

جذب دی اکسید کربن توسط نانوصفحات با تخلخل بالای گرافن دوپ شده با نیتروژن و تهیه شده از پوست موز

حمیدرضا باخدا^۱، امید صداقت^۲، محسن نوروزی^{۳*}، نادر بهرامی فر^۴

۱ و ۲- دانشجوی کارشناسی ارشد علوم و مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس

*۳- استادیار گروه محیط زیست دریا، دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران

۴- دانشیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس

*ایمیل نویسنده مسئول: mohsennorouzi@pgu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۹۸/۱۲/۱۹ تاریخ پذیرش: ۹۸/۱۲/۲۵

چکیده

جاذب هایی با راندمان بالای جذب گاز دی اکسید کربن از پوست موز به عنوان پیش ماده سنتز شدند. سپس، گرافن تهیه شده جهت اهداف مقایسه ای به روش بارگذاری نیتروژنی اصلاح گردید. بدین منظور، گرافن از طریق فعال سازی شیمیایی با KOH سنتز و سپس با استفاده از اوره، گرافن دوپ شده با نیتروژن تولید گردید. سپس، اثر پارامترهای مختلف مانند دما و فشار بر ظرفیت جذب CO₂ توسط گرافن و گرافن دوپ شده با نیتروژن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که بیشترین ظرفیت جذب CO₂ برای گرافن و گرافن دوپ شده با نیتروژن به ترتیب برابر با ۵/۳۶ و ۴/۸۰ میلی مول بر گرم بود. همچنین، جاذب ها تا ۵ چرخه جذب/وا جذب راندمان خود را بطور عمده حفظ نمودند. نتایج بدست آمده بیانگر قابلیت بالای جذب CO₂ توسط جاذب های سنتز شده و پتانسیل استفاده از آن ها در مقیاس وسیع داشت.

کلمات کلیدی

"گرافن"، "جذب دی اکسید کربن"، "پوست موز"، "مدل های هم دما"

CO₂ capture by highly porous n-doped graphene nanosheets derived from banana peel

Hamid Reza Bakhoda¹, Omid Sedaghat², Mohsen Nowrouzi^{3*}, Nader Bahramifar⁴

1,2. Msc Student, Department of Environmental Science & Engineering, Tarbiat Modares University

3*. Assistant professor, Department of Marine Environment, Persian Gulf University, Bushehr, Iran

4. Associate professor, Department of Environmental Science & Engineering, Tarbiat Modares University

*Email Address: mohsennorouzi@pgu.ac.ir

Abstract

The highly efficient CO₂ adsorbents were synthesized from banana peel as precursor. As-prepared graphene was then modified through n-doped approach for comparison purposes. For this purpose, graphene was synthesized by the chemical activation with KOH and then by using urea, nitrogen-doped graphene as an adsorbent was produced. Then, the effect of various parameters such as temperature and pressures on the CO₂ adsorption capacity by graphene and n-doped graphene were investigated. The results illustrated that the maximum CO₂ adsorption capacity for the graphene and the n-doped graphene was 5.36 and 4.80 mmol/g, respectively. However, the adsorbents maintained their efficiency for the CO₂ adsorption up to 5 adsorption/desorption cycles. The obtained results presented the high capability of CO₂ capture by the synthesized adsorbents and their potential to scale-up applications.

Keywords

"Graphene", "CO₂ capture", "Banana peel", "Isotherm models"

۱- مقدمه

بخش بزرگی از انتشار گازهای گلخانه ای CO₂ مربوط به منابع انسانی است که نقش عمده‌ای در گرم شدن کره زمین و تغییرات آب و هوایی دارد. با توجه به تداوم انتشار این آلاینده از سوخت های فسیلی، خسارت های پیش بینی نشده بوم‌سازگان های طبیعی را تهدید نموده و اتخاذ رویکردهای کاهش و یا رفع این آثار زیان بار ضروری به نظر می‌رسد. از این رو، از میان فن‌آوری‌های پیشنهادی برای کاهش انتشار CO₂، استفاده از جاذب‌ها در طی فرآیند جذب به دلیل صرف انرژی اندک، سادگی استفاده در طیف گسترده‌ای از دما و فشارهای مختلف نیز و مقرون به صرفه بودن، به‌عنوان یک فرآیند موثر به‌منظور مقابله با این-گونه آلاینده‌ها پیشنهاد شده است (Cuellar-Franc, 2015). بر این مبنای، برای کاهش انتشار دی‌اکسیدکربن، از جاذب‌های مختلفی مانند کربن‌فعال، زئولیت، گرافن، چارپوب آلی-فلزی بهره گرفته شده است که از این میان جاذب‌های کربنی و بویژه کربن‌فعال و گرافن بدلیل خصوصیات منحصر به‌فرد خود نظیر سطح مقطع گسترده، قابلیت استفاده مجدد، صرفه اقتصادی و قابلیت استفاده بزرگ مقیاس توجه ویژه‌ای را به خود اختصاص داده است. لازم به ذکر است که صرفه اقتصادی و مطلوبیت محیط‌زیستی جاذب‌های سنتز شده تا حدود زیادی به منابع اولیه سازنده آن‌ها وابسته است. در این زمینه و از جنبه‌های اقتصادی-محیط‌زیستی، استفاده از مواد لیگنوسولوزی و پسماندهای کشاورزی به‌علت تجدیدپذیر بودن، قیمت ارزان و به سهولت دسترسی، به‌عنوان مواد اولیه پیشنهادی دارای ارزش افزوده فراوان منظر محققین قرار گرفته است (Asadi-Sangachini, 2019). بنابراین در مطالعه حاضر از پوست موز به‌عنوان پیش ماده برای سنتز نانو صفحات گرافن استفاده شد. پوست موز عمدتاً از الیاف همی سلولز، پکتین، نشاسته، لینولئیک، لینولئیک-A و اسیدهای چرب تشکیل شده است که از عوامل اصلی ایجاد تخلخل و افزایش سطح مقطع در سنتز جاذب‌های جامد طبیعی است (Happi Emaga, 2007). سپس به منظور اصلاح گرافن سنتز شده و افزایش کارایی جاذب در حذف CO₂، گرافن سنتزی با نیتروژن دوپ گردید. همچنین خصوصیات جاذب نهایی بوسیله آزمون‌های مشخصه‌یابی متعدد از قبیل آنالیزهای میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM¹)، طیف سنجی مادون قرمز (FTIR²)، آنالیز جذب و واجذب نیتروژن (BET³)، آنالیز طیف سنج رامان (Raman)، پراش پرتو ایکس (XRD⁴) و آنالیز عنصری (CHNS) بررسی شد. سپس آنالیز جذب دی‌اکسیدکربن در طیف گسترده‌ای از دما و فشارهای مختلف مورد آزمون قرار گرفت. همچنین به‌منظور بررسی پتانسیل احیای جاذب‌های جهت مصارف عملیاتی، فرآیند جذب-واجذب تا ۵ چرخه متوالی صورت پذیرفت. در نهایت مطالعات تئوریک و ترمودینامیکی برای حصول اطمینان از نحوه انجام واکنش جذب، نوع آن و تطابق با داده‌های آزمایشگاهی صورت پذیرفت. لازم به یادآوری است، مجموعه این فرایندها، در راستای نیل به توسعه

پایدار و به‌عنوان گامی در جهت ارتقای مشخصه‌های کیفی محیط-زیستی موجود به انجام رسید.

۲- روش انجام تحقیق

• سنتز گرافن

در مطالعه حاضر از ضایعات موز، به‌عنوان پیش ماده برای تهیه گرافن استفاده شد. این مواد ابتدا خرد شد. سپس، برای از بین بردن ناخالصی‌ها به خوبی شسته شد و در دمای ۷۰°C در آن خشک، و در گام بعد آسیاب و الک گردید. نمونه آسیاب شده در کوره پیرولیز با دمای ۶۰۰°C با نرخ حرارت ۱۰°C بر دقیقه در حضور گاز نیتروژن به مدت ۱ ساعت کربونیزه شد. سپس، پیش‌ماده با KOH به نسبت ۱:۵ مخلوط شده و به مدت ۲۴ ساعت تحت دمای ۱۱۰°C در آن خشک شد. برای به‌دست آوردن گرافن، نمونه‌ی فعال شده به کوره پیرولیز منتقل شده و در دمای ۹۰۰°C به مدت ۲ ساعت با نرخ حرارت ۱۰°C بر دقیقه در حضور گاز نیتروژن حرارت داده شد (Muramatsu, 2014). سپس، نمونه تا دمای اتاق در حضور گاز نیتروژن سرد شد و از راکتور خارج شد. به منظور حذف ترکیبات پتاس موجود، نمونه به‌صورت پی در پی با آب مقطر شسته شد تا زمانی که pH آب شست‌وشو به ۶ الی ۷ برسد و در نهایت نمونه در آن تحت دمای ۱۱۰°C و به مدت ۲۴ ساعت خشک شد و با حرف G نامگذاری شد.

• تهیه گرافن دوپ شده با نیتروژن

ضایعات موز کربونیزه شده با نسبت‌های (۱:۲) با اوره ترکیب شد و به مدت یک ساعت در کوره لوله‌ای در دمای ۷۰۰°C تحت جریان گاز نیتروژن با خلوص ۹۹/۹۹ درصد قرار گرفت. پس از اتمام این مرحله، نمونه در دمای اتاق در حضور جریان گاز نیتروژن سرد شد و سپس از راکتور خارج گردید. در مرحله بعد، نمونه دوپ شده با KOH با نسبت (۱:۵) مخلوط شده و پس از انتقال به کوره افقی، در دمای ۸۵۰°C به مدت ۱ ساعت با نرخ حرارت ۵°C بر دقیقه در حضور گاز نیتروژن حرارت داده شد و سپس تا رسیدن به دمای محیط سرد شد. نمونه‌ها با آب مقطر شست‌وشو شده و در آن تحت دمای ۱۱۰°C به مدت ۱۲ ساعت خشک شد (Yaumi, 2017) و بصورت G-N نامگذاری گردید.

• مشخصه‌یابی نمونه‌ها

جهت تعیین درصد عناصر نمونه‌ها از تست CHNS، خصوصیات تست SEM، تست FTIR، ویژگی‌های مغناطیسی تست (AFM)، شناسایی ساختار شیمیایی نمونه تست (Raman)، تعیین سطح مقطع و تخلخل (BET) و تشخیص فاز و خصوصیات کریستالی از نمونه‌ها از تست (XRD) استفاده شد.

• آزمایش جذب دی‌اکسید کربن با گرافن

کپسول‌های دی‌اکسیدکربن و هلیوم با خلوص ۹۹/۹۹ درصد برای تعیین هم‌دمای جذب مورد استفاده قرار گرفتند. قبل از شروع آزمایش جذب، تست نشتی با گاز هلیوم در فشار ۳۵ بار صورت پذیرفت. آزمایش-های جذب در فشار در محدوده ۱-۲۵ بار و در چهار دمای (۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۷۵) انجام شد. جهت انجام فرایندهای جذب/واجذب متوالی، پس از انجام هر مرحله جذب، نمونه تحت تیمار دمایی ۲۵۰°C به مدت ۲ ساعت گاز زدایی شد و هم‌زمان توسط پمپ خلاء فرآیند تخلیه گاز صورت

¹ Scanning Electron Microscope

² Fourier Transform Infrared Spectroscopy

³ Brunauer-Emmet-Teller

⁴ X-ray Diffraction

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

رابطه ۵-۲

در این حالت P فشار تعادلی جذب و P_s بیانگر فشار تعادلی جاذب در فشار استاندارد است.

۳- نتایج

• نتایج آنالیز عنصری

نتایج آنالیز عنصری در جدول (۱) ذکر شده است. بر این اساس، بعد از اصلاح گرافن با نیتروژن درصد وزنی کربن کاهش و درصد وزنی نیتروژن افزایش نشان داده است. همچنین چون در ساختار پوست موز مقدار انبوه ویتامین B و پروتئین یافت می‌شود و از سوی دیگر، پروتئین از زیرواحدهای اسیدآمینه و نیتروژن تشکیل شده اند، می‌توان استنتاج نمود که در پیش ماده اولیه مقدار زیادی نیتروژن وجود داشته و باعث شده، دوپ کردن نیتروژن تفاوت چشمگیری در مقدار نیتروژن موجود در پیش ماده نشان ندهد.

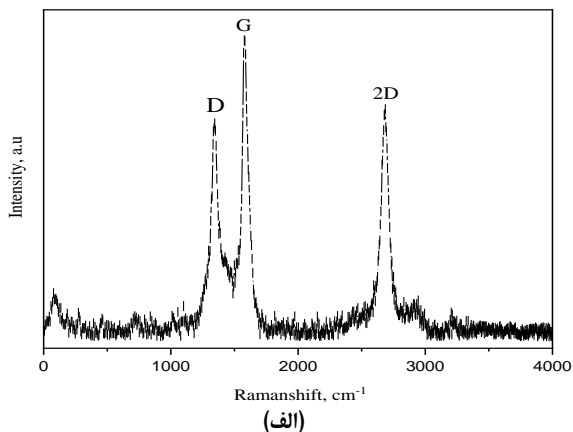
جدول ۱- آنالیز عنصری گرافن و گرافن دوپ شده با نیتروژن با دستگاه

CHNS

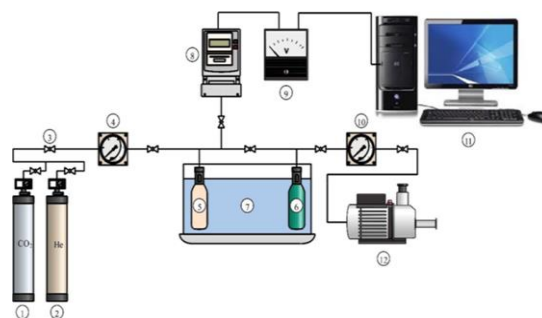
آنالیز عنصری، درصد وزنی				نمونه
C	H	N	S	
۷۲/۱۷	۰/۵۰	۲/۳۵	۱/۶۱	گرافن
۶۹/۶۲	۰/۷۷	۲/۷۰	۰	گرافن دوپ شده

• طیف سنج رامان

با بررسی مکان و دانسیته پیک‌های به‌دست آمده از آنالیز رامان می‌توان ساختار گرافن را شناسایی کرد (شکل ۲). پیک مشاهده شده در عدد موج 1345 cm^{-1} ، مربوط به نوار ارتعاشی D متعلق به اتم‌های کربن SP^3 است. باند D فقط در حضور حلقه‌های شش‌وجهی مشاهده می‌شود و نیاز به وجود یک نقص برای تبدیل شدن به یک رامان فعال را دارد. لذا این گستره، در صورت غیر منظم بودن مواد کربنی ظاهر می‌شود. هم-چنین در ناحیه 1577 cm^{-1} نوار ارتعاشی G که مربوط به ارتعاشات هماسی کربن بوده و حاکی از وجود تعدادی اتم‌های کربن دست نخورده که در شبکه گرافیتی باقی مانده‌اند، مشاهده می‌شود (شکل ۲ الف).



پذیرفت و فرایند اعمال شده در مرحله اول جذب، مجدداً تکرار گردید (Nowrouzi, 2017).



شکل ۱- شماتیکی از دستگاه جذب دی‌اکسیدکربن: (۱) سیلندر گاز دی-اکسیدکربن، (۲) سیلندر گاز هلیوم، (۳) شیر سوزنی، (۴) اندازه‌گیر فشار، (۵) مخزن نگهدارنده گاز، (۶) محفظه نمونه، (۷) حمام آب، (۸) شاخص دیجیتالی فشار، (۹) میدل ولتاژ، (۱۰) اندازه‌گیر فشار، (۱۱) رایانه، (۱۲) پمپ مکش

• هم‌دماهای جذب

مدل‌های لنگمویر و فرن‌دلیخ، از جمله متداول‌ترین و پرکاربردترین مدل‌ها به‌منظور بررسی رفتارهای جذب گازهای مختلف است. مدل لنگمویر با معادله ذیل بیان می‌گردد:

$$q = q_m \left(\frac{bP}{1+bP} \right) \quad \text{رابطه ۱-۲}$$

در این معادله P فشار تعادلی، q_m و b ثابت‌های لنگمویر^۱ هستند که به ترتیب نشان‌دهنده حداکثر ظرفیت جذب و انرژی جذب می‌باشند. معادله جذب فرن‌دلیخ یک مدل تجربی است که بصورت معادله غیرخطی ذیل تعریف می‌گردد:

$$q = kp^n \quad \text{رابطه ۲-۲}$$

در این معادله k و n به ترتیب نشان‌دهنده ظرفیت جذب و شدت جذب هستند.

• مطالعات ترمودینامیکی

به منظور درک مکانیسم‌های جذب سطحی، مطالعات ترمودینامیکی صورت پذیرفت. آنتالپی (ΔH_{ads})، آنتروپی (ΔS) و انرژی آزاد گیبس (ΔG) پارامترهای اصلی ترمودینامیکی هستند که تاثیر به‌سزایی بر روی رفتارهای جذب دارند. گرمای نهان جذب (ΔH_{ads}) در ارتباط مستقیم با پوشش سطح است و می‌تواند از داده‌های هم‌دما تحت دماهای مختلف از طریق معادله کلایپرون-کلاپیرون^۲ و بصورت زیر تعیین گردد.

$$\Delta H_{ads} = -R \left(\frac{d \ln P}{d(1/T)} \right) q \quad \text{رابطه ۳-۲}$$

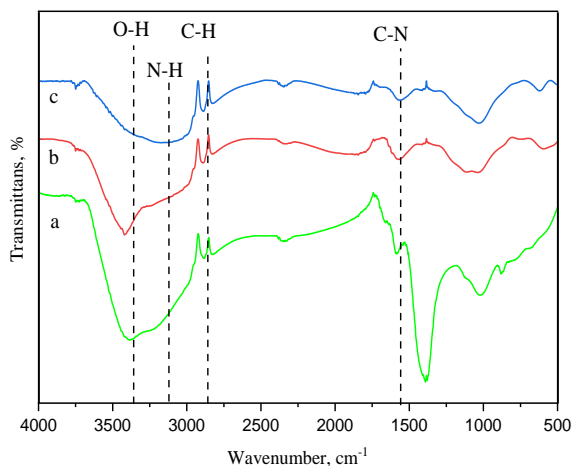
در معادله فوق، ΔH_{ads} بیانگر گرمای نهان جذب، P بیانگر فشار گاز (برحسب بار)، T دمای مطلق (بر حسب کلوین) و R ثابت جهانی گاز (برحسب J/mol.K) است. تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG) بیانگر ماهیت فرایند جذب است و تغییرات آنتروپی (ΔS) بیانگر مقدار درجه آزادی در سطح جاذب است که از رابطه‌های زیر محاسبه می‌شود:

$$\Delta G = R T \ln P_s/P \quad \text{رابطه ۴-۲}$$

^۱ Langmuir

^۲ Clausius-Clapeyron

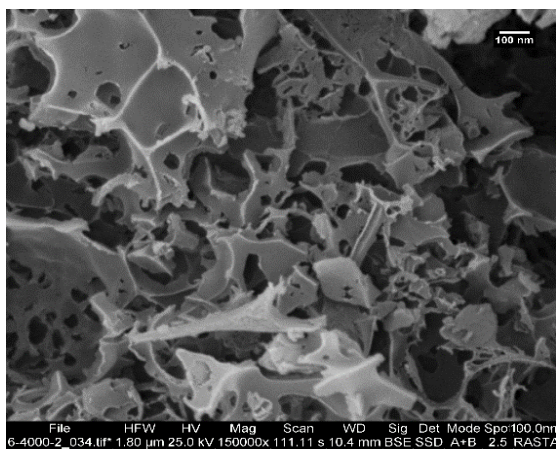
دهنده ارتعاشات متقارن و نامتقارن کششی C-H است و نیز پیک‌های ظاهر شده در 1663 ، 1571 و 1391 cm^{-1} به ترتیب نشان دهنده ارتعاشات متقارن و نامتقارن کششی N-H، C-N و C-H می‌باشد. پیک 1571 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات متقارن و نامتقارن کششی N-O است. شاخص ترین طیف در شناسایی ساختمان دوم پروتئین‌ها باند امید I است که معمولاً در محدوده 1700 - 1600 cm^{-1} ظاهر می‌شود. باند امید I با ۸۰٪ ارتعاشات کششی C=O که متصل به N-H خمشی داخل صفحه‌ای و کششی C-N می‌باشد، شناسایی می‌شود (Ekhlesi, 2018).



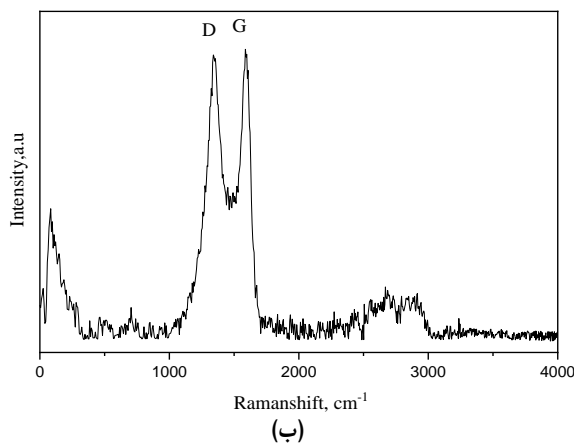
شکل ۴- طیف‌های FTIR برای نمونه‌های (a) پوست موز، (b) گرافن و (c) گرافن دوپ شده با نیتروژن.

• آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی

تصاویر SEM در شکل ۵، نشان‌دهنده لایه لایه بودن، برخی شکستگی‌های تصادفی و نیز عدم یکپارچگی ناشی از فرایند فعال‌سازی در سطح جاذب‌هاست (Guo, 2014). ذرات سفید رنگ کروی در تصاویر، ممکن است در ارتباط با باقیمانده پتاسیم هیدروکسید استفاده شده جهت فعال‌سازی، در بافت جاذب‌ها باشد (Nowrouzi, 2018). بر مبنای تصاویر SEM، گرافن و گرافن دوپ شده ساختار لایه لایه و صفحه‌ای را به خوبی نشان داده است.



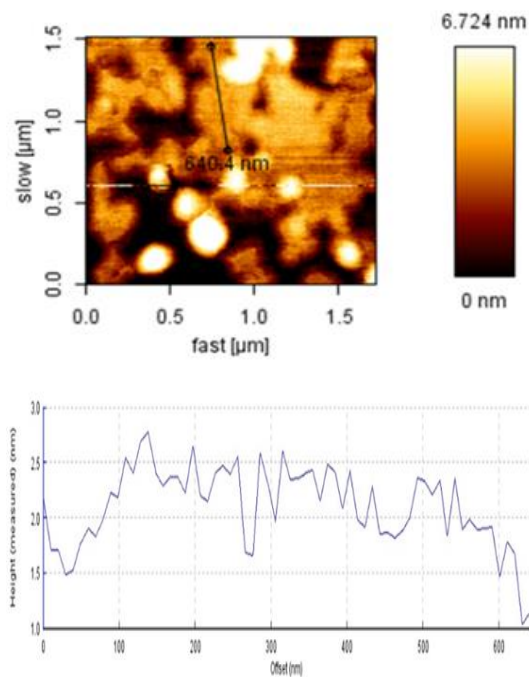
(الف)



شکل ۲- تصویر طیف‌های رامان از نمونه‌های گرافن (الف) و گرافن دوپ شده با نیتروژن (ب) تهیه شده از پوست موز

• آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی

جهت شناسایی تعداد لایه‌های گرافن، ضخامت آن با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) اندازه‌گیری شد (شکل ۳). هم‌چنین، نمایه ارتفاع از ورقه گرافن سنتز شده از پوست موز نیز در این شکل ارائه شده است. نمایه ارتفاع در سراسر لایه‌های گرافن نشان می‌دهد که ضخامت گرافن سنتز شده در محدوده ۱ تا ۲/۸ نانومتر است که بیانگر دو و سه لایه بودن و کیفیت بالای گرافن سنتز شده است.

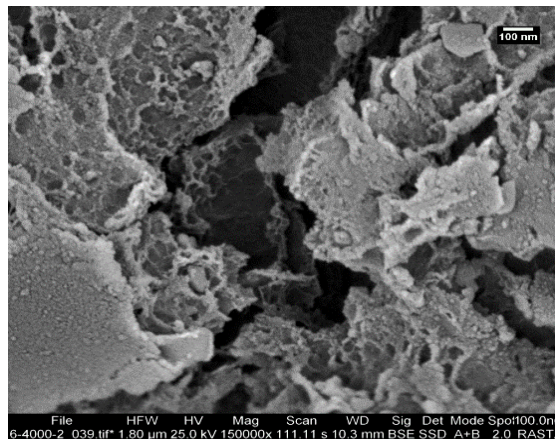


شکل ۳- تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) از نمونه گرافن و نمایه ارتفاع آن

• شناسایی پیوندها و گروه‌های عاملی

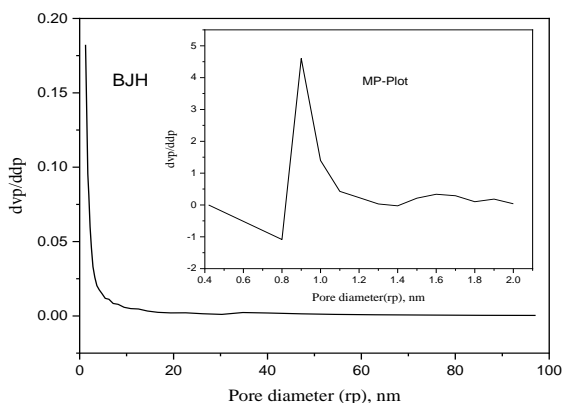
طیف FTIR در محدوده‌ی جذبی 400 تا 4000 cm^{-1} برای همه نمونه‌ها ثبت گردید (شکل ۴). پیک پهن در ناحیه 3420 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی O-H حاصل از حضور گروه هیدروکسیل و نیز مولکول‌های آب می‌باشد. پیک ظاهر شده در 2884 cm^{-1} نشان

همچنین به منظور بررسی توزیع اندازه حفرات، نمودارهای BJH و MP نمونه‌ها ترسیم گردید (شکل ۷). این نمودارها نشان داد که جاذب‌های سنتز شده عمدتاً در برگیرنده ساختارهای میکروخفزه هستند، زیرا از الگوی شماره IV ایوپاک تبعیت نموده و به منزله، دارا بودن بخش عمده حفرات در محدوده میکرو و نیز جزئی از حفرات مزو در ساختار خود می‌باشند (Asadi-Sangachini, 2019). همچنین، ویژگی‌های ساختاری جاذب تهیه شده، شامل سطح ویژه (SBET)، حجم میکروخفزه (V_{mic})، حجم مزو خفزه (V_{mes}) و حجم کلی خفزه (V_{total}) و قطر خفزه (R) در جدول (۲) بیان شده است. بر این مبنا نیز بیش از ۷۵ درصد حجم کل منافذ در گستره میکروخفزه قرار گرفته است.

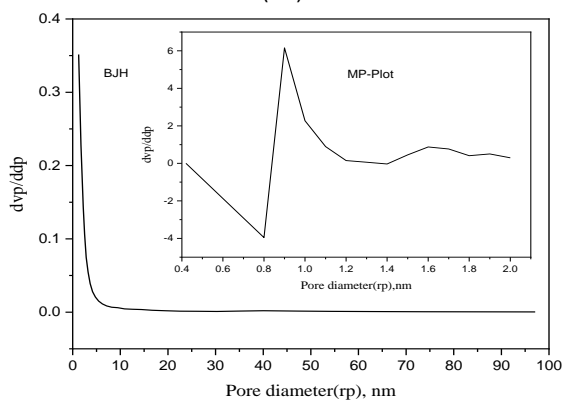


(ب)

شکل ۵- تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی گرافن (الف) و گرافن دوپ شده با نیتروژن (ب)



(الف)

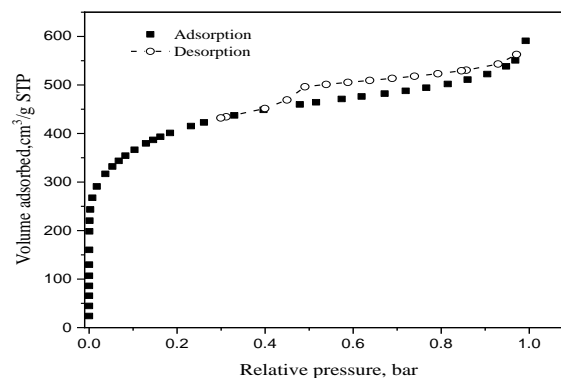


(ب)

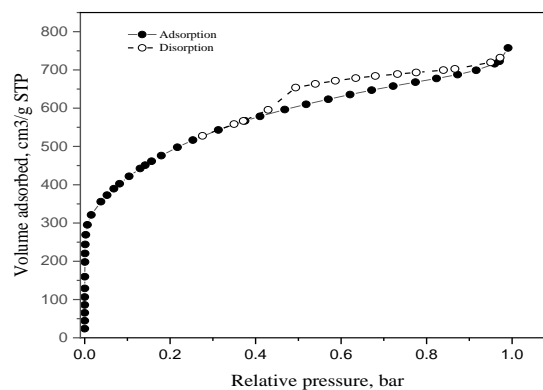
شکل ۷- توزیع اندازه حفرات نمونه‌های (الف) گرافن (ب) گرافن دوپ شده با نیتروژن با مدل BJH و MP

G-N	G	نمونه
۱۷۳۰	۲۳۱۸	مساحت سطحی (m^2/g)
۱/۱۶۹۷	۰/۹۰۸۶	حجم کل حفرات (cm^3/g)
۰/۸۸۵	۰/۶۷۴۷	حجم میکروخفزه (cm^3/g)
۰/۲۸۴۷	۰/۲۳۳۹	حجم مزو خفزه (cm^3/g)
۷۵/۶	۷۴/۲	حجم میکروخفزه %
۰/۹	۰/۹	قطر حفرات (nm)

جدول ۲- خصوصیات ساختاری نمونه های گرافن (G)، گرافن نیتروژن دوپ شده (G-N)



(الف)



(ب)

شکل ۶- هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن برای نمونه‌های (الف) گرافن (G) (ب) گرافن دوپ شده با نیتروژن (GN)

شود. جدول (۳) همچنین تمایل بالاتر جاذب را برای جذب گاز دی-اکسیدکربن در دماهای پایین تر بیان می کند. به علاوه، همچنین، طبق همدماهای لانگمویر، حداکثر جذب دی اکسیدکربن در دمای ۳۰۳ کلوین برای نمونه های گرافن و گرافن دوپ شده به ترتیب ۱۳/۳۹ و ۱۲/۵۹ میلی مول بر گرم برآورد شد.

جدول ۳- ثابت های مدل تعادلی برای جذب دی اکسیدکربن تهیه شده از گرافن

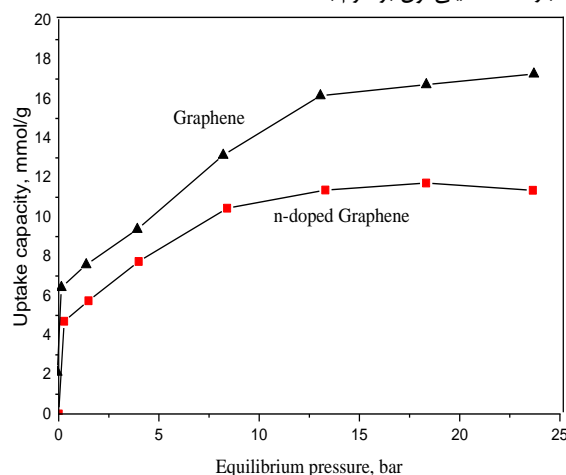
Freundlich			Langmuir			همدم ما	
R ²	n	K	R ²	b	q _m		
.۹۷۳	۶/۰۳	۱۶/۲۹	.۸۸۱	.۸۸	۱۳/۳۹	۲۸۸	Graphene
.۹۸۵	۵/۴۵	۱۳/۲۹	.۸۸۹	.۳۷	۱۴/۷۰	۳۰۳	
.۹۸۴	۴/۵۶	۱۱/۱۲	.۸۹۶	۲/۰۰	۷/۴۵	۳۱۸	
.۹۹۰	۳/۷۸	۶/۸۷	.۹۵۳	۲/۶۵	۵/۳۳	۳۴۸	
.۹۲۳	۶/۹۹	۲۴/۱۰	.۹۳۰	.۸۱	۱۲/۵۹	۲۸۸	Graphene-Ndoped
.۹۲۱	۴/۹۰	۲۳/۳۳	.۹۲۴	۴/۰۰	۵/۸۳	۳۰۳	
.۹۹۸	۳/۴۰	۲۲/۶۰	.۹۷۹	۷/۶۶	۳/۹۷	۳۱۸	
.۹۷۶	۲/۸۵	۱۵/۰۰	.۸۸۳	۲/۶۰	۴/۶۶	۳۴۸	

• ترمودینامیک جذب دی اکسیدکربن توسط گرافن

بر مبنای نمودارهای ترمودینامیک ترسیم شده در شکل (۹) که در تمام موارد دارای شیب منفی است و نیز مقادیر گرمای نهان جذب (ΔH_{ads}) که برای هر دو نمونه کوچکتر از ۶۰ کیلوژول برمول بود (جدول ۴)، می توان استنتاج نمود که فرایند جذب بصورت فیزیکی رخ داده است. همچنین، با افزایش دما، روند کاهشی در مقادیر منفی انرژی آزاد گیبس (ΔG) مشاهده شد که مبرهن گرمادهی و خودبخودی بودن فرایند جذب است. در مورد تغییرات آنتروپی (ΔS) واکنش نیز، افزایش این مقادیر با افزایش فشار نشان دهنده تصادفی بودن فرایند جذب است. روند افزایشی توام آنتروپی و فشار نشان دهنده آن است که پرسدن حفرات جاذب احتمالاً به صورت ناهمگن صورت پذیرفته است. همچنین، نتایج آنالیز تجدیدپذیری نمونه ها، بعد از ۵ چرخه متوالی جذب-واجذب، تغییر قابل ملاحظه ای را در ظرفیت جذب دی-اکسیدکربن نشان نداد (شکل ۱۰) که این نتایج منطبق با نتایج مطالعات قبلی است (Ekhlas, 2018).

• آزمون جذب دی اکسید کربن

تست جذب دی اکسید کربن در دما و فشارهای مختلف (شکل ۸) نشان داد که عملکرد گرافن نسبت به گرافن داپ شده بهتر است که این امر را می توان به سطح ویژه، حجم میکرو حفره و حجم حفره کل بالاتر گرافن نسبت داد. فرایند ان داپ کردن سبب تقلیل سطح ویژه گرافن از $3318 \text{ m}^3/\text{g}$ به $1730 \text{ m}^3/\text{g}$ شد، این امر می تواند بدلیل انسداد حفرات در اثر ان داپ کردن صورت گرفته باشد که منجر به کاهش سطح مقطع گرافن ان داپ شده و در نهایت کاهش پتانسیل جذب آن گردید. بیشترین ظرفیت جذب برای گرافن در دمای ۳۰۳ کلوین و فشار ۱ بار، ۵/۳۶ میلی مول بر گرم بدست آمد.

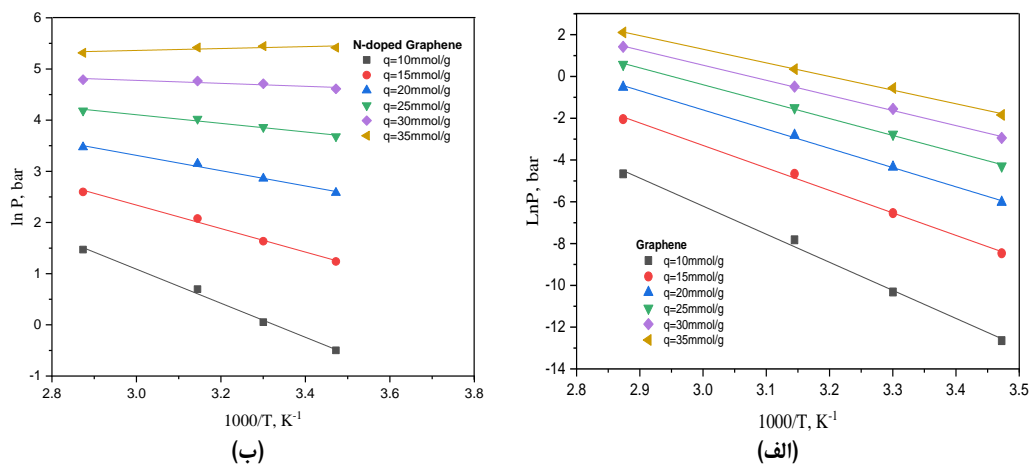


شکل ۸- مقایسه جذب دی اکسیدکربن توسط نمونه های بهینه در دمای ۳۰۳ کلوین

• ارزیابی داده های جذب گرافن و گرافن داپ شده با

نیتروزن با مدل لانگمویر و فرندلیچ

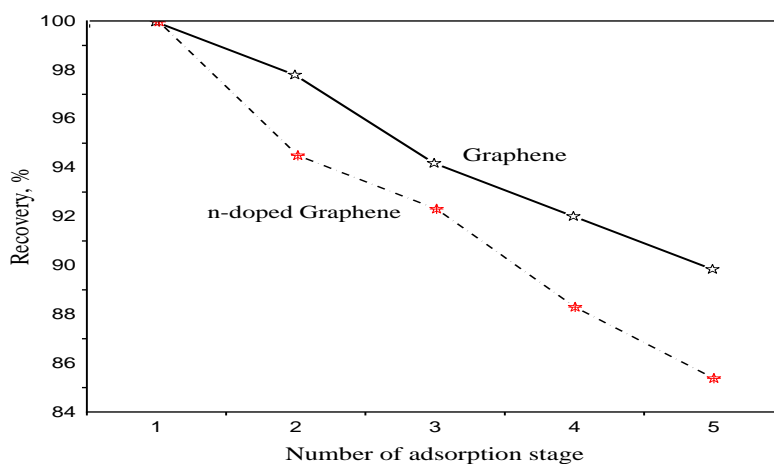
بررسی مدل لانگمویر و فرندلیچ نشان داد که در تمامی موارد، در فشارهای پایین و در آغاز فرایند، جذب سریع صورت پذیرفت (مشابه شکل ۸)، اما با گذشت زمان و افزایش فشار روند جذب به تدریج کاهش یافت. چون در فشارهای پایین سایت های فعال موجود در سطح جاذب به وفور یافت می شود اما به تدریج سایت های فعال اشباع شده و پتانسیل جاذب برای جذب مولکول های بیشتر گاز CO_2 کاهش می یابد (Ekhlas, 2018). در مورد نمونه های بهینه، ثابت مدل های هم-دما برای جذب گاز CO_2 در جدول (۳) ارائه شده است. بر مبنای ضرایب رگرسیون بدست آمده (R^2)، معادله فرندلیچ نشان دهنده برازش بهتر با داده های تجربی برای همه دامنه های فشارهای مورد بررسی است. بنابراین می توان استنباط کرد که جذب مولکول های دی-اکسیدکربن در سطح جاذب به صورت چند لایه و بر روی سطح ناهمگن صورت پذیرفته است. در معادله فرندلیچ، مقادیر $n > 1$ بیانگر مطلوبیت فرایند جذب است که در تمامی موارد به وضوح مشاهده می-



شکل ۹- گرمای نهان جذب دی اکسیدکربن بر روی گرافن (الف) و گرافن دوپ شده (ب)

R ²	ΔG, kJ/mol				ΔS, J/(K·mol)	ΔH _{ads} , kJ/mol	q _e , mmol/g	نمونه
	۳۴۸	۳۱۸	۳۰۳	۲۸۸				
۰/۹۹۸۹	-۶/۳۳	-۵/۸۷	-۵/۵۰	-۵/۳۱	۱۸۴/۸۴	۶۰/۱۱	۱۰	گرافن
۰/۹۹۹۶	-۵/۴۸	-۵/۰۸	-۴/۸۴	-۴/۶۰	۱۵۹/۹۵	۴۷/۱۱	۱۵	
۰/۹۹۰۶	-۴/۷۸	-۴/۵۲	-۴/۳۰	-۴/۰۹	۱۴۲/۲۹	۳۷/۸۸	۲۰	
۰/۹۷۸۹	-۴/۴۰	-۴/۰۸	-۳/۸۹	-۳/۷۰	۱۲۸/۵۹	۳۰/۷۲	۲۵	
۰/۹۶۷۳	-۴/۰۲	-۳/۷۳	-۳/۵۵	-۳/۳۷	۱۱۷/۴۰	۲۴/۸۷	۳۰	
۰/۹۵۸۰	-۳/۷۶	-۳/۴۸	-۳/۳۲	-۳/۱۵	۱۰۹/۷۱	۲۰/۳۶	۳۵	
۰/۹۹۹۴	-۵/۳۶	-۴/۸۸	-۴/۶۵	-۴/۴۲	۱۵۳/۶	۵۶/۶۶	۱۰	گرافن داب
۰/۹۹۵۵	-۴/۵۵	-۴/۱۵	-۳/۹۶	-۳/۷۶	۱۳۰/۸	۴۵/۳۹	۱۵	
۰/۹۹۸۹	-۳/۶۹	-۳/۳۷	-۳/۲۱	-۳/۰۵	۲,۱۰۶	۳۴/۵۴	۲۰	
۰/۹۹۹۸	-۲/۶۲	-۲/۴۰	-۲/۲۸	-۲/۱۷	۷۵/۵۹	۲۲/۰۷	۲۵	
۰/۹۹۵۹	۱/۹۷	-۱/۸۰	-۱/۷۲	-۱/۶۳	۵۶/۹۲	۱۴/۱۵	۳۰	
۰/۹۸۴۸	-۱/۵۵	-۱/۴۲	-۱/۳۵	-۱/۲۹	۴۴/۸۴	۸/۵۵	۳۵	

جدول ۴- پارامترهای ترمودینامیکی جذب دی اکسیدکربن توسط گرافن و گرافن داب شده با نیتروژن



شکل ۱۰- چرخه‌های متوالی جذب/وا جذب دی اکسیدکربن در فشار ۱ بار و دمای ۳۰۳ کلونین

۴- نتیجه گیری

متصل به N-H خمشی داخل صفحه‌ای و کششی C-N می‌باشد، شناسایی می‌شود (Ekhlesi, 2018). نتایج به دست آمده از جذب دی‌اکسیدکربن در دما و فشارهای مختلف که در (شکل ۸) نشان داده شد نشان می‌دهد که مقدار دی‌اکسیدکربن جذب شده به طور معکوس با دمای جذب ارتباط دارد. کاهش معنی‌دار ظرفیت جذب دی-اکسیدکربن با افزایش دما، نشان‌دهنده غالب بودن جذب فیزیکی است. از این‌رو، چون در جذب فیزیکی هیچ انتقال الکترونی صورت نمی‌گیرد و مولکوها به وسیله نیروهای واندروالسی به جاذب متصل شده‌اند. با افزایش دما، انرژی جنبشی کافی برای رهاسازی مولکول‌های CO₂ و غلبه بر نیروی واندروالسی ضعیف موجود با سطح جاذب فراهم شده تا مولکول‌ها به فاز گازی بازگردند. بنابراین، در تمام موارد، برای نمونه‌ها ظرفیت جذب به ترتیب ذیل کاهش یافت: ۲۸۸K < ۳۰۳ < ۳۱۸ < ۳۴۸ که این نتایج در انطباق با مطالعات پیشین می‌باشند (Nowrouzi, 2018). در این تحقیق، پتانسیل استفاده از پوست موز جهت سنتز گرافن برای جذب دی‌اکسیدکربن در دماها و فشارهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. همچنین گرافن ان-دپ شده نیز تهیه تا قابلیت جذب گاز دی‌اکسیدکربن دوگانه جاذب سنتز شده مقایسه گردد. نتایج بدست آمده نشان داد که گرافن سنتز شده دارای سطح مقطع بسیار وسیع، دو یا سه لایه و دارای تخلخل عمده میکروخفزه بود. از این‌رو، جاذب‌های سنتز شده پتانسیل بالایی برای جذب گاز دی-اکسیدکربن از خود دارا بودند. از سویی، دپ کردن گرافن سنتز شده با نیتروژن، از طریق انسداد حفرات و کاهش سطح مقطع، سبب کاهش ظرفیت جذب CO₂ توسط جاذب‌ها شد. R² بالاتر در مدل فرندلیخ، بیانگر جذب چندلایه مولکول‌های CO₂ در سطح غیریکنواخت بود. همچنین، بر مبنای هم‌دماهای لانگمویر، حداکثر ظرفیت جذب دی-اکسیدکربن در دمای ۳۰۳ کلوین برای نمونه‌های گرافن و گرافن دوپ شده به ترتیب برابر با ۱۳/۳۹ و ۱۲/۵۹ برآورد گردید. مطالعات ترمودینامیکی نیز موید جذب فیزیکی و گرماده بودن فرایند جذب گاز CO₂ بود. همچنین، جاذب‌های سنتز شده طی ۵ چرخه متوالی جذب/وا جذب، پتانسیل خود را بطور عمده حفظ نمودند. بر این مبنای می‌توان ادعا نمود که جاذب سنتز شده در این تحقیق از قابلیت بالایی برای استفاده در مقیاس وسیع برخوردار بوده و در صورت استفاده بزرگ مقیاس می‌تواند نوید بخش کاهش انتشار گاز دی‌اکسیدکربن بوده که خود گامی در راستای نیل به توسعه پایدار خواهد بود.

با توجه به تقاضای بالا برای جاذب‌های جامد دی‌اکسیدکربن، توسعه مواد کم هزینه که به طور موثری در جذب دی‌اکسیدکربن عمل کند، باعث بهبود فرایندهای جذب و جداسازی دی‌اکسیدکربن از جریان گازی خواهد شد (Abdeen, 2016). در تحقیقی که بر روی زیست توده درخت انجیلی و فعال‌سازهای هیدروکسیدپتاسیم و اسیدفسفریک، به منظور جذب گاز دی‌اکسیدکربن انجام گرفت از مجموع کربن‌های فعال سنتز شده، نمونه تهیه شده با نسبت اشباع سازی ۱:۳ (هیدروکسید پتاسیم:پیش ماده) و دمای ۸۰۰ °C سطح ویژه ۱۹۳۵/۸ m³/g با حدود ۹۷ درصد میکروتخلخل، بهترین خصوصیات ساختاری را از خود نشان داد (Nowrouzi, 2017). به طور کلی مطالعات در زمینه مواد گرافنی برای جذب دی‌اکسیدکربن بیشتر بر سه محور لایه‌برداری یا ساختارهای جدید، عامل‌دار کردن سطح یا لبه و سنتز مواد هیبریدی متمرکز هستند. امروزه از روش‌های متفاوتی از جمله تیمار حرارتی در دماهای بالا تحت شرایط خلا برای تهیه گرافن با مساحت سطحی بالا استفاده می‌شود (Kudahi, 2017). طیف سنجی رامان برای بررسی ساختار کربنی صفحات گرافن مورد استفاده قرار گرفت. نتایج آنالیز رامان در شکل (۲) آورده شده است. پیک مشاهده شده در عدد موج ۱۳۴۵ cm⁻¹ در این آزمایش مربوط به یک نوار ارتعاشی (نوار D) متعلق به اتم‌های کربن SP³ است. پیک مشاهده شده در عدد موج ۲۶۸۶ cm⁻¹ مربوط به باند 2D است. باند 2D از طیف رامان حساسیت بیشتری نسبت به تشکیل ورقه‌های گرافن دارد (Ferrari, 2006). علاوه بر این، مقادیر نسبت I_{2D}/I_G به ترتیب برای گرافن تک، دو، سه و چند (>۴) لایه معمولاً < ۱/۶، ۰/۸، ۰/۳ و ۰/۰۷ است (Calizo, 2007). در تحقیق حاضر، گرافن سنتز شده دارای یک باند 2D واقع در ۲۶۸۶ cm⁻¹ می‌باشد که نشان‌دهنده تشکیل ورقه‌های گرافن در نمونه‌ها است. علاوه بر این، نسبت I_{2D}/I_G گرافن سنتز شده برابر ۰/۶ برآورد گردید، که نشان از دو و سه لایه بودن صفحات گرافن سنتز شده است. طیف FTIR در محدوده‌ی جذبی ۴۰۰ cm⁻¹ تا ۴۰۰۰ برای همه نمونه‌ها ثبت گردید (شکل ۴). پیک پهن در ناحیه ۳۴۲۰ cm⁻¹، مربوط به ارتعاش خمشی O-H حاصل از حضور گروه هیدروکسیل و نیز مولکول‌های آب می‌باشد. پیک ظاهر شده در ۲۸۸۴ cm⁻¹ نشان دهنده ارتعاشات متقارن و نامتقارن کششی C-H است و نیز پیک‌های ظاهر شده در ۱۶۶۳، ۱۵۷۱ و ۱۳۹۱ cm⁻¹ به ترتیب نشان دهنده ارتعاشات متقارن و نامتقارن کششی N-H، C-N و C-H می‌باشد. پیک ۱۵۷۱ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات متقارن و نامتقارن کششی N-O است. شاخص ترین طیف در شناسایی ساختمان دوم پروتئین‌ها باند آمید I است که معمولاً در محدوده ۱۷۰۰-۱۶۰۰ cm⁻¹ ظاهر می‌شود. باند آمید I با ۸۰٪ ارتعاشات کششی C=O که

منابع

- Abdeen F.R.H., M. Mel, M.S. Jami, S.I. Ihsan, A.F. Ismail, A review of chemical absorption of carbon dioxide for biogas upgrading, Chinese Journal of Chemical Engineering, 24 (2016) 693-702.

- Asadi-Sangachini, Z., Galangash, M. M., Younesi, H., Nowrouzi, M., 2019. Environmental Science and Pollution Research. The feasibility of cost-effective manufacturing activated carbon derived from walnut shells for large-scale CO₂ capture. 26(26), 26542-26552.
- Calizo, I., Balandin, A. A., Bao, W., Miao, F., Lau, C. N. 2007. Nano letters. Temperature dependence of the Raman spectra of graphene and graphene multilayers. 7(9), 2645-2649.
- Cuellar-Franca, R.M., Azapagic, A., 2015. Carbon capture, storage and utilization technologies: a critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. Journal of CO₂ Utilization. 9, 82-102.
- Ekhlasi, L., Younesi, H., Rashidi, A., Bahramifar, N. 2018. Populus wood biomass-derived graphene for high CO₂ capture at atmospheric pressure and estimated cost of production, Process Safety and Environmental Protection. 113, 97-108.
- Ferrari, A.C., Meyer, J.C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K.S., Roth, S. and Geim, A.K., 2006. Raman spectrum of graphene and graphene layers. Physical review letters, 97(18), 187-401
- Happi Emaga, T., Andrianaivo, R.H., Wathélet, B., Tchango, J.T., Paquot, M., 2007. Effects of the stage of maturation and varieties on the chemical composition of banana and plantain peels, Food Chemistry. 103 (2), 590-600.
- Heidari, A., Younesi, H., Rashidi, A., Ghoreyshi, A., 2014. Adsorptive removal of CO₂ on highly microporous activated carbons prepared from Eucalyptus camaldulensis wood: effect of chemical activation. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 45, 579-588.
- Kudahi S.N., A.R. Noorpoor, N.M. Mahmoodi, Determination and analysis of CO₂ capture kinetics and mechanisms on the novel graphene-based adsorbents, Journal of CO₂ Utilization, 21 (2017) 17-29.
- Muramatsu H., Kim Y.A., Yang K.S., Cruz-Silva R., Toda I., Yamada T., Terrones M., Endo M., Hayashi T., Saitoh H. 2014. Rice Husk-Derived Graphene with Nano-Sized Domains and Clean Edges, Small, 10 (14): 2766-2770.
- Nowrouzi M., Younesi H., Bahramifar N. 2017. Journal of Cleaner Production. High efficient carbon dioxide capture onto as-synthesized activated carbon by chemical activation of Persian Ironwood biomass and the economic pre-feasibility study for scale-up, 168, 499-509.
- Nowrouzi M., Younesi H., Bahramifar N. 2018. Fuel. Superior CO₂ capture performance on biomass-derived carbon/metal oxides nanocomposites from Persian ironwood by H₃PO₄ activation, 223, 99-114.
- Yaumi A.L., M.Z.A. Bakar, B.H. Hameed, 2017. Energy. Reusable nitrogen-doped mesoporous carbon adsorbent for carbon dioxide adsorption in fixed-bed, 138, 776-784.