

تولید ریزدانه‌های مزوفاز کربنی (MCMB) با استفاده از قیر مزوفاز به روش سوسپانسیون

علیرضا یوسفی، مهدی سبحانی، شهاب ترکیان، حسین جمالی، حسن شیخ و محمدرضا لقمان استرکی*

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

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۶/۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۱۵)

چکیده: هدف از این پژوهش، تولید ریزدانه‌های مزوفاز کربنی با استفاده از قیر مزوفاز به عنوان ماده اولیه به روش سوسپانسیون است. اثر حلال پیریدین و همچنین تأثیر انجام فرآیند کربنیزاسیون بر تولید ریزدانه‌های مزوفاز کربنی در پژوهش حاضر بررسی شد. در نهایت ویژگی‌های ساختاری و شیمیایی موجود در ریزدانه‌های مزوفاز کربنی تولید شده ارزیابی شد. نتایج نشان داد که انجام فرآیند استخراج با حلال پیریدین و فرآیند کربنیزاسیون، تأثیر زیادی بر مورفولوژی و حذف ناخالصی‌های موجود در قیر مزوفاز و بازده تولید دارد. طبق نتایج به دست آمده حضور پراش‌های پرتو ایکس واقع در ۲۰ برابر ۲۶ و ۴۳ درجه تأییدکننده تشکیل شبکه شش گوش گرافیت است. همچنین وجود نوارهای D و G در آزمون رامان تأییدکننده وجود پیوندهای منظم شش گوش (G) و پیوندهای ناقص (D) در کره‌های مزوفاز کربنی است. تمام ذرات قیر مزوفاز نیز در پایان فرآیند به کره‌های مزوفاز کربنی با توزیع اندازه ذرات ۸۰ نانومتر الی ۱۲ میکرومتر تبدیل شدند.

واژه‌های کلیدی: ریزدانه‌های مزوفاز کربنی، کربنیزاسیون، سوسپانسیون، قیر مزوفاز، بازپخت.

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: mrlstarki@mut-es.ac.ir

Synthesis of Meso Carbon Micro Beads from Mesophase Pitch by Suspension Method

A. R. Yousefi, M. Sobhani, Sh. Torkian, H. Jamali, H. Sheikh and M. R. Loghman Estraki*

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

ABSTRACT

The purpose of this research was to produce Meso Carbon Micro Beads (MCMB) using mesophase pitch as a raw material by suspension method. The effect of pyridine solvent and also carbonization processes in the production of MCMBs were investigated. Finally, the structural and chemical properties of MCMBs were evaluated. The results showed that extraction with pyridine solvent and the carbonization process had a great effect on the morphology and removal of impurities in mesophase pitch and production efficiency. According to the obtained results, the presence of x-ray patterns located at 2θ equal to 26 and 43 degrees confirmed the formation of a graphite hexagonal network. Also, the existence of bands bands and G bands confirmed the existence of regular hexagonal bonds (G) and incomplete bonds (D) in carbon mesophase spheres. At the end of the process, all mesophase pitch particles were converted into carbon mesophase spheres with a particle size distribution of 80 nm to 12 μ m.

Keywords: MesoCarbon MicroBeads, Carbonization, Suspension, Mesophase pitch, Annealing.

۱- مقدمه

کربن دارای شکل‌های ساختاری مختلف مانند الماس، گرافیت، نانولوله‌های کربنی، فولرن و ریزدانه‌های مزوفاز کربنی^۱ است. MCMB یکی از شکل‌های کروی کربن است که در دهه ۱۹۶۰ میلادی توسط بروکس و تیلور کشف شد (۱). مزوفاز کربنی از مولکول‌های لایه‌ای (بلورهای مایع) تشکیل شده است که ساختار آن بر اساس شبکه شش ضلعی اتم‌های کربن گرافیت است. واژه مزو به معنی فاز میانی بین فاز جامد (ساختار بلوری جامد با نظم بلند دامنه) و فاز مایع (ماده آمروپ بدون نظم مولکولی) است.

ریزدانه‌های مزوفاز کربنی را می‌توان به‌طور گسترده در زمینه‌های مختلف مانند تولید مواد کربنی با استحکام بالا و چگالی بالا به‌ویژه از نظر رسانایی حرارتی و الکتریکی، آندهای باتری‌های قابل شارژ یونی لیتیومی با کارایی بالا (۲)، پیستون‌های موتورهای احتراق، مواد گرافیتی با چگالی و استحکام بالا، کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی مانند دیسک‌های ترمز هوایی از جنس C/SiC (۳)، قالب‌های تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای^۲ و مواد جاذب رادار به‌کار برد (۴). به‌طور کلی، شاخصه بارز ریزدانه‌های مزوفاز کربنی، مورفولوژی کروی این

ذرات می‌باشد که به‌شدت وابسته به شرایط فرآیند و پیش-ماده‌های مورد استفاده در تولید این مواد است. اما این مواد می‌توانند در حین فرآیند به شکل‌های غیرکروی و یا شبه‌کروی نیز تشکیل شوند (۵ و ۶).

برای تولید این مواد نیاز به روشی با بازده بالا و هزینه کم می‌باشد. روش‌های آماده‌سازی برای تولید ریزدانه‌های مزوفاز کربنی به دو دسته روش‌های فیزیکی و شیمیایی تقسیم می‌شوند. روش‌های فیزیکی عمدتاً با استفاده از تخلیه قوس الکتریکی و یا روش پرتو لیزر (پلاسما) برای تجزیه مواد اولیه حاوی کربن، تحت اتمسفر خنثی انجام می‌شوند. روش‌های شیمیایی شامل روش‌های رسوب بخار شیمیایی، امولسیون، سوسپانسیون، هیدروترمال، کربنیزاسیون فاز مایع و یا ترکیبی از این روش‌ها هستند (۲).

روش‌های فیزیکی همیشه با مصرف انرژی بالا و بازدهی پایین همراه هستند، که باعث افزایش هزینه تولید می‌شوند. اما روش‌های شیمیایی می‌توانند بازدهی بیشتری داشته باشند و همچنین مصرف انرژی کمتری نیاز داشته باشند (۲).

علاوه بر این، انتخاب مواد اولیه مناسب برای تولید ریزدانه‌های مزوفاز کربنی بسیار مهم است. در بسیاری از مواقع،

فاز مایع انجام دادند. آن‌ها از قیر قطران زغال‌سنگ به‌عنوان ماده اولیه استفاده کردند. طبق نتایج به‌دست آمده مشاهده شد که مقدار کروی بودن ذرات ریزدانه‌های مزوفاز کربنی تحت تأثیر میزان درصد گروه‌های شش‌گوش آروماتیک بعد از فرآیند کربنیزاسیون است.

در میان روش‌های تولید ریزدانه‌های مزوفاز کربنی، روش سوسپانسیون به دلیل داشتن ویژگی‌هایی همچون قابلیت کنترل اندازه ذرات محصول، توزیع اندازه ذرات باریک و سرعت تولید بالا، ارزان‌تر بودن و در دسترس بودن مواد اولیه مصرفی، تراکم کمتر مواد افزودنی بر روی سطح ذرات محصول، شکل کروی و عملکرد و بازده بالاتر، نسبت به سایر روش‌های تولید ریزدانه‌های مزوفاز کربنی، برتری‌های ویژه‌ای دارد. با توجه به این برتری‌ها، این روش تولید در این پژوهش موردتوجه قرار گرفته است. هدف از این پژوهش، تأثیر حلال پیریدین و فرآیند کربنیزاسیون بر مورفولوژی و حذف ناخالصی‌های بر تولید ریزدانه‌های مزوفاز کربنی با مورفولوژی کروی است.

۲- مواد و روش پژوهش

۲-۱- مواد مصرفی

در این پژوهش از قیر مزوفاز و پودر پلی‌وینیل الکل^۴ با جرم مولکولی ۱۰۰۰۰ g/mol به‌عنوان ماده اولیه استفاده شد. قیر مزوفاز (قیر حاوی درصد بالایی از هیدروکربن‌های آروماتیک حاصل از پلیمریزاسیون قیر همسانگرد در دمای بین ۳۷۵-۴۵۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۷ بار) از شرکت صنعت امیرالمومنین اصفهان تهیه شد. همچنین از پیریدین شرکت مرک به‌عنوان حلال در دستگاه سوکسله^۳ استفاده شد. اطلاعات و مشخصات هر یک از حلال‌ها در جدول (۱) گزارش شده است.

۲-۲- روش تولید ریزدانه‌های مزوفاز کربنی

۲-۲-۱- تولید ریزدانه‌های قیر

در پژوهش حاضر در ابتدا محلول آبی پلی‌وینیل الکل ۲ درصد تهیه شد. در مرحله بعد مقادیر مختلف ۱، ۱/۵ و ۲ گرم از

از هیدروکربن‌های آروماتیک حاوی کربن پیرولیتیک (کربن کروی ناهمسانگرد با نسبت C/H کم) برای تولید ریزدانه‌های مزوفاز کربنی استفاده می‌شود (۵، ۶).

کوداما و همکاران (۷) پژوهشی را با هدف تولید MCMB با استفاده از روش امولسیون انجام دادند. آن‌ها از قیر مزوفاز به‌دست آمده از قطران زغال‌سنگ به‌عنوان ماده اولیه استفاده کردند. نتایج نشان داد که مورفولوژی ذرات ریزدانه‌های مزوفاز کربنی کاملاً کروی و سطح ذرات کاملاً صاف و همچنین توزیع اندازه ذرات ۲۰ الی ۴۰ میکرومتر بود. آئیشا و همکاران (۸) به تولید MCMB با استفاده از روش ترکیبی پرداختند و از قیر قطران زغال‌سنگ و قیر نفتی به‌عنوان مواد اولیه استفاده کردند. بر اساس نتایج به‌دست آمده مشاهده شد که بعد از فرآیند کربنیزاسیون، مورفولوژی ذرات ریزدانه‌های مزوفاز کربنی کاملاً کروی و توزیع ذرات یکنواخت بوده و توزیع اندازه ذرات نیز ۳ الی ۱۵ میکرومتر بود. شنجوان و همکاران (۹) پژوهشی را با هدف تولید ریزدانه‌های مزوفاز کربنی با استفاده از روش سوسپانسیون انجام دادند. در این پژوهش از قیر مزوفاز به‌دست آمده از نفتالین به‌عنوان ماده اولیه استفاده شد. نتایج نشان داد که مورفولوژی ذرات ریزدانه‌های مزوفاز کربنی کاملاً کروی و توزیع اندازه ذرات ۱ الی ۳۰ میکرومتر بود. یوآن و همکاران (۲) به تولید ریزدانه‌های مزوفاز کربنی با استفاده از روش امولسیون اصلاح شده و بررسی اثر شرایط مختلف شامل دما، اتمسفرهای مختلف و زمان نگهداری بر تشکیل و ساختار ریزدانه‌های مزوفاز کربنی پرداختند. آن‌ها از قیرقطران زغال-سنگ به‌عنوان ماده اولیه استفاده کردند. نتایج به‌دست آمده نشان داد که با افزایش دمای امولسیون از ۲۲۰ به ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد، تعداد کره‌های مزوفاز کربنی نسبت به ذرات غیرکروی افزایش یافته است. همچنین ذرات قیر به سختی توانستند در اتمسفر نیتروژن مورفولوژی کروی خود را حفظ نمایند. افزایش زمان نگهداری نیز سبب پایداری بیشتر کره‌های مزوفاز کربنی شد. سبحانی و همکاران (۵) پژوهشی را با هدف تولید ریزدانه‌های مزوفاز کربنی با استفاده از روش کربنیزاسیون

جدول ۱- مشخصات حلال‌های استفاده شده

حلال	شرکت سازنده	وزن مولکولی	فرمول شیمیایی
پیریدین	مرک	۷۹/۱	C_5H_5N
تولون	مرک	۹۲/۱۴	C_7H_8
تتراهیدروفوران (THF)	مرک	۷۲/۱۱	C_4H_8O
استون	مرک	۵۸/۰۸	C_3H_6O

زمینه قیر مزوفاز به دست آمدند.

۲-۲-۴- فرآیند کربنیزاسیون کره‌های مزوفاز کربنی

مرحله کربنیزاسیون به منظور هیدروژن-زدایی و اکسیژن‌زدایی و تراکم پلیمری ترکیبات آروماتیک در کره‌های مزوفاز کربنی انجام می‌شود. کره‌های مزوفاز کربنی به دست آمده از مرحله قبل، با استفاده از کوره لوله‌ای در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت تحت اتمسفر گاز آرگون خلوص بالا با خلوص ۹۹/۹ درصد کربنیزه شدند. اطلاعات بیشتر برای هر نمونه و کدگذاری نمونه‌ها در جدول (۲) ذکر شده است.

۲-۲-۵- اجزای نامحلول قیر مزوفاز در تولون

برای بررسی تأثیر اجزای نامحلول قیر مزوفاز در تولون^۵، نخست، مقداری از پودر قیر مزوفاز تهیه شده به عنوان ماده اولیه با استفاده از حلال تولون به مدت ۵ ساعت شستشو شد. این کار موجب به دست آمدن اجزای نامحلول قیر مزوفاز که در تولون حل نمی‌شوند، شد. هدف از استفاده از حلال تولون حذف ترکیبات آلیفاتیک از قیر مزوفاز و باقی ماندن مولکول‌های کروی کربنی با درصد آروماتیسیت و جرم مولکولی بالا است.

۲-۳-۳- مشخصه‌یابی و آزمون‌های استفاده شده

۲-۳-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۶

به منظور بررسی مورفولوژی ذرات ریزدانه‌های مزوفاز کربنی تهیه شده در این پژوهش از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی استفاده گردید. تصاویر میکروسکوپی الکترونی

ذرات قیر مزوفاز در حلال تتراهیدروفوران حل شد. سپس محلول آبی پلی‌وینیل الکل و محلول حاوی ذرات قیر مزوفاز و تتراهیدروفوران با یکدیگر مخلوط شده و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا تتراهیدروفوران بخار شود. بعد از تبخیر تتراهیدروفوران، محلول حاصل فیلتر شده و ریزدانه‌های قیر به دست آمدند.

۲-۲-۲- فرآیند اکسیداسیون ریزدانه‌های قیر

ریزدانه‌های قیر تولید شده از مرحله قبل، با استفاده از اسید نیتریک با خلوص ۶۵ درصد در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت اکسیژن‌دهی شدند. سپس محلول حاصل فیلتر شده و با استفاده از حلال استون ۵ مرتبه شسته شد. پس از خشک شدن، ریزدانه‌های قیر اکسید شده به دست آمدند. این فرآیند باعث تشکیل پل‌های اکسیژن بین صفحات کربنی مزوفاز شده و باعث تثبیت قرارگیری صفحات کربنی روی یکدیگر می‌شود.

۲-۲-۳- استخراج MCMB با استفاده از دستگاه سوکسله

جداسازی کره‌های مزوفاز کربنی از زمینه قیر مزوفاز با استفاده از دستگاه سوکسله و حلال پیریدین به مدت ۵ ساعت در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. بدین منظور ذرات قیر مزوفاز درون سیفون نگهدارنده دستگاه سوکسله قرار داده شد. سپس، مقدار ۲۵۰ میلی‌لیتر از حلال پیریدین به داخل بالن آن ریخته شد. سپس دمای حلال پیریدین به ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد رسانده شده و بعد از گذشت ۵ ساعت کره‌های مزوفاز کربنی از

جدول ۲- کدگذاری نمونه‌های تولید شده در پژوهش و فرآیندهای انجام شده بر روی هر نمونه

فرآیندها	مقدار قیر مزوفاز (گرم)	کد نمونه‌های تولید شده
✓ استخراج با استفاده از دستگاه سوکسله و حلال پیریدین به مدت ۵ ساعت در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد	۱	S1S
✓ فرآیند کربنیزاسیون با استفاده از کوره لوله‌ای در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت تحت اتمسفر گاز آرگون		
✓ استخراج با استفاده از دستگاه سوکسله و حلال پیریدین به مدت ۵ ساعت در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد	۱/۵	S1.5S
✓ فرآیند کربنیزاسیون با استفاده از کوره لوله‌ای در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت تحت اتمسفر گاز آرگون		
✓ فرآیند اکسیداسیون با استفاده از اسید نیتریک در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت	۲	S2O
✓ فرآیند کربنیزاسیون با استفاده از کوره لوله‌ای در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت تحت اتمسفر گاز آرگون		
✓ استخراج با استفاده از دستگاه سوکسله و حلال پیریدین به مدت ۵ ساعت در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد	۱	S1OS
✓ فرآیند اکسیداسیون با استفاده از اسید نیتریک در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت		
✓ فرآیند کربنیزاسیون با استفاده از کوره لوله‌ای در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت تحت اتمسفر گاز آرگون		

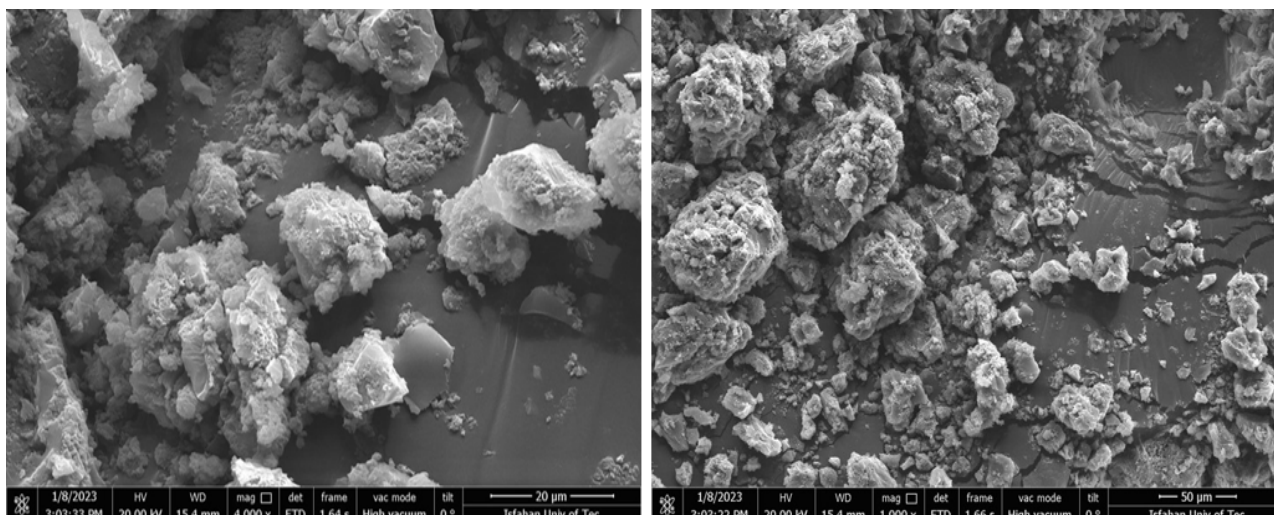
چین، مدل AW-XDM 300 با فیلتر نیکلی و آند مسی با طول موج ۱/۵۴۱۸۴ آنگستروم، ولتاژ ۴۰ کیلوولت، جریان ۳۰ میلی-آمپر، اندازه گام ۰/۰۵ درجه و زمان هر گام یک ثانیه در محدوده ۲۵ برابر ۱۰ الی ۹۰ درجه استفاده شد. همچنین، با استفاده از نرم‌افزار اوربجین ورژن ۲۰۱۸، تطبیق پیک‌های (۰۰۲) گرافیت برای محاسبه درصد پیوندهای زیگما و پای انجام شد.

رویشی گسیل میدانی در این پژوهش، با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مدل FEG QUANTA 450 ساخت شرکت FEI کشور آمریکا تهیه شد. از طیف‌سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس همین دستگاه برای بررسی میزان عناصر موجود در نمونه‌های تولید شده استفاده شد.

۲-۳-۲- آزمون پراش پرتو ایکس^۷

۲-۳-۳- طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه^۸
به‌منظور بررسی گروه‌های عاملی و پیوندهای ریزدانه‌های

به‌منظور شناسایی فازهای ریزدانه‌های مزوفاز کربنی تهیه شده در این پژوهش، از دستگاه پراش پرتو ایکس ساخت کشور



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی قیر مزوفاز.

جدول ۳- نتایج آزمون طیف‌سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس قیر مزوفاز تهیه شده به‌عنوان پیش‌ماده

ماده	درصد وزنی کربن	درصد وزنی نیتروژن	درصد وزنی گوگرد	درصد وزنی اکسیژن
قیر مزوفاز	۸۳/۶۵	۸/۷۲	۷/۶۱	۰/۰۲

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی مورفولوژی ریزدانه‌های مزوفاز کربنی

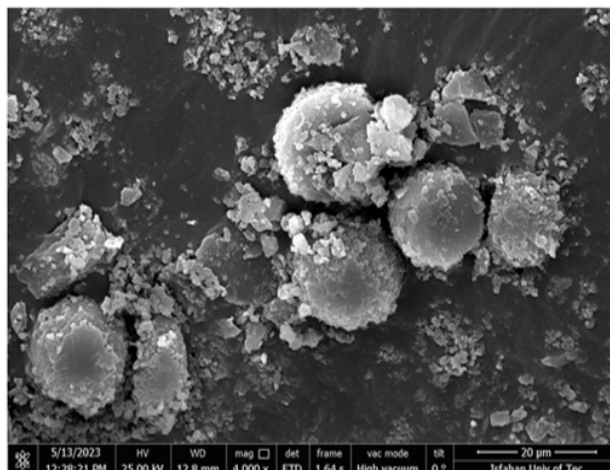
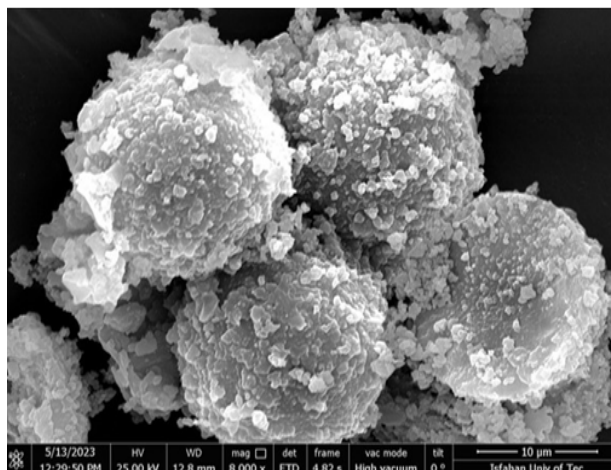
برای مطالعه و بررسی شکل و مورفولوژی ریزدانه‌های مزوفاز کربنی تهیه شده در پژوهش، از آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی استفاده شد. در ابتدا پودر قیر مزوفاز تهیه شده به‌عنوان پیش‌ماده، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۱) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از قیر مزوفاز تهیه شده به‌عنوان پیش‌ماده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در نتایج به‌دست آمده مشاهده می‌شود، قبل از این‌که فرآیند سوسپانسیون بر روی ذرات قیر مزوفاز تهیه شده انجام شود، این ذرات به شکل کاملاً غیرکروی هستند.

جدول (۳) نتایج حاصل از آزمون طیف‌سنجی تفکیک انرژی پرتو^۹ از قیر مزوفاز را نشان می‌دهد. طبق نتایج به‌دست آمده، قیر مزوفاز تهیه شده به‌عنوان پیش‌ماده، دارای حدود ۸۴ درصد وزنی کربن، ۹ درصد وزنی نیتروژن، ۸ درصد وزنی

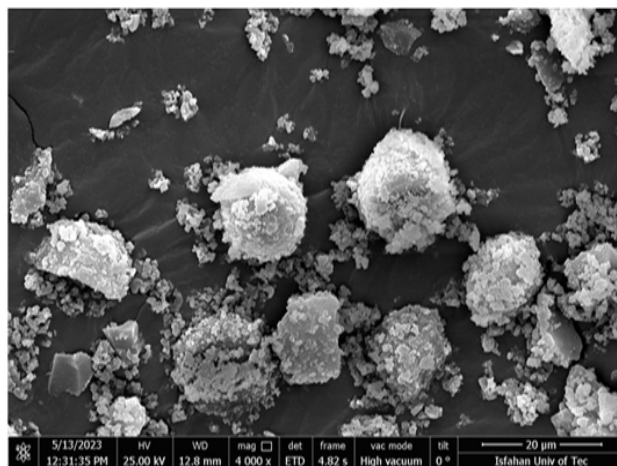
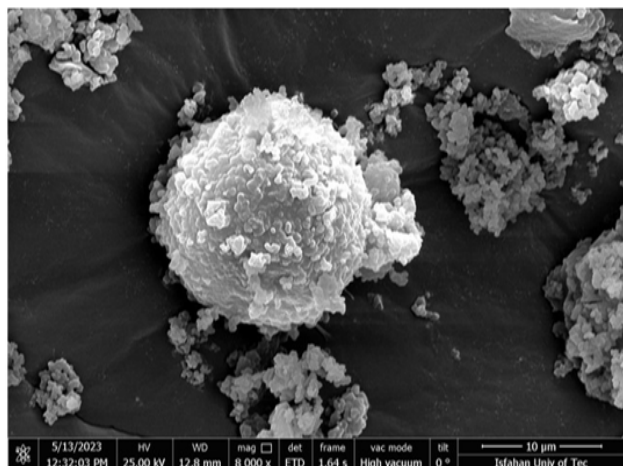
مزوفاز کربنی تهیه شده در این پژوهش، از دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه مدل Tensor 27 ساخت شرکت BRUKER کشور آلمان در محدوده طول موج 400 cm^{-1} الی 4000 cm^{-1} استفاده شد.

۳-۲- طیف‌سنجی رامان

به‌منظور بررسی آرایش پیوندهای شیمیایی ریزدانه‌های مزوفاز کربنی تهیه شده در این پژوهش، از دستگاه طیف-سنجی رامان مدل SENTERRA ساخت شرکت BRUKER کشور آلمان با محدوده طیفی 165 cm^{-1} الی 3000 cm^{-1} و لیزر مرئی با طول موج تحریک ۷۸۵ نانومتر استفاده شد. همچنین، با استفاده از نرم‌افزار اوربجین ورژن ۲۰۱۸، تطبیق پیک‌های D و G برای محاسبه درصد ساختارهای آمورف، ساختارهای دارای نقص و ساختارهای شش‌گوش آروماتیک منظم گرافیت شده انجام شد.



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی نمونه SIS بعد از فرایند سوکسله با حلال پیریدن قبل از مرحله کربنیزاسیون.

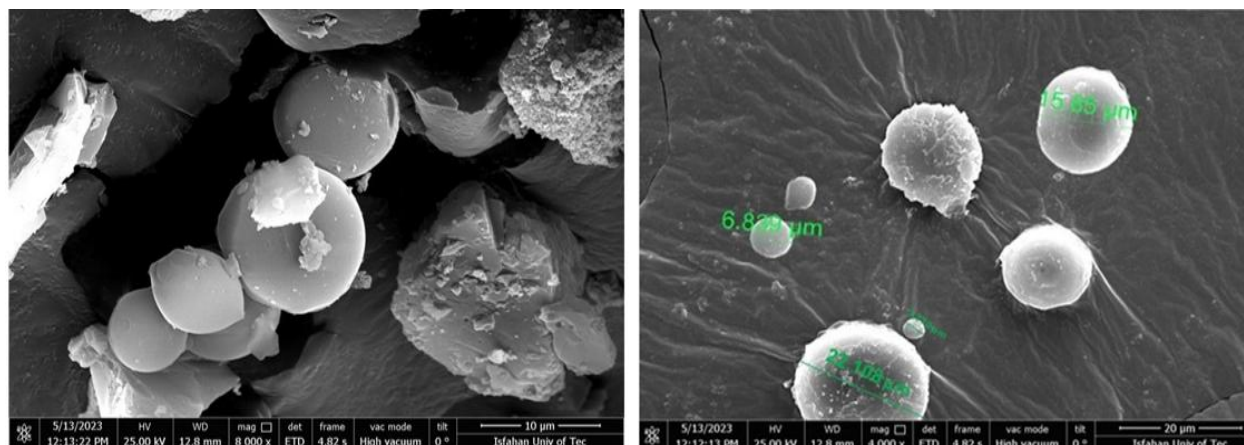


شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی نمونه S1.5S بعد از فرایند استخراج با حلال پیریدن قبل از مرحله کربنیزاسیون.

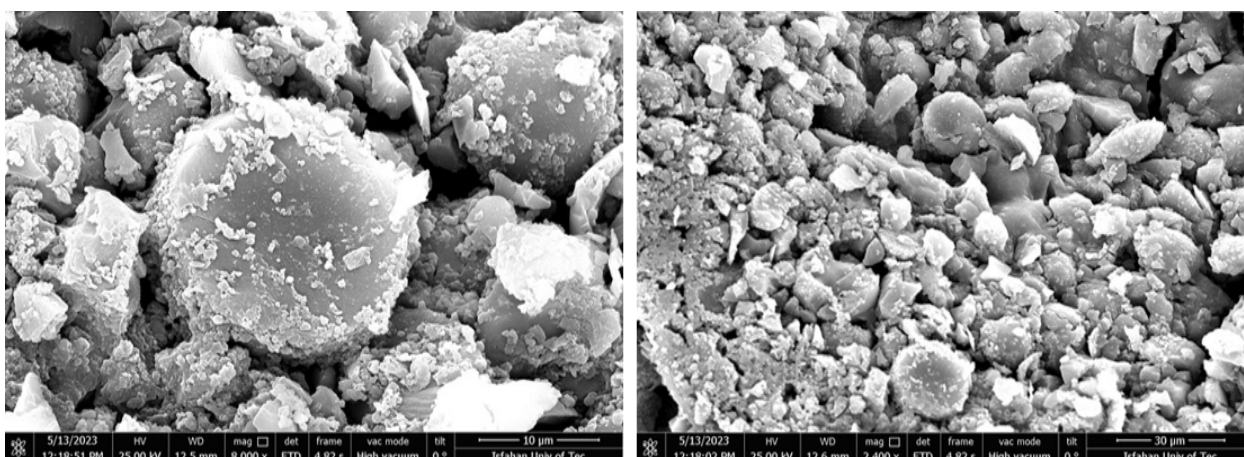
تبدیل شدن به میکروکره‌های مزوفاز کربنی پایین‌تر می‌شود (۵ و ۱۰).

پس از بررسی تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی قیر مزوفاز تهیه شده به‌عنوان پیش‌ماده، نمونه‌های به‌دست آمده بعد از انجام فرایند سوسپانسیون در شرایط مختلف با مقادیر مختلف قیر مزوفاز، با استفاده از این آزمون مورد بررسی قرار گرفتند. شکل‌های (۲) و (۳) به‌ترتیب تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از نمونه‌های SIS و S1.5S قبل از مرحله کربنیزاسیون را نشان می‌دهند. همان‌طور

گوگرد و مقدار بسیار ناچیزی اکسیژن می‌باشد. همچنین مقدار اجزای نامحلول در تولوئن (TI) قیر مزوفاز تهیه شده برابر ۴۰ درصد می‌باشد. اجزای نامحلول در حلال تولوئن، شامل هیدروکربن‌های آروماتیک با ساختار شش‌گوش است. معمولاً اجزای قیر مزوفاز که در حلال پیریدن یا حلال کینولین حل نمی‌شود، پس از استخراج در حلال تولوئن، حاوی ۷۶ درصد اجزای با جرم مولکولی متوسط g/mol ۲۳۰ و ۲۴ درصد اجزای با جرم مولکولی متوسط g/mol ۴۷۰ است. هر چه جرم مولکولی اجزای جدا شده از قیر مزوفاز بیشتر باشد، دمای



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی نمونه S2O بعد از فرآیند اکسیداسیون با اسید نیتریک قبل از مرحله کربنیزاسیون.



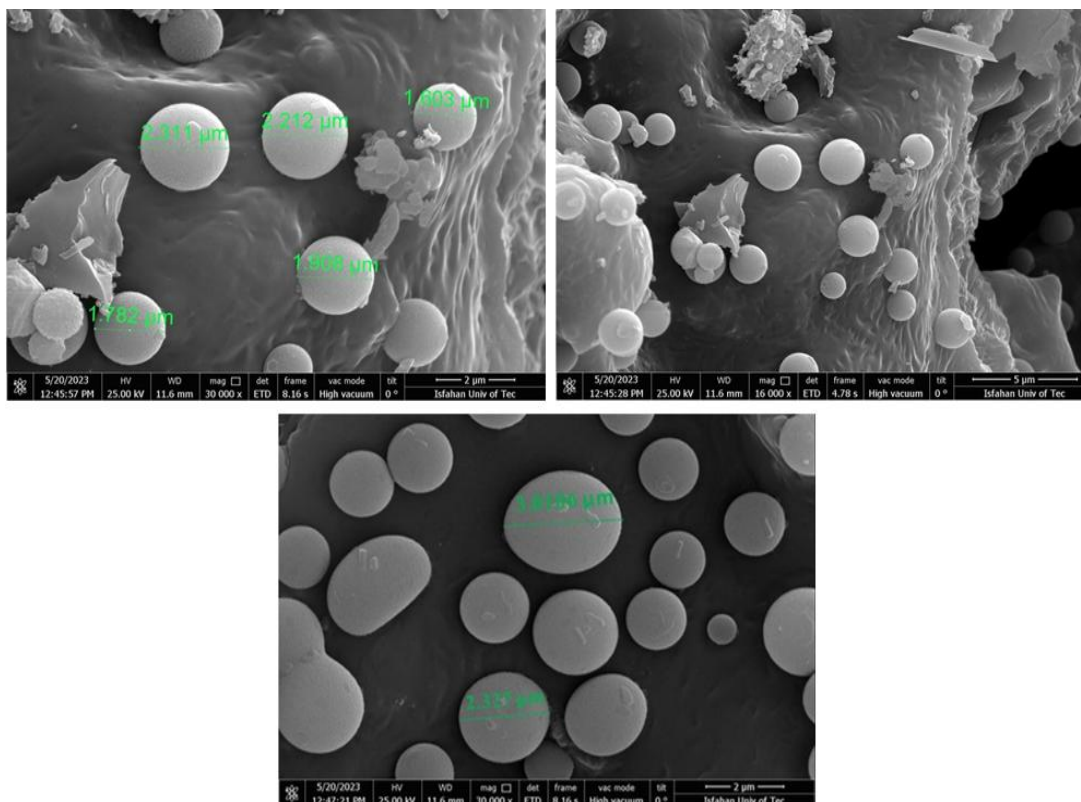
شکل ۵- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی نمونه S1OS بعد از فرآیند اکسیداسیون با اسید نیتریک و استخراج با حلال پیریدن قبل از مرحله کربنیزاسیون.

فرآیند اکسیداسیون (پایدارسازی) ذرات قیر با استفاده از اسید نیتریک ۶۵ درصد در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت، تعداد زیادی از ذرات قیر مزوفاز از حالت غیرکروی به شکل کروی تبدیل شده‌اند. همچنین، توزیع ذرات کروی مانند نمونه‌های قبلی غیریکنواخت می‌باشد و در بعضی از قسمت‌ها، تعدادی از کره‌ها در کنار هم تجمع یافته‌اند.

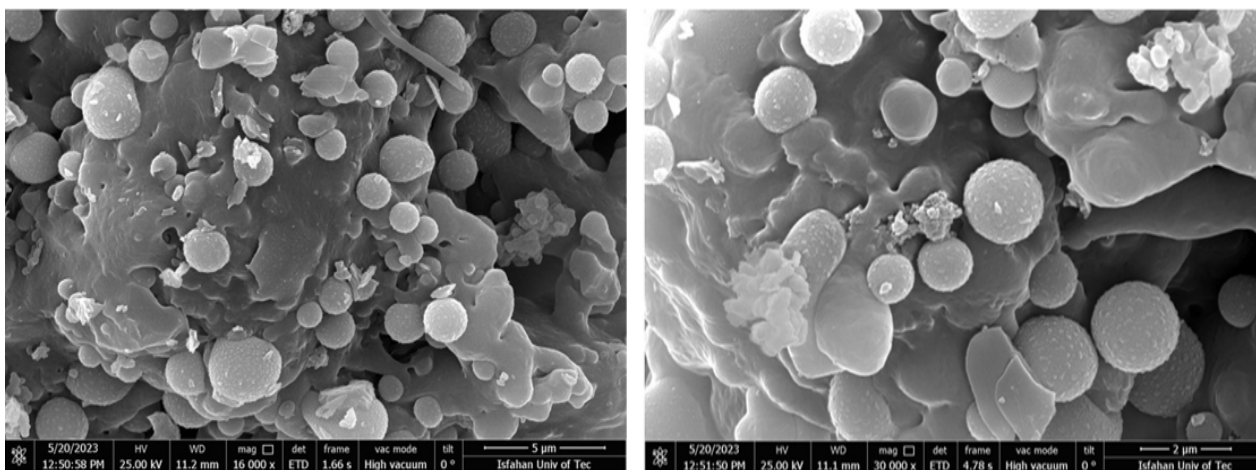
در نمونه S1OS نیز پس از انجام فرآیند اکسیداسیون (پایدارسازی) ذرات قیر با استفاده از اسید نیتریک و همچنین فرآیند سوکسله بر روی ذرات قیر، همانند نمونه‌های قبلی تعدادی کره با توزیع غیریکنواخت تشکیل شده است که در

که در تصاویر مشاهده می‌شود، در هر دو نمونه بعد از انجام فرآیند سوکسله با استفاده از حلال پیریدین، تعدادی از ذرات قیر مزوفاز از حالت غیرکروی و نامنظم به شکل کروی و منظم تبدیل شده‌اند اما همچنان ذرات غیرکروی نیز در نمونه‌ها وجود دارد. همچنین توزیع ذرات کروی به صورت غیریکنواخت می‌باشد.

شکل‌های (۴) و (۵) نیز تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از نمونه‌های S2O و S1OS قبل از مرحله کربنیزاسیون بعد از فرایند استخراج با حلال پیریدن را نشان می‌دهند. مطابق نتایج به دست آمده، در نمونه S2O بعد از انجام



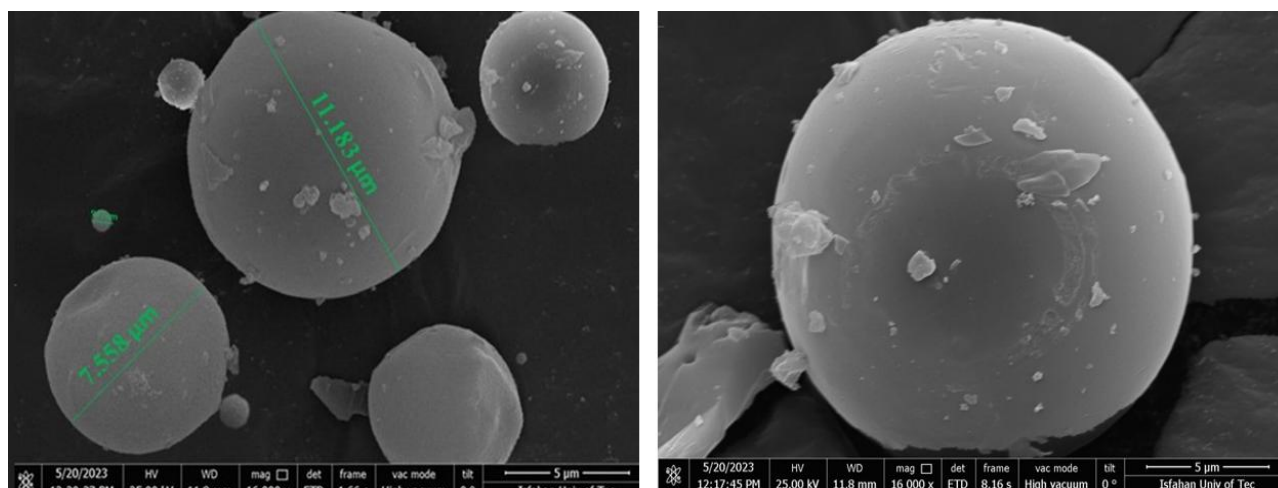
شکل ۶- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی نمونه S1S بعد از مرحله کربنیزاسیون به وسیله کوره لوله‌ای در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت تحت گاز آرگون.



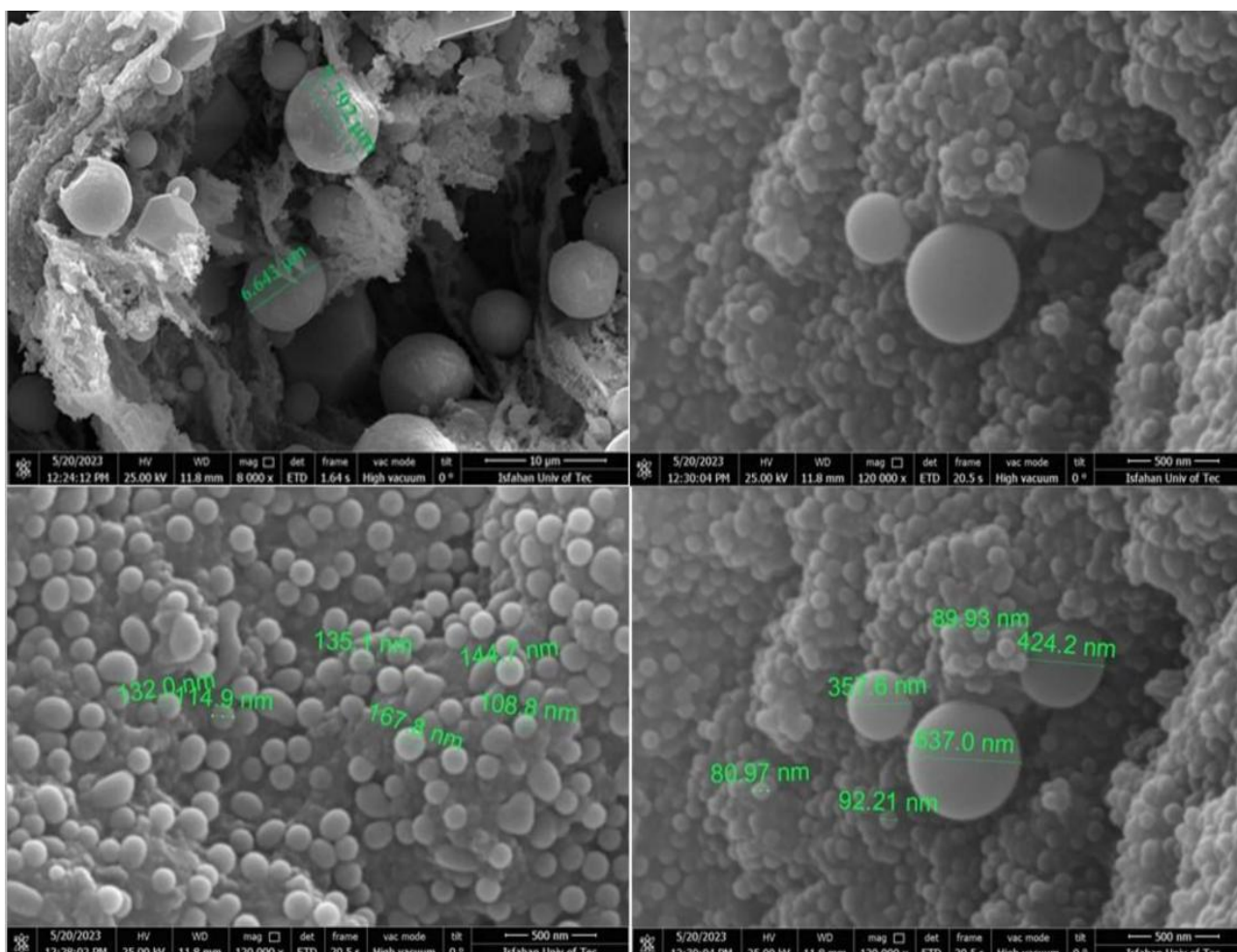
شکل ۷- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی نمونه S1.5S بعد از مرحله کربنیزاسیون در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت تحت گاز آرگون.

شکل‌های (۶)، (۷)، (۸) و (۹) به ترتیب تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از نمونه‌های S1S، S1.5S، S2O و S1OS بعد از انجام فرآیند کربنیزاسیون به وسیله کوره لوله‌ای

برخی از قسمت‌ها، چندین کره به یکدیگر چسبیده و آگلومره شده‌اند. همچنین، در این حالت سطح کره‌ها زبرتر از حالت قبلی (شکل ۴، بدون انجام فرآیند سوکسله) شده است.



شکل ۸- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی نمونه S2O بعد از مرحله کربنیزاسیون در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت تحت گاز آرگون.



شکل ۹- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی نمونه SIOS بعد از مرحله کربنیزاسیون در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت تحت گاز آرگون.

جدول ۴- نتایج آزمون طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس ریزدانه‌های مزوفاز کربنی تهیه شده

ماده	درصد وزنی کربن	درصد وزنی نیتروژن	درصد وزنی گوگرد	درصد وزنی اکسیژن
ریزدانه‌های مزوفاز کربنی	۹۲/۶۰	۳/۴۹	۳/۸۷	۰/۰۴

کمی ناخالصی هستند.

۲-۳- سازوکار تشکیل کره‌های مزوفاز کربنی در زمینه قیر مزوفاز

مطابق شکل (۱۰)، هنگامی که قیر مزوفاز که دارای درصد بالایی از ترکیبات آروماتیک می‌باشد، حرارت داده می‌شود، فرآیند پلیمریزاسیون صورت می‌گیرد و باعث به هم پیوستن مولکول‌های آروماتیک صفحه‌ای کوچک‌تر و تشکیل مولکول‌های بزرگ‌تر می‌شود. مولکول‌های آروماتیک صفحه‌ای در قیر مزوفاز به تجمع ادامه داده و یک بافت چندلایه را تشکیل می‌دهند. سپس در اثر افزایش دما، برای انرژی آزاد گیس سیستم، ورقه‌های آروماتیک به صورت چیدمان‌های کروی شکل در هم تنیده می‌شوند و در نهایت کره‌های مزوفاز کربنی تشکیل می‌گردند. هم‌چنین طبق شکل، زنجیره‌ای از مولکول‌های پلیمری تحت عنوان مولکول‌های PVA اطراف برخی از مولکول‌های صفحه‌ای آروماتیک تشکیل شده و مانع به هم چسبیدن و آگلومره شدن کره‌های مزوفاز کربنی می‌شوند و در نتیجه کره‌های با اندازه نانومتری نیز تشکیل می‌گردند. در مقایسه با سایر پژوهش‌های انجام شده به دلیل اینکه در پژوهش حاضر این زنجیره مولکول‌های PVA تشکیل شده‌اند، کره‌های مزوفاز کربنی با اندازه نانومتری نیز ایجاد شده است.

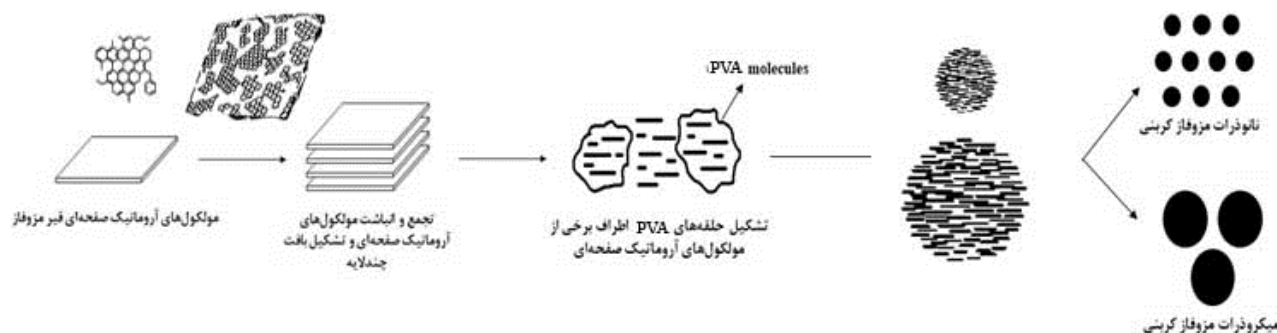
۳-۳- فازپایی ریزدانه‌های مزوفاز کربنی

از الگوهای پراش پرتو ایکس برای شناسایی فازهای موجود در ریزدانه‌های مزوفاز کربنی تهیه شده استفاده شد. شکل (۱۱) نتایج حاصل از آزمون پراش پرتو ایکس ریزدانه‌های مزوفاز کربنی تهیه شده را نشان می‌دهد. به‌طور کلی شاخصه بارز شناسایی ریزدانه‌های مزوفاز کربنی با استفاده از الگوهای پراش

در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت تحت اتمسفر گاز آرگون را نشان می‌دهند. همان‌طور که در تصاویر مشاهده می‌شود، در همه نمونه‌ها بعد از انجام مرحله کربنیزاسیون تقریباً تمام ذرات قیر مزوفاز از حالت غیرکروی و نامنظم خود، به شکل کاملاً کروی و منظم با توزیع کاملاً یکنواخت تبدیل شده‌اند. هم‌چنین، کره‌های ایجاد شده سطحی کاملاً صاف دارند و هیچ‌گونه حفره یا فرورفتگی در سطح آن‌ها وجود ندارد. طبق نتایج به دست آمده، توزیع اندازه ذرات ریزدانه‌های مزوفاز کربنی تهیه شده، از ۸۰ نانومتر تا ۱۲ میکرومتر می‌باشد.

همان‌طور در نتایج مشاهده می‌شود، در نمونه SIOS که هم فرآیند اکسیداسیون (پایدارسازی) با استفاده از اسید نیتریک ۶۵ درصد در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت، هم فرآیند سوکسله با استفاده از حلال پیریدین و هم فرآیند کربنیزاسیون به وسیله کوره لوله‌ای در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت تحت اتمسفر گاز آرگون در این نمونه انجام شده است، تعداد کره‌های مزوفاز کربنی تشکیل شده، نسبت به سایر نمونه‌ها بسیار بیشتر بوده و اندازه کره‌ها نیز بسیار کوچک‌تر و در حد نانومتری می‌باشد که می‌تواند سبب ایجاد خواص بهتری نسبت به کره‌های با اندازه میکرومتری شود.

جدول (۴) نتایج حاصل از آزمون طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس ریزدانه‌های مزوفاز کربنی تهیه شده در پژوهش را نشان می‌دهد. طبق نتایج به دست آمده، ریزدانه‌های مزوفاز کربنی، دارای حدود ۹۳ درصد وزنی کربن، ۳ درصد وزنی نیتروژن، ۴ درصد وزنی گوگرد و مقدار بسیار ناچیزی اکسیژن می‌باشد. هم‌چنین درصد اجزای نامحلول در تولوئن (TI) برای ریزدانه‌های مزوفاز کربنی تهیه شده برابر ۱۰ درصد می‌باشد که نشان می‌دهد ریزدانه‌های مزوفاز کربنی تهیه شده دارای مقادیر



شکل ۱۰- سازوکار تشکیل کره‌های مزوفاز کربنی در زمینه قیر مزوفاز.

به ترتیب برابر ۷۱، ۷۴، ۷۷، ۸۰ و ۸۳ نانومتر می‌باشد. در مقایسه با پژوهش سایر محققان، اندازه کریستالیت‌ها در ریزدانه‌های مزوفاز کربنی تهیه شده به روش سوسپانسیون در پژوهش حاضر بسیار کوچک‌تر از اندازه کریستالیت‌ها در پژوهش محققان دیگر (۲-۴) است. به همین دلیل پیک‌های ایجاد شده در نتایج آزمون پراش پرتو ایکس در پژوهش حاضر، دارای پهنای بیشتری نسبت به پیک‌های موجود در نتایج سایر پژوهش‌ها هستند.

$$D = 0.9\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (1)$$

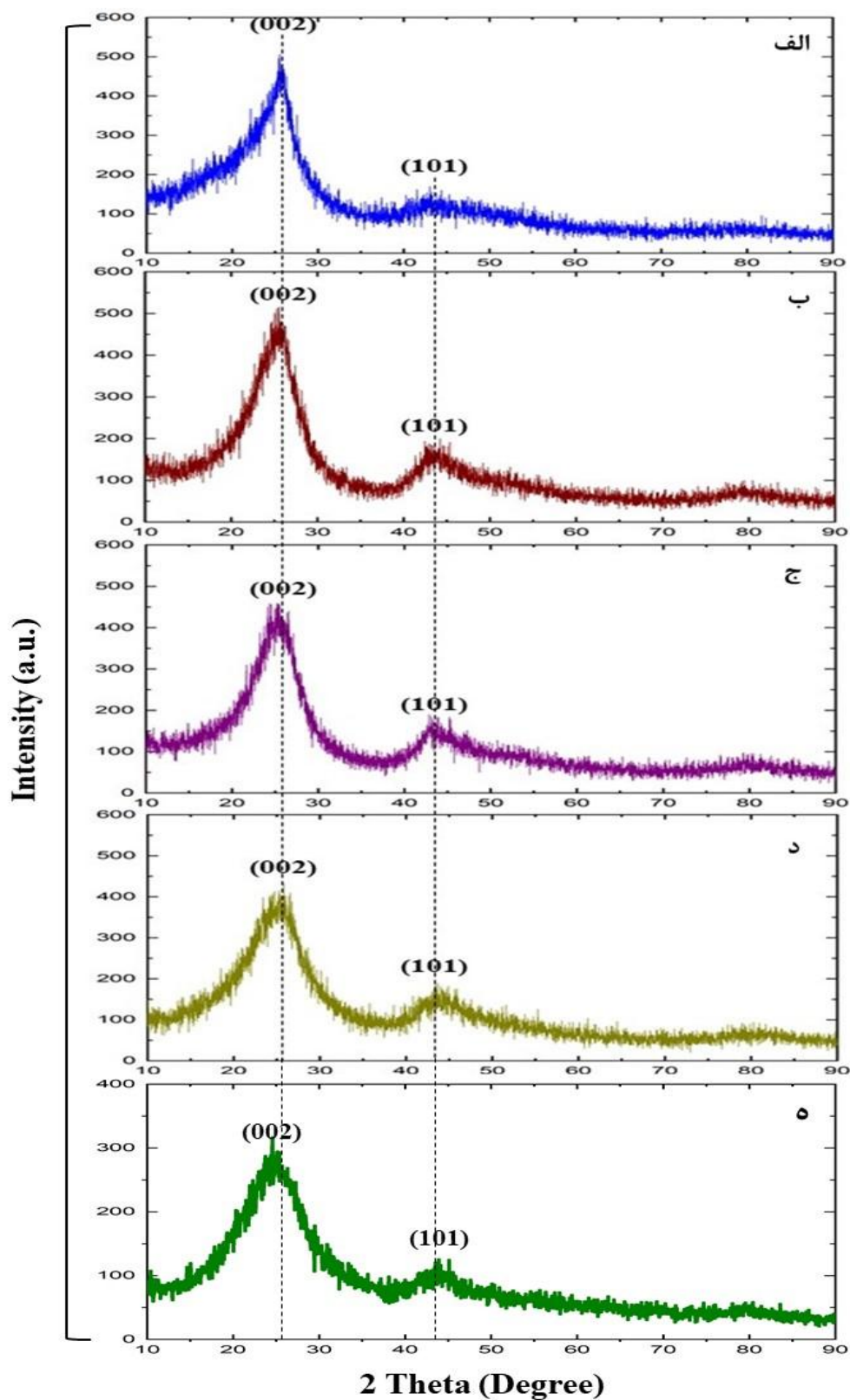
پیک مربوط به پراش پرتو ایکس از صفحه بلوری (۰۰۲) گرافیت در زاویه 2θ برابر 26° درجه در الگوهای پراش پرتو ایکس، می‌توان درصد پیوندهای پای یا دوگانه (π) و زیگما (پیوندهای یگانه یا کوالانسی) که هر کدام به ترتیب مربوط به حضور ترکیبات آروماتیک و آلیفاتیک در ریزدانه‌های مزوفاز کربنی می‌باشند، را تعیین نمود. شکل (۱۲) منحنی‌های فیت شده بر پیک مربوط به پراش از صفحه بلوری (۰۰۲) گرافیت را نشان می‌دهند. با استفاده از این منحنی‌ها و رابطه (۲)، درصد پیوندهای پای (π) و زیگما محاسبه شده‌اند که در جدول (۵) نشان داده شده است.

۱۰۰ × (سطح زیر منحنی پای + سطح زیر منحنی زیگما) / سطح زیر منحنی پای = درصد پیوند پای (π) (۲)
در میان نمونه‌های تولید شده در پژوهش، نمونه SIOS دارای پیوندهای پای بیشتر و پیوندهای زیگما کمتر و در واقع ترکیبات آروماتیک بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها است. به

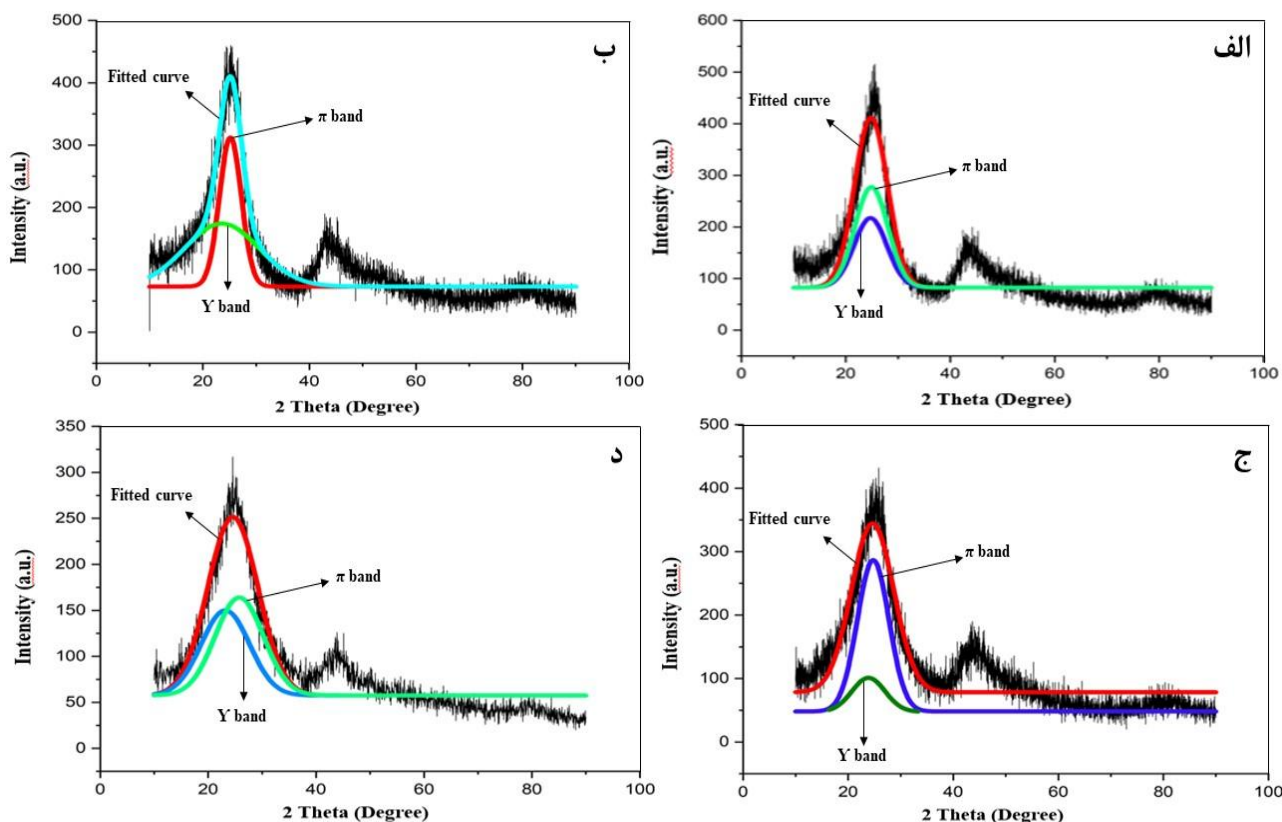
پرتو ایکس، حضور پیک مربوط به پراش پرتو ایکس از صفحه بلوری (۰۰۲) گرافیت است. مطابق نتایج، مشاهده می‌شود که دو عدد پیک در زوایای 2θ برابر 26° درجه و 43° درجه در همه نمونه‌ها وجود دارد که به ترتیب مربوط به پراش پرتو ایکس از صفحات بلوری (۰۰۲) و (۱۰۱) گرافیت می‌باشد و نشان می‌دهد که ریزدانه‌های مزوفاز کربنی ساختاری مشابه ساختار گرافیت دارند.

همان‌طور که در تصاویر مشاهده می‌شود، شدت پیک موجود در زاویه 2θ برابر 26° در الگوی پراش پرتو ایکس قیر مزوفاز تهیه شده به عنوان پیش‌ماده، نسبت به سایر نمونه‌ها کمتر است که این مسئله نشان می‌دهد ساختار بلوری قیر مزوفاز نسبت به ساختار بلوری ریزدانه‌های مزوفاز کربنی به دست آمده، از نظم بلوری کمتری برخوردار است. همچنین با مقایسه الگوهای پراش ریزدانه‌های مزوفاز کربنی به دست آمده با یکدیگر، مشاهده می‌شود که در الگوی پراش نمونه SIS پیک موجود در زاویه 2θ برابر 26° درجه تیزتر بوده و در نتیجه ساختار بلوری نمونه SIS دارای نظم بلوری بیشتری است و ساختار بلوری نزدیک‌تری به ساختار گرافیت دارد.

هم‌چنین، اندازه کریستالیت‌های نمونه‌های گوناگون با استفاده از رابطه شرر (رابطه ۱) محاسبه شد. در این رابطه، λ طول موج پرتو ایکس، β پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه بر حسب رادیان و θ زاویه پراش بر حسب درجه برای صفحه بلوری (۰۰۲) است. اندازه کریستالیت‌های محاسبه شده با رابطه (۱) برای قیر مزوفاز و نمونه‌های S1.5S، S1S، S2O و SIOS



شکل ۱۱- نتایج آزمون پراش پرتو ایکس (الف) قیر مزوفاز، (ب) نمونه S1S، (ج) نمونه S1.5S، (د) نمونه S2O و (ه) نمونه S1OS. با استفاده از روش فیت کردن (تطبیق یا برازش) منحنی بر روی



شکل ۱۲- منحنی فیت شده و پیک‌های زیگما و پای (π): الف) نمونه S1S، ب) نمونه S1.5S، ج) نمونه S2O و د) نمونه S1OS.

جدول ۵- مقادیر پیوندهای پای و زیگما نمونه‌های تولید شده در پژوهش

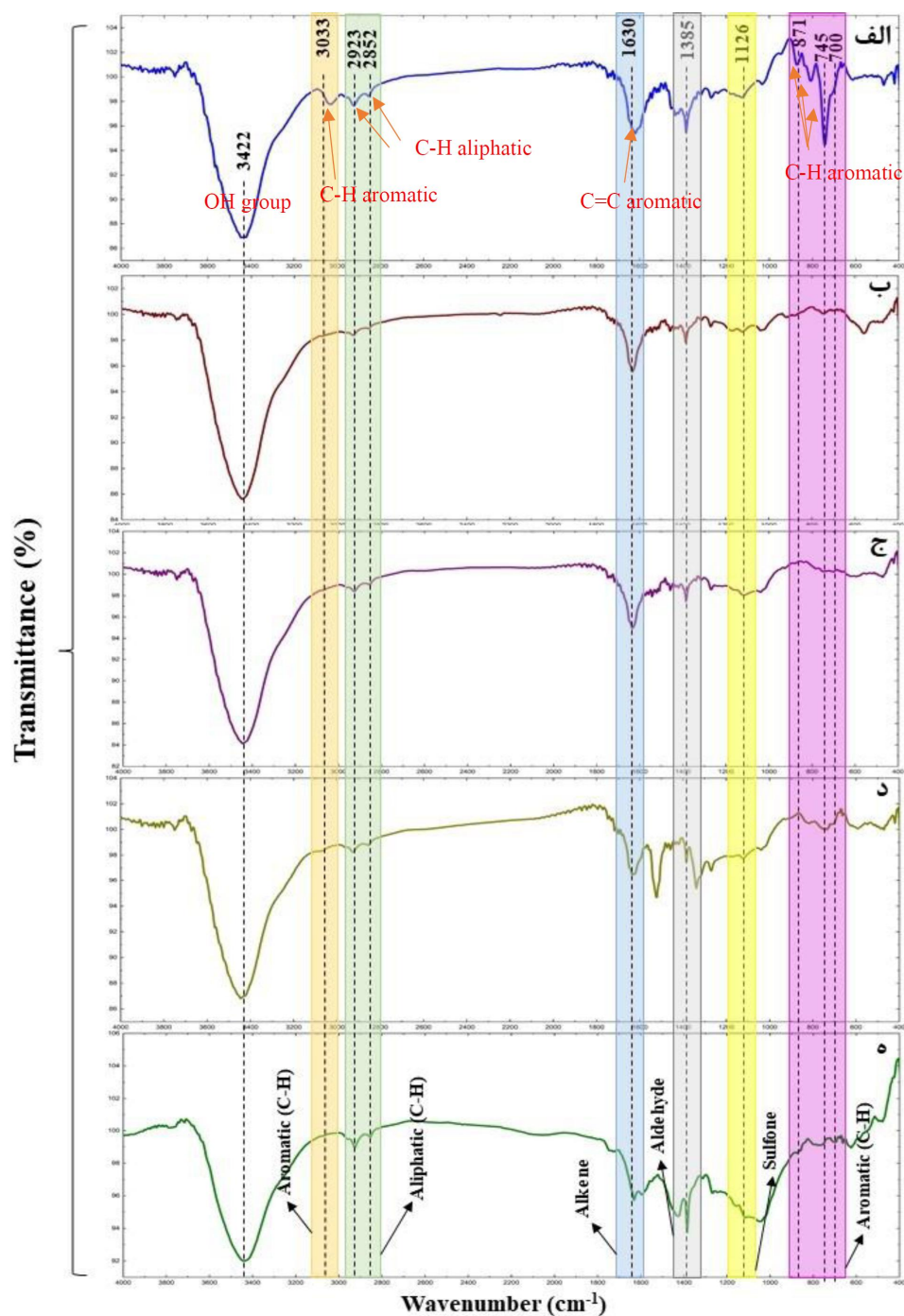
نمونه‌ها	۲θ پیوند زیگما	۲θ پیوند پای	سطح پیوند زیگما	سطح پیوند پای	درصد پیوند زیگما	درصد پیوند پای
S1S	۲۳/۷۰۸۲۹	۲۵/۸۹۶۲	۱۳۶۷/۲۷۵۸	۱۵۴۳/۵۵۹۶۴	۴۰/۸۸	۵۹/۱۲
S1.5S	۲۳/۵۷۵۰۱	۲۵/۱۷۱	۱۱۳۷/۳۱۵۵۴	۱۷۸۰/۴۶۳۱۱	۴۱/۰۱	۵۸/۹۹
S2O	۲۳/۹۴۹۸۸	۲۵/۷۶۳۵۶	۱۱۵۹/۵۶۴۶۴	۱۸۰۵/۳۴۵۴۳	۴۹/۷۶	۵۰/۲۴
S1OS	۲۳/۱۹۱۶۵	۲۵/۷۸۳۷۱	۱۰۳۴/۹۵۵۴۷	۱۱۹۶/۲۵۵۸۷	۴۰/۳۹	۵۹/۶۱

۴-۳- بررسی گروه‌های عاملی و پیوندهای موجود در

ریزدانه‌های مزوفاز کربنی

از آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز برای مطالعه گروه‌های عاملی و پیوندهای ریزدانه‌های مزوفاز کربنی تهیه شده استفاده شد. نتایج آزمون در شکل (۱۳) نشان داده شده است. مشخصه اصلی شناسایی ریزدانه‌های مزوفاز کربنی با استفاده از آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه، حضور دو عدد پیک در محدوده طول موج‌های برابر 1630 cm^{-1} و

همین دلیل تعداد کره‌های مزوفاز کربنی در این نمونه بیشتر بوده و اندازه آن‌ها نیز کمتر از بقیه نمونه‌ها است. در مقایسه با سایر تحقیقات انجام شده، مقادیر پیوندهای پای در پژوهش حاضر کمتر از مقادیر به دست آمده در پژوهش‌های انجام شده توسط سایر محققان (۱۱ و ۱۲) است که نشان می‌دهد میزان ترکیبات آروماتیک در این پژوهش کمتر از سایر پژوهش‌های انجام شده است.



شکل ۱۳- نتایج آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری:

(الف) قیر مزوفاز، (ب) نمونه S1S، (ج) نمونه S1.5S، (د) نمونه S2O و (ه) نمونه SIOS.

همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، همه نمونه‌ها در محدوده طول موج‌های 700 cm^{-1} الی 900 cm^{-1} دارای پیک‌های با شدت‌های گوناگون هستند که مربوط به پیوندهای کربن

3033 cm^{-1} می‌باشد که به ترتیب اطلاعاتی را در رابطه با گروه‌های عاملی $\text{C}=\text{C}$ و کربن - هیدروژن (C-H) آروماتیک موجود در سطح ریزدانه‌های مزوفاز کربنی ارائه می‌دهد (۱۳).

کمترین میزان نسبت I_D/I_G را دارا است شبکه بلوری منظم‌تری نسبت به سایر نمونه‌ها دارد و در واقع شبکه بلوری آن به شبکه بلوری گرافیت نزدیک‌تر است. این موضوع اهمیت مرحله اکسیداسیون با کمک اسید نیتریک در تثبیت زنجیره‌های مزوفاز کربنی را نشان می‌دهد.

در مقایسه با پژوهش سایر محققان (۱۱)، مقادیر نسبت شدت نوار D به شدت نوار G (I_D/I_G) به‌دست آمده برای همه نمونه‌ها در پژوهش حاضر بیشتر از مقادیر به‌دست آمده در پژوهش محققان دیگر می‌باشد که نشان می‌دهد ریزدانه‌های مزوفاز کربنی تولید شده به روش سوسپانسیون در این پژوهش، دارای عیوب ساختاری و مقدار بی‌نظمی بیشتری نسبت به ریزدانه‌های مزوفاز کربنی تولید شده با استفاده از سایر روش‌های انجام شده توسط محققان دیگر می‌باشد.

با استفاده از روش فیت کردن منحنی بر روی پیک‌های موجود در طیف رامان، می‌توان میزان کربن با شبکه نامنظم یا دوده و کربن با شبکه منظم یا گرافیت ایده‌آل در ریزدانه‌های مزوفاز کربنی را تعیین نمود. شکل (۱۵) منحنی‌های فیت شده بر قله‌های مربوط به نوارهای D و G در نتایج آزمون طیف-سنجی رامان نمونه‌های تولید شده در پژوهش را نشان می‌دهد. در این شکل پیک G مربوط به گرافیت با شبکه منظم (ایده‌آل)، پیک‌های D_1 ، D_2 و D_4 مربوط به گرافیت با شبکه نامنظم و پیک D_3 نیز مربوط به کربن با شبکه نامنظم (آمورف) است (۱۱). با استفاده از این منحنی‌ها، میزان کربن با شبکه نامنظم و کربن با شبکه منظم یا گرافیت شده محاسبه شده‌اند که در جدول (۶) نشان داده شده است. مقادیر A_{D3}/A_{All} و A_G/A_{All} به‌ترتیب درصد گرافیت ایده‌آل و کربن با شبکه نامنظم (آمورف) را نشان می‌دهد.

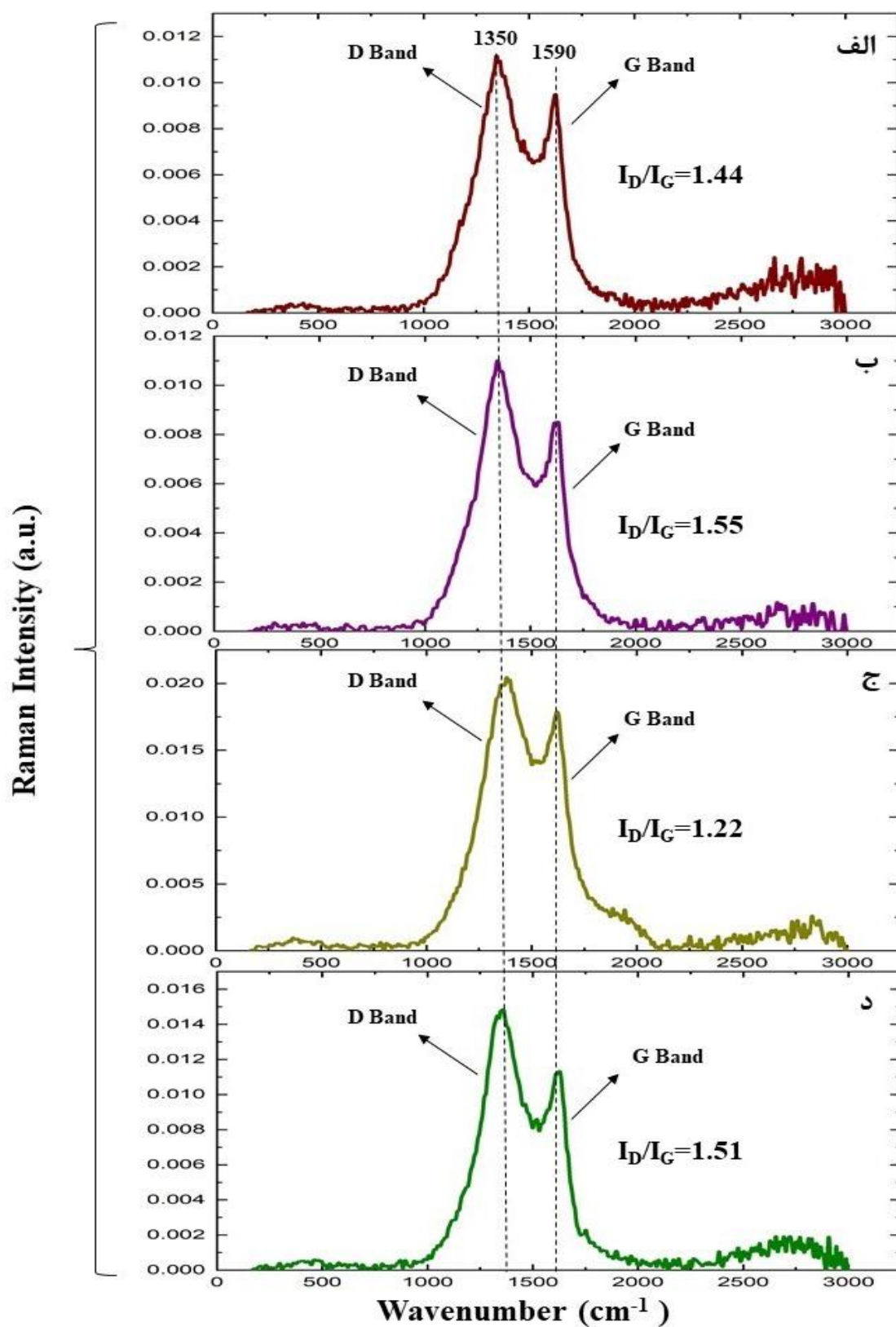
همان‌طور که در جدول (۶) مشاهده می‌شود، در میان نمونه‌های تولید شده در پژوهش، نمونه S20 دارای کربن با شبکه منظم (گرافیت ایده‌آل) بیشتر و کربن با شبکه نامنظم (آمورف) کمتری نسبت به سایر نمونه‌ها می‌باشد. به‌طور کلی با مقایسه نتایج به‌دست آمده در روش سوسپانسیون

- هیدروژن (C-H) خارج از صفحه ترکیبات آروماتیک می‌باشند. همچنین پیک موجود با طول موج 3033 cm^{-1} ، ارتعاشات کششی پیوندهای C-H در حلقه‌های آروماتیک است. پیک‌های موجود با طول موج‌های 2923 cm^{-1} و 2852 cm^{-1} به‌ترتیب پیوندهای ارتعاشی گروه متیلن (CH_2) و ارتعاشات خمشی پیوندهای C- CH_3 مربوط به ترکیبات آلیفاتیک را نشان می‌دهند. مطابق نتایج، تعدادی پیک با طول موج‌های 1385 cm^{-1} و 1126 cm^{-1} نیز مشاهده می‌شوند که پیک‌های در محدوده طول موج 1385 cm^{-1} الی 1630 cm^{-1} مربوط به گروه آلکان‌ها و پیک با طول موج 1126 cm^{-1} نیز مربوط به حضور ترکیبات سولفون می‌باشد.

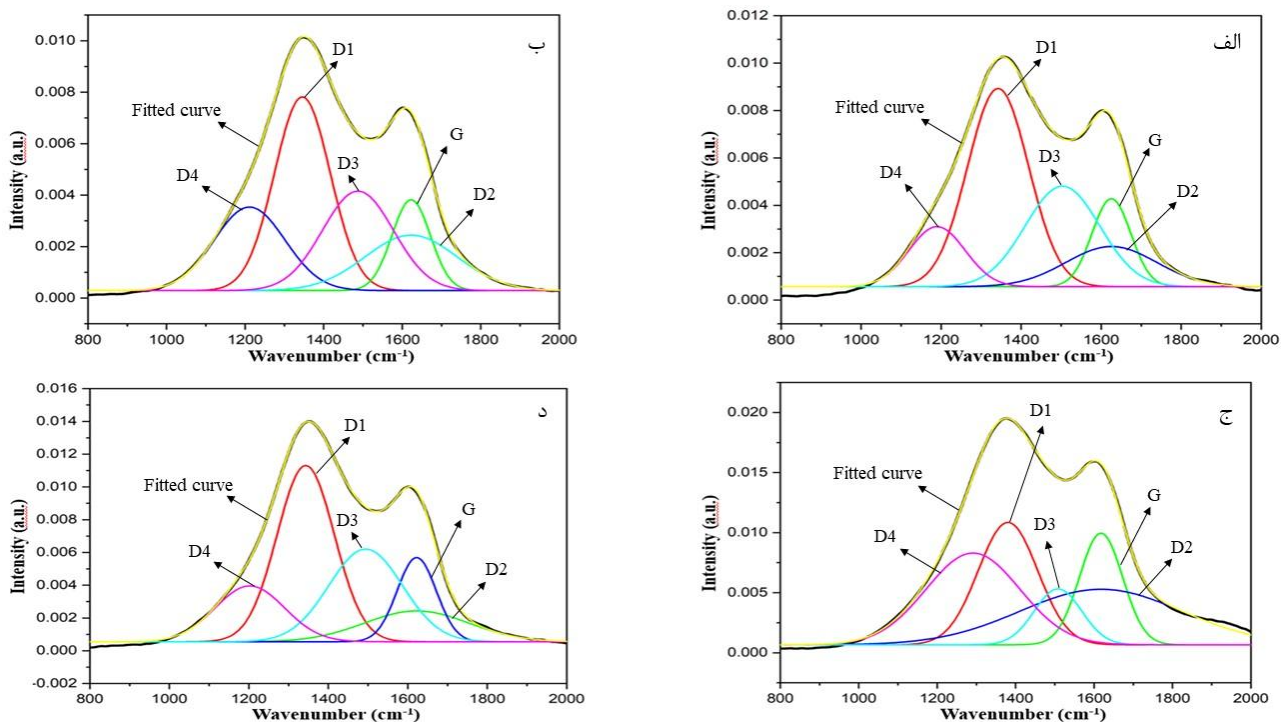
۳-۵- بررسی نظم ساختاری و میزان بی‌نظمی در ریزدانه‌های مزوفاز کربنی

برای بررسی نظم ساختاری ریزدانه‌های مزوفاز کربنی تهیه شده، از آزمون طیف‌سنجی رامان استفاده شد. طبق مطالعات انجام شده در رابطه با بررسی و مشخصه‌یابی ریزدانه‌های مزوفاز کربنی، مهم‌ترین قله‌ها برای شناسایی ریزدانه‌های مزوفاز کربنی با استفاده از آزمون طیف‌سنجی رامان، قله‌های با عدد موج‌های برابر 1350 cm^{-1} و 1590 cm^{-1} هستند که به‌ترتیب، نوارهای D و G نامیده می‌شوند و مربوط به شبکه نامنظم گرافیت و شبکه ایده‌آل گرافیت می‌باشند.

شکل (۱۴) نتایج حاصل از آزمون طیف‌سنجی رامان ریزدانه‌های مزوفاز کربنی را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، هر دو نوار D و G در همه نمونه‌ها حضور دارند. نسبت شدت نوار D به‌شدت نوار G (I_D/I_G) در آزمون طیف‌سنجی رامان، ترتیب ریزساختار مواد کربنی را نشان می‌دهد. کاهش در مقدار I_D/I_G بیانگر این است که تعداد عیوب ساختاری و مقدار بی‌نظمی در ساختار مواد کربنی نیز کاهش می‌یابد. مطابق نتایج به‌دست آمده، مقدار I_D/I_G برای نمونه‌های S1S، S1.5S، S2O و S1OS به‌ترتیب برابر $1/44$ ، $1/55$ ، $1/22$ و $1/51$ می‌باشد که نشان می‌دهد نمونه S2O به دلیل این‌که



شکل ۱۴- نتایج آزمون طیف‌سنجی رامان (الف) نمونه S1S، (ب) نمونه S1.5S، (ج) نمونه S20 و (د) نمونه S10S



شکل ۱۵- منحنی فیت شده و پیک‌های D1، D2، D3، D4 و G: (الف) نمونه S1S، (ب) نمونه S1.5S، (ج) نمونه S2O و (د) نمونه SIOS.

جدول ۶- مقادیر کربن با شبکه نامنظم یا دوده و کربن با شبکه منظم یا گرافیت ایده‌آل نمونه‌های تولید شده در پژوهش

نمونه‌ها	A_{D1}	A_{D2}	A_{D3}	A_{D4}	A_G	$A_G/A_{All}(\%)$	$A_{D3}/A_{All}(\%)$
S1S	۱/۶۰۱۷۸	۰/۴۸۲۶۳	۰/۹۹۰۶۳	۰/۴۴۶۳	۰/۴۵۱۵	۱۱/۳۶	۲۴/۹۳
S1.5S	۱/۳۴۱۸۶	۰/۶۳۵۷۲	۰/۸۷۵۲۹	۰/۷۳۳۶۵	۰/۴۳۳۵۳	۱۰/۷۸	۲۱/۷۷
S2O	۱/۹۳۸۲۲	۲/۳۸۷۳	۰/۷۰۳۹۲	۲/۲۹۰۲۱	۱/۲۸۴۰۵	۱۴/۹۲	۸/۱۸
SIOS	۱/۹۴۶۴۶	۰/۶۱۸۴۹	۱/۳۱۶۲	۰/۷۴۶۶۶	۰/۶۳۳۷۳	۱۲/۰۴	۲۵/۰۱

جدول ۷- مقایسه اندازه ذرات و بازده ریزدانه‌های مزوفاز کربنی تولید شده با روش سوسپانسیون در پژوهش حاضر با سایر روش‌ها

پژوهش	روش مورد استفاده	توزیع اندازه ذرات	مورفولوژی	بازده
پژوهش حاضر	سوسپانسیون	۸۰ نانومتر الی ۱۲ میکرومتر	کروی	۳۵ درصد
سبحانی (۵) و همکاران	کربنی سازی فاز مایع	۱۰ الی ۴۰ میکرومتر	کروی	۲۰ درصد
شنجوان (۹) و همکاران	سوسپانسیون	۲ الی ۳ میکرومتر	کروی	۳۰ درصد
کوداما (۷) و همکاران	امولسیون	۱ الی ۴۰ میکرومتر	کروی	۳۰ درصد
آنیشا (۸) و همکاران	ترکیبی	۱ الی ۱۵ میکرومتر	کروی	۲۵ درصد

های مزوفاز کربنی، برتری‌های ویژه‌ای دارد. در این پژوهش، ریزدانه‌های مزوفاز کربنی با استفاده از روش سوسپانسیون، از قیر مزوفاز تولید شدند.

بررسی‌های ریخت‌شناسی نشان داد که مورفولوژی ذرات MCMB کروی و توزیع اندازه ذرات گسترده از ۸۰ نانومتر تا ۱۲ میکرومتر بودند. ذرات میکرومتری از به‌هم‌پیوستن صفحات شش‌گوش گرافیت به‌صورت کروی تشکیل می‌شود و ذرات نانومتری به دلیل حضور مولکول‌های PVA از طریق سازوکار دافعه فضایی ایجاد می‌شوند. همچنین، در مقایسه با سایر پژوهش‌ها در زمینه تولید MCMB به روش سوسپانسیون، در این پژوهش، انجام فرآیند استخراج با حلال پیریدن بعد از اتمام مرحله سوسپانسیون، منجر به جدا شدن هیدروکربن‌های آروماتیک با جرم مولکولی بیشتر از ترکیبات آلیفاتیک و آروماتیک با جرم مولکولی کمتر شده است. کربونیزاسیون ترکیبات آروماتیک با جرم مولکولی بیشتر، منجر به تشکیل کره-های مزوفاز کربنی کوچک‌تر می‌شود. نتایج فیت کردن XRD و رامان نشان داد نمونه S2O دارای کمینه کربن آمورف (پیک D3 در رامان)، بیشترین درصد پیوند زیگما و بیشترین درصد نظم/نقص بلوری یا نسبت شدت پیک G/D در رامان است. این موضوع اهمیت مرحله اکسیداسیون در اتصال و تثبیت صفحات لایه‌ای شکل گرافیت با پیوند اکسیژن و سپس حذف پیوند اکسیژن در مرحله کربونیزاسیون را می‌رساند.

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.

با نتایج به‌دست آمده در روش‌های دیگر (۲-۴) انجام شده توسط سایر محققان، می‌توان به این نتیجه رسید که روش سوسپانسیون نسبت به سایر روش‌ها دارای بازده بالاتری از تشکیل ذرات کروی (۳۵ درصد، جدول ۷) می‌شود. همچنین این روش باعث ایجاد توزیع گسترده اندازه ذرات از مقیاس نانومتر تا مقیاس میکرومتر می‌شود. با مقایسه نتایج پژوهش حاضر با نتایج پژوهشی که توسط شنجوان (۹) و همکاران با استفاده از روش سوسپانسیون انجام شد، مشاهده می‌شود که در این پژوهش کره‌های مزوفاز کربنی با اندازه‌های نانومتری نیز تشکیل شد که این مسئله باعث ایجاد خواص مطلوب‌تری نسبت به کره‌های مزوفاز کربنی با اندازه‌های میکرومتری می‌شود اما در پژوهش شنجوان (۹) و همکاران، کره‌های مزوفاز کربنی دارای اندازه‌های میکرومتری بودند. دلیل این مسئله این است که در پژوهش حاضر فرآیند سوکسله نیز با استفاده از حلال پیریدن بر روی ذرات قیر انجام شد تا هیدروکربن‌های آروماتیک با جرم مولکولی بیشتر از اجزاء آروماتیک با جرم مولکولی کمتر جدا شود. کربونیزاسیون هیدروکربن‌های آروماتیک با جرم مولکولی بیشتر منجر به تشکیل کره‌های مزوفاز کربنی کوچک‌تر می‌شود (۱۰ و ۱۴). اما در پژوهش شنجوان (۹) فرآیند سوکسله انجام نشده است. جدول (۷) مقایسه بین روش مورد استفاده در پژوهش حاضر با سایر روش‌های مورد استفاده در پژوهش‌های انجام شده توسط محققان دیگر را نشان می‌دهد.

۴- نتیجه‌گیری

دستیابی به روشی با بازده بالا و در حین حال ارزان قیمت، نسبت به سایر روش‌های تولید ریزدانه‌های مزوفاز کربنی، امری مهم در تولید انبوه این ماده می‌باشد. روش سوسپانسیون به دلیل داشتن ویژگی‌هایی همچون قابلیت کنترل اندازه ذرات محصول، توزیع اندازه ذرات گسترده، سرعت تولید بالا، ارزان‌تر بودن و در دسترس بودن مواد اولیه مصرفی، شکل کروی محصول و عملکرد و بازده بالاتر، نسبت به سایر روش‌های تولید ریزدانه-

واژه‌نامه

1. meso carbon micro bead (MCMB)
2. spark plasma sintering (SPS)
3. soxhelet
4. Polyvinyl alcohol (PVA)
5. toluene insoluble part (TI)
6. field emission scanning electron microscope (FESEM)
7. X-ray diffraction (XRD)
8. Fourier transform infrared spectrometer (FTIR)
9. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)

مراجع

1. Bagheri H, Hashemipor H, Shah heydari A, Carbon allotropes and their applications in various industries. The first national conference on applied research in science and engineering, Iqbal Lahori Institute of Higher Education, Mashhad, 2016.
2. Yuan M, Cao B, Meng C, Zuo H, Li A, Ma Zh, et al. Preparation of pitch-based carbon microbeads by a simultaneous spheroidization and stabilizat ion process for lithium-ion batteries. Chemical Engineering Journal. 2020; 400 :125-948. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2020.125948>
3. 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. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.03.010>
4. 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. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00215-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00215-8)
5. Sobhani M, Loghman Estraki MR, Mansouri H, Naderi M, Mohammad Sharifi E, Nasr Esfahani AR, Fabrication of MCMB from coal Tar by liquid phase carbonization method, MSC Thesis, Malek Ashtar University of Technology, 2023. <https://doi.org/10.47176/JAME.41.4.24501>
6. Marsh H, Diez MA. Mesophase of graphitizable carbons, Liquid crystalline and mesomorphic polymers. New York: Springer; 1994. p. 231-257. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-8333-8_7
7. 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. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(91\)90093-X](https://doi.org/10.1016/0008-6223(91)90093-X)
8. Chaudhary A, Teotia S, et al. Engineering novel synthetic strategy to develop Meso Carbon Micro Beads for multifunctional application. Materials Research Express, 2018; 5: 045-011. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aab454>
9. 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. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.753.231>
10. Bhatia G, Fitzer E, Kompalik D. Mesophase formation in defined mixtures of coal tar pitch fractions. Carbon. 1986; 24(4): 489-94. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(86\)90273-3](https://doi.org/10.1016/0008-6223(86)90273-3)
11. Yan L, Fang Y, Deng J, Zhu Y, Zhang Y, Cheng J, Zhao X. Preparation and Characterization of Mesocarbon Microbeads by the Co-Polycondensation of High-Temperature Coal Tar Pitch and Coal Pyrolytic Extracts. Materials. 2022;15(15):5136. <https://doi.org/10.3390/ma15155136>
12. 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. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106832>
13. Wang F, Jiao S, Liu W, Biney BW, Guo A, Chen K, Liu H, Liu D, Xia D, Wang Z. Preparation of mesophase carbon microbeads from fluidized catalytic cracking residue oil: The effect of active structures on their coalescence. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2021;156:105166. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105166>
14. Wang M, Yang B, Yu T, Yu X, Rizwan M, Yuan X, Nie X, Zhou X. Research progress in the preparation of mesophase pitch from fluid catalytic cracking slurry. RSC advances. 2023;13(27):18676-89. <https://doi.org/10.1039/D3RA01726E>