

بررسی امکان تولید نانولوله و نانوالیاف کربنی از طریق واکنش سنتز احتراقی در سیستم C-Al-Fe₂O₃

ابراهیم ظهوروحید کریمی^{۱*}، جلیل وحدتی خاکی^۲، سید مجتبی زبرجد^۳، جلال میرعباسی^۴

۱- دانشجوی دکتری، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی متالورژی و مواد، مشهد، ایران

۲- استاد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی متالورژی و مواد، مشهد، ایران

۳- استاد، دانشگاه شیراز، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی متالورژی و مواد، شیراز، ایران

۴- کارشناس ارشد، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

*Ebrahimzk88@gmail.com

(تاریخ دریافت: ۹۲/۰۲/۰۳، تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۵/۲۲)

چکیده

هدف از انجام این تحقیق، بررسی قابلیت تولید نانولوله‌های کربنی و نانوالیاف کربنی از طریق سنتز احتراقی خودپیشرونده دما بالا است. همچنین فاکتورهای موثر بر قابلیت سنتز نانولوله‌ها و نانوالیاف کربنی از جمله سرعت پیشرفت واکنش و دمای آدیاباتیک نیز بررسی شده است. به این منظور ترکیبات C-Al-Fe₂O₃ با مقادیر متفاوت کربن فعال در حضور اتمسفر گاز آرگون تحت فرایند سنتز احتراقی قرار می‌گیرند. تجهیزات مورد استفاده در بررسی نتایج این واکنش، شامل میکروسکوپ الکترونی عبوری، میکروسکوپ الکترونی روبشی و پراش اشعه ایکس می‌باشد. میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی و عبوری جهت مطالعه مورفولوژی و پراش اشعه ایکس به منظور مطالعه فازها به کار گرفته شدند. نتایج بدست آمده از ارزیابی میکروسکوپ‌های الکترونی، نشانگر تشکیل نانولوله‌ها و نانوالیاف کربنی با مکانیزم رشد از نوک در نمونه C-Al-Fe₂O₃ با ۵٪ وزنی کربن فعال است. مشخص گردید که در پودرهای با مقادیر کربن فعال کمتر از ۱۰٪ وزنی، کربن فعال به عنوان منبع کربنی عمل نموده و قابلیت تشکیل نانولوله و نانوالیاف کربنی در حضور نانو ذرات آهن احیاء شده از واکنش سنتز احتراقی را از خود نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی:

سنتز احتراقی خود پیشرونده دما بالا، C-Al-Fe₂O₃، نانولوله کربنی، نانوالیاف کربنی، کربن فعال.

۱- مقدمه

شیمیایی فاز بخار [۵-۶] تولید شده‌اند. تحقیقات اخیر نشان داده است که نانولوله‌های کربنی توسط فرایندهای دیگری همچون فرایند مکانیکی- حرارتی [۷] و فرایندهای احتراقی [۸-۹] نیز قابلیت تشکیل دارند. سنتز احتراقی^۲ فرایندی شناخته شده برای

بعد از شناسایی و کشف نانولوله‌های کربنی^۱ [۱]، تلاشهای زیادی در جهت درک بهتر کاربردها و روش‌های بهینه تولید آن صورت گرفته است. تاکنون نانولوله‌های کربنی با روش‌های متعددی همانند تخلیه الکتریکی [۱-۳]، اشعه لیزر [۴] و رسوب

کربن فعال^۷ یکی از عوامل رقیق کننده واکنش سنتز احتراقی است که با روش‌های متعدد قابل تولید می‌باشد. بعنوان مثال، از حرارت دادن زغال سنگ، قیر یا پوست گردو و بادام در محیط اکسیدی گاز CO₂ و یا بخار آب، کربن فعال حاصل می‌شود. این ماده متخلخل است و اندازه تخلخل‌های آن بطور متوسط ۳ نانومتر و سطح ویژه آن ۱۵۰۰ m²g⁻¹ می‌باشد. ساختار آن بسیار متخلخل و بی‌نظم است و غالباً از تک لایه‌های کربنی به نام گرافن^۸ که بشدت انحنایافته‌اند تشکیل شده‌است (گرافن همان لایه‌های کربنی موجود در گرافیت است که اتمهای کربن بصورت ۶ ضلعی در آن چیده شده‌اند). همچنین در شبکه سه بعدی کربن فعال می‌توان مجموعه‌هایی از لایه‌های گرافن بسیار معیوب را که تشکیل‌دهنده دیواره‌های نسبتاً ضخیم هستند مشاهده نمود [۲۳-۲۴]. همچنین ثابت شده است که این نوع کربن دارای ساختار مشابه فولرین و حاوی حلقه‌های پنج و شش ضلعی از اتمهای کربن می‌باشد [۲۵].

تحقیقات به عمل آمده نشان می‌دهد که در سنتز احتراقی خود پیشرونده جهت تولید نانولوله و نانوالیاف کربنی، محققین، کمتر به نقش عامل رقیق کننده توجه نموده‌اند. بنابراین در این تحقیق سعی شده از واکنشی بسیار ساده با نام ترمیت که دارای گرمای واکنش بسیار بالا (و به تبع آن دمای آدیاباتیک بالا) می‌باشد به عنوان واکنش احتراقی در تولید نانولوله و نانوالیاف کربنی استفاده گردد.

۲- مواد و روش انجام آزمایش

در تحقیق حاضر از کربن فعال بعنوان منبع کربنی و رقیق کننده، اکسید آهن (III) بعنوان اکسید کننده و پودر آلومینیوم بعنوان احیاء کننده استفاده گردید (جدول ۱).

جدول (۱): مشخصات مواد لاولیه مصرفی

مشخصه	آلومینیوم	اکسید آهن	کربن فعال
اندازه خلوص	۵۰ میکرومتر < > ۹۹٪	۲۰۰ میکرومتر < > ۹۷٪	۱۰۰ میکرومتر < > ۹۹٪

تولید بسیاری از مواد پیشرفته مهندسی است [۱۰-۱۲]. با شروع واکنش در سنتز احتراقی بدلیل ایجاد حرارت زیاد، واکنش بصورت خودپیشرو در مواد اولیه ادامه می‌یابد و نیاز به انرژی خارجی برای انجام کامل واکنش نیست. سنتز احتراقی برای تولید نانوساختارهایی از کربن مانند کربن سیاه^۳ [۱۳] و فولرینها^۴ [۱۴] مناسب نشان داده شده‌است. سرعت سرد شدن بالای محصولات تشکیل شده در این فرایند عامل مهمی در تشکیل نانوساختارهایی است که در روش‌های معمول امکان تولید آن وجود ندارد [۱۵]. همچنین، بررسی محصولات سنتز احتراقی وجود نانوساختارهایی از کربن [۱۶-۱۷] از جمله نانولوله‌های کربنی را تایید می‌کند [۱۸-۱۹]. برای مثال آلکسیو^۵ و همکاران [۲۰] با استفاده از ترکیبی از مواد کربن دار (آهک یا تفلون) و احیاء کننده (منیزیم، لیتیم و یا سدیم) و با افزودن نیکل یا آهن بعنوان کاتالیست، مقادیری نانولوله کربنی تولید کرده‌اند. میزان تولید نانولوله‌های تشکیل شده در سیستم آنها به میزان کاتالیست بستگی نداشته و نوع ماده کربن دار مورد استفاده در آن تحقیق با جذب انرژی، تجزیه شده و کربن آزاد می‌کند که این کربن آزاد شده با رسوب گذاری بر روی ذرات کاتالیست به نانولوله- کربنی تبدیل می‌شود. با این روش، آنها به ۲ تا ۴ درصد وزنی نانولوله در محصولات احتراق دست یافتند و این به معنی راندمان سنتز پایین می‌باشد. دلیل ارایه شده برای این راندمان کم، عدم وجود رقیق کننده واکنش در مواد اولیه اعلام شده‌است. همچنین گزارش شده است که این شرایط باعث کلوخه شدن و تف جوشی محصولات سنتز می‌شود و احتمال تشکیل نانولوله- های کربنی را کاهش می‌دهد [۲۱]. دلیل اصلی عدم استفاده از عامل رقیق کننده هم نیاز به داشتن دمای آدیاباتیک^۶ (T_{ad}) بالا و گرمای واکنش زیاد جهت رخ دادن واکنش سنتز احتراقی می‌باشد [۲۲]. دمای آدیاباتیک تاثیر زیادی در سرعت پیشروی احتراق دارد و بیانگر میزان حرارت تولید شده در جبهه احتراق است و با افزایش آن، سرعت احتراق نیز افزایش می‌یابد. دمای آدیاباتیک را می‌توان با تغییر میزان رقیق کننده در واکنش کنترل نمود.

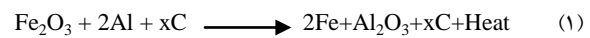
جدول (۲): ترکیب مخلوط مواد واکنش سنتز احتراقی، دمای آدیباتیک، و سرعت پیشروی جبهه احتراق حاصل از آن.

کد نمونه	کربن فعال (% wt)	دمای آدیباتیک (°C)	سرعت واکنش (mm/sec)
AC۵	۵	۲۸۲۷	۳/۵
AC۱۰	۱۰	۲۴۴۹	۱
AC۱۵	۱۵	۱۹۶۸	۰/۴

بعد از مخلوط سازی و بدست آوردن یک ترکیب کاملاً یکدست و همگن، با استفاده از محلول هگزامین به عنوان چسب، نمونه‌های استوانه‌ای به قطر ۴ و طول ۲۰ میلی‌متر به کمک پرس سرد تهیه شدند. سپس نمونه‌ها به مدت نیم‌ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شدند تا هگزامین تبخیر شود.

سیستم احتراقی مورد استفاده شامل یک محفظه فولادی کاملاً آب‌بندی شده‌است که در مرکز آن یک بوته گرافیتی محصور در المنتهای مقاوم‌تری قرار می‌گیرد. به منظور انجام سنتز احتراقی، نمونه‌های خشک شده درون بوته گرافیتی قرار گرفتند. محفظه فولادی توسط جریان عبوری گاز آرگون با دبی ۲۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه کاملاً محافظت شده و با اتصال جریان الکتریکی به المنتها حرارت لازم برای شروع واکنش به نمونه‌ها القاء می‌شد. با استفاده از ترموکوپل نوع K تعبیه شده درون محفظه واکنش و در کنار نمونه، دمای آغاز واکنش اندازه‌گیری شد. سرعت پیشروی جبهه احتراق نیز با استفاده از فیلم برداری از نمونه در حین احتراق بدست آمد. محصولات حاصل از سنتز احتراقی توسط همزن صوتی خورد شده و برای حذف آهن تشکیل شده در واکنش، از عملیات رفلاکس^{۱۰} توسط اسید نیتریک جوشان به مدت ۱ ساعت استفاده گردید. کربن آمورف موجود در محصول رفلاکس با حرارت دادن در دمای ۳۸۰ درجه سانتیگراد در مجاورت هوا و به مدت ۲ ساعت سوخته و حذف گردید [۲۶].

مورفولوژی و دانه بندی مواد اولیه در شکل ۱ آورده شده است. پودر آلومینیوم در مقایسه با دانه بندی نامنظم و تقریباً ورقه‌ای کربن فعال دارای دانه بندی کروی و یکنواخت است و پودر اکسید آهن نیز دارای دانه بندی ریز و تقریباً متخلخل می‌باشد. واکنش ۱ بیان کننده فرایند سنتز احتراقی در سیستم مورد نظری می‌باشد.

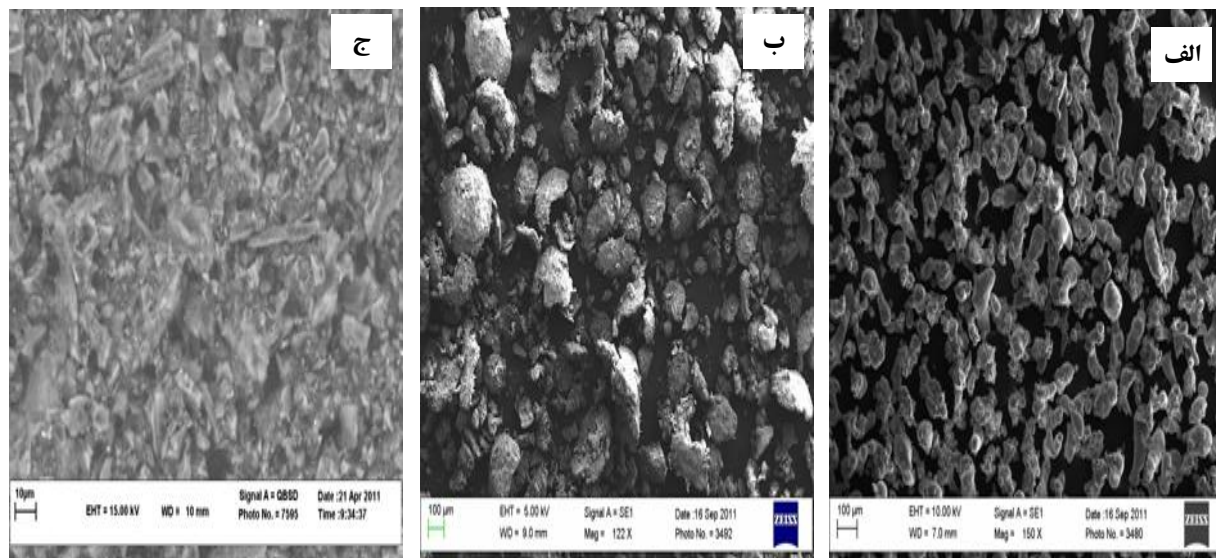


دمای آدیباتیک با استفاده از رابطه ۲ محاسبه می‌شود:

$$-\Delta H_{298} = \int_{298}^{\text{Tad}} (C_p(\text{Al}_2\text{O}_3)) dT + 2 \int_{298}^{\text{Tad}} (C_p(\text{Fe})) dT + x \int_{298}^{\text{Tad}} (C_p(\text{C})) dT \quad (2)$$

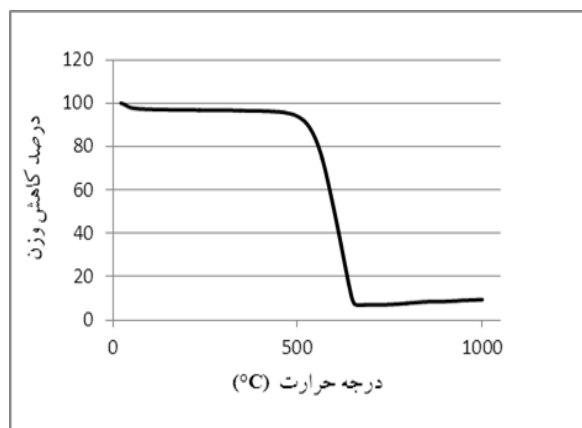
در چنین سیستمی استفاده از رقیق کننده که باعث کاهش دمای آدیباتیک می‌شود مشکل کمتری بوجود خواهد آورد. با این تکنیک می‌توان در یک مرحله مستقیماً به نانولوله‌ها و نانوالیاف کربنی دست یافت.

جهت انجام سنتز احتراقی خود پیشرونده دما بالای^۹ (SHS)، در ابتدا پودر آلومینیوم و اکسید آهن با نسبت مولی ۲:۱ (مطابق با واکنش ۱) همراه با نسبت مشخص کربن فعال (دمای آدیباتیک با تغییر میزان کربن فعال کنترل می‌شود) توسط آسیاب گلوله‌ای به مدت ۱ ساعت در ظرف فولادی با نسبت ساچمه به پودر ۳۰:۱ مخلوط گردید. شایان ذکر است که جهت به دست آوردن رابطه بین مقدار کربن فعال (X) و دمای آدیباتیک محصولات از رابطه (۲) استفاده شده است (C_p ظرفیت گرمایی ماده در محدوده دمایی مورد نظر است). بر طبق این رابطه فرض می‌شود که کل گرمای حاصل از انجام واکنش گرم‌زای بین آلومینیوم و اکسید آهن صرف گرم کردن محصولات واکنش می‌گردد. محاسبات در ضمیمه و نتیجه آن در جدول ۲ آورده شده است.



شکل (۱): تصویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از مواد اولیه: (الف): پودر آلومنیوم، (ب): پودر اکسید آهن، (ج): پودر کربن اکتیو.

شبکه و نانوتخلخلهای فراوان در ساختار است که قابلیت تشکیل نانولوله کربنی از آن را بیشتر می‌کند [۲۳]. نتیجه آزمون وزن سنجی حرارتی روی کربن فعال در شکل ۲ بیانگر دمای سوختن حدود 600°C است.



شکل (۲): منحنی وزن سنجی حرارتی بدست آمده از کربن فعال مورد استفاده.

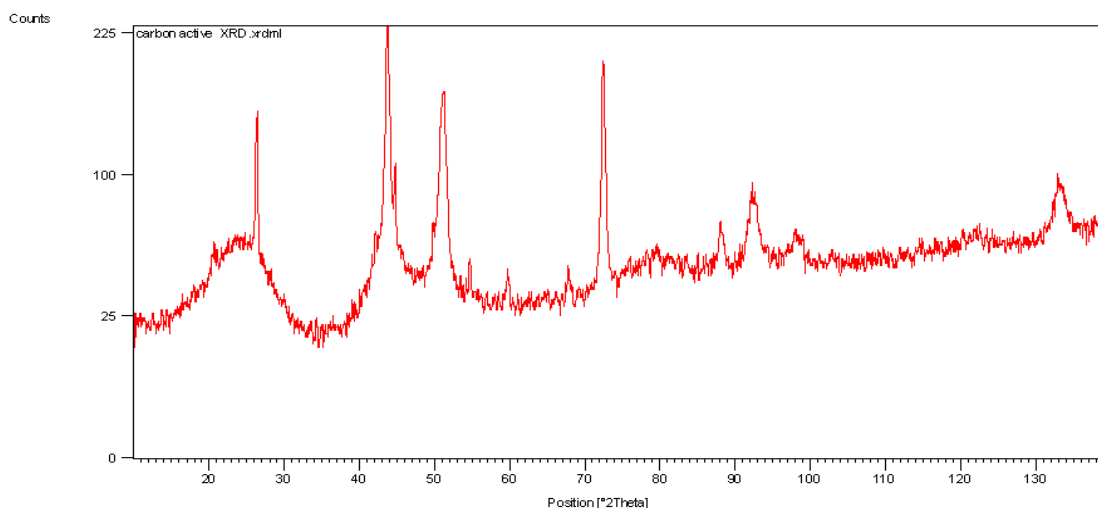
شکل ۳ نتایج آزمون اشعه ایکس کربن فعال مورد استفاده را نشان می‌دهد. ساختار بسیار نامنظم و متخلخل کربن فعال منجر به کاهش شدید پیک مربوط به صفحات (۰۰۲) در زاویه براج

در بررسی نتایج و مشخصه یابی محصولات سنتز، از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مجهز به طیف سنج تفرق انرژی (EDS) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) جهت مطالعه مورفولوژی و از پراش اشعه ایکس (XRD) بمنظور بررسی فازها استفاده گردید. ارزیابی XRD توسط دستگاه (Thermo Electron Corporation) ARL X'TRA و با استفاده از طیف $\text{Cu-K}\alpha$ ، مشاهدات SEM توسط میکروسکوپ مدل (Oxford Instruments) LEO-1450VP با پتانسیل 15kV، مشاهدات TEM توسط میکروسکوپ (Carl Zeiss SMT Inc.) LEO-912AB و TGA- (Shimadzu Scientific Instruments) 50 توسط TGA و با نرخ افزایش دمای $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تا 900°C و در هوا انجام گردید.

۳- نتایج و بحث

در تولید نانولوله کربنی عموماً حضور سه عامل اصلی منبع کربنی، گرما و کاتالیست فلزی مناسب، لازم و ضروری است. در سیستم انتخاب شده در تحقیق حاضر کربن فعال منبع کربنی است و از خصوصیت آن اندازه ذرات بسیار ریز و نامنظم بودن

حدود ۲۶ درجه شده است.



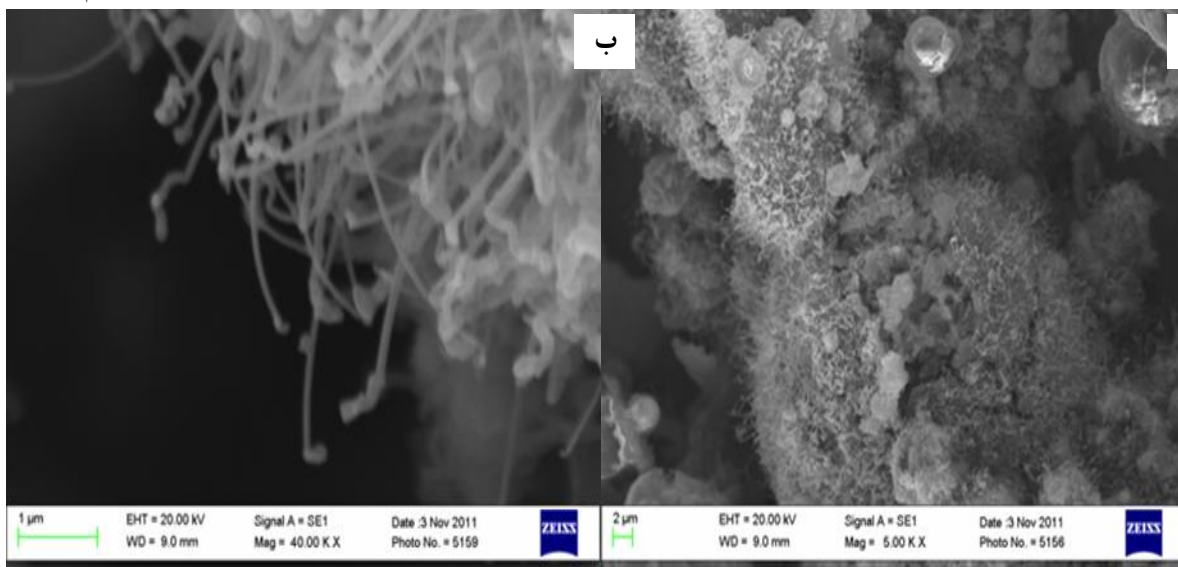
شکل (۳): الگوی پراش پرتو ایکس بدست آمده از کربن فعال مورد استفاده.

واکنش انجام شده بر می‌گردد. دمای آدیاباتیک محاسبه شده برای نمونه‌های ۵٪ کربن ۲۸۲۷ °C است و سرعت پیشروی احتراق نیز در آن بالاست. درعین حال فرصت کافی برای تشکیل نانولوله و نانوالیاف کربنی و جوانه زنی لایه‌های گرافن بروی نانو ذرات کاتالیست آهن وجود دارد [۲۷]. در نمونه‌هایی که مقدار کربن آن از ۵٪ بیشتر می‌شود با کاهش دمای آدیاباتیک و سرعت انجام واکنش احتراقی به نظر می‌رسد بدلیل عدم تشکیل نانوذرات بلوری و درعوض تشکیل ذرات فلزی میکرونی، کربن فرصت کافی برای کپسوله کردن ذرات را پیدا می‌نماید (شکل ۶) [۲۸]. همچنین از جدول ۲ دیده می‌شود که با کاهش درصد وزنی کربن فعال از ۱۵ به ۵ درصد، سرعت پیشروی واکنش احتراقی حدوداً ۹ برابر افزایش یافته است که این به منزله سرعت انجام واکنش و سرعت سرد شدن محصولات پس از عبور محل انجام واکنش و سرعت سرد شدن محصولات پس از عبور جبهه واکنش خواهد بود. مطالعات نشان می‌دهد که تشکیل نانولوله‌های کربنی به روش احتراقی توسط ذرات کاتالیست آهن دو مرحله اصلی را شامل می‌شود. نخست نانولوله‌های ابتدایی بروی ذرات کاتالیست تشکیل شده و سپس رسوب بیشتر کربن بروی نانولوله کربنی و رشد بیشتر آن اتفاق می‌افتد [۲۹-۲۹].

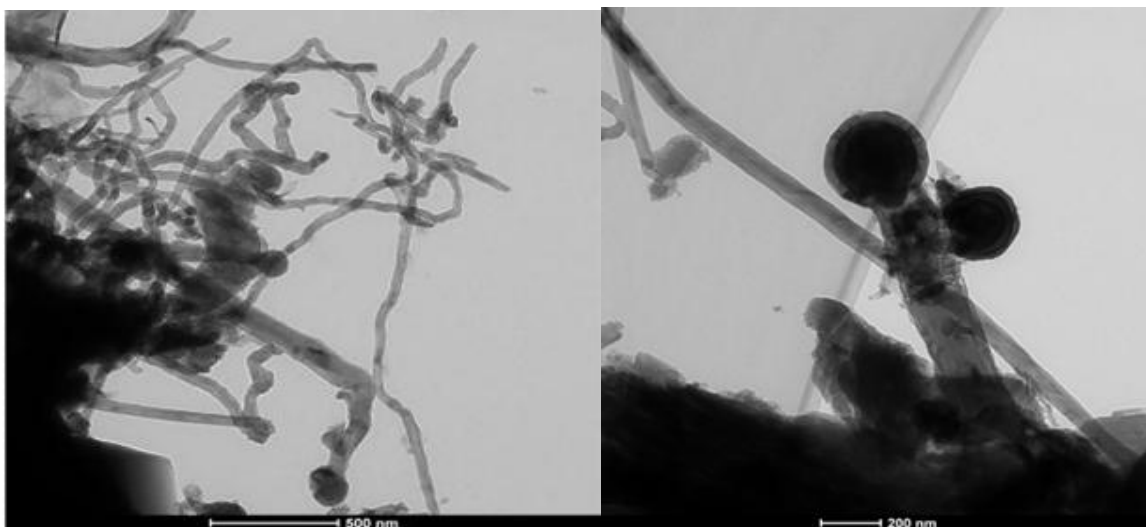
گرما که دیگر عامل ضروری در تشکیل نانوساختارهای مورد نظر است از واکنش SHS تامین می‌شود. ادعا بر این است که بخشی از آهن که در واکنش SHS به دلیل احیاء اکسید آهن توسط آلومینیوم حاصل می‌شود، به دلیل سرعت سرد شدن زیاد که از مشخصه‌های واکنش‌های سنتز احتراقی است، به نانو ذرات بلوری تبدیل می‌شود و عامل سوم یعنی کاتالیست را در تولید نانولوله‌های کربنی فراهم می‌آورد. شکل ۴ نمونه‌ای از تصاویر تهیه شده توسط SEM از ساختارهای رشته‌ای حاصل شده در زمینه محصولات سنتز احتراقی را با بزرگنمایی‌های متفاوت نشان می‌دهد. این رشته‌ها تا چند میکرومتر طول دارند. شکل ۵ تصاویر تهیه شده توسط TEM محصولات تصفیه شده از همان نمونه را نشان می‌دهد. نمونه‌هایی که دارای ۵٪ وزنی کربن فعال هستند، مقادیر زیادی نانولوله و نانوالیاف تولید می‌کنند که در اکثر آنها ذرات کاتالیست در نوک رشته دیده می‌شوند. در نمونه‌های با ۱۰٪ وزنی کربن فعال، مقدار تشکیل نانولوله و نانوالیاف کمتر می‌شود. این درحالی است که در نمونه‌های دارای ۱۵٪ وزنی کربن فعال، نانوساختارهای کربنی مورد نظر دیده نمی‌شوند (شکل ۶-الف). دلیل وابستگی درصد نانولوله‌ها و نانوالیاف به درصد کربن فعال، به دمای آدیاباتیک و شدت

احتراقی را بازی کرده و شرایط رخداد واکنش سنتز احتراقی و تشکیل نانوکاتالیستهای فلزی و به تبع آن شرایط تولید نانولوله و نانوالیاف کربنی را به تعویق می‌اندازد. در شکل ۶-الف، ذرات کاتالیست احاطه شده توسط لایه‌های گرافن مشاهده می‌شود که بیانگر توقف ساختار نانولوله‌های کربنی در مراحل ابتدایی تشکیل است. از طیف ارایه شده در شکل ۶-ب، می‌توان دریافت که ترکیب ذره کپسوله‌شده متشکل از آهن و آلومینیوم و اکسیژن و البته به همراه مقداری ناخالصی سیلیسیم است.

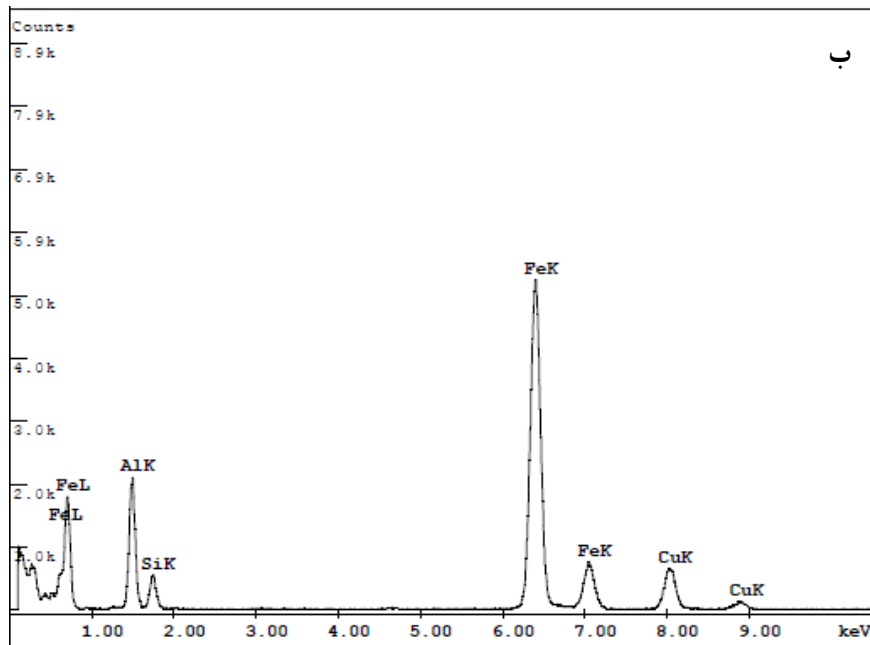
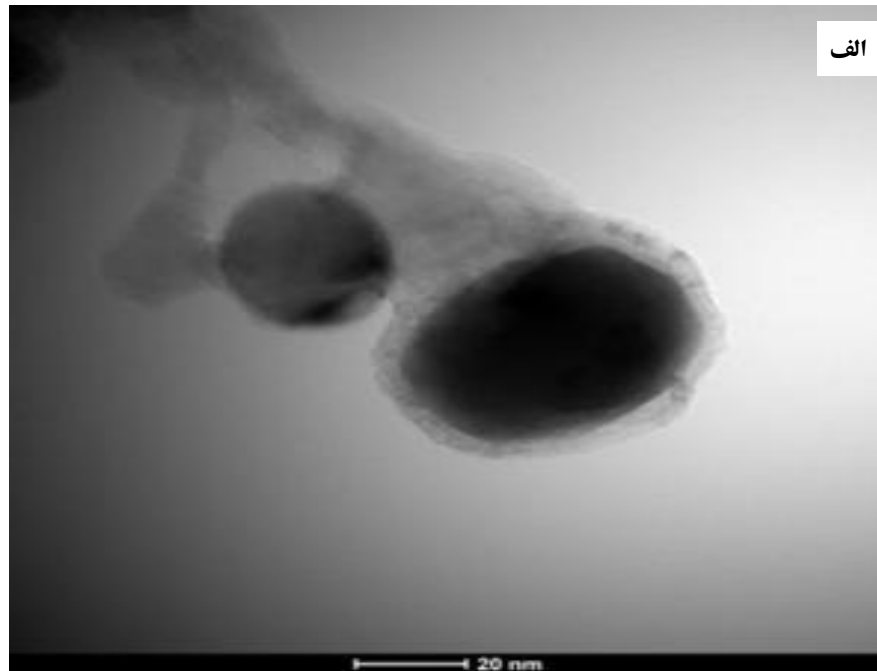
۳۰]. تشکیل نانولوله‌ها و نانوالیاف را می‌توان با مکانیزم بخار-مایع-جامد تشریح کرد [۳۱]. بر اساس این مکانیزم، کربن جذب ذره کاتالیست شده و در آن نفوذ می‌کند و سپس در سطح کاتالیست و در محل تشکیل نانولوله و نانوالیاف کربنی به شکل ساختاری منظم رشد می‌کند. در نمونه‌های با ۵٪ وزنی کربن فعال بنظر می‌رسد که بعلت دمای بالاتر واکنش، شرایطی مانند مکانیزم شرح داده شده ایجاد می‌شود ولی در نمونه‌های ۱۰ و ۱۵٪ کربن فعال، کربن نقش کاهنده دمای آدیاباتیک واکنش



شکل (۴): تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه سنتز احتراقی شده با ترکیب Fe_2O_3+Al و کربن فعال به مقدار ۵٪ در بزرگنمایی‌های: (الف) ۵۰۰۰ و (ب) ۴۰۰۰۰ برابر.



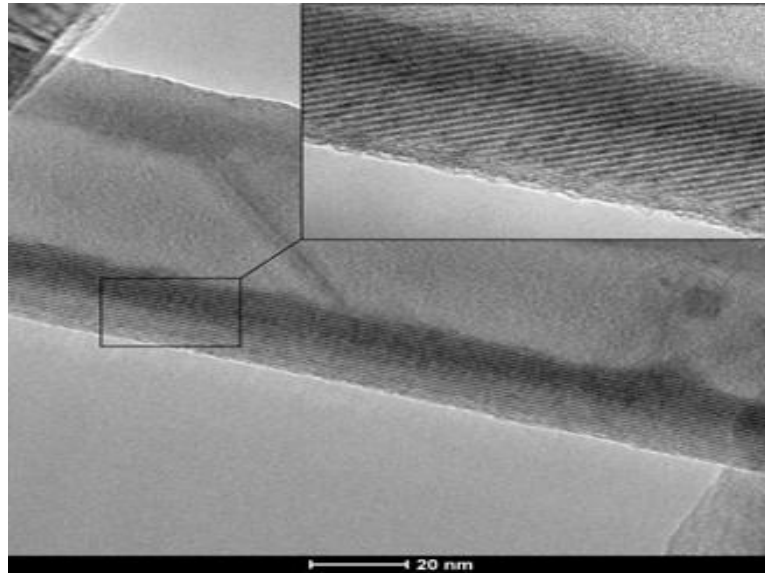
شکل (۵): تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری از نمونه سنتز احتراقی شده با ترکیب Fe_2O_3+Al و کربن فعال به مقدار ۵٪ در دو بزرگنمایی مختلف.



شکل (۶): تصویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری از نمونه سنتز احتراقی شده با ترکیب Fe₂O₃+Al و کربن فعال به مقدار ۱۵٪ و طیف حاصل از ذره کپسوله شده.

است مورفولوژی لایه‌های گرافن دیواره‌ها از نوع استخوان ماهی^{۱۱} می‌باشد [۳۲].

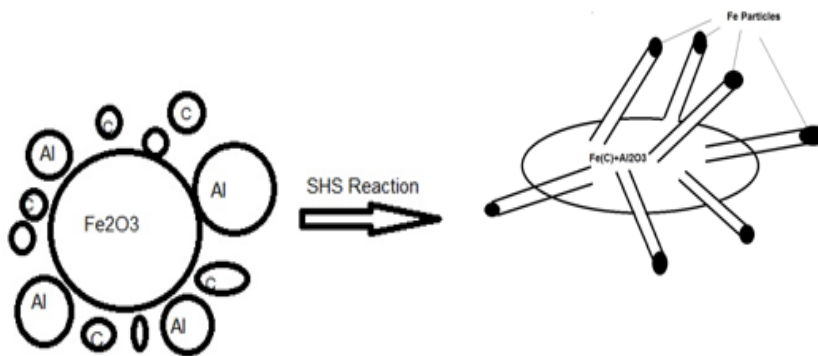
شکل ۷ یک نانولوله کربنی با قطر خارجی ۸۰ نانومتر و قطر داخلی حدوداً ۴۰ نانومتر را نشان می‌دهد. همانطور که مشخص



شکل (۷): تصویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری از یک نانولوله کربنی با مورفولوژی دیواره استخوان ماهی.

این موضوع است که با استفاده از سنتز احتراقی بین ترکیبات NH_4Cl , $\text{Mg FeB}_{1.3}$, Fe_2O_3 ابتدا نانوذرات آهن حاصل شده و سپس اتمهای نیتروژن و بُر حاصل از تجزیه همزمان کلرید آمونیوم و برید آهن به درون این نانوذرات کاتالیستی آهن نفوذ کرده و بر اساس مکانیزم بخار-مایع-جامد^{۱۳} (VLS) شروع به رسوب گذاری به شکل نانولوله های نیتريد بر می نمایند.

شکل ۸ نیز تصویر شماتیک از مکانیزم پیشنهادی در این فرایند را نشان می دهد. از آنجا که فرایند سنتز احتراقی به سرعت انجام می گیرد انتظار می رود که بسیاری از محصولات واکنش مشتمل بر آهن و اکسید آلومینیوم قادر به رشد نبوده و در همان ابعاد ریز و ظریف باقی بمانند [۱۲]. این نتایج می تواند همچنین مشابه با نظر ارایه شده توسط کویان^{۱۲} و همکاران [۳۳] باشد که بیانگر



شکل (۸): تصویر شماتیک پیشنهادی برای رشد نانوساختار کربنی در واکنش سنتز احتراقی.

فوق اشباع شده و لذا بر اساس همان مکانیزم بخار-مایع-جامد، کربن مازاد بر اشباع به صورت رشته های کربنی که ساختاری

بنا بر این در اینجا نیز می توان گفت نانوذرات آهن حاصل از واکنش سنتز احتراقی به سرعت توسط کربن موجود در سیستم،

پایدارتر در این حالت محسوب می شوند رشد می کند.

درصد وزنی، نانولوله و نانوالیاف کربنی مشاهده می شود.

۳- مکانیزم تشکیل نانولوله ها و نانوالیاف کربنی، رشد از نوک^{۱۴} و کاتالیست مورد نظر جهت تولید آنها از احیاء اکسید آهن در حین سنتز احتراقی حاصل می شود.

۴- نتیجه گیری

- ۱- امکان تولید نانولوله و نانوالیاف کربنی با استفاده از تکنیک سنتز احتراقی خودپیشرونده دما بالا وجود دارد.
- ۲- در سیستم احتراقی Fe₂O₃+Al و کربن فعال به مقدار ۵ و ۱۰

۵- ضمیمه (محاسبات ترمودینامیکی)

$$\int_{298}^T (Cp(Al_2O_3))dT = \int_{298}^T (106.6 + (17.78 \times 10^{-3} \times T) + (\frac{-28.53 \times 10^5}{T^2}))dT$$

$$= 106.6(T - 298) + \left[17.78 \times 10^{-3} \left(\frac{T^2 - 298^2}{2} \right) \right] - 28.53 \times 10^5 \left(-\frac{1}{T} + \frac{1}{298} \right)$$

محاسبات برای کربن بدینصورت خواهد بود:

$$\int_{298}^T (Cp(C))dT = \int_{298}^{1100} (Cp(C))dT + \int_{1100}^T (Cp(C))dT$$

$$= \int_{298}^{1100} (0.11 + (38.94 \times 10^{-3} \times T) + (\frac{-1.48 \times 10^5}{T^2}))dT + \int_{1100}^T (24.43 + (0.44 \times 10^{-3} \times T) + (\frac{-31.63 \times 10^5}{T^2}))dT$$

$$= \left[0.11(1100 - 298) + \left(38.94 \times 10^{-3} \times \left(\frac{1100^2 - 298^2}{2} \right) \right) + \left(-1.48 \times 10^5 \left(-\frac{1}{1100} + \frac{1}{298} \right) \right) - (17.36 \times 10^{-6} \times T^2) \right]$$

$$+ \left[24.43(T - 298) + \left(0.44 \times 10^{-3} \left(\frac{T^2 - 298^2}{2} \right) \right) + \left(-31.63 \times 10^5 \left(-\frac{1}{T} + \frac{1}{298} \right) \right) \right]$$

همچنین محاسبات مربوط به آهن با در نظر گرفتن تغییرات آلوتروپی آن بدینصورت خواهد بود:

$$\begin{aligned}
& \int_{298}^T (Cp(Fe))dT \\
&= \int_{298}^{1187} (Cp(Fe_{\alpha}))dT + \Delta H_{\alpha \rightarrow \gamma} \\
&+ \int_{1187}^{1664} (Cp(Fe_{\gamma}))dT + \Delta H_{\gamma \rightarrow \delta} + \int_{1664}^{1809} (Cp(Fe_{\delta}))dT + \Delta H_{\delta \rightarrow L} \\
&+ \int_{1809}^T (Cp(Fe_L))dT \\
&= \int_{298}^{1187} (37.12 + (6.17 \times 10^{-3} \times T))dT + 670 + \int_{1187}^{1664} (24.47 + (8.45 \times 10^{-3} \times T))dT + 840 \\
&\quad + \int_{1664}^{1809} (37.12 + (6.17 \times 10^{-3} \times T))dT + 13770 + \int_{1809}^T (46.02)dT \\
&= \left[37.12(1187 - 298) + \left(6.17 \times 10^{-3} \times \left(\frac{1187^2 - 298^2}{2} \right) \right) \right] + [670] \\
&\quad + \left[24.47(1664 - 1187) + (8.45 \times 10^{-3} \left(\frac{1664^2 - 1187^2}{2} \right)) \right] + [840] \\
&\quad + \left[37.12(1809 - 1664) + \left(6.17 \times 10^{-3} \times \left(\frac{1809^2 - 1664^2}{2} \right) \right) \right] + [13770] \\
&\quad + [46.02(T - 1809)]
\end{aligned}$$

بدست آورد که نتیجه آن در جدول ۲ آورده شده است.

با در نظر گرفتن درصدهای مختلف X در فرمول اصلی (۲) می

توان با کمک انتگرالهای فوق دماهای آدیاباتیک متناظر را

vaporized metal nanoparticle catalyst ", Journal of Mechanical Science and Technology, Vol.25, pp.11-15, 2011.

- [5] S.Handuja, P. Srivastava & V. D. Vankar, "On the Growth and Microstructure of Carbon Nanotubes Grown by Thermal Chemical Vapor Deposition", Nanoscale Reserch Letters, Vol.5, pp.1211-1216, 2010.
- [6] S. Houston, G. J. Brown, T. Murray, S. Fairchild & K. Eyink, " Growth and characterization of carbon nanopearls on a Si substrate by a CVD process ", Journal of Electronic Materials, Vol.38, pp.737-741, 2009.
- [7] S. A. Manafi, M. H. Amin, M. R. Rahimpour, E. Salahi & A. Kazemzadeh, " High-yield Synthesis of Multiwalled Carbon Nanotube by Mechanochemical Method ", Nanoscale Reserch Letters, Vol.4, pp.296-302, 2009.

۶- مراجع

- [1] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon ", Nature, Vol.354, pp.56-58, 1991.
- [2] W.Fan, J.Zhao,Y.Lv,W.Baoan & X.Liu, " Synthesis of SWNTs from charcoal by arc-discharging ", Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition, Vol.25, pp.194-196, 2010.
- [3] Y. Izu, J. Shiomi, Y. Takagi & S. Maruyama, "Growth mechanism of single-walled carbon nanotube from catalytic reaction inside carbon nanotube template", ACS Nano, Vol.4, pp.4769-4775, 2010.
- [4] M. Kohno, T. Kawahara, M.Tomoda, Y.Takata, S. Inoue, S. Suzuki & S.Maruyama, "Synthesis of single-walled carbon nanotubes using laser-

- [18] K. D. Chowdhury, J. B. Howarda & J. B. V. Sande, "Fullerene Nanostructures in Flames", *Journal of Materials Research*, Vol.1, pp.341-347, 1996.
- [19] M. D. Diener, N. Nicholson & J. M. Alford, "Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes in Flames", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.104, pp.9615-9620, 2000.
- [20] N. I. Alekseev, S. G. Izotova, Yu. G. Osipov, S. V. Polovtsev, K. N. Semenov, A. K. Sirotkin, N. A. Charykov & S. A. Kernozhitskaya, "Production of Carbon Nanotubes by Self-Propagating High-Temperature Synthesis", *Technical Physics*, Vol.51, pp.231-235, 2006.
- [21] A. Varma, A. S. Rogachev, A. S. Mukasyan & S. Hwang, "Combustion Synthesis of Advanced Materials: Principles and Applications", *Advances in Chemical Engineering*, Vol.24, pp.79-226, 1998.
- [22] K. C. Patil, S. T. Aruna & T. Mimani, "Combustion synthesis: an update", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol.6, pp.507-512, 2002.
- [23] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, "Characterization of activated carbon", *Activated Carbon*, Oxford, Elsevier, pp.143-242, 2006.
- [24] P. J. F. Harris, "New perspectives on the structure of graphitic carbons", *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, Vol.30, pp.235-253, 2005.
- [25] P. J. F. Harris, L. Zheng & K. Suenaga, "Imaging the atomic structure of activated carbon", *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol.20, pp.1-5, 2008.
- [26] Z. Shi, Y. Lian, F. H. Liao, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang, S. Iijima, H. Li, K. T. Yue & S-L. Zhang, "Large scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by arc-discharge method", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol.61, pp.1031-1036, 2000.
- [27] N. I. Alekseev, "On the morphology of carbon nanotubes growing from catalyst particles: Formulation of the model", *Physics of the Solid State*, Vol.48, pp.1605-1615, 2006.
- [28] J. P. Tessonier, D. S. Su, "Recent Progress on the Growth Mechanism of Carbon Nanotubes: A Review", *ChemsusChem*, Vol.4, pp.824-847, 2011.
- [8] Z. A. Mansurov, "Formation of soot from polycyclic aromatic hydrocarbons as well as fullerenes and carbon nanotubes in the combustion of hydrocarbon", *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, Vol.84, pp.125-159, 2011.
- [9] M. Szala, "Combustion synthesis of hollow carbon fibers", *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, Vol.17, pp.106-111, 2008.
- [10] S. T. Aruna, A. S. Mukasyan, "Combustion synthesis and nanomaterials", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 12, pp.44-50, 2008.
- [11] A. M. Segadaes, "Oxide powder synthesis by the combustion route", *European Ceramic News Letters*, Vol.9, pp.1-5, 2006.
- [12] G. Merzhanov, S. Yu. Sharivker, "Self-propagating high-temperature synthesis of carbides, nitrides, and borides", *Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides*, Vol.68, pp.205-222, 1999.
- [13] J. B. Donnet, R. C. Bansal, M. J. Wang, "Carbon Black, Science and Technology", 2nd ed., Dekker, New York, 1993.
- [14] H. Tkahara, M. Fujiwara, M. Arikawa, M. D. Diener & J. M. Alford, "Experimental study of industrial scale fullerene production by combustion synthesis", *Carbon*, Vol.43, pp.311-319, 2005.
- [15] M. Bystrzejewski, M. Zala, W. Kicinski, W. Kaszuwara, M. H. Rummeli, T. Gemming & A. Huczko, "Self-sustaining high-temperature synthesis of carbon-encapsulated magnetic nanoparticles from organic and inorganic metal precursors", *New Carbon Materials*, Vol.25, pp.81-88, 2010.
- [16] W. J. Grieco, J. B. Howard, L. C. Rainey & J. B. V. Sande, "Fullerene carbon in combustion-generated soot", *Carbon*, Vol.38, pp.597-614, 2000.
- [17] A. Goel, P. Heibgen, J. B. V. Sande & J. B. Howard, "Combustion synthesis of fullerene nanostructures", *Carbon*, Vol.40, pp.177-182, 2002.

۷- پی نوشت

- [1] Carbon nanotubes (CNTs)
- [2] Combustion synthesis
- [3] Carbon black
- [4] Fullerene
- [5] Alekseev
- [6] Adiabatic Temperature
- [7] Activated carbon
- [8] Graphene
- [9] Self-propagating High Temperature Synthesis (SHS)
- [10] Reflux
- [11] Fish bone
- [12] Qian
- [13] Vapor-Liquid-Solid (VLS)
- [14] Tip Growth
- [29] M.J. Yacamán, M. M. Yoshida, L.Rendón & J. G.Santiesteban, "Catalytic Growth of Carbon Microtubules with Fullerene Structure ", Applied Physics Letters, Vol.62, pp.202-204, 1993.
- [30] H. Jaeger, T.Behrsing, "The dual nature of vapour-grown carbon fibres ", Journal of Composites Science and Technology, Vol.51, pp.231-242, 1994.
- [31] P. Cheyssac, M. Sacilotti & G. Patriarche, " Vapor-liquid-solid mechanisms: Challenges for nanosized quantum cluster/dot/wire materials", Journal of Applied Physics., Vol.100, pp.1-12, 2006.
- [32] J. P. Tessonnier, D. Rosenthal, T.W. Hansen, C. Hess1, M.E. Schuster, R. Blume, F. Girgsdies, N. Pfander, O. Timpe, D.S. Su & R. Schlogl, "Analysis of the structure and chemical properties of some commercial carbon nanostructures ", Carbon, Vol.47, pp.1779-1798, 2009.
- [33] Q. Qian, J. Wang, Y. Gu, J. Li, G. Zhao, L. Zhang & X. Pan, "Convenient synthesis of Fe-filled boron nitride nanotubes by SHS method", Materials Letters, Vol. 65, pp.866-868, 2011.