

دورهی ۱۱، شمارهی ۱، بهار ۱۴۰۱



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

نوع مقاله: علمي پژوهشي

مهسا رسىولىثمر، صىمد قاسمى، اكبر حيدرپور

گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی همدان، همدان

*Mahsa.rasoulisamar@gmail.com

چکیدہ:	اطلاعات مقاله:
در این مطالعه سنتز مکانوشیمیایی کربن مشتق شده از کاربید کلسیم (CaC2-CDC) در دمای محیط متفاوت	دریافت: ۱۹ مهر ۱۴۰۰
مورد بررسی قرار گرفت. محاسبات ترمودینامیکی تایید کنندهی امکان پذیری واکنش کاربید کلسیم با گوگرد،	پذیرش: ۱۵ اسفند ۱۴۰۰
سولفید آهن و اکسید روی در دمای محیط به منظور سنتز کربن مشتق از کاربید کلسیم بود. سنتز CDC به	صفحه ۱۰۶ تا صفحه ۱۱۹
روش واکنش مکانوشیمیایی کاربید کلسیم و واکنشدهندهها با نسبت استوکیومتری در آسیای سیارهای پر	در دسترس در نشانی:
انرژی انجام شد. آسیاکاری با سرعت چرخش ۳۰۰ دور بر دقیقه و با نسبت وزنی گلوله به پودر ۲۰ به ۱ و در	www.ijcse.ir
مدت زمان ۱، ۳، ۵، ۲ و ۱۰ ساعت برای واکنش کاربید کلسیم و گوگرد و مدت زمان ۱۰ ساعت برای واکنش	زبان نشریه: فارسی
کاربید کلسیم و سولفید آهن و اکسید روی انجام شد. به منظور حذف سولفید کلسیم و اکسید کلسیم همراه با	شاپا چاپی: ۲۳۵۲–۲۳۲۲
CDC در محصولات واکنش مکانوشیمیایی، مخلوطهای آسیا شده در اسید کلریدریک ۵٪ تحت انحلال قرار	شايا الكترونيكي:
گرفتند و CDC با شستشوی مکرر با آب مقطر و فیلتراسیون بدست آمد. برای مشخصه یابی مواد اولیه و	۲۲۸۸۳–۳۰۰۳
محصولات از روشهای Raman ، SEM ،XRD و FTIR/ستفاده شد. الگوهای پراش مخلوطهای آسیاشده	
نشان دهندهی انجام واکنش بین کاربید کلسیم و گوگرد تنها در مدت زمان ۱۰ ساعت بود. در واکنش های 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	کلیدواژہ:
بالابودند و همچنین نتایج FTIR تشکیل پیوندهای کربن را تایید کرد. همچنین طبق نتایج درجه گرافیتی	سنتز، کربن مشتق از کاربید،
شدن در واکنش با گوگرد بیش ترین و سولفید آهن که ترین بود. به همین ترتیب که ترین بی نظمی مربوط به	كاربيد كلسيم، واكنش
CDC سنتز شده از کاربید کلسیم و گوگرد و بیش ترین مربوط به واکنش کاربید کلسیم و سولفید آهن بود.	مكانوشيميايي.
20.1001.1.23222352.1400.10.0.25.8 :DOR	

1- مقدمه

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

داشتن ویژگیهای فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد، کاربردهای گستردهای مانند کاربرد در ساخت باتری [۱، ۲]،

[\] Carbon Materials



جاذبها [۵–۳] 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 می تواند صورت گیرد [۸، ۹]. سطح ویژه، اندازه منافذ، شیمی سطح و درجه گرافیت شدگی از پارامترهای مهمی هستند که در انواع مختلف کاربردها بر عملکرد کربنهای متخلخل تأثیرگذار است. به طور خاص CDC متخلخل به دست آمده توسط فرآيند كلريناسيون به دليل سطح ويژه بالا و اندازه منافذ قابل تنظیم و هچنین 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 Mo₂C با اندازه تخلخل متوسط (مزويور) با دیوارههای گرافن چند لایه را به عنوان ماده الکترودی برای LIB ^۲SCs" 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 ۲۳۳ mA hg⁻¹ با سرعت ۰/۵ Ag⁻¹ بعد از گذشت ۱۰۰چرخه و ظرفیت ویژه بالا ۲۵۰ Fg⁻¹ را در همان سرعت در محلول H2SO4 ،۱ M از خود

نشان داد [۸، ۹، ۱۴]. برای ساخت CDC می توان از انواع کاربیدها مانند TiC [۸۹–۱۵]، ZrC [۹۹]، VC [۲۰]، SiC [۲۷] Mo₂C، Mo₂Cl [۲۲] و Ti₂Al [۳۳] استفاده نمود. به عنوان مثال Yuri Gogotsi [۳۲] 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 nm ۱ بود گزارش کردند که می تواند 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 می گیرند و منجر به تشکیل کلرید فلز یا کلرید عناصر شبهفلزی قابل حذف می شوند. در نتیجه ی این واکنش ها، کربن بسیار ریز با تخلخل بالا تشکیل می شود [۲۵]. علاوه بر این، تحقیقات نشان می دهد که توزیع اندازه منافذ CDC می تواند در ابعاد زیر نانومتر یا حتی نانومتر با منافذ CDC می تواند در ابعاد زیر نانومتر یا حتی نانومتر با بهینه سازی دمای کلریناسیون تنظیم شود [۲۶]. به عنوان مثال Chen و همکاران [۲۷] موفق به سنتز کربن مشتق شده از کاربونیترید TiCo.5No.5 با تخلخل های با اندازه شده از کاربونیترید آرمزوپور) و تخلخل های میکروپورفراوان شدند. این کربن همچنین ظرفیت بار ویژه بالا (۲۹ Fg⁻¹) از خود نشان داد.

با وجود مزایای ذکر شده، بیشتر کاربیدهای قابل استفاده در

" Lithium Ion Batteries

^{&#}x27; Carbide Derived Carbon

^v Super Capacitors

تولید CDC گران قیمت هستند [۲۸]. علاوه بر این، بیش تر روشهای سنتز CDCها به شدت به کلر به عنوان ماده استخراج کننده فلز متکی هستند که گازی خطرناک بوده و به تجهیزات ویژهای برای کار با گاز کلر نیاز است [۲۹]. کاربید کلسیم (CaC₂)، یک کاربید فلزی معمولی ارزان قیمت و از نظر تجاری در دسترس است که در نتیجه آن می تواند به عنوان یک پیشماده ایدهآل برای تولید CDC به شمار رود. گزارشهای بسیاری از تولید CDC از کاربید کلسیم و گاز کلر وجود دارد، ولي 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 مادهای ایدهآل برای تولید کربن مشتق از کاربید کرده است [۳۰]. به عنوان مثال Xie و همکاران [۳۱] موفق به سنتز CDCها با واکنش CaC₂ با (CH₂Cl₂، CHCI3یا CCI₄) یا اسید اگزالیک در در دمای CCI₄ شدند. Li و همکاران [۳۲] نیز از واکنش کاربید کلسیم و گوگرد خالص در دمای°۵۰۰ موفق به سنتز کربن مشتق شده از CaC₂ با درجه گرافیتشدگی بالا شدند.

تمامی CDCهای ذکر شده از طریق واکنش ترموشیمیایی CaC2 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

۱۴۰۱ دورهی ۱۱ شمارهی ۱ بهار ۱۴۰۱

محدود می شود و امکان عدم حلالیت و دسترسی به آنیونهای ²-C2 وجود دارد. در نتیجه به منظور واکنش این کاربید لازم است که شبکه آن شکسته شود و قابلیت دسترسی به آنیونهای²-C2 امکان پذیر باشد و برخورد موثر آن با سایر واکنش دهندهها افزایش یابد. این امر به سهولت در یک دستگاه آسیا گلولهای امکان پذیر است. در همین راستا، Xu دستگاه آسیا گلولهای امکان پذیر است. در همین راستا، xu و همکاران [۳۳] موفق به سنتز مواد کربنی از طریق واکنش CaC2 با پلیمرهای کلر از دو طریق مکانوشیمیایی و ترموشیمیایی شدند. مطالعات آنها نشان داد روش مکانوشیمیایی برای تولید گسترده مواد کربنی مناسبتر است و همچنین دارای سطح ویژه بالاتر و خاصیت بهتر در جذب جیوه از آب است.

به منظور توسعه CDCهای جدید، هزینه منطقی و شرایط آمادهسازی ملایمتر، در این تحقیق از روش واکنش مکانیکی شیمیایی کاربید کلسیم و واکنشدهندههای 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 نمیشود. همچنین فرآیند مکانوشیمیایی میتواند به عنوان یک روش سنتز سبز، کارآمد و مقرون به صرفه برای سنتز CDCها در نظر گرفته شود.

۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از کاربید کلسیم با خلوص صنعتی و ابعاد ۵۰–۳۰ میلیمتر استفاده شد. خلوص این سنگ بیش از ۹۵ درصد بوده و ناخالصیهای عمدهی آن عبارت از سیلیکا و آلومینا بود. جدول ۱، ترکیبب شیمیایی کاربید کلسیم مورد -

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 Ca:S=1:1 مطابق واکنش زیر مخلوط شد:

$$CaC_2 + S = CaS + 2C \tag{1}$$

جدول ۱ – ترکیب شیمیایی مواد اولیهی مورد استفاده در

این تحقیق

شرکت تولید کننده	خلوص و ترکیب شیمیایی	ماده اوليه
ايران كاربيد	MgO :•درصد، ۱۳ ۲۹- درصد: Fe ₂ O3 ۵۹ درصد: CaC2	كاربيد كلسيم
استهبان كيميا	بالای ۹۹ درصد	گوگرد
سپيد مهر قم	۹۹/۵ درصد	اکسید روی
مرک	بالای ۹۹ درصد	سولفيد آهن

۱۰ گرم از این مخلوط در آسیای سیارهای مدل RetchPM100 با محفظه از جنس فولاد زنگ نزن ریخته شد و ۲۰۰ گرم گلوله یفولاد زنگ نزن با قطرهای ۱۰ و ۲۰۰ میلی متر نیز به محفظه اضافه شد. آسیاکاری این مخلوط به مدت زمان ۱، ۳، ۵، ۷ و ۱۰ ساعت در دمای محیط با سرعت چرخش RPM ۳۰۰ و به ازای هر ۱ ساعت چرخش ۱۰ دقیقه توقف انجام شد. بعد از پایان آسیاکاری شدند و در ظرف در بسته در غیاب رطوبت هوا نگهداری شدند. نمونه ها از هر مخلوط در زمان های 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:

 $CaS + 2HCl_{(aq)} = CaCl_{2(aq)} + H_2S_{(g)}$ (۲) در سنتز CDC از واکنش کاربید کلسیم و سایر واکنشدهندهها، ذرات خردشده کاربید کلسیم به همراه یا نسبت مولی استوکیومتری Ca:FeS2=1:2 و ZnO با FeS2 با نسبت مولی استوکیومتری Ca:FeS2=1:2 و Ca: با نسبت استوکیومتری ca:FeS2=1:2 طبق واکنشهای زیر مخلوط شدند:

 $CaC_2 + FeS_2 = CaS + 2C + Fe \tag{(7)}$

 $CaC_2 + ZnO = CaO + 2C$ (*)

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 سنتزشده به روش مکانوشیمیایی، ذرات کربنی بهدست آمده فیلتر شده و دو بار توسط آب مقطر شستشو داده شد و نهایتا فیلتر شد. کربن به دست آمده از فیلتراسیون در اتمسفر هوا در آون ۱۱۰ درجه سانتی گراد خشک شد. برای مشخصهیابی نمونه تولیدشده قبل و بعد از اسیدشویی از دستگاه پراش سنج پرتو ایکس قبل و بعد از اسیدشویی از دستگاه پراش سنج پرتو ایکس ASENWARE (XRD) تقلام طیف نجی مدل 2013 مدل ASENWARE (کربن تولید دستگاه طیف نجی به منظور بررسی ریز ساختار کربن تولید شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل مدل 200 استفاده گردید. به منظور بررسی پیوند کربن در CDC از دستگاه RTIR مدل Bruker استفاده شد.

3- نتایج و بحث

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

۴) به ترتیب برابر با ۲۱۱/۲۷۵ kJ -۴۱۰/۴۱۸ kJ و ۶۴۱/۳۳ KJ– در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد 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 مكانوشيميايي مورد بررسي قرار گرفت.

نظریه انجام واکنش از طریق واکنش مکانوشیمیایی بدین صورت است که این روش احتمالاً از فعالسازی مکانیکی CaC₂ از طریق آسیاب کردن و شکستن کریستال های بزرگ آن به نانوذرات آمورف آغاز می شود که به موجب آن آنیون های استیلن (-C₂²) از شبکه جدا شده و اًماده شرکت در واکنش جابجایی با سایر واکنش دهندههای در دسترس می شوند. در همین حال، اندازه ذرات با گذشت زمان به صورت تصاعدی کاهش مییابد، و بر این اساس، واکنش پذیری آن ممکن است تا حد زیادی افزایش یابد، زیرا از محدودیت انرژی شبکه که سد اولیه برای انجام واکنش است، آزاد می شود. واکنش عمدتاً توسط انرژی مکانیکی پیش می رود و دما نقش زیادی ندارد به این دلیل که دمای واکنش در محدوده دمای محیط باقی میماند.

الگوى پراش پرتو ايكس نمونه كاربيد كلسيم + گوگرد آسیاکاری شده در زمانهای ۱ تا ۱۰ ساعت در شکل ۱ مشاهده می شود. در الگوی XRD قبل از انجام آسیاکاری انتظار می رود که فقط پیکهای گوگرد و کاربید کلسیم دیده شود که این نکته کاملا در الگو مشهود است. الگوی پراش نمونههای آسیاکاری شده در مدت زمان ۱، ۳، ۵، ۷ نشان دهنده ی پیکهای کاربید کلسیم و گوگرد می باشد 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 CaC₂ ایفا کرده است و برای انجام واکنش در سرعت ثابت در این گزارش یک مقدار أستانه وجود دارد که فراتر از أن واکنش میتواند به راحتی انجام شود. پیک مشاهده شده در زاویه ۱۷ درجه مربوط به CaO است و علت تشکیل این فاز به دلیل افزایش سطح ویژهی کاربید کلسیم در حین آسیاکاری و در نتیجه افزایش واکنش پذیری 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 می شود. الگوی پراش نمونهی آسیاکاری شده در مدت زمان ۱۰ ساعت، فقط نشاندهندهی پیکهای سولفید کلسیم مطابق واکنش ۱ می باشد. تشکیل سولفید کلسیم، تایید کننده ی 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 تا ۷ ساعت نتایج می توان نتیجه گرفت که واکنش كاربيد كلسيم و گوگرد نه به صورت تدريجي بلكه 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 تاييد مي كند.

الگوی پراش پرتو ایکس سه نمونه CDC حاصل از واکنش کاربيد کلسيم با گوگرد (CDCs)، سولفيد آهن (CDCF) و اکسید روی (CDCz) در شکل ۲ ارایه شده است. پیکهای اصلي مشخصه كربن أمورف هستند. كربن أمورف نوعي

کربن گرافیتی در نظر گرفته می شود. 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. کربن های آمورف دو نوع هستند: گرافیتی قرار گرفتهاند. کربن های آمورف دو نوع هستند: گرافیتی و غیرگرافیتی [۳۴]. این پیکها در زاویههای ۲۶ = ۲۵ درجه و ۴۴ درجه قرار دارند که به ترتیب مربوط به پیکهای مشخصه (۰۰۲) و (۱۰۱) گرافیت است [۳۵].





فاصله بین صفحهای (۰۰۲) با استفاده از قانون براگ برابر با ۸ nm در صفحات گرافیت است. همچنین بازتابهای ضعیفی نیز در ۴۴ درجه مشاهده میشود که مربوط به صفحه (۱۰۱) گرافیت شش ضلعی است. نتایج مشابه XRD همچنین برای مواد کربنی مشتق شده از 2CaC و هیدروکربنهای پلیهالوژنه با واکنشهای مکانوشیمیایی سطحی توسط Li پلیهالوژنه با واکنشهای مکانوشیمیایی است. همچنین Li و همکاران [۳۳] نیز موفق به تولید کربن با درجه گرافیتی بالا با استفاده از واکنش گوگرد و کاربیدکلسیم به روش اچ کردن انتخابی در دمای ۵۰۰گ شدند. نتایج آنها نیز مشابه با الگوی XRD در این آزمایش بود.

پیک بازتابی در زاویه ۵۴/۲ درجه ناشی از بازتاب صفحه (۰۰۴) است. بعلاوه پیکهای تشکیل شده (۰۰۲) نسبتاً پهن هستند که ساختار بیشکل آنها را نشان می دهد. در مقابل، پیک CDCs در (۰۰۲) دارای پهنای کم تری است و این بدان معنی است که درجه بلوری این کربن نسبت به سایر بیش تر است در نتیجه درجه گرافیتی شدن آن بالاتر است و اتمهای کربن با نظم بالاتری قرار گرفتند. این نکته را همچنین می توان از نامحسوس بودن پیک در ۴۴ درجه نیز متوجه شد. همانطور که مشاهده می شود شدت این پیک در است و تمایل پایین کربن مشتق شده حاصل از این واکنشها را برای گرافیتی شدن نشان می دهد. همچنین در نمونه کربنی مشتق شده از واکنش کاربید کلسیم و سولفید آهن بعضی از بازتابهای فاز Fe₂O₃ نیز دیده می شود که

سنتز کربن مشتق شده از کاربید کلسیم به روش واکنش مکانوشیمیایی کاربید کلسیم با ...

دلیل حضور آن ممکن است به علت وجود آهن واکنش نداده بعد از آسیاکاری است که با اسید شستشو داده نشده در ۲CDC باقی مانده است.

ساختار کربنهای به دست آمده توسط طیف سنجی رامان نیز مشخصهیابی شد. شکل ۳ نشاندهنده نتایج طیفسنجی رامان نمونه های CDC_F ،CDC_S و CDC 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 تقریبا ۲۳۴۰ cm⁻¹ نمایان می شود.



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].

' Full Width at Half Maximum

۱۴۰ دورهی ۱۱ شمارهی ۱ بهار ۱۴۰۱

ارتعاشات مرتبط به پیوند G نیز در ۱۵۸۴ cm⁻¹ مشاهده می شود. ارتعاشاتی که منجر به شدت گرفتن پیک G می شود به دلیل حالتهای کششی کربن هایی است که به صورت هیبریداسیون sp² با یکدیگر پیوند برقرار کردهاند که این پیک در گرافیت بلوری متقارن در^۱-۱۵۸۰ د نمایان می شود. برای نمایان شدن این پیک نیازی به وجود قطعی حلقه شش ضلعی کربن نیست بنابراین در همه پیوندهایی که به صورت sp² هستند، رخ می دهد. هنگامی که حلقههای گرافیت شکسته می شوند و زنجیرهای خطی تشکیل می شوند، موقعیت پیک G به سمت انرژی بالاتر می رود. حضور پیک G نشان از حضور پیوندهای sp² به صورت C=C دارد. این پیوندها هم به صورت حلقهای می توانند باشند و هم زنجیری ولی حضور پیک D احتمال زنجيرى بودن اين پيوندها را بالا مىبرد [٣٩]. همانطور که در شکل نشان داده شده است، تمام CDCها طیف مشابهی را صرف نظر از واکنش دهندههای استفاده شده نشان میدهند. با توجه به این شکل، پیکهایی در حدود 1۳۸۰ cm⁻¹ (باند D) و ۱۶۰۰ cm⁻¹ (باند G) به وجود آمده است. بعد از آسیاکاری نمونهها انتظار میرود پیک D و پیک یهن تر G با شدت بالاتر دیده شوند [۴۰]. هردو این باندها مربوط به کربن است که ۱۳۸۰ cm⁻¹ نشان از نقص و ساختارهای بینظم مواد جامد کربنی است، در حالی که پیک تشکیل شده در ۱۶۰۰ cm⁻¹ (باند G) به حالت های منظم گرافیت نسبت داده می شود. پیک دیگر در ۲۷۰۹ cm⁻¹ در این کربن ها دیده می شود. حضور پیک در این محدوده نشان دهنده ارتعاشات گروه آلکینیل است که همان کربن به صورت

هیبریداسیون sp یا کربن با پیوند سهگانه است. نام این پیک در اصل پیک دوم D یا 2D به نام G' نیز نامیده می شود زیرا در کربنهای گرافیتی بیش تر دیده می شود. این پیک حاکی از ریز بلورهای گرافیت در مواد CDC است [۴۱]. در میان این CDCa، کم گرافیت در مواد CDC است (۴۱]. در میان این CDCa، SCDC دارای پیک 2D تیز تری در ۲۰۵۰ در مان این که نشانگر درجه بالاتری از گرافیتی شدن آن است، که با که نشانگر درجه بالاتری از گرافیتی شدن آن است، که با SCD دارای می توان نقص گرافیتی شدن مواد کربنی را محاسبه نتایج ID/I_G می توان نقص گرافیتی شدن مواد کربنی را محاسبه کرد [۴۲]. با کم شدن تعداد لایه های گرافیت در ماده، کرد [۴۲]. با کم شدن تعداد لایه های گرافیت در ماده، این نسبت افزایش می یابد زیرا حالت D فعال تر می شود. دلیل این امر را می توان از معادله ریاضی X-۲ دریافت [۴۴]:

که ما و ما شدت دو پیک هستند و C پارامتری وابسته به طول موج است و La اندازه بلورهای بین صفحهای گرافیت است. این نسبت در CDCs کمترین مقدار (۰/۸۵۵) است که نشان دیگری از درجه گرافیتی شدن بالاتر بودن این کربن 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 الا و Bae [۰۳، ۴۵] به دست آمد. با توجه به این نکته که عرض کامل در نیمی از حداکثر با توجه به این نکته که عرض کامل در نیمی از حداکثر (FWHM) با افزایش بی نظمی افزایش می یابد [۶۶]، با مقایسه پی برد که بی نظمی در نمونه CDC₇ و CDC2 که به ترتیب پی برد که بی نظمی در نمونه CDC₇ و CDC3 که به ترتیب سات.

طیف FTIR نمونههای CDC_F ،CDCs و CDCz در شکل ۴

ارایه شده است. پیک در حدود ۳۴۰۰۰ cm⁻¹ مربوط به پیوند O-H از گروه هیدروکسیل و یا جذب شیمیایی رطوبت یا آب است. پیک در حدود ۱۶۳۰ cm⁻¹ از مشخصه ارتعاشات کششی گروههای آلکینیل O=C- است [۴۷] اما میتواند نشان از حضور C=C نیز باشد [۴۸] که به صورت حلقههای کربنی هستند.



پیک در حدود پیک ^۱-۱۰۸۹ cm ۱۰۸۹ مربوط به پیوند C-O است که گروه آلکوکسی^۱ (–O–) برای هیبریداسیون کربن به صورت sp² 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 FCDC نسبت به نمونههای دیگر در ۵۷۳/۴۶ cm⁻¹ میشود. این پیک همانطور که انتظار میرفت و در نتایج XRD کربن پس از

`Alkoxy

سنتز کربن مشتق شده از کاربید کلسیم به روش واکنش مکانوشیمیایی کاربید کلسیم با ...

اسیدشویی نیز مشاهده شد مربوط به اکسیدآهن (Fe₂O₃) 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 می شود.



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

بدیهی است که CDCها از تودههایی از نانوذرات با اندازه ذرات اولیه مختلف تشکیل شدهاند. در میان آنها، CDC۶ بالاترین درجه تودهای شدن را نشان میدهد، در حالی که CDC2 و CDCs ساختار سستتری دارند. همچنین همانطور که در تصویر مشاهده میشود، اندازه ذرات و مورفولوژی CDC2 و CDC3 کوچکتر و یکنواخت تر از CDC5 است بنابراین توزیع اندازه ذرات در این نمونه بیشتر است. در سطح CDC۶، 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

۱۴۰ دورهی ۱۱ شمارهی ۱ بهار ۱۴۰۱







شکل ۷– میکروگراف حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی از محصول واکنش کاربید کلسیم و اکسید روی در بزر گنمایی: 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 می شود که از اصلی ترین ویژگی های CDC سنتز شده به روش آسیاکاری است. وجود تخلخل های نانومتری با تعداد زیاد نشان از سطح ویژهی

بالای CDC تولید شده است و بنابراین این ماده می تواند گزینه مناسبی برای ابرخازنها، مواد کربنی باتری های یون لیتیم و نیز جاذب فلزات سنگین از پساب ها 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 CaC2 که یک کاربید ارزان قیمت و در دسترس است، استفاده شد. واکنش مورد استفاده، روشی ساده و بدون حضور کلر برای تبدیل موثر CaC₂ به مواد کربنی متخلخل است. واکنش CaC₂ با واکنش دهندههای گوگرد، سولفید آهن و اکسید روی انجام گرفت. نتایج نشان داد زمان لازم برای انجام واکنش مکانوشیمیایی بین کاربید کلسیم و گوگرد ۱۰ ساعت است. از ویژگیهای کربن مشتق شده از CaC2 درجه گرافیتی شدن بالا بود که در تمام واکنشها اتفاق افتاد. با این حال بیش ترین مقدار درجه گرافیتی شدن مربوط به نمونه سنتز شده از گوگرد و کمترین مربوط به نمونه سنتز شده از کاربید کلسیم و سولفید آهن بود. نتایج رامان و نیز تاییدکنندهی تشکیل CDC با FTIR درجهی گرافیتشدگی مناسب بود. این کربنهای آمورف عمدتا 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 کاربید کلسیم و سولفید آهن وکمترین بینظمی مربوط به نمونه سنتز شده از واکنش کاربید 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 کاربید میباشد. انجام تحقیقات بیش تر در این

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).
- "Review of [14] W. Gu and G. Yushin, nanostructured carbon materials for electrochemical capacitor applications: Advantages and limitations of activated carbon, carbide-derived carbon, zeolitetemplated 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 CaC₂-CDC مانند

کاربرد در باتریهای یون لیتیم پیشنهاد می شود.

مراجع

- 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 CO₂ and CaC₂ 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. Ekinci, 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 sp2 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,

شمارهی ۱

119

دورهی ۱۱

بهار ۱۴۰۱

DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.25.8



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 CaC₂ 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 CaC₂ 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 الکترود"، علم و مهندسی سرامیک، ۳[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 CaC₂ 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 CaC₂ 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 carbidederived carbons", Renew. Energ. 167 800-810 (2021).
- [41] Y. Li, W. Li, Q. Liu, H. Meng, Y. Lu and C.

	هی ۱۱ شمارهی ۱ بهار ۱۴۰۱ ۱۴۱
--	-------------------------------------

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 carbidederived carbons obtained from different carbides", Carbon. 64 444–455 (2013).
- [21] I. Palm, E. Kibena-Põldsepp 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. Jänes, T. Thomberg, H. Kurig and E. Lust, "Nanoscale fine-tuning of porosity of carbidederived 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 carbidederived-carbon nanostructures obtained by HF etching of Ti₂AlC", 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

سنتز کربن مشتق شده از کاربید کلسیم به روش واکنش مکانوشیمیایی کاربید کلسیم با ...



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, "Electrophorettc 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).

کامپوزیتی حاوی نانولولههای کربنی- پلی آنیلین- فریت نیکل و بررسی خواص ساختاری آن"، علم و مهندسی سرامیک، ۵[۲] ۳۵–۴۶ (۱۳۹۵).

- [48] M. Käärik et al., "Characterisation of steamtreated nanoporous carbide-derived carbon of TiC origin: structure and enhanced electrochemical performance", J. Porous. Mater. 25[4] 1057–1070 (2018).
- [49] V. Ţucureanu, 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).

۱۱۸ دورهی ۱۱ شمارهی ۱ بهار ۱۴۰۱

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 (CaC₂-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 CaC₂-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.