

سنتز کربن مشتق شده از کاربید کلسیم به روش واکنش مکانوشیمیایی کاربید کلسیم با گوگرد، سولفید آهن و اکسید روی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

مهسا رسولی ثمر، صمد قاسمی، اکبر حیدرپور

گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی همدان، همدان

*Mahsa.rasoulisamar@gmail.com

چکیده:

در این مطالعه سنتز مکانوشیمیایی کربن مشتق شده از کاربید کلسیم ($\text{CaC}_2\text{-CDC}$) در دمای محیط متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. محاسبات ترمودینامیکی تایید کننده‌ی امکان پذیری واکنش کاربید کلسیم با گوگرد، سولفید آهن و اکسید روی در دمای محیط به منظور سنتز کربن مشتق از کاربید کلسیم بود. سنتز CDC به روش واکنش مکانوشیمیایی کاربید کلسیم و واکنش دهنده‌ها با نسبت استوکیومتری در آسیای سیاره‌ای پر انرژی انجام شد. آسیاکاری با سرعت چرخش ۳۰۰ دور بر دقیقه و با نسبت وزنی گلوله به پودر ۲۰ به ۱ و در مدت زمان ۱، ۳، ۵، ۷ و ۱۰ ساعت برای واکنش کاربید کلسیم و گوگرد و مدت زمان ۱۰ ساعت برای واکنش کاربید کلسیم و سولفید آهن و اکسید روی انجام شد. به منظور حذف سولفید کلسیم و اکسید کلسیم همراه با CDC در محصولات واکنش مکانوشیمیایی، مخلوط‌های آسیا شده در اسید کلریدریک ۵٪ تحت انحلال قرار گرفتند و CDC با شستشوی مکرر با آب مقطر و فیلتراسیون بدست آمد. برای مشخصه‌یابی مواد اولیه و محصولات از روش‌های SEM ، XRD ، FTIR استفاده شد. الگوهای پراش مخلوط‌های آسیا شده نشان دهنده‌ی انجام واکنش بین کاربید کلسیم و گوگرد تنها در مدت زمان ۱۰ ساعت بود. در واکنش‌های دیگر نیز الگوهای پراش نشان از انجام واکنش‌ها در زمان ۱۰ ساعت بودند. پس از اسیدشویی، سولفید کلسیم در واکنش کاربید و گوگرد و سولفید آهن و همچنین اکسید کلسیم در واکنش کاربید و اکسید روی حل شده و فقط پیک‌های مربوط به کربن در الگوی پراش مشخص شدند. تصاویر میکروسکوپی الکترونی نشان دهنده‌ی تخلخل‌های نانومتری با تعداد زیاد بودند. طبق نتایج Raman کربن‌های به دست آمده با درجه گرافیت بالا بودند و همچنین نتایج FTIR تشکیل پیوندهای کربن را تایید کرد. همچنین طبق نتایج درجه گرافیتی شدن در واکنش با گوگرد بیش‌ترین و سولفید آهن کم‌ترین بود. به همین ترتیب کم‌ترین بی‌نظمی مربوط به CDC سنتز شده از کاربید کلسیم و گوگرد و بیش‌ترین مربوط به واکنش کاربید کلسیم و سولفید آهن بود.

20.1001.1.23222352.1400.10.0.25.8

کلیدواژه:

سنتز، کربن مشتق از کاربید،
کاربید کلسیم، واکنش
مکانوشیمیایی.

کد DOR:

۱- مقدمه

داشتن ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد،

کاربردهای گسترده‌ای مانند کاربرد در ساخت باتری [۱، ۲]،

مواد کربنی (CM)^۱ در سال‌های اخیر به دلیل

^۱ Carbon Materials



نشان داد [۸، ۹، ۱۴]. برای ساخت CDC می‌توان از انواع کاربیدها مانند TiC [۱۸-۱۵]، ZrC [۱۹]، VC [۲۰]، SiC [۲۱]، Mo_2C [۲۲] و Ti_2Al [۲۳] استفاده نمود. به عنوان مثال Yuri Gogotsi [۲۴] و همکاران علت ظرفیت بسیار بالای کربن مشتق شده از TiC را به کنترل دقیق توزیع اندازه منافذ نسبت دادند که این امر ناشی از مطابقت دقیق اندازه یون‌های الکترولیت تخلیه شده با اندازه منافذ کربن در الکترود است. همچنین Presser و همکاران [۹] افزایش ظرفیت غیر عادی CDC را هنگامی که اندازه منافذ کم‌تر از ۱ nm بود گزارش کردند که می‌تواند دلیل بر این نکته باشد که CDC با خواص الکتریکی عالی خود یکی از مناسب‌ترین گزینه‌ها برای کاربردهای مرتبط با انرژی است.

به منظور سنتز CDC، کاربیدها به طور معمول در واکنش با گاز کلر یا ذوب کلرید قرار می‌گیرند و منجر به تشکیل کلرید فلز یا کلرید عناصر شبه‌فلزی قابل حذف می‌شوند. در نتیجه‌ی این واکنش‌ها، کربن بسیار ریز با تخلخل بالا تشکیل می‌شود [۲۵]. علاوه بر این، تحقیقات نشان می‌دهد که توزیع اندازه منافذ CDC می‌تواند در ابعاد زیر نانومتر یا حتی نانومتر با بهینه‌سازی دمای کلریناسیون تنظیم شود [۲۶]. به عنوان مثال Jun Chen و همکاران [۲۷] موفق به سنتز کربن مشتق شده از کاربونیترید $TiC_{0.5}N_{0.5}$ با تخلخل‌های با اندازه ۲-۴ نانومتر (مزوپور) و تخلخل‌های میکروپور فراوان شدند. این کربن همچنین ظرفیت بار ویژه بالا (279 Fg^{-1}) از خود نشان داد.

با وجود مزایای ذکر شده، بیش‌تر کاربردهای قابل استفاده در

جاذب‌ها [۳-۵] و کاتالیست‌ها [۶، ۷] یافته است. کربن به دست آمده از استخراج عناصر فلزی و شبه فلزی از مواد کاربیدی، کربن مشتق شده از کاربید (CDC)^۱ نام دارد. از این روش برای سنتز مورفولوژی‌های مختلف کربن همچون کربن آمورف، گرافیت، نانولوله‌های کربنی و گرافن استفاده می‌شود. تحقیقات نشان داده است که سنتز کربن مشتق شده از کاربید با استفاده از روش‌های مختلفی همچون هالوژناسیون، اکسیداسیون انتخابی، تجزیه تحت خلا و روش مکانوشیمیایی می‌تواند صورت گیرد [۸، ۹]. سطح ویژه، اندازه منافذ، شیمی سطح و درجه گرافیت‌شدگی از پارامترهای مهمی هستند که در انواع مختلف کاربردها بر عملکرد کربن‌های متخلخل تأثیرگذار است. به طور خاص CDC متخلخل به دست آمده توسط فرآیند کلریناسیون به دلیل سطح ویژه بالا و اندازه منافذ قابل تنظیم و همچنین توزیع اندازه منافذ کم، به طور گسترده‌ای برای کاربردهای ابرخازن‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است [۹]. Kou و همکاران [۱۳-۱۰] کاربرد کربن مشتق شده از Mo_2C با اندازه تخلخل متوسط (مزوپور) با دیواره‌های گرافن چند لایه را به عنوان ماده الکترودی برای Li^{+} LIB^۲ بررسی کرده است [۱۰]. همچنین در گزارش‌های دیگری، محققین موفق به سنتز کربنی مشتق شده از کاربید با تخلخل بالا از روش هالوژناسیون شدند که این کربن قابلیت بالایی را در ذخیره انرژی الکتروشیمیایی (EES) با ظرفیت شارژ بالای 733 mA hg^{-1} با سرعت 100 Ag^{-1} بعد از گذشت ۱۰۰ چرخه و ظرفیت ویژه بالا 250 Fg^{-1} را در همان سرعت در محلول ۱ M H_2SO_4 از خود

^۲ Lithium Ion Batteries

^۱ Carbide Derived Carbon

^۲ Super Capacitors



تولید CDC گران قیمت هستند [۲۸]. علاوه بر این، بیش تر روش های سنتز CDC ها به شدت به کلر به عنوان ماده استخراج کننده فلز متکی هستند که گازی خطرناک بوده و به تجهیزات ویژه ای برای کار با گاز کلر نیاز است [۲۹]. کاربید کلسیم (CaC_2)، یک کاربید فلزی معمولی ارزان قیمت و از نظر تجاری در دسترس است که در نتیجه آن می تواند به عنوان یک پیش ماده ایده آل برای تولید CDC به شمار رود. گزارش های بسیاری از تولید CDC از کاربید کلسیم و گاز کلر وجود دارد، ولی گاز خطرناک کلر باعث پیچیده شدن مسیر تولید می شود. در نتیجه استفاده از یک روش کارآمد، مقرون به صرفه و غیر کلری برای تبدیل کاربید کلسیم به CDC از اهمیت بالایی برخوردار است. علاوه بر مزایای ذکر شده، کاربید کلسیم واکنش پذیری بالاتری نسبت به سایر کاربیدها دارد که آن را تبدیل به ماده ای ایده آل برای تولید کربن مشتق از کاربید کرده است [۳۰]. به عنوان مثال Xie و همکاران [۳۱] موفق به سنتز CDC ها با واکنش CaC_2 با CH_2Cl_2 ، CHCl_3 یا CCl_4 یا اسید اگزالیک در دمای $250-300^\circ\text{C}$ شدند. Li و همکاران [۳۲] نیز از واکنش کاربید کلسیم و گوگرد خالص در دمای 500°C موفق به سنتز کربن مشتق شده از CaC_2 با درجه گرافیت شدگی بالا شدند.

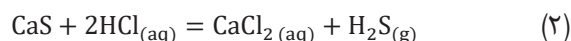
تمامی CDC های ذکر شده از طریق واکنش ترموشیمیایی CaC_2 با واکنش دهنده های مختلف سنتز می شوند و برخی از آن ها در شرایط خطرناک که در آن احتمال انفجار وجود دارد، انجام می شوند. بنابراین دما و فشار در این واکنش ها قابل کنترل نیستند و نمی توان در تولید در مقیاس انبوه از آن ها استفاده کرد. همچنین به دلیل انرژی شبکه بالای کاربید کلسیم، واکنش این کاربید

محدود می شود و امکان عدم حلالیت و دسترسی به آنیون های C_2^{2-} وجود دارد. در نتیجه به منظور واکنش این کاربید لازم است که شبکه آن شکسته شود و قابلیت دسترسی به آنیون های C_2^{2-} امکان پذیر باشد و برخورد موثر آن با سایر واکنش دهنده ها افزایش یابد. این امر به سهولت در یک دستگاه آسیا گلوله ای امکان پذیر است. در همین راستا، Xu و همکاران [۳۳] موفق به سنتز مواد کربنی از طریق واکنش CaC_2 با پلیمرهای کلر از دو طریق مکانوشیمیایی و ترموشیمیایی شدند. مطالعات آن ها نشان داد روش مکانوشیمیایی برای تولید گسترده مواد کربنی مناسب تر است و همچنین دارای سطح ویژه بالاتر و خاصیت بهتر در جذب جیوه از آب است.

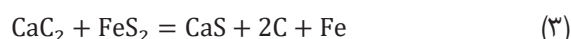
به منظور توسعه CDC های جدید، هزینه منطقی و شرایط آماده سازی ملایم تر، در این تحقیق از روش واکنش مکانیکی شیمیایی کاربید کلسیم و واکنش دهنده های غیرکلریدی (گوگرد، سولفید آهن و اکسید روی) استفاده شده است. بدین صورت که مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق ارزان و از نظر تجاری فراوان است و در طی فرآیند سنتز هیچ ماده خطرناکی در محیط منتشر نمی شود. همچنین فرآیند مکانوشیمیایی می تواند به عنوان یک روش سنتز سبز، کارآمد و مقرون به صرفه برای سنتز CDC ها در نظر گرفته شود.

۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از کاربید کلسیم با خلوص صنعتی و ابعاد ۳۰-۵۰ میلی متر استفاده شد. خلوص این سنگ بیش از ۹۵ درصد بوده و ناخالصی های عمده ای آن عبارت از سیلیکا و آلومینا بود. جدول ۱، ترکیب شیمیایی کاربید کلسیم مورد



در سنتز CDC از واکنش کاربید کلسیم و سایر واکنش دهنده‌ها، ذرات خرد شده کاربید کلسیم به همراه FeS_2 با نسبت مولی استوکیومتری $\text{Ca:FeS}_2=1:2$ و ZnO با نسبت استوکیومتری $\text{Ca:ZnO}=1:1$ طبق واکنش‌های زیر مخلوط شدند:



سپس ۱۰ گرم از هر یک از این مخلوط‌ها همانند نمونه قبل در مدت زمان ۱۰ ساعت در دمای محیط با سرعت چرخش ۳۰۰ RPM و به ازای هر ۱ ساعت چرخش ۱۰ دقیقه توقف آسیاکاری شد.

پس از اسیدشویی نمونه‌های سنتز شده به روش مکانوشیمیایی، ذرات کربنی به دست آمده فیلتر شده و دو بار توسط آب مقطر شستشو داده شد و نهایتاً فیلتر شد. کربن به دست آمده از فیلتراسیون در اتمسفر هوا در آون ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. برای مشخصه‌یابی نمونه تولید شده قبل و بعد از اسیدشویی از دستگاه پراش سنج پرتو ایکس (XRD) ASENWARE مدل AW_XDM300 و همچنین دستگاه طیف‌سنجی RAMAN مدل TakRam N1-541 استفاده شد. همچنین به منظور بررسی ریزساختار کربن تولید شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Quanta 200 استفاده گردید. به منظور بررسی پیوند کربن در CDC از دستگاه FTIR مدل Bruker استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

تغییرات انرژی آزاد گیبس واکنش‌های کاربید کلسیم با گوگرد (واکنش ۱)، سولفید آهن (واکنش ۳) و اکسید روی (واکنش

استفاده را نشان می‌دهد. کاربید کلسیم ابتدا توسط سنگ‌شکن تا دانه‌بندی کمتر از یک میلی‌متر خرد شد. ذرات خرد شده کاربید کلسیم به همراه گوگرد با نسبت مولی استوکیومتری $\text{Ca:S}=1:1$ مطابق واکنش زیر مخلوط شد:



جدول ۱- ترکیب شیمیایی مواد اولیه‌ی مورد استفاده در این تحقیق

ماده اولیه	خلوص و ترکیب شیمیایی	شرکت تولید کننده
کاربید کلسیم	MgO: ۰/۱۳ درصد Fe ₂ O ₃ : ۰/۲۹ درصد CaC ₂ : ۹۵ درصد	ایران کاربید
گوگرد	بالای ۹۹ درصد	استهبان کیمیا
اکسید روی	۹۹/۵ درصد	سپید مهر قم
سولفید آهن	بالای ۹۹ درصد	مرک

۱۰ گرم از این مخلوط در آسیای سیاره‌ای مدل RetchPM100 با محفظه از جنس فولاد زنگ‌نزن ریخته شد و ۲۰۰ گرم گلوله‌ی فولاد زنگ‌نزن با قطرهای ۱۰ و ۲۰ میلی‌متر نیز به محفظه اضافه شد. آسیاکاری این مخلوط به مدت زمان ۱، ۳، ۵، ۷ و ۱۰ ساعت در دمای محیط با سرعت چرخش ۳۰۰ RPM و به ازای هر ۱ ساعت چرخش ۱۰ دقیقه توقف انجام شد. بعد از پایان آسیاکاری در زمان‌های ذکر شده، نمونه‌ها از محفظه‌ی آسیا تخلیه شدند و در ظرف در بسته در غیاب رطوبت هوا نگهداری شدند. نمونه‌ها از هر مخلوط در زمان‌های داده شده تحت آزمون XRD قرار گرفتند. نمونه آسیاکاری شده در مدت زمان ۱۰ ساعت توسط هیدروکلریک اسید و آب دو بار تقطیر جهت انحلال سولفید کلسیم طبق واکنش زیر تحت اسیدشویی قرار گرفت:



(۴) به ترتیب برابر با $410/418 \text{ kJ}$ ، $-211/275 \text{ kJ}$ و $641/33 \text{ kJ}$ در دمای 25°C درجه سانتی‌گراد محاسبه شد. بنابراین محدودیت ترمودینامیکی برای انجام این واکنش‌ها در دمای محیط وجود ندارد و با انجام آزمایش‌های سنتز مکانوشیمیایی، انجام واکنش در دمای محیط و به روش مکانوشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت.

نظریه انجام واکنش از طریق واکنش مکانوشیمیایی بدین صورت است که این روش احتمالاً از فعال‌سازی مکانیکی CaC_2 از طریق آسیاب کردن و شکستن کریستال‌های بزرگ آن به نانوذرات آمورف آغاز می‌شود که به موجب آن آنیون‌های استیلن (C_2^{2-}) از شبکه جدا شده و آماده شرکت در واکنش جابجایی با سایر واکنش دهنده‌های در دسترس می‌شوند. در همین حال، اندازه ذرات با گذشت زمان به صورت تصاعدی کاهش می‌یابد، و بر این اساس، واکنش‌پذیری آن ممکن است تا حد زیادی افزایش یابد، زیرا از محدودیت انرژی شبکه که سد اولیه برای انجام واکنش است، آزاد می‌شود. واکنش عمده‌تاً توسط انرژی مکانیکی پیش می‌رود و دما نقش زیادی ندارد به این دلیل که دمای واکنش در محدوده دمای محیط باقی می‌ماند.

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه کاربید کلسیم + گوگرد آسیاکاری شده در زمان‌های ۱ تا ۱۰ ساعت در شکل ۱ مشاهده می‌شود. در الگوی XRD قبل از انجام آسیاکاری انتظار می‌رود که فقط پیک‌های گوگرد و کاربید کلسیم دیده شود که این نکته کاملاً در الگو مشهود است. الگوی پراش نمونه‌های آسیاکاری شده در مدت زمان ۱، ۳، ۵، ۷ نشان‌دهنده‌ی پیک‌های کاربید کلسیم و گوگرد می‌باشد که حضور این فازها نشان از عدم انجام واکنش در

مدت زمان‌های ذکر شده است. عدم واکنش در زمان‌های گفته شده نشان می‌دهد که زمان نقش مهمی در فراهم کردن انرژی مکانیکی برای شکستن شبکه CaC_2 ایفا کرده است و برای انجام واکنش در سرعت ثابت در این گزارش یک مقدار آستانه وجود دارد که فراتر از آن واکنش می‌تواند به راحتی انجام شود. پیک مشاهده شده در زاویه 17° درجه مربوط به CaO است و علت تشکیل این فاز به دلیل افزایش سطح ویژه‌ی کاربید کلسیم در حین آسیاکاری و در نتیجه افزایش واکنش‌پذیری کاربید کلسیم با رطوبت محیط است. بنابراین با خارج کردن نمونه از آسیاب، کاربید کلسیم بدون درنگ با رطوبت محیط واکنش داده و آهک تولید می‌شود.

الگوی پراش نمونه‌ی آسیاکاری شده در مدت زمان ۱۰ ساعت، فقط نشان‌دهنده‌ی پیک‌های سولفید کلسیم مطابق واکنش ۱ می‌باشد. تشکیل سولفید کلسیم، تاییدکننده‌ی انجام واکنش بین کاربید کلسیم و گوگرد در فرایند آسیاکاری پر انرژی است. این واکنش در دمای محیط و بصورت مکانوشیمیایی انجام شده است. از انجام نشدن واکنش در زمان‌های ۱ تا ۷ ساعت نتایج می‌توان نتیجه گرفت که واکنش کاربید کلسیم و گوگرد نه به صورت تدریجی بلکه به صورت ناگهانی انجام شده است. در شکل ۱، الگوی پراش نمونه‌ی ۱۰ ساعت آسیاب شده و اسیدشویی شده نیز ارایه شده است که تولید کربن مشتق از کاربید کلسیم بر اساس واکنش ۱ را تایید می‌کند.

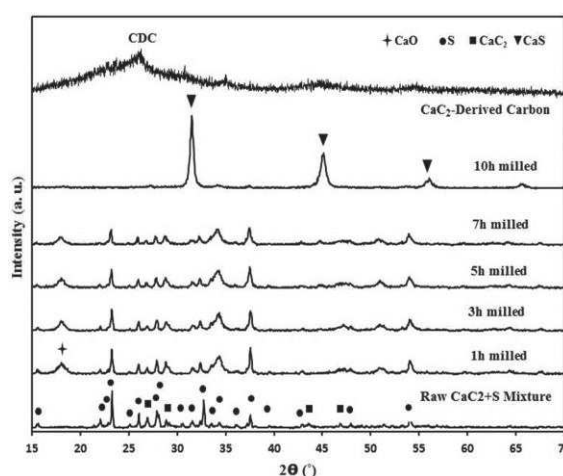
الگوی پراش پرتو ایکس سه نمونه CDC حاصل از واکنش کاربید کلسیم با گوگرد (CDC_S)، سولفید آهن (CDC_F) و اکسید روی (CDC_Z) در شکل ۲ ارایه شده است. پیک‌های اصلی مشخصه کربن آمورف هستند. کربن آمورف نوعی



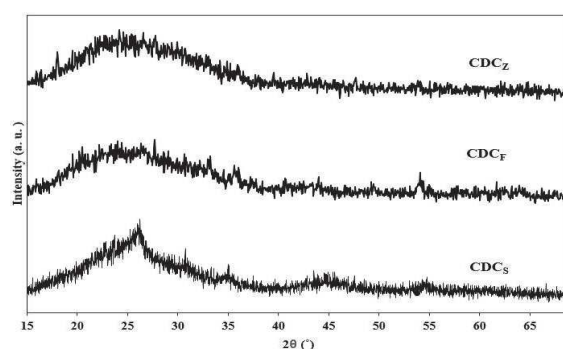
فاصله بین صفحه‌ای (۰۰۲) با استفاده از قانون براگ برابر با 0.338 nm محاسبه شد که مشابه با فاصله اندازه‌گیری شده در صفحات گرافیت است. همچنین بازتاب‌های ضعیفی نیز در 44° درجه مشاهده می‌شود که مربوط به صفحه (۱۰۱) گرافیت شش ضلعی است. نتایج مشابه XRD همچنین برای مواد کربنی مشتق شده از CaC_2 و هیدروکربن‌های پلی‌هالوژنه با واکنش‌های مکانوشیمیایی سطحی توسط Yingjie Li و همکاران [۳۶] نیز گزارش شده است. همچنین Tao Li و همکاران [۳۲] نیز موفق به تولید کربن با درجه گرافیتی بالا با استفاده از واکنش گوگرد و کاربیدکلسیم به روش اچ کردن انتخابی در دمای 500°C شدند. نتایج آن‌ها نیز مشابه با الگوی XRD در این آزمایش بود.

پیک بازتابی در زاویه $54/2^\circ$ درجه ناشی از بازتاب صفحه (۰۰۴) است. بعلاوه پیک‌های تشکیل شده (۰۰۲) نسبتاً پهن هستند که ساختار بی‌شکل آن‌ها را نشان می‌دهد. در مقابل، پیک CDCs در (۰۰۲) دارای پهنای کمتری است و این بدان معنی است که درجه بلوری این کربن نسبت به سایر بیش‌تر است در نتیجه درجه گرافیتی شدن آن بالاتر است و اتم‌های کربن با نظم بالاتری قرار گرفتند. این نکته را همچنین می‌توان از نامحسوس بودن پیک در 44° درجه نیز متوجه شد. همانطور که مشاهده می‌شود شدت این پیک در دو نمونه حاصل از سنتز کاربید کلسیم و روی و پیریت کم‌تر است و تمایل پایین کربن مشتق شده حاصل از این واکنش‌ها را برای گرافیتی شدن نشان می‌دهد. همچنین در نمونه کربنی مشتق شده از واکنش کاربید کلسیم و سولفید آهن بعضی از بازتاب‌های فاز Fe_2O_3 نیز دیده می‌شود که

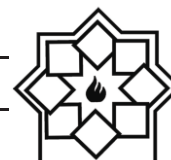
کربن گرافیتی در نظر گرفته می‌شود. علت این امر این است که این نوع کربن نیز از بلورهای گرافیتی تشکیل شده ولی با این تفاوت که این بلورها به صورت تصادفی در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند. کربن‌های آمورف دو نوع هستند: گرافیتی و غیرگرافیتی [۳۴]. این پیک‌ها در زاویه‌های $2\theta = 26^\circ$ و 44° درجه قرار دارند که به ترتیب مربوط به پیک‌های مشخصه (۰۰۲) و (۱۰۱) گرافیت است [۳۵].



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس از: الف- نمونه حاصل از آسیاکاری کاربید کلسیم و گوگرد به مدت ۱، ۳، ۵، ۷ و ۱۰ ساعت، ز) نمونه حاصل از اسیدشویی نمونه‌ی ۱۰ ساعت در هیدروکلریک اسید.

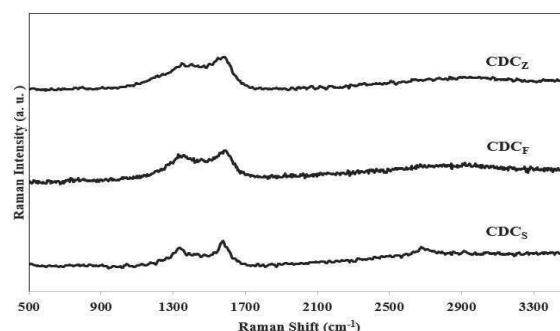


شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های CDC_F ، CDC_S و CDC_Z



دلیل حضور آن ممکن است به علت وجود آهن واکنش نداده بعد از آسیاکاری است که با اسید شستشو داده نشده در CDC_F باقی مانده است.

ساختار کربن‌های به دست آمده توسط طیف سنجی رامان نیز مشخصه‌یابی شد. شکل ۳ نشان‌دهنده نتایج طیف‌سنجی رامان نمونه‌های CDC_S ، CDC_F و CDC_Z است. پارامتر اصلی در توصیف مواد کربنی با استفاده از طیف‌سنجی رامان، حضور و همچنین جایگاه پیک‌های موسوم به D (بی‌نظم) و G (گرافیتی)، نسبت شدت‌های این دو پیک (I_D/I_G)، عرض کامل در نیمی از حداکثر (FWHM) و پیوند فرعی آن‌ها ($2D$) است [۳۷]. به طور کلی پیوند D در شدت تقریباً 1340 cm^{-1} نمایان می‌شود.



شکل ۳- نتایج طیف‌سنجی رامان نمونه‌های CDC_S ، CDC_F و CDC_Z

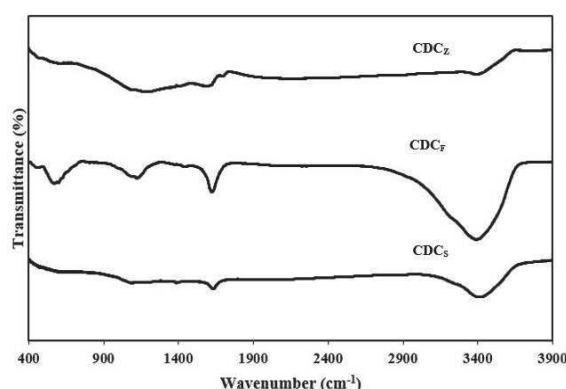
در گرافیت بلوری به دلیل محدودیت‌های تقارن و نظم شش ضلعی بین اتم‌های کربن، این پیک در طیف رامان وجود ندارد. اما هنگامی که لایه‌های گرافیتی به واحدهای کوچک‌تر تقسیم و شکسته می‌شوند، این پیک دوباره ظاهر می‌شود. بنابراین می‌توان از شدت باند D به عنوان شاخصی برای تعیین درجه نظم در کربن‌های بی‌نظم استفاده کرد [۳۸].

¹ Full Width at Half Maximum

ارتعاشات مرتبط به پیوند G نیز در 1584 cm^{-1} مشاهده می‌شود. ارتعاشاتی که منجر به شدت گرفتن پیک G می‌شود به دلیل حالت‌های کششی کربن‌هایی است که به صورت هیبریداسیون sp^2 با یکدیگر پیوند برقرار کرده‌اند که این پیک در گرافیت بلوری متقارن در 1580 cm^{-1} نمایان می‌شود. برای نمایان شدن این پیک نیازی به وجود قطعی حلقه شش ضلعی کربن نیست بنابراین در همه پیوندهایی که به صورت sp^2 هستند، رخ می‌دهد. هنگامی که حلقه‌های گرافیت شکسته می‌شوند و زنجیرهای خطی تشکیل می‌شوند، موقعیت پیک G به سمت انرژی بالاتر می‌رود. حضور پیک G نشان از حضور پیوندهای sp^2 به صورت $C=C$ دارد. این پیوندها هم به صورت حلقه‌ای می‌توانند باشند و هم زنجیری ولی حضور پیک D احتمال زنجیری بودن این پیوندها را بالا می‌برد [۳۹]. همانطور که در شکل نشان داده شده است، تمام CDC ها طیف مشابهی را صرف نظر از واکنش‌دهنده‌های استفاده شده نشان می‌دهند. با توجه به این شکل، پیک‌هایی در حدود 1380 cm^{-1} (باند D) و 1600 cm^{-1} (باند G) به وجود آمده است. بعد از آسیاکاری نمونه‌ها انتظار می‌رود پیک D و پیک پهن‌تر G با شدت بالاتر دیده شوند [۴۰]. هردو این باندها مربوط به کربن است که 1380 cm^{-1} نشان از نقص و ساختارهای بی‌نظم مواد جامد کربنی است، در حالی که پیک تشکیل شده در 1600 cm^{-1} (باند G) به حالت‌های منظم گرافیت نسبت داده می‌شود. پیک دیگر در 2709 cm^{-1} در این کربن‌ها دیده می‌شود. حضور پیک در این محدوده نشان‌دهنده ارتعاشات گروه آلکینیل است که همان کربن به صورت



ارایه شده است. پیک در حدود 3400 cm^{-1} مربوط به پیوند O-H از گروه هیدروکسیل و یا جذب شیمیایی رطوبت یا آب است. پیک در حدود 1630 cm^{-1} از مشخصه ارتعاشات کششی گروه‌های آلکینیل C=O است [۴۷] اما می‌تواند نشان از حضور C=C نیز باشد [۴۸] که به صورت حلقه‌های کربنی هستند.



شکل ۴- طیف نمونه‌های FTIR، CDCs، CDCF و CDCz

پیک در حدود پیک 1089 cm^{-1} مربوط به پیوند C-O است که گروه آلكوكسى^۱ (-O-) برای هیبریداسیون کربن به صورت sp^2 را نشان می‌دهد. این پیک‌ها زمانی بوجود می‌آید که اوربیتال π که اوربیتال‌های اصلی گرافیت هستند از بین رفته و گروه‌های CO جایگزین آن شده‌اند [۴۹، ۵۰].

حضور اکسیژن در نمونه‌ها می‌تواند به دلیل ناخالصی در مواد اولیه و یا قرار گرفتن کربن بعد از آسیاکاری در معرض هوا باشد و غیر قابل اجتناب است. اما موقعیت جدید نمونه CDCF نسبت به نمونه‌های دیگر در $573/46 \text{ cm}^{-1}$ می‌شود. این پیک همانطور که انتظار می‌رفت و در نتایج XRD کربن پس از

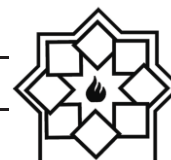
هیبریداسیون sp یا کربن با پیوند سه‌گانه است. نام این پیک در اصل پیک دوم D یا 2D به نام G' نیز نامیده می‌شود زیرا در کربن‌های گرافیتی بیش‌تر دیده می‌شود. این پیک حاکی از ریز بلورهای گرافیت در مواد CDC است [۴۱]. در میان این CDCها، CDCs دارای پیک 2D تیزتری در 2650 cm^{-1} است که نشانگر درجه بالاتری از گرافیتی شدن آن است، که با نتایج XRD نیز سازگار است [۴۱]. با محاسبه I_D/I_G می‌توان نقص گرافیتی‌شدن مواد کربنی را محاسبه کرد [۴۲، ۴۳]. با کم شدن تعداد لایه‌های گرافیت در ماده، این نسبت افزایش می‌یابد زیرا حالت D فعال‌تر می‌شود. دلیل این امر را می‌توان از معادله ریاضی T-K دریافت [۴۴]:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a}$$

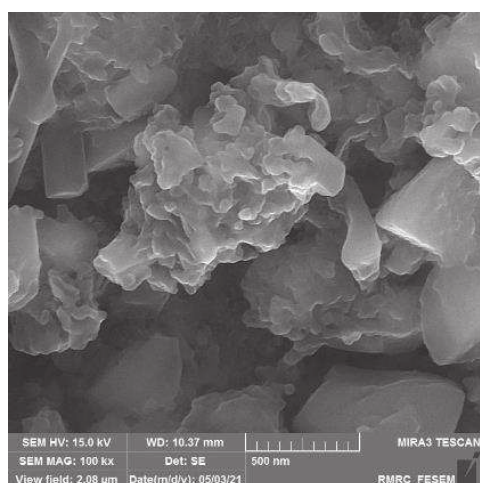
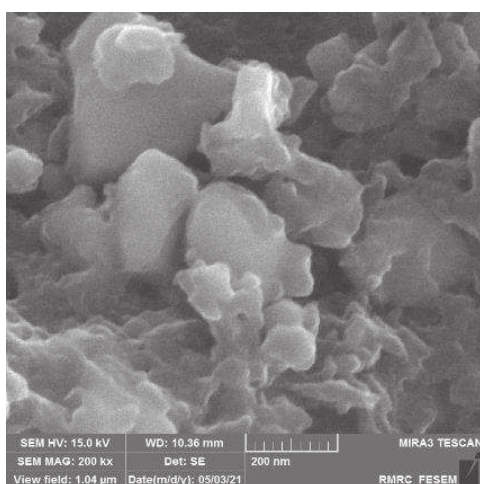
که I_D و I_G شدت دو پیک هستند و C پارامتری وابسته به طول موج است و L_a اندازه بلورهای بین صفحه‌ای گرافیت است. این نسبت در CDCs کم‌ترین مقدار ($0/855$) است که نشان دیگری از درجه گرافیتی شدن بالاتر بودن این کربن نسبت به سایر نمونه‌ها است [۴۱]. این نتیجه با مقایسه با نتایج به دست آمده توسط Bae و Xie [۳۰، ۴۵] به دست آمد. با توجه به این نکته که عرض کامل در نیمی از حداکثر (FWHM) با افزایش بی‌نظمی افزایش می‌یابد [۴۶]، با مقایسه FWHM کربن‌های مشتق شده از کاربرد می‌توان به این نکته پی برد که بی‌نظمی در نمونه CDCF و CDCz که به ترتیب 77 cm^{-1} و 67 cm^{-1} است بیش‌تر از نمونه CDCs (57 cm^{-1}) است.

طیف FTIR نمونه‌های CDCs، CDCF و CDCz در شکل ۴

^۱ Alkoxy

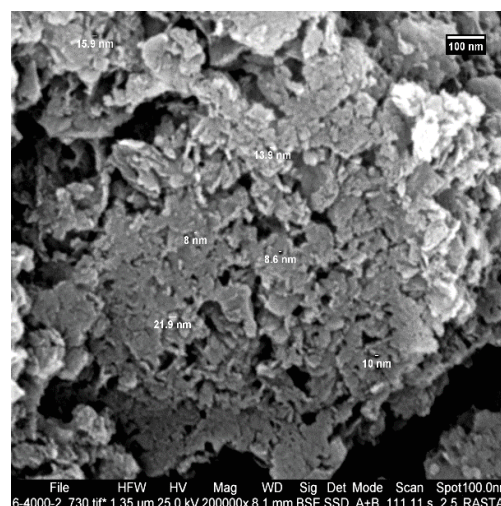
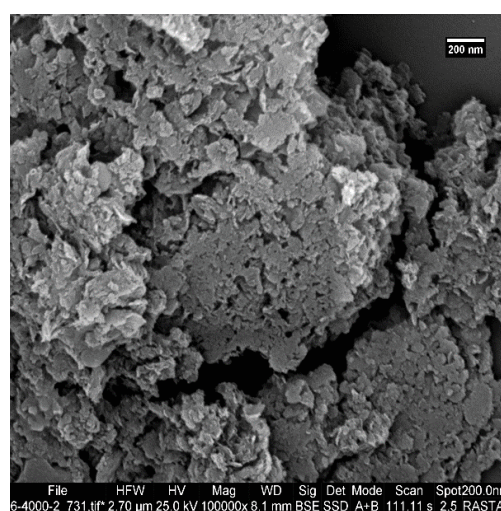


بدیهی است که CDCها از توده‌هایی از نانوذرات با اندازه ذرات اولیه مختلف تشکیل شده‌اند. در میان آن‌ها، CDC_F بالاترین درجه توده‌ای شدن را نشان می‌دهد، در حالی که CDC_Z و CDC_S ساختار سست‌تری دارند. همچنین همانطور که در تصویر مشاهده می‌شود، اندازه ذرات و مورفولوژی CDC_Z و CDC_S کوچک‌تر و یکنواخت‌تر از CDC_F است بنابراین توزیع اندازه ذرات در این نمونه بیش‌تر است. در سطح CDC_F، برخی ذرات کوچک با قطر حدود ۵۰۰ نانومتر قابل مشاهده هستند.



شکل ۶- میکروگراف حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی از محصول واکنش کاربید کلسیم و سولفید آهن در بزرگنمایی: (الف) ۱۰۰۰۰۰ برابر، (ب) ۲۰۰۰۰۰ برابر

اسیدشویی نیز مشاهده شد مربوط به اکسید آهن (Fe_2O_3) است [۵۱]. همچنین در گزارشی دیگر نیز نتیجه مشابهی به دست آمد و نتیجه بر این شد که برای سنتز CDC در صورت وجود آهن در واکنش دهنده‌ها نیاز به دمای بالا است زیرا این فازها به شدت پایدار هستند [۵۲]. میکروگراف حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی از CDCهای تولید شده در این تحقیق در شکل ۵ تا ۷ در بزرگنمایی‌های مختلف دیده می‌شود.



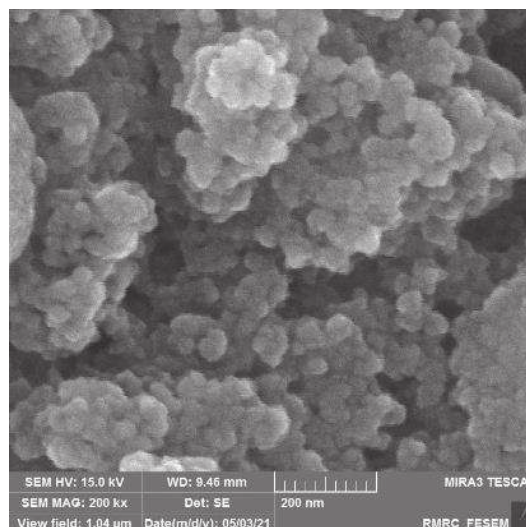
شکل ۵- میکروگراف حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی از محصول واکنش کاربید کلسیم و گوگرد در بزرگنمایی: (الف) ۱۰۰۰۰۰ برابر، (ب) ۲۰۰۰۰۰ برابر



بالای CDC تولید شده است و بنابراین این ماده می‌تواند گزینه مناسبی برای ابرخازن‌ها، مواد کربنی باتری‌های یون لیتیم و نیز جاذب فلزات سنگین از پساب‌ها باشد. همچنین CDC‌های تولیدی دارای اندازه متفاوت ذرات در حد نانومتر هستند.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق از روش واکنش مکانوشیمیایی در دمای محیط برای سنتز CDC از CaC_2 که یک کاربرد ارزان قیمت و در دسترس است، استفاده شد. واکنش مورد استفاده، روشی ساده و بدون حضور کلر برای تبدیل موثر CaC_2 به مواد کربنی متخلخل است. واکنش CaC_2 با واکنش‌دهنده‌های گوگرد، سولفید آهن و اکسید روی انجام گرفت. نتایج نشان داد زمان لازم برای انجام واکنش مکانوشیمیایی بین کاربرد کلسیم گوگرد ۱۰ ساعت است. از ویژگی‌های کربن مشتق شده از CaC_2 درجه گرافیتی شدن بالا بود که در تمام واکنش‌ها اتفاق افتاد. با این حال بیش‌ترین مقدار درجه گرافیتی شدن مربوط به نمونه سنتز شده از گوگرد و کم‌ترین مربوط به نمونه سنتز شده از کاربرد کلسیم و سولفید آهن بود. نتایج رامان و FTIR نیز تاییدکننده‌ی تشکیل CDC با درجه‌ی گرافیت‌شدگی مناسب بود. این کربن‌های آمورف عمدتاً از تخلخل‌های با اندازه‌های متفاوت تشکیل شده‌اند که نشان از درجه بالای توزیع اندازه ذرات در این نمونه است. بیش‌ترین بی‌نظمی مربوط به CDC سنتز شده از کاربرد کلسیم و سولفید آهن و کم‌ترین بی‌نظمی مربوط به نمونه سنتز شده از واکنش کاربرد کلسیم با گوگرد بود. بررسی‌های میکروسکوپی نشان‌دهنده‌ی تخلخل با ابعاد ریز و درصد تخلخل بالا در کربن تولیدی بود که از مشخصه‌های مهم کربن مشتق از کاربرد می‌باشد. انجام تحقیقات بیش‌تر در این



شکل ۷- میکروگراف حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی از محصول واکنش کاربرد کلسیم و اکسید روی در بزرگنمایی: الف) ۱۰۰۰۰۰ برابر، ب) ۲۰۰۰۰۰ برابر

این ذرات، اکسید آهن هستند و حذف چنین نوع فازی توسط اسید رقیق سخت است. بر اساس این تصاویر در همه CDC‌ها تخلخل بسیار بالا و اشکال نامنظم مشاهده می‌شود که از اصلی‌ترین ویژگی‌های CDC سنتز شده به روش آسیاکاری است. وجود تخلخل‌های نانومتری با تعداد زیاد نشان از سطح ویژه‌ی



- J. Zhang et al., "Molybdenum carbide-derived chlorine-doped ordered mesoporous carbon with few-layered graphene walls for energy storage applications", ACS. Appl. Mater. Inter. 9[4] 3702–3712 (2017).
- [11] A. Tolosa, B. Krüner, S. Fleischmann, N. Jäckel, M. Zeiger, M. Aslan, I. Grobelseka and V. Presser, "Niobium carbide nanofibers as a versatile precursor for high power supercapacitor and high energy battery electrodes", J. Mater. Chem. A. 4[41] 16003–16016 (2016).
- [12] E. Zera, W. Nickel, G. P. Hao, L. Vanzetti, S. Kaskel and G. D. Sorarù, "Nitrogen doped carbide derived carbon aerogels by chlorine etching of a SiCN aerogel", J. Mater. Chem. A. 4[12] 4525–4533 (2016).
- [13] J. Xu, C. Wu, P. Yan, J. Wang, R. Zhang, X. Zhang and J. Jin, "Enhanced electrochemical performance of graphitized carbide-derived carbon in alkaline electrolyte", Electrochim. Acta. 174 411–416 (2015).
- [14] W. Gu and G. Yushin, "Review of nanostructured carbon materials for electrochemical capacitor applications: Advantages and limitations of activated carbon, carbide-derived carbon, zeolite-templated carbon, carbon aerogels, carbon nanotubes, onion-like carbon, and graphene", Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment, vol. 3, no. 5. John Wiley and Sons Ltd, 424–473 (2014).
- [15] M. Arulepp, J. Leis, M. Lätt, F. Miller and K. Rumma, "The advanced carbide-derived carbon based supercapacitor", J. Power Sources. 162[2] 1460–1466 (2006).
- [16] L. L. Zhang, Y. Gu, and X. S. Zhao, "Advanced porous carbon electrodes for electrochemical capacitors", J. Mater. Chem. A. 1[33] 9395–9408 (2013).
- [17] S.H. Yeon, D.H. Kim, S.H. Lee, S.S. Nam, S.K. Park and J.Y. So, "High microporosity of carbide-derived carbon prepared from a vacuum-treated precursor for energy storage devices", Carbon. 118 327–338 (2017).
- [18] H. Christians, K. Brunnengräber, J. Gläsel, and B. J. M. Etzold, "Mesoporous and crystalline carbide-derived carbons: Towards a general correlation on synthesis temperature and precursor structure influence", Carbon. 175 215–222 (2021).
- [19] R. K. Dash, G. Yushin, and Y. Gogotsi, "Synthesis, structure and porosity analysis of

زمینه به منظور بررسی کاربردهای مختلف CaC_2 -CDC مانند کاربرد در باتری های یون لیتیم پیشنهاد می شود.

مراجع

- [1] M. Sevilla, W. Gu, C. Falco, M. M. Titirici, A. B. Fuertes and G. Yushin, "Hydrothermal synthesis of microalgae-derived microporous carbons for electrochemical capacitors", J. Power. Sources. 267[1]: 26–32 (2014).
- [2] R. He, Z. Wang and X. Jin, "Preparation of graphitic carbon nanosheets by reaction between CO_2 and CaC_2 for lithium-ion batteries", Carbon. 116[6] 246–254 (2017).
- [3] N. Farzin Nejad, E. Shams, M. K. Amini and J. C. Bennett, "Ordered mesoporous carbon CMK-5 as a potential sorbent for fuel desulfurization: Application to the removal of dibenzothiophene and comparison with CMK-3", Micropor. Mesopor. Mat. 168[1] 239–246 (2013).
- [4] M. F. Yardim, T. Budinova, E. Ekinici, N. Petrov, M. Razvigorova and V. Minkova, "Removal of mercury (II) from aqueous solution by activated carbon obtained from furfural", Chemosphere. 52[5] 835–841 (2003).
- [5] W. Li, Y. Li, Y. Chen, Q. Liu, Y. Lu, H. Meng and C. Li, "Adsorptive Desulfurization of Diesel Oil by Alkynyl Carbon Materials Derived from Calcium Carbide and Polyhalohydrocarbons", Energ. Fuel. 31[9] 9035–9042 (2017).
- [6] W. Qi, W. Liu, B. Zhang, X. Gu, X. Guo and D. Su, "Oxidative Dehydrogenation on Nanocarbon: Identification and Quantification of Active Sites by Chemical Titration", Angew. Chem Int. Edit. 52[52] 14224–14228 (2013).
- [7] B. Frank, R. Blume, A. Rinaldi, A. Trunschke and R. Schlögl, "Oxygen Insertion Catalysis by sp^2 Carbon", Angew. Chem Int. Edit. 50[43] 10226–10230 (2011).
- [8] Y. Gogotsi and V. Presser, "Carbon Nanomaterials", Boca Raton: Taylor & Francis, 2013.
- [9] V. Presser, M. Heon and Y. Gogotsi, "Carbide-derived carbons - from porous networks to nanotubes and graphene", Adv. Funct. Mater. 21[5] 810–833 (2011).
- [10] Z. Kou, B. Guo, Y. Zhao, S. Huang, T. Meng,



- carbon spheres containing well-ordered graphite", *Carbon*. 48[7] 2023-2029 (2010).
- [31] Y. Xie, Q. Huang and B. Huang, "Low temperature synthesis of high quality carbon nanospheres through the chemical reactions between calcium carbide and oxalic acid", *Mater. Chem. Phys.* 124(1) 482-487 (2010).
- [32] T. Li, X. Bai, U. Gulzar, C. Capiglia, Y. J. Bai and R. Proietti Zaccaria, "Facile Synthesis of Highly Graphitized Carbon via Reaction of CaC_2 with Sulfur and Its Application for Lithium/Sodium-Ion Batteries", *ACS Omega*. 4[5] 8312-8317 (2019).
- [33] X. Xu, Y. Lu, H. Meng and C. Li, "Structure and adsorptive property of carbon materials derived from thermal and mechanochemical reaction of CaC_2 and chlorinated polymers", *Chem. Eng. J.* 372 181-190 (2019).
- [34] L. R. Radovic, "Chemistry and Physics of Carbon", New York: Marcel Dekker (2001).
- [۳۵] ن. باقری، ع. باقری، م. یگانه قطبی و ا. مرزبان راد، "بررسی رفتار الکتروشیمیایی کربن اکتیو و کامپوزیت‌های کربن اکتیو/ اکسید نیکل به عنوان الکتروود"، علم و مهندسی سرامیک، ۱۳ [۱] ۵۵-۶۴ (۱۳۹۳).
- [36] Y. Li, Q. Liu, W. Li, H. Meng, Y. Lu and C. Li, "Synthesis and supercapacitor application of alkynyl carbon materials derived from CaC_2 and polyhalogenated hydrocarbons by interfacial mechanochemical reactions", *ACS. Appl. Mater. Inter.* 9[4] 3895-3901 (2017).
- [37] A. C. Ferrari and J. Robertson, "Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon", *Phys. Rev. B*. 64[7] 075414 (2001).
- [38] D. Roy et al., "Characterisation of carbon nano-onions using Raman spectroscopy", *Chem. Phys. Lett.* 373[1-2] 52-56 (2003).
- [39] Y. Li, Q. Liu, W. Li, H. Meng, Y. Lu and C. Li, "Synthesis and supercapacitor application of alkynyl carbon materials derived from CaC_2 and polyhalogenated hydrocarbons by interfacial mechanochemical reactions", *ACS. Appl. Mater. Inter.* 9[4] 3895-3901 (2017).
- [40] S. Ratso, A. Zitolo, M. Käärik, M. Merisalu and A. Kikas, "Non-precious metal cathodes for anion exchange membrane fuel cells from ball-milled iron and nitrogen doped carbide-derived carbons", *Renew. Energ.* 167 800-810 (2021).
- [41] Y. Li, W. Li, Q. Liu, H. Meng, Y. Lu and C. microporous and mesoporous carbon derived from zirconium carbide", *Micropor. Mesopor. Mat.* 86[1-3] 50-57 (2005).
- [20] J. Xu, R. Zhang, P. Chen, D. Shen, X. Ye, and S. Ge, "Mechanism of formation and electrochemical performance of carbide-derived carbons obtained from different carbides", *Carbon*. 64 444-455 (2013).
- [21] I. Palm, E. Kibena-Pöldsepp and U. Mäeorg, "Silicon carbide-derived carbon electrocatalysts dual doped with nitrogen and phosphorus for the oxygen reduction reaction in an alkaline medium", *Electrochem. commun.* 125 106976 (2021).
- [22] A. Jānes, T. Thomberg, H. Kurig and E. Lust, "Nanoscale fine-tuning of porosity of carbide-derived carbon prepared from molybdenum carbide", *Carbon*. 47[1] 23-29 (2009).
- [23] A. Heidarpour, H. Aghamohammadi and S. Ghasemi, "Structural and morphological characterization of the layered carbide-derived-carbon nanostructures obtained by HF etching of Ti_2AlC ", *Synthetic. Met.* 267 116478 (2020).
- [24] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon and P. L. Taberna, "Anomalous increase in carbon at pore sizes less than 1 nanometer", *Science*. 313[5794] 1760-1763 (2006).
- [25] C. Dai, X. Wang, Y. Wang and N. Li, "Synthesis of nanostructured carbon by chlorination of calcium carbide at moderate temperatures and its performance evaluation", *Mater. Chem. Phys.* 112[2] 461-465 (2021).
- [26] P. C. Gao et al., "Graphene-like carbide derived carbon for high-power supercapacitors", *Nano. Energy*. 12 197-206 (2015).
- [27] H. Su et al., "In Situ Direct Method to Massively Prepare Hydrophilic Porous Carbide-Derived Carbons for High-Performance Supercapacitors", *ACS. Appl. Energy Mater.* 1[8] 3544-3553 (2018).
- [28] X. Sun and Y. Li, "Colloidal Carbon Spheres and Their Core/Shell Structures with Noble-Metal Nanoparticles", *Angew. Chem Int. Edit.* 43[5] 597-601 (2004).
- [29] G. Yushin, A. Nikitin and Y. Gogotsi, "Carbide-Derived Carbon", in *Nanomaterials Handbook*, CRC Press (2006).
- [30] Y. Xie and Q. Huang, "Chemical reactions between calcium carbide and chlorohydrocarbon used for the synthesis of



- Li, "Alkynyl carbon materials as novel and efficient sorbents for the adsorption of mercury(II) from wastewater", *J. Environ. Sci-China*. 68 169–176 (2018).
- [42] S. Zhang et al., "Nitrogen-Doped Graphdiyne Applied for Lithium-Ion Storage", *ACS. Appl. Mater. Inter.* 8[13] 8467–8473 (2016).
- [43] M. S. Mahmoudi Jozee, S. Sanjabi and O. Mirzaee, "Electrophoretic deposition of TiO₂-multi-walled carbon nanotube composite coatings: Morphological study", *Iran. J. Mater. Sci. Eng.* 13[3] 39–44 (2016).
- [44] F. Tuinstra and J. Koenig, "Raman Spectrum Of Graphite", *J. Chem. Phys.* 53[3] 1126–1130 (1970).
- [45] J. S. Bae, T. X. Nguyen and S. K. Bhatia, "Influence of synthesis conditions and heat treatment on the structure of Ti₃SiC₂-derived carbons", *J. Phys. Chem. C*. 114[2] 1046–1056 (2010).
- [46] A. C. Ferrari and J. Robertson, "Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon", *Phys. Rev. B*. 64[7] 75414 (2001).
- [۴۷] ف. حیدری، م. منطقیان و س. سیدسلیمان، "سنتز نانوذرات کامپوزیتی حاوی نانولوله‌های کربنی- پلی آنیلین- فریت نیکل و بررسی خواص ساختاری آن"، *علم و مهندسی* ۳۵-۴۶ (۱۳۹۵).
- [48] M. Käärik et al., "Characterisation of steam-treated nanoporous carbide-derived carbon of TiC origin: structure and enhanced electrochemical performance", *J. Porous. Mater.* 25[4] 1057–1070 (2018).
- [49] V. Tucureanu, A. Matei and A. M. Avram, "FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study", *Crit. Rev. Anal. Chem.* 46[6] 502–520 (2016).
- [50] A. M. Zahedi, H. R. Rezaie and J. Javadpour, "The effect of carbon nanotubes on the sintering behavior of zirconia based materials", *Iran. J. Mater. Sci. Eng.* 12[4] 1–8 (2015).
- [51] A. Abbasi Pirouz, R. Abedi Karjiban, F. Abu Bakar and J. Selamat, "A Novel Adsorbent Magnetic Graphene Oxide Modified with Chitosan for the Simultaneous Reduction of Mycotoxins" *Toxins*. 10[9] 361 (2018).
- [52] K. Zhang, S. Tao, X. Xu, H. Meng, Y. Lu, and C. Li, Preparation of mesoporous carbon materials through mechanochemical reaction of calcium carbide and transition metal chlorides, vol. 57, no. 18 p. 6180-6188 (2018).

Synthesis of calcium carbide derived carbon through mechanochemical reaction between calcium carbide and sulfur, iron sulfide and zinc oxide

Mahsa Rasouli Samar¹, Samad Ghasemi², Akbar Heidarpour³

¹MSc student, Department of Metallurgy and materials engineering, Hamedan university of technology, Hamedan, Iran.

²Assistant professor, Department of Metallurgy and materials engineering, Hamedan university of technology, Hamedan, Iran.

³Associate professor, Department of Metallurgy and materials engineering, Hamedan university of technology, Hamedan, Iran.

* Mahsa.rasoulisamar@gmail.com

Abstract: In this study, the mechanochemical synthesis of carbon derived from calcium carbide (CaC_2 -CDC) was investigated at ambient temperatures. Thermodynamic calculations confirmed the possibility of calcium carbide reaction with sulfur, iron sulfide and zinc oxide at ambient temperature for the synthesis of CaC_2 -CDC. The synthesis of CDC was carried out by mechanochemical reaction method of calcium carbide and reactants with stoichiometric ratio in a high energy planetary ball mill. Grinding with a rotation speed of 300 rpm and with a weight ratio of pellets to powder of 20 to 1 and for a period of 1, 3, 5, 7 and 10 hours for the reaction of calcium carbide and sulfur and a period of 10 hours for the reaction of calcium carbide and iron sulfide and zinc oxide was performed. In order to remove calcium sulfide and calcium oxide from the synthesized CDC, the ground mixtures were dissolved in 5% hydrochloric acid and CDC was obtained by repeated washing with distilled water and filtration. XRD, SEM, Raman and FTIR methods were used to characterize raw materials and products. The diffraction patterns of the milled mixtures indicated the reaction between calcium carbide and sulfur in 10 hours. In other reactions, the diffraction patterns showed that the reactions were carried out in 10 hours. After acid washing, calcium sulfide dissolved in the reaction of carbide and sulfur and iron sulfide, as well as calcium oxide in the reaction of carbide and zinc oxide, and only peaks related to carbon were identified in the diffraction pattern. Electron microscopic images showed large number of nanometer pores. According to the Raman results, the obtained carbons were of high graphite grade and also the FTIR results confirmed the formation of carbon bonds. Also, according to the results, the degree of graphitization was the highest in the reaction with sulfur and the lowest with iron sulfide. In the same way, the lowest irregularity was related to CDC synthesized from calcium carbide and sulfur, and the highest was related to the reaction of calcium carbide and iron sulfide.

Keywords: carbide derived carbon, calcium carbide, mechanochemical reaction.