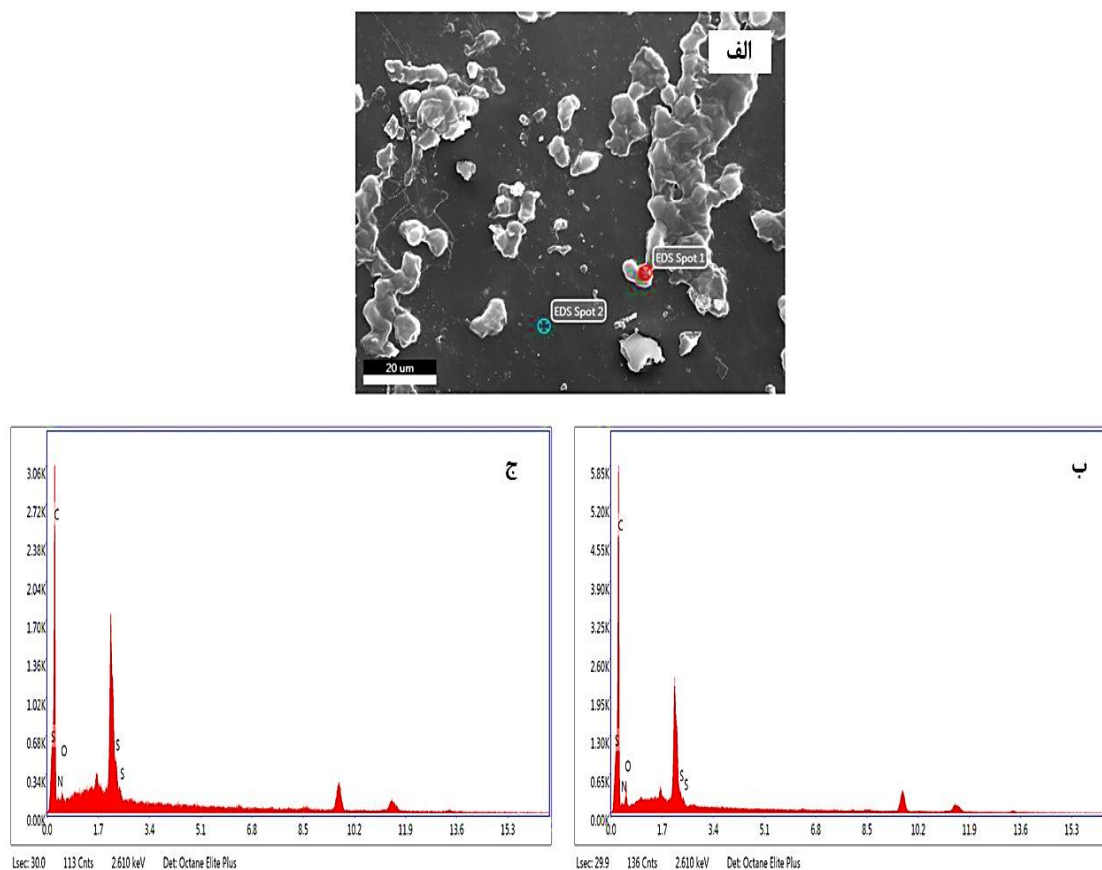
## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- بررسی ریخت ریزدانه‌های کربن مزوفاز

برای مطالعه و بررسی ریخت ریزدانه‌های کربن مزوفاز از آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی استفاده شد. نخست، چند نمونه از قیرهای مزوفاز تولید شده پیش از عملیات جداسازی با حلال‌های گوناگون که به صورت جامد و توده‌ای بودند، با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی بررسی شدند. شکل (۱) عکس‌های میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از توده‌های نمونه‌های S1 و S2 در

### ۲-۳-۳- طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ<sup>۱۳</sup>

برای مطالعه گروه‌های عاملی و ترکیب‌های موجود در نمونه‌های تولید شده از آزمون FTIR استفاده شد. در این پژوهش برای شناسایی گروه‌های آروماتیک و آلیفاتیک در ریزدانه‌های کربن مزوفاز از دستگاه طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ با مدل Infracum FT-08 شرکت LUMEX روسیه در بازه عدد موجی  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  استفاده شد.



شکل ۲- نتایج آزمون طیف‌سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس برای قیر مزوفاز با کد S3: (الف) سطح مورد استفاده در آزمون، (ب) نتایج مربوط به نقطه یک و (ج) نتایج مربوط به نقطه دو.

مربوط سطح مقطع شکست از نمونه S3 است. ذرات در این حالت نیز قابل دیدن هستند؛ اما شکل کروی برای این ذرات دیده نشد. برای بررسی عناصر تشکیل‌دهنده این ذرات از آزمون طیف‌سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس (شکل ۲) استفاده شد. در شکل (۲-الف)، نقطه اول، مربوط به ذرات تشکیل شده و نقطه دوم مربوط به زمینه که ذرات در آن شکل گرفته‌اند است. همچنین، میزان عناصر به‌دست آمده از این آزمون در جدول (۴) ارائه شده است.

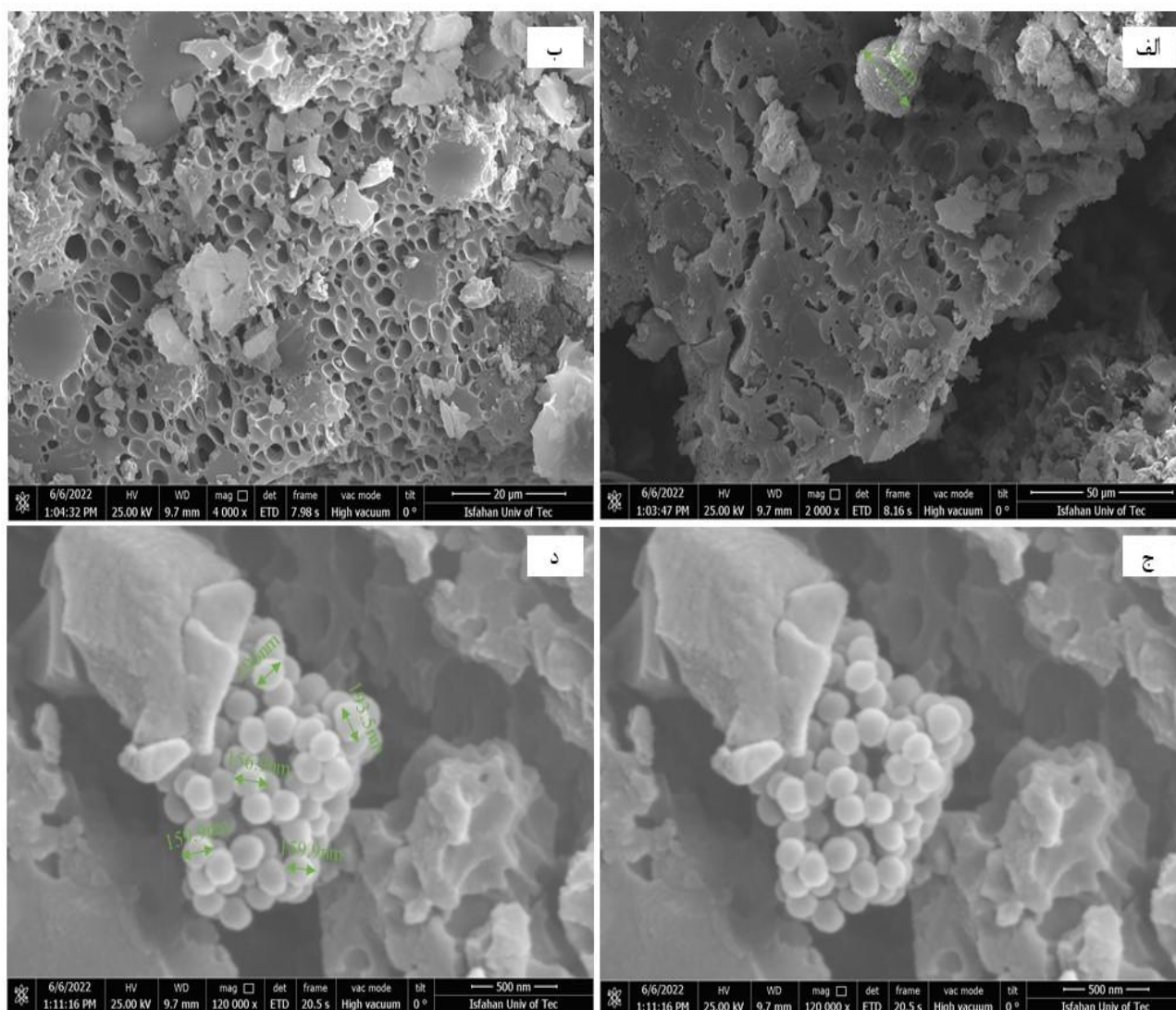
پس از بررسی قیرهای مزوفاز تولید شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی، پودرهای به‌دست آمده از مرحله جداسازی با دستگاه سوکسله با این آزمون بررسی شدند. شکل (۳) عکس-های میکروسکوپی الکترونی روبشی از پودرهای به‌دست آمده از قسمت جداسازی مربوط به کد نمونه S1 را نشان می‌دهد.

حالت‌های گوناگون را نشان می‌دهد. شکل (۱-الف) مربوط به قیر مزوفاز با کد S1 است. همان‌گونه که دیده می‌شود، ذرات کروی و شبه کروی در زمینه به‌صورت اسفنج پخش شده‌اند، حضور این ذرات نشان‌دهنده تشکیل ذرات کربن مزوفاز در قیرهای مزوفاز تولید شده است. اما همان‌گونه که ملاحظه می‌شود ریخت این ذرات از حالت ویژه‌ای پیروی نمی‌کند و با شکل‌های گوناگون دیده می‌شوند.

شکل (۱-ب) عکس‌های میکروسکوپی الکترون روبشی مربوط از سطح نمونه پولیش شده قیر مزوفاز با کد S3 را نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود کره‌هایی تشکیل شده است و از به‌هم پیوستن چندین کره به یکدیگر شکل‌های گوناگون تشکیل شده است. دلیل آمیختن کره‌ها، میزان گوگرد بالای پیش‌ماده مورد استفاده پیش‌بینی می‌شود. شکل (۱-ج)

جدول ۴- نتایج به دست آمده از آزمون طیف‌سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس نقطه‌ای برای نمونه S3

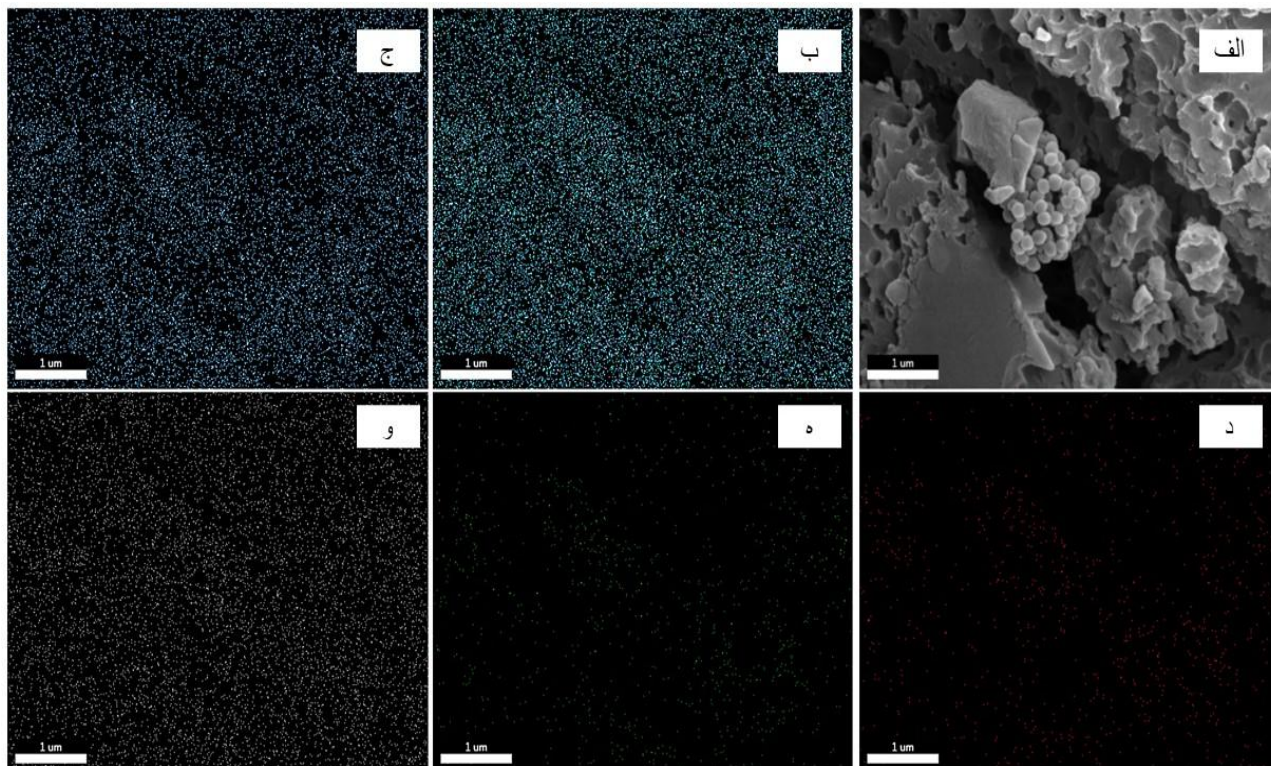
نقطه	درصد وزنی				درصد اتمی			
	S	N	O	C	S	N	O	C
۱	۷/۹۷	۸/۵۵	۰/۰۱	۸۹/۸۷	۳/۲۲	۶/۹۱	۰/۰۱	۸۹/۸۷
۲	۱۰/۶۸	۳/۸۰	۰/۰۵	۹۲/۵۳	۴/۳۳	۳/۰۹	۰/۰۴	۹۲/۵۳



شکل ۳- عکس‌های میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از نمونه S1.

خورده در تصویر دیده می‌شود که در زمینه اسفنجی مانند پخش شده‌اند و در مواردی با یکدیگر آمیخته شده‌اند. در تصویر (۳-۳) (ج) و (۳-۴) د) کره‌های با ابعاد نانومتری مشاهده شد. با توجه به آزمون طیف‌سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس از این کره‌ها، این

همان‌گونه که در شکل (۳-الف) دیده می‌شود ذرات به صورت حفره دیده می‌شود. همچنین، در این شکل یک کره مزوفاز با قطر ۲۴ میکرومتر نیز دیده شد که نشان‌دهنده تشکیل ذرات کربن مزوفاز است. در شکل (۳-ب) کره‌های به صورت برش



شکل ۴- نقشه پرتو ایکس از توزیع عناصر موجود در نمونه S1 :

(الف) سطح ارزیابی شده، (ب) توزیع کلی عناصر، (ج) توزیع کربن، (د) توزیع اکسیژن، (ه) توزیع نیتروژن و (و) توزیع گوگرد.

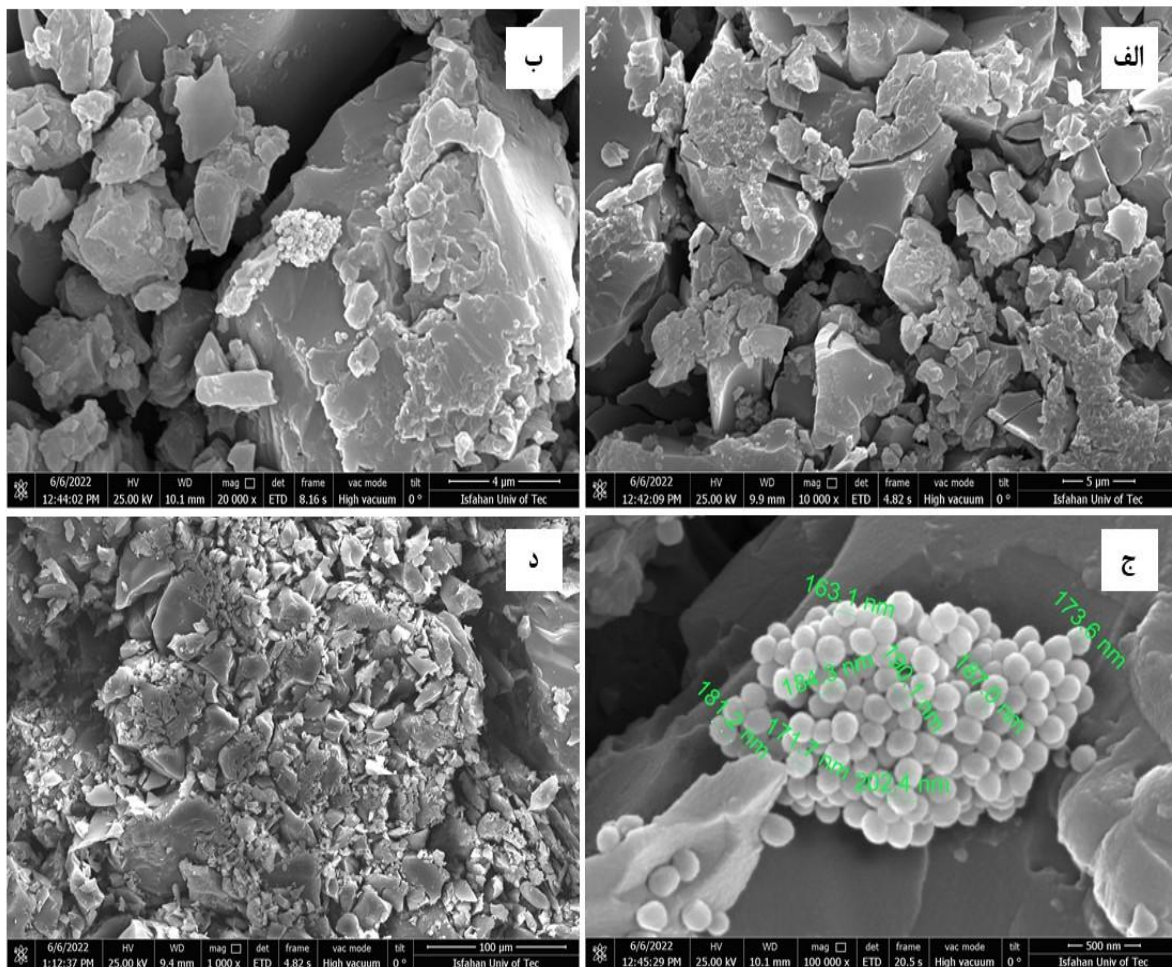
جدول ۵- نتایج به دست آمده از آزمون طیف‌سنجی تفکیک انرژی پرتو و نقشه پرتو ایکس از توزیع عناصر برای نمونه S1

درصد وزنی				درصد اتمی				آزمون
C	N	O	S	C	N	O	S	
۹۰	۰/۱۶	۱/۶۶	۷/۴۸	۸۰/۲۱	۰/۱۷	۱/۹۶	۱۷/۹۷	EDS
۹۳/۵۳	۰/۰۱	۰	۶/۰۵	۸۵/۴۷	۰/۰۱	۰/۰۱	۱۴/۶۷	درصد به دست آمده از نقشه پرتو ایکس

نمونه با کد S2 را نشان می‌دهد. مطابق شکل (۵-الف)، ذرات بدون ریخت کروی و با اندازه‌های گوناگون تشکیل شده است. به هر حال، بر خلاف نمونه پیشین حالت اسفنجی دیده نشد. شکل (۵-ب) تصویر پودرها نمونه با کد S3 را نشان می‌دهد. این نمونه نیز مشابه نمونه پیشین، دارای ریخت کروی نیست. اما ذرات کروی نانومتری نیز در این نمونه دیده شد (شکل ۵-ج). شکل (۵-د) عکس‌های میکروسکوپی الکترونی روبشی از محصولات به دست آمده از اجزای نامحلول در تولوئن را نشان می‌دهد (نمونه S4). از پیش ماده قیر نرم برای جداسازی اجزاء

کره‌ها ذرات گوگرد موجود در پیش‌ماده‌ها هستند. از آنجایی که عناصر مورد بررسی در این تحقیق، عناصری با عدد اتمی سبک هستند، مقدار هر عنصر در طیف‌سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس دارای خطا است. همچنین، برای اطمینان از میزان عناصر موجود در نمونه از آزمون نقشه پرتو ایکس استفاده شد. شکل (۴) عکس‌های مربوط به نتایج آزمون نقشه پرتو ایکس از توزیع عناصر برای نمونه S1 را نشان می‌دهد. میزان عناصر به دست آمده در این آزمون در جدول (۵) گزارش شده است. شکل (۵) عکس‌های میکروسکوپی الکترونی روبشی از



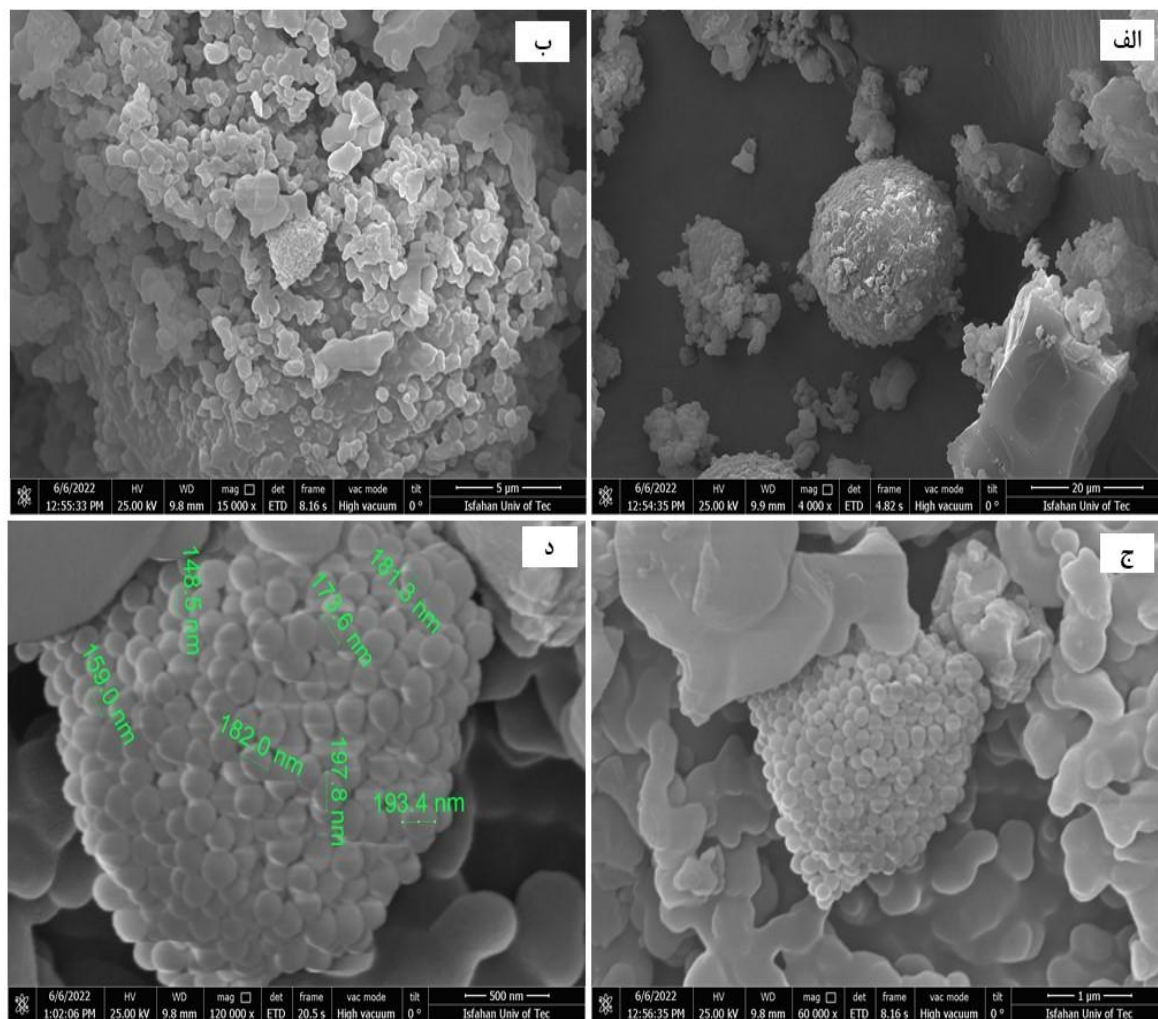


شکل ۵- عکس‌های میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی پودرهای به دست آمده پس از فرایند جداسازی: الف) نمونه S2، ب) نمونه S3، ج) ذرات نانومتری موجود در نمونه S3 و د) نمونه S4.

قیر مزوفاز تولید شده در کنشگاه فشار بالا و همچنین استخراج شده با حلال پیریدین را نشان می‌دهد. شکل (۶-الف) پودر حاصل از وهله جداسازی را نشان می‌دهد ملاحظه می‌شود که کره‌های بزرگ تشکیل شده است که مقدار این کره‌ها بسیار ناچیز است. شکل (۶-ب) بزرگ‌نمایی بالاتر از سطح کره را نشان می‌دهد، ملاحظه می‌شود که کره تشکیل شده از پیوستن ذرات ریز به یکدیگر تشکیل شده است. این موضوع نشان‌دهنده تأثیر مثبت اعمال فشار ایزواستاتیک می‌باشد، که ویسکوزیته سامانه را تا انتهای فرآیند ثابت نگه داشته و موجب حرکت راحت‌تر مونومرها و در نهایت پیوستن و تشکیل کره‌های مزوفاز شده است. شکل (۶-ج) بزرگ‌نمایی بالاتر از

نامحلول در تولوئن استفاده شد. سپس، اجزاء نامحلول زیر عملیات حرارتی با شرایط ۴۳۰ درجه سلسیوس و زمان ۲۷۰ دقیقه قرار گرفت. همان‌گونه که تصویر دیده می‌شود ذرات موجود در این محصول هیچ‌گونه کره یا شبه کره‌ای دیده نمی‌شود و ذرات به صورت توده‌ای مانند هستند. دلیل این موضوع نیز دامنه هسته‌زایی بالای این مواد می‌باشد که موجب تشکیل کره‌های بیشتر و در نهایت پیوستن کره‌ها در مدت زمان کوتاه‌تری می‌شود که در نهایت مزوفازی توده‌ای تشکیل می‌شود.

شکل (۶) عکس‌های میکروسکوپی الکترونی روبشی محصولات نمونه S5 را نشان می‌دهد که با استفاده از پیش‌ماده



شکل ۶- عکس‌های میکروسکوپی الکترونی روبشی از قیر مزوفاز با کد S5 پس از انجام گام جداسازی: (الف) کره تشکیل شده، (ب) سطح کره تشکیل شده، (ج) کره‌های نانومتری تشکیل شده در میان ریزدانه‌های کربن مزوفاز و (د) ابعاد کره‌های تشکیل شده.

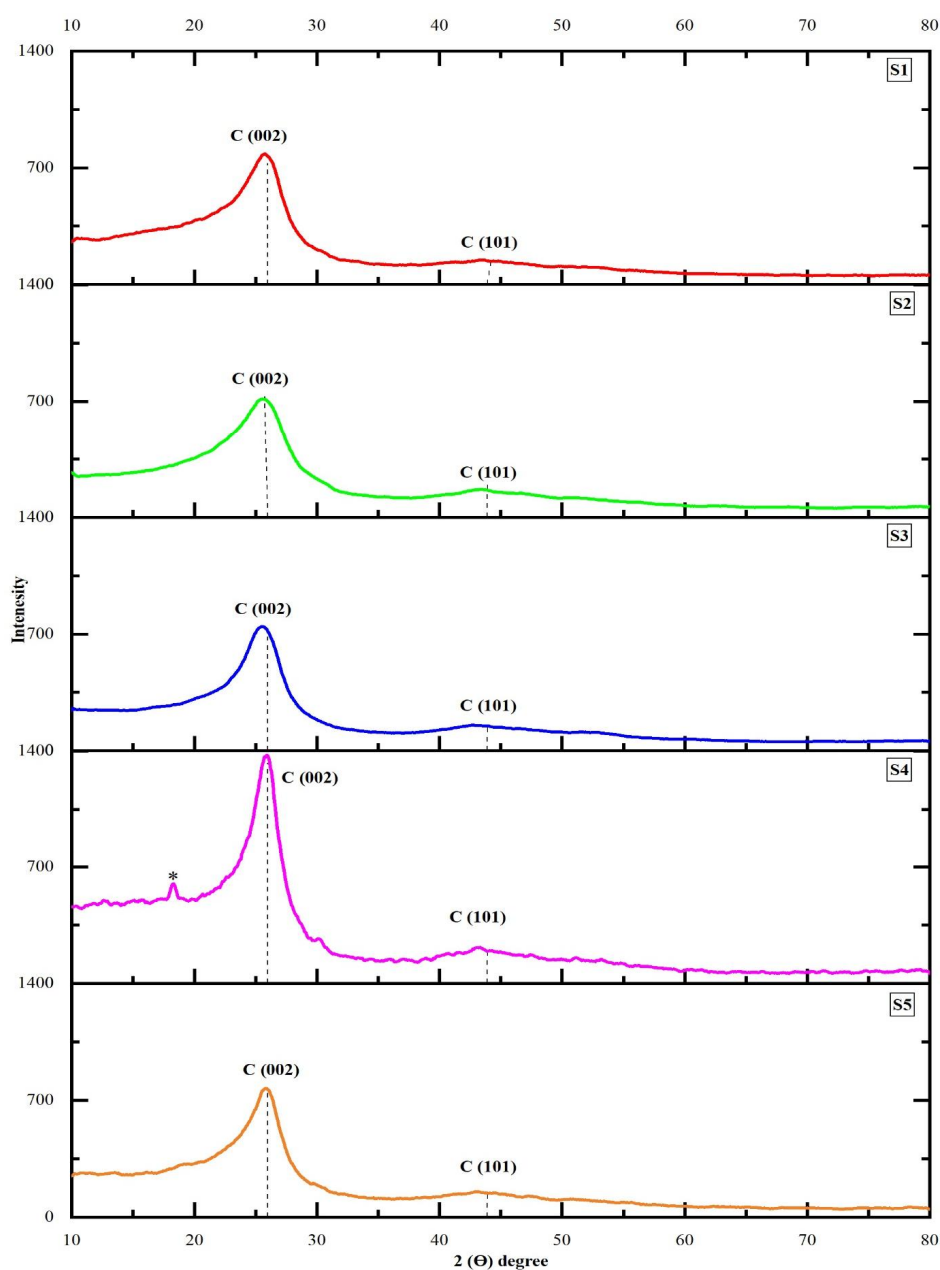
### ۳-۲- فازبندی ریزدانه‌های مزوفاز کربنی

از الگو پراش پرتو ایکس برای شناسایی فازهای موجود در ریزدانه‌های مزوفاز کربنی تولید شده استفاده شد. نتایج به دست آمده از این آزمون با نرم‌افزار Xpert تجزیه و تحلیل شدند که در جدول (۶) کد مرجع هر یک از آزمون‌ها و فاصله بین صفحات گزارش شده است. شکل (۷) نتایج الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های گوناگون را نشان می‌دهد. در شکل (۷)، قله (۰۰۲) با شدت و پهنای زیاد در تمام نمونه‌ها وجود دارد. همچنین قله ضعیف دیگر در بازه ۴۳/۸۸ که متعلق به صفحه (۱۰۱) گرافیت

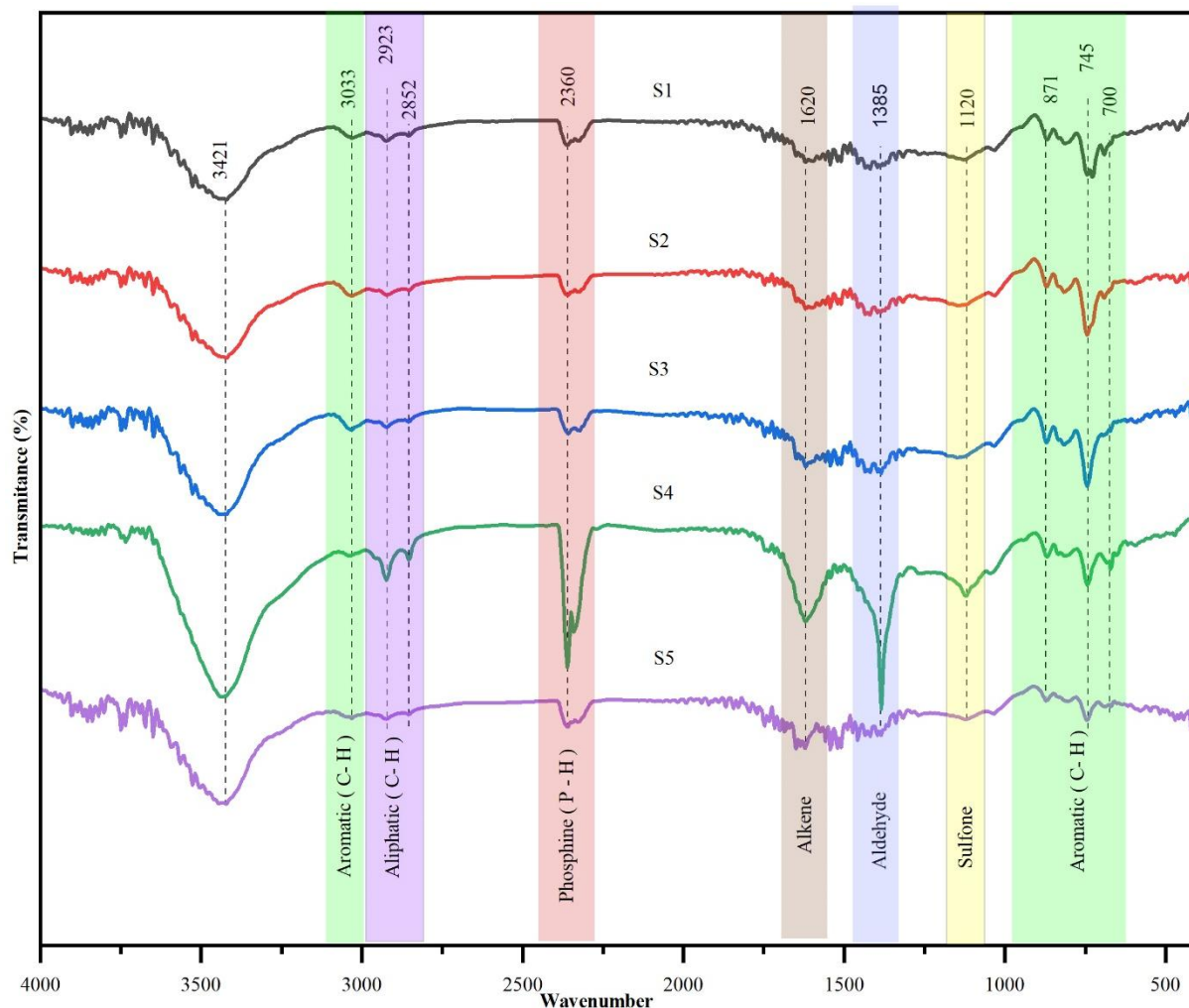
سطح کره تشکیل شده را نشان می‌دهد، ملاحظه می‌شود که کره‌های نانومتری در میان این ذرات وجود دارد که میزان کره‌های نانومتری این نمونه نسبت به دو نمونه پیش بیشتر و شکل‌های شبه کروی بیشتری دارد. این کره‌های نانومتری میان لایه‌های تشکیل دهنده کره بزرگ‌تر قرار گرفته است. شکل (۶-د) اندازه کره‌های نانومتری نشان می‌دهد. باتوجه به اینکه این کره‌های نانومتری در میان کره‌های بزرگ‌تر قرار گرفته‌اند، احتمال اینکه این کره‌ها ذرات ناجور اتم‌ها (اتم‌های به غیر از اتم کربن) هستند بیشتر می‌شود.

جدول ۶- کد مرجع به دست آمده از تجزیه و تحلیل نتایج الگوی پرتو ایکس با نرم افزار ایکس پرت

کد مرجع	d (002)	زاویه	کد نمونه
۹۰۰۸۵۷۰-۹۶	۳/۳۴۸	۲۶/۶۰۳	S1
۸۵۷۰-۹۰۰-۹۶	۳/۳۴۸	۲۶/۶۰۳	S2
۰۰۴۷-۹۰۰-۹۶	۳/۳۴۸	۲۶/۶۰۳	S3
۵۰۸۲-۹۰۱-۹۹	-	-	S4
۲۲۳۱-۹۰۱-۹۶	۳/۳۵۴	۲۶/۵۵۵	S5



شکل ۷- نتایج الگوی پرتو ایکس نمونه‌ها تولید شده.



شکل ۸- مقایسه الگوی طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ و پیوندهای موجود در نمونه‌ها تولید شده.

است. باید یادآوری شود که حضور چنین قله‌ای در هیچ مقاله‌ای گزارش نشده است.

### ۳-۳- بررسی گروه‌های عاملی و پیوندهای موجود در ریزدانه‌های مزوفاز کربنی

از آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ برای مطالعه گروه‌های عاملی و پیوندهای مواد کربنی استفاده شد. نتایج آزمون در شکل (۸) نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود تمام نمونه‌ها در بازه  $900-700 \text{ cm}^{-1}$  داری قله‌هایی با شدت‌های گوناگون هستند که مربوط به پیوندهای C-H خارج صفحه‌ای ترکیب‌های آروماتیک است. همچنین نوار دیگر

است در شکل (۷) مشاهده شد. به‌طور کلی شاخصه بارز شناسایی ریزدانه‌های مزوفاز کربنی در الگوی پراش پرتو ایکس قله (۰۰۲) است که پهنای این قله با بر اساس میزان دمای عملیات حرارت‌دهی محصول‌های نهایی کاهش پیدا می‌کند، به این معنا که میزان گرافیت‌شدن در محصول‌ها با افزایش دما رابطه مستقیم و باعث کاهش پهنای قله (۰۰۲) می‌شود. همان‌گونه که بیان شد، تمامی نمونه‌ها دارای دو قله مشخصه کربن مزوفاز هستند، اما در نمونه S4 حضور یک قله متفاوت از دیگر نمونه‌ها دیده شد که در شکل (۷) با علامت ستاره مشخص شده است. طبق استناد بر نتایج به‌دست آمده از نرم‌افزار ایکس پرت این قله متعلق به ماده معدنی کراتوچویلست

جدول ۷- نتایج آزمون رامان، شدت قله نقص در شبکه گرافیت و شدت قله گرافیت و نسبت شدت‌ها

کد نمونه	شدت نقص در شبکه گرافیت (I <sub>D</sub> )	شدت قله گرافیت (I <sub>G</sub> )	I <sub>D</sub> / I <sub>G</sub>
S1	۳۰۷	۳۷۱	۰/۸۲
S۳	۴۰۱	۴۹۰	۰/۸۱
S۵	۴۳۴	۵۱۷	۰/۸۳

آزمون رامان برای نمونه‌های (S1, S3, S5) نشان می‌دهد. نسبت شدت (I<sub>D</sub> / I<sub>G</sub>) برای نشان دادن شدت نظم ساختار شبکه گرافیت ریز ساختار مواد کربنی استفاده می‌شود. کاهش در مقدار I<sub>D</sub> / I<sub>G</sub> نشان می‌دهد که عیوب ساختاری و مقدار بی‌نظمی مواد کربنی کاهش می‌یابد. مقدار نسبت I<sub>D</sub> / I<sub>G</sub> برای هر سه نمونه محاسبه شد و در جدول (۷) گزارش شد.

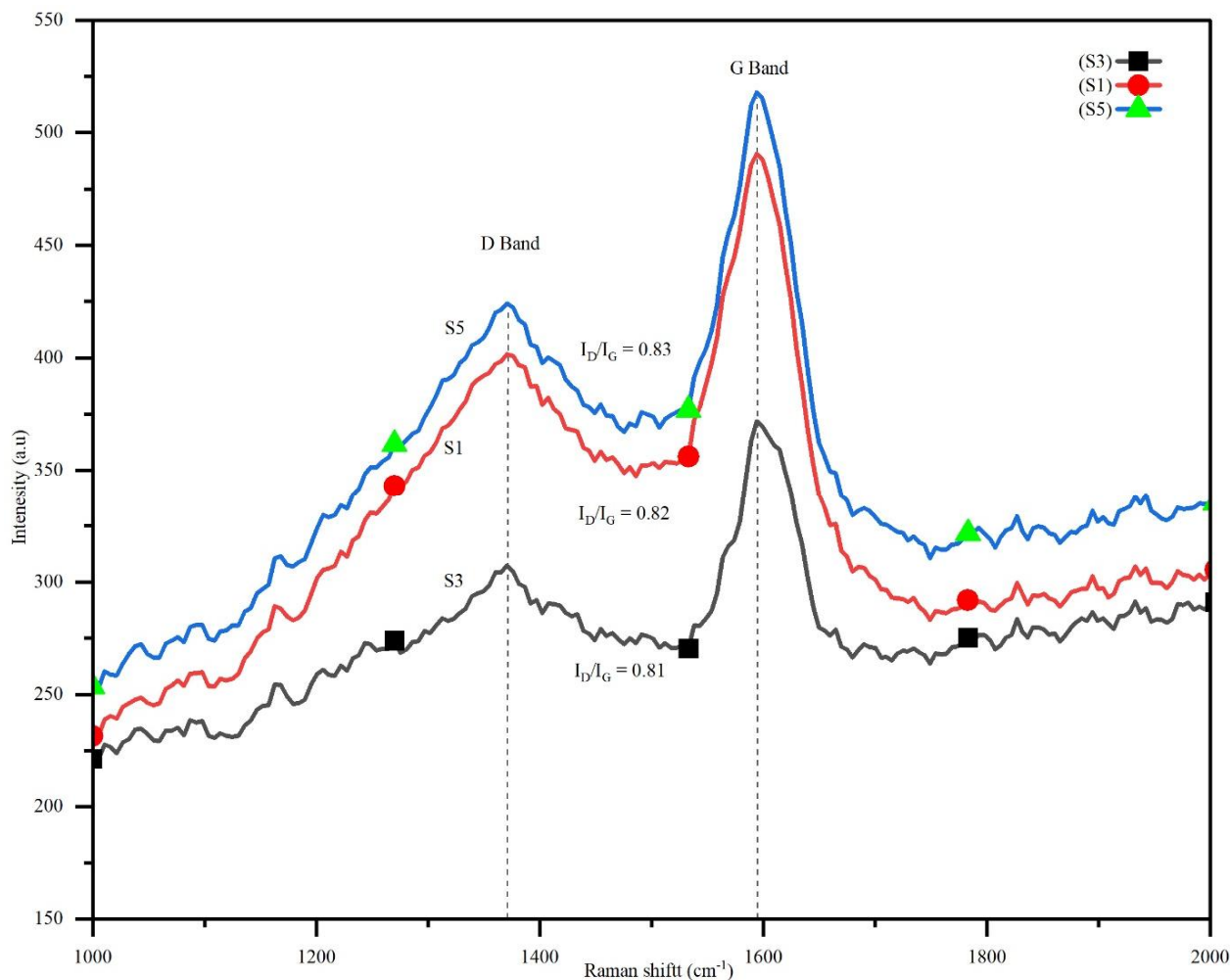
#### ۴- نتیجه‌گیری

کاهش هزینه، اهمیت ویژه‌ای در تولید محصول‌های صنعتی دارد. یکی از کم‌هزینه‌ترین روش‌های تولید شناخته شده برای ریزدانه‌های کربن مزوفاز، روش کربنیزاسیون فاز مایع است. در این پژوهش، ریزدانه‌های کربن مزوفاز از قیر نرم و قطران زغال‌سنگ با استفاده از روش کربنیزاسیون فاز مایع تولید شدند. بررسی‌های ریخت‌شناسی و شیمیایی نشان داد حذف اجزای فرار موجود تأثیر زیادی بر تولید ریزدانه‌های کربن مزوفاز دارد. بررسی ترکیب‌های موجود در ریزدانه‌های کربن مزوفاز مشخص شد که وجود ترکیب‌های غیرآروماتیک سبب شکل‌گیری ریخت غیرکروی ریزدانه‌های کربن مزوفاز می‌شوند. حضور ترکیب‌هایی مانند سولفون، فسفین، آلکین و غیره موجب افزایش واکنش-پذیری بین مولکول‌های مواد اولیه می‌شود که سرانجام از دستیابی به ریخت کروی این ذرات جلوگیری می‌کند. اعمال فشار ۷ bar حین فرایند تولید قیرمزوفاز موجب جلوگیری از خروج اجزاء سبک مواد اولیه که این امر باعث حفظ گرانشی پایین در حین فرایند تولید می‌شود. تأثیر قابل‌توجهی بر هندسه کروی این ذرات دارد. استفاده از حلال پیریدین برای استخراج ریزدانه‌های کربن مزوفاز منجر به تشکیل ریخت کروی

$3033 \text{ cm}^{-1}$  حضور پیوندهای ارتعاشی آروماتیک در گروه‌های عاملی CH- هستند را تأیید می‌کند. نوار جذب موجود در  $2923 \text{ cm}^{-1}$  و  $2852 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به پیوندهای ارتعاشی گروه متیلن ( $\text{CH}_2$ ) و ارتعاشات خمشی پیوندهای ( $\text{C}-\text{CH}_3$ ) ترکیب‌های آلیفاتیک است. بر اساس مطالعات انجام شده در مورد مشخصه‌یابی ریزدانه‌های مزوفاز کربنی نوارهای یاد شده در این نواحی تأییدکننده حضور و تشکیل ترکیب‌های آروماتیک و آلیفاتیک موجود در ریزدانه‌های مزوفاز کربنی است. حضور این نوارها در نتایج مربوط به تمام نمونه‌ها به جز نمونه S4 به وضوح دیده می‌شود، شدت قله‌ها در نمونه S5 نسبت به نمونه‌ها دیگر کمتر است که این نشان‌دهنده عدم حضور ترکیب‌های دیگر در این کد نمونه است. با توجه به نتایج آزمون نمونه S4 حضور چندین پیوند با شدت‌های زیاد دیده می‌شود که در بازه  $1120$ ،  $1385$ ،  $1620$  و  $2360 \text{ cm}^{-1}$  هستند. همچنین، نوار جذب در این نواحی مربوط به حضور ترکیب-های سولفون در نوار جذب  $1120 \text{ cm}^{-1}$ ، بازه  $1620 \text{ cm}^{-1}$  -  $1385$  به گروه آلکان‌ها و نوار جذب  $2360 \text{ cm}^{-1}$  فسفید هیدروژن و پیوندهای (P-H) هستند.

#### ۳-۴- بررسی نظم ساختاری و میزان بی‌نظمی در ریزدانه‌های کربن مزوفاز

برای بررسی نظم ساختاری از طیف‌سنجی رمان استفاده شد. طبق مطالعات انجام شده در بررسی و مشخصه‌یابی ریزدانه‌های کربن مزوفاز مهم‌ترین قله‌ها، نوار D واقع در  $1350 \text{ cm}^{-1}$  (مربوط به شبکه نقص‌های گرافیت) و نوار G در عدد موجی  $1590 \text{ cm}^{-1}$  وابسته به قله‌ای گرافیت هستند. شکل (۹) نتایج



شکل ۹- الگوی طیف‌سنجی رامان نمونه‌های S1، S3 و S5 و نسبت  $I_D/I_G$ .

استخراج ریزدانه‌های کربن مزوفاز با حلال پیریدن به‌عنوان روشی بهینه برای تولید این مواد شناسایی شد.

### تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان بر خود لازم می‌دانند مراتب تشکر صمیمانه خود را از دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر بابت حمایت‌های مالی و فنی را به عمل آورند.

### تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ نوع تضاد منافی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

این ذرات شد. درحالی‌که برای ریزدانه‌های کربن مزوفاز استخراج شده با حلال تولوئن، ریخت غیرکروی به‌دست آمد. نتایج به‌دست آمده از آزمون‌های ساختاری، تشکیل ریزدانه‌های کربن مزوفاز با ریخت کروی و غیرکروی را تأیید کرد. با بررسی ترکیب‌های موجود در ریزدانه‌های مزوفاز کربنی مشخص شد که وجود ترکیب‌های غیرآروماتیک سبب شکل‌گیری ریخت غیرکروی ریزدانه‌های کربن مزوفاز می‌شوند. بررسی مواد باقیمانده در حلال تولوئن و نتایج از عملیات حرارت‌دهی این مواد نشان داد که این اجزاء برای تولید ریزدانه‌های کربن مزوفاز مناسب نیست و تأثیر منفی بر فرایند تولید دارد. به‌طور کلی فرایند تولید قیر مزوفاز در فشار بالا، و

## واژه‌نامه

1. allotrope
2. liquid crystal nematic discotic
3. mesophase carbon microbead (MCMB)
4. coal tar pitch
5. liquid phase carbonization (LCP)
6. soxhelet
7. extraction thimbles
8. toluene insoluble part (TI)
9. field emission scanning electron microscope (FESEM)
10. X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS)
11. X-ray mapping
12. X-ray diffraction (XRD)
13. Fourier transform infrared (FTIR)

## مراجع

1. Deshmukh AA, Mhlanga SD, Coville NJ. Carbon Spheres. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2010;70(1-2):1-28.
2. Shalaev E, Wu K, Shamblin S, Krzyzaniak JF, Descamps M. Crystalline Mesophases: Structure, Mobility, And Pharmaceutical Properties. *Advanced drug delivery reviews*. 2016;100:194-211.
3. Brooks JD, Taylor G. The Formation of Graphitizing Carbons from The Liquid Phase. *Carbon*. 1965;3(2):185-93.
4. Hu J, Zang H. Preparation and Performance of Anisotropic Mesophase of Coal Pitch in Chemical Industry Based on Computer Monitoring Technology. *Chemical Engineering Transactions*. 2018;71:1219-24.
5. Kodama M, Fujiura T, Ikawa E, Esumi K, Meguro K, Honda H. Characterization of Meso-Carbon Microbeads Prepared by Emulsion Method. *Carbon*. 1991;29(1):43-9.
6. Alcántara R, Madrigal FF, Lavela P, Tirado JL, Mateos JJ, De Salazar CG, Stoyanova R, Zhecheva E. Characterisation of Mesocarbon Microbeads (MCMB) As Active Electrode Material in Lithium and Sodium Cells. *Carbon*. 2000;38(7):1031-41.
7. Wang YG, Chang YC, Ishida S, Korai Y, Mochida I. Stabilization and Carbonization Properties of Mesocarbon Microbeads (MCMB) Prepared from A Synthetic Naphthalene Isotropic Pitch. *Carbon*. 1999;37(6):969-76.
8. Xia H, Hu J, Li J, Wang K. Electrochemical Performance of Graphene-Coated Activated Mesocarbon Microbeads as A Supercapacitor Electrode. *RSC advances*. 2019;9(12):7004-14.
9. Safi S, Rad RY. In Situ Synthesis of Nano Size Silicon Carbide and Fabrication of Csic Composites During the Siliconization Process of Mesocarbon Microbeads Preforms. *Ceramics International*. 2012;38(6):5081-7.
10. Gong X, Lou B, Yu R, Zhang Z, Guo S, Li G, Wu B, Liu D. Carbonization of Mesocarbon Microbeads Prepared from Mesophase Pitch with Different Anisotropic Contents and Their Application in Lithium-Ion Batteries. *Fuel Processing Technology*. 2021;217:106832.
11. Zhang Y, Guo X, Yao Y, Wu F, Zhang C, Lu J. Synthesis of Mg-Decorated Carbon Nanocomposites from Mesocarbon Microbeads (MCMB) Graphite: Application for Wastewater Treatment. *Acs Omega*. 2016;1(3):417-23.
12. Markevich E, Pollak E, Salitra G, Aurbach D. On The Performance of Graphitized Meso Carbon Microbeads (MCMB)–Meso Carbon Fibers (MCF) And Synthetic Graphite Electrodes at Elevated Temperatures. *Journal of Power Sources*. 2007;174(2):1263-9.
13. Hosseini MS, Chartrand P. Thermodynamics and Phase Relationship of Carbonaceous Mesophase Appearing During Coal Tar Pitch Carbonization. *Fuel*. 2020;275:117899.
14. Zhang X, Meng Y, Fan B, Ma Z, Song H. Preparation of Mesophase Pitch from Refined Coal Tar Pitch Using Naphthalene-Based Mesophase Pitch as Nucleating Agent. *Fuel*. 2019;243:390-7.
15. Ji SJ, Cheng XL, Zhao JH, Bi QL, Wang LC, Wang JS, Wang LH, Song CY, Zhang M. Preparation of Mesocarbon Microbeads (MCMB) From Suspensions of A Synthetic Naphthalene Isotropic Pitch. *Key Engineering Materials*. 2017;753:231-6.
16. Kodama M, Fujiura T, Ikawa E, Esumi K, Meguro K, Honda H. Characterization of Meso-Carbon Microbeads Prepared by Emulsion Method. *Carbon*. 1991;29(1):43-9.
17. Koral Y, Wang YG, Yoon SH, Ishida S, Mochida I, Nakagawa Y, Matsumura Y. Preparation of Meso-Carbon Microbeads with Uniform Diameter From AR-Isotropic Pitch in The Presence of Carbon Black. *Carbon*. 1996;34(9):1156-9.
18. Song H, Chen X, Chen X, Zhang S, Li H. Influence of Ferrocene Addition on The Morphology and Structure of Carbon from Petroleum Residue. *Carbon*. 2003;41(15):3037-46.
19. Li L, He J, Zhang Y, Lv J, Wang Y. Preparation of Mesocarbon Microbeads from Coal Tar Pitch with Blending of Biomass Tar Pitch. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2021;155:105039.
20. Qiu J, Li Y, Wang Y, Liang C, Wang T, Wang D. A Novel Form of Carbon Micro-Balls from Coal. *Carbon*. 2003;41(4):767-72.

21. Deshmukh AA, Mhlanga SD, Coville NJ. Carbon Spheres. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2010;70(1-2):1-28.
22. Yamada Y, Imamura T, Kakiyama H, Honda H, Oi S, Fukuda K. Characteristics of Meso-Carbon Microbeads Separated from Pitch. *Carbon*. 1974;12(3):307-19.
23. Zhu Y, Hu C, Zhao C, Xu Y, Gao L, Zhao X. Thermal Conversion Behavior of Medium-Low-Temperature Coal Tar Pitch During Liquid-Phase Carbonization Process. *Chemistryselect*. 2019;4(40): 11886-92.
24. Lü Y, Ling L, Wu D, Liu L, Zhang B, Mochida I. Preparation of Mesocarbon Microbeads from Coal Tar. *Journal of materials science*. 1999;34:4043-50.