

## بهینه‌سازی تولید نانوالیاف کربن فعال بر پایه پلی‌اکریلونیتریل به منظور تصفیه پساب رنگی

سعیده رفیعی\*

استادیار، گروه فرش، دانشگاه هنر شیراز، شیراز، ایران، کد پستی: ۷۱۴۶۶۹۶۵۸۶  
تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۷/۲۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۰/۱۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۹/۸/۲۰

### چکیده

در دهه اخیر نانوالیاف کربن به علت ویژگی‌هایی همچون مساحت سطح و نسبت طول به قطر زیاد، به عنوان جاذبی مؤثر در حذف آلاینده‌های آب و پساب، مورد توجه قرار گرفته است. افزایش تخلخل سطحی و مساحت سطح ویژه نانو الیاف کربن به وسیله روش‌های فعال‌سازی فیزیکی و شیمیایی، سبب بالا رفتن بازده آنها در حذف آلاینده‌ها شده است. در این تحقیق، نانو الیاف کربن فعال در چهار مرحله الکتروریسی محلول پلی‌اکریلونیتریل در دی متیل فرمامید به عنوان پیش‌ماده، پایدارسازی نانوالیاف الکتروریسی شده، کربن‌دار کردن و فعال‌سازی فیزیکی نانوالیاف تولید شد. در هر یک از مراحل تولید، با تغییر عوامل مؤثر بر فرآیند و بررسی محصول نهایی با آزمون‌های *SEM*، *XRD*، *FTIR*، *DSC* و *BET*، شرایط بهینه تولید برای رسیدن به بیشترین بازده پایدارسازی، کربن‌دار کردن و فعال‌سازی تعیین شد. در نهایت نانو الیاف کربن فعال تولید شده به عنوان جاذب در تصفیه پساب رنگی، موفق به جذب ۲۰-۳۷٪ بیشتر از سایر جاذب معمول مانند کیتین و کربن فعال شد. واژه‌های کلیدی: الکتروریسی، نانوالیاف کربن، فعال‌سازی، تخلخل، جاذب، پساب رنگی.

## Optimization and Production of Polyacrylonitrile Based Activated Carbon Nanofibers for Dye Wastewater Treatment

S. Rafiei\*

Department of Carpet, Art University of Shiraz, Postcode: 7146696586, Shiraz, Iran  
Received: 17-10-2019 Accepted: 01-01-2020 Available online: 10-11-2020

### Abstract

In the last decade, carbon nanofibers have been considered as an effective adsorbent in the removal of water and wastewater pollutants due to their specific properties such as high surface area and length to diameter ratio. Increasing the surface porosity and surface area of special carbon nanofibers by physical and chemical activation methods have increased their efficiency in removing pollutants. In this study, the activated carbon nanofibers were produced in four steps of electrospinning of polyacrylonitrile solution in dimethylformamide as precursor, followed by stabilization, carbonization and physical activation of electrospun nanofibers. At each stage of production, by changing the parameters affecting the process and analyzing the final product with *DSC*, *FTIR*, *XRD*, *SEM* and *BET* tests, optimum production conditions were determined to achieve maximum stabilization, carbonization and activation efficiency. Finally, produced activated carbon nanofibers applied as an adsorbent in removal treatment dye solution and were able to absorb 20-37% more than other conventional adsorbents such as chitin and activated carbon. *J. Color Sci. Tech.* 14(2021), 281-294©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Electrospinning, Carbon Nanofibers, Activation, Porosity, Adsorbent, Dye wastewater.

## ۱- مقدمه

پیچیده، کم بازده و وقت‌گیری هستند [۱۶]. تولید نانو الیاف کربن به وسیله الکترورسی ماده اولیه مناسب به علت سادگی و کم‌هزینه بودن ترجیح داده می‌شود [۱۷]. الکترورسی محلول پلی‌اکریلو نیتریل، پایدارسازی و به دنبال آن کربن‌دار کردن و فعال‌سازی نانوالیاف نهایی یکی از ساده‌ترین و کم‌هزینه‌ترین روش تولید نانو الیاف کربن فعال شناخته شده است. در روش الکترورسی از یک منبع تغذیه ولتاژ بالا جهت تولید بار الکتریکی در جریان محلول یا مذاب پلیمری استفاده می‌شود. به منظور تولید نانوالیاف، یکی از الکترودهای منبع تغذیه ولتاژ بالا به محلول پلیمری و الکتروود دیگر به زمین یا به جمع‌کننده رسانا متصل می‌گردد. با عبور محلول از درون لوله موئینه، در اثر میدان الکتریکی حاصل از منبع تغذیه ولتاژ بالا مابین نوک لوله موئینه و جمع‌کننده متصل به زمین، سیال باردار شده و از نوک لوله موئینه به سمت جمع‌کننده کشیده می‌شود. در اثر حرکت سیال، حلال تبخیر شده و رشته‌هایی با قطر زیر میکرون بر روی جمع‌کننده تولید می‌گردد. در اثر برهم‌کنش نیروهای الکتریکی، بار سطحی جریان سیال، نیروی ویسکوالاستیک و نیز کشش سطحی، حرکت مارپیچی به سیال باردار القا شده و بر اثر آن نانوالیاف تولیدی به صورت لایه به هم پیوسته یا بی‌بافت تولید می‌گردند [۱۸، ۱۹].

اولین مرحله مهم در تولید الیاف کربن از پیش زمینه پلی‌اکریلونیتریل، مرحله پایدارسازی حرارتی است. در این مرحله با حرارت‌دهی الیاف در دمای  $300-180^{\circ}\text{C}$  در محیط اکسیدکننده، پیوندهای جدیدی تشکیل می‌شوند. این فرآیند منجر به تغییراتی در الیاف از جمله گرما سخت شدن و تبدیل پلیمر از حالت زنجیر خطی به یک ترکیب متراکم با ساختار حلقوی پایدار می‌شود. حلقه‌های بسته حاصل در ساختار با پیوندهای  $\text{C=N-C=N}$  ایجاد شده و ساختمان نزدبانی را شکل می‌دهند. این حالت از ذوب و هم‌جوشی الیاف در مراحل بعدی تولید الیاف کربن جلوگیری می‌کند [۲۰-۲۲].

مرحله کربن‌دار کردن باعث تغییرات اساسی در خواص فیزیکی، ساختار و ترکیب شیمیایی الیاف می‌گردد. در این فرآیند الیاف در اتمسفر خنثی مانند نیتروژن با خلوص بالا، آرگون کاملاً خالص، هلیوم و یا هیدروژن تحت پیرولیز حرارتی قرار می‌گیرند. تزریق یک اتمسفر خنثی مانع ورود هوا شده و از اکسایش<sup>۱</sup> و سوختن الیاف جلوگیری کرده و گازهای سمی استخراج شده را رقیق می‌کند. الیاف در مرحله کربن‌دار کردن تحت عملیات حرارتی با دمای بالا (محدوده  $1500-1000^{\circ}\text{C}$ ) قرار می‌گیرند و تنها کربن و مقدار کمی نیتروژن (تقریباً ۶٪) در آن باقی می‌ماند [۲۳، ۲۴، ۲۰].

فعال‌سازی فرآیندی است که به منظور بهبود تخلخل سطحی الیاف و نانوالیاف کربن استفاده می‌شود. نانو الیاف کربن فعال شده<sup>۲</sup> که

پیشرفت و توسعه فناوری در جوامع صنعتی و در حال رشد از یک منظر و دیدگاه برای مردم آن جوامع رفاه و آسایش به ارمغان آورده است ولی از جنبه دیگر صدمات و ضررهایی به محیط‌زیست آنها وارد نموده که گاهی فاجعه‌آفرین است و در بیشتر موارد امکان جبران ضایعات وارده به محیط‌زیست را غیرممکن ساخته است. برهم زدن موازنه فعال محیط‌زیست باعث نابودی و از بین رفتن گونه‌های مختلف جانوری و گیاهی شده است و یا آنها را در آستانه نابودی قرار داده است [۲، ۱]. با توجه به جایگاه صنایع نساجی در ایران و تنوع عملکردی آن (از مرحله تولید الیاف تا تولید پارچه و غیره)، از جمله معضلات مهم شرکت‌های فعال در این زمینه، نحوه مدیریت بر پسماندهای صنعتی شامل پساب فرآیند رنگرزی و چاپ است. این موضوع ناشی از عدم سازگاری مواد مصرفی با محیط‌زیست است [۳، ۴]. در کارخانجات نساجی، فاضلاب تولیدی در بخش‌های شستشوی اولیه، رنگرزی، سفید کردن و تکمیل پارچه تولید می‌گردد. در تصفیه فاضلاب نساجی و رنگرزی وجود مواد معدنی، ترکیبات رنگی، ترکیبات سخت تجزیه‌ناپذیر و غیره فرآیند تصفیه پساب را سخت و دشوار می‌نماید. جداسازی ترکیبات رنگی سخت‌ترین بخش تصفیه پساب نساجی است. انواع مواد رنگزای به کار رفته در فرآیند رنگرزی شامل مواد رنگزای اسیدی، آزوئیک، بازیک، دیسپرس، گوگردی می‌باشد که ورود این مواد به محیط‌زیست، آثار منفی بسیار بر بومسازگان‌ها و سلامت انسان می‌گذارد. مواد رنگزا و استخلاف‌های آنها (به عنوان مثال آمین‌های آروماتیک) پایدار بوده و به سختی در شرایط طبیعی تخریب می‌شوند و در نتیجه باعث ایجاد حساسیت، جهش‌های نامطلوب و حتی سرطان می‌شوند. لذا حذف این ترکیبات رنگی از فاضلاب به یکی از اولویت‌های محققان تبدیل شده است [۸-۴].

در سال‌های اخیر مواد متخلخل مانند کربن فعال با توجه به پتانسیل بالای کاربرد در زمینه‌های مختلف، از شیمی گرفته تا فناوری‌های زیستی، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. معرفی مواد متخلخل در اندازه نانو در پیچیده‌ای به سوی دستیابی به مواد جاذب پر بازده می‌باشد [۹-۱۲]. از طرفی دیگر، مواد لیفی شکل نیز به علت مساحت سطح بالا و نسبت طول به قطر زیاد، به طور وسیعی در ساخت مواد جاذب به کار رفته‌اند. تلفیق ویژگی‌های الیاف با تخلخل‌های در ابعاد نانو در نانوالیاف متخلخل منجر به ایجاد مساحت سطح ویژه فوق‌العاده زیادی می‌شود. نانوالیاف کربن فعال یکی از معروف‌ترین نانو الیاف متخلخل هستند که به عنوان شکل تکامل یافته کربن فعال در فرآیند جذب و تصفیه بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. مزیت‌های نانوالیاف کربن فعال بر کربن فعال از جمله سرعت جذب و واجذب و انعطاف‌پذیری بالا، سبب شده است که تحقیقات زیادی در زمینه بهینه و صنعتی‌سازی روش تولید آن صورت بگیرد [۱۳-۱۵].

برای تولید نانو الیاف کربن روش‌های متفاوتی مانند تخلیه قوس الکتریکی و فرسایش لیزری مورد استفاده قرار گرفته که گران‌قیمت،

1- Oxidation

2- Activated Carbon Nanofiber(ACNF)

ژاپن برای بررسی اولیه تغییرات نمونه‌های PAN در طی فرآیندهای حرارتی استفاده شد. برای مطالعه حرارتی نمونه‌ها از دستگاه DSC مدل ۳۰۲ ساخت شرکت Bahr thermo analyse استفاده شد. خنک کننده دستگاه مدل LAUDA prolinerp 855 بود. ارزیابی ساختار شیمیایی و گروه‌های عاملی ماده به وسیله طیف جذبی زیر قرمز توسط دستگاه Nicolet مدل ۶۷۰ Nexus ساخت شرکت آمریکایی Nicolet Instrument corp انجام شد.

میکروسکوپ الکترونی مورد استفاده از نوع SEM و مدل XL30 ساخت شرکت Philips از کشور هلند می‌باشد و همچنین دستگاه لایه نشانی طلای مورد استفاده ساخت شرکت Bal-tec از کشور سوئیس می‌باشد. بلورسنجی نمونه‌ها به وسیله دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل ساخت شرکت Philips از کشور هلند انجام شد. برای تعیین مساحت ویژه و حجم حفره‌ها از دستگاه سنسج‌گر مساحت سطح ویژه ۱۱۰۰-SIBATA.SA استفاده شد. برای مقایسه هدایت الکترونیکی نمونه‌ها از دستگاه تامین ولتاژ PDC ۱۳۶۳-ARMAAPS و برای اندازه‌گیری شدت جریان عبوری از ۵۵۲ R Digital multimeter-ADM استفاده شد. همچنین قطر نانو الیاف تار عنکبوتی توسط نرم‌افزار Measurement اندازه‌گیری شده و از ۲۰ نمونه میانگین گرفته شد. از دستگاه طیف‌سنج جذبی Spectroscopy UV-Vis-NIR مدل Agilent Cary 5000 در محدوده طیف مرئی برای سنسج میزان ماده رنگزای موجود در محلول پساب رنگی فرضی، قبل و بعد از حضور نانو الیاف کربن فعال به عنوان جاذب استفاده شد. دستگاه طیف‌سنج دو پرتویی به منظور شناسایی طیف‌های نوری در محدوده فرابنفش، نور مرئی، زیر قرمز و همچنین شناسایی طیف جذبی عبوری در بازه طول موجی ۱۷۵-۳۳۰۰ نانومتر می‌باشد.

### ۳-۲- روش کار

در این مرحله ابتدا محلول‌های ۸ تا ۱۳ درصد وزنی PAN در DMF تهیه و هر محلول به وسیله هم‌زن مغناطیسی در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت تا کسب ظاهر کاملاً همگن و عسلی شکل، هم زده شد. برای تعیین شرایط بهینه الکتروریسی از نظر قطر و یکنواختی، هر یک از محلول‌های تهیه شده با غلظت‌های اشاره شده، در فواصل ریسندگی (فاصله سر سوزن تا جمع‌کننده) ۱۰ تا ۱۵ سانتی‌متر، ولتاژهای ۱۰-۷ و نرخ پمپاژ ۱-۲ ml/min الکتروریسی شد. تغییرات قطر و یکنواختی نانو الیاف بی‌یافت الکتروریسی شده حاصل به وسیله میکروسکوپ نوری و الکترونی پویشی بررسی شد. شکل ۱ تغییرات قطر نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل الکتروریسی شده را در غلظت‌های مختلف نشان می‌دهد. جدول ۱ میانگین قطر نانوالیاف الکتروریسی شده را در فاصله ریسندگی و ولتاژ یکسان با غلظت‌های متفاوت محلول ریسندگی گزارش می‌کند. میانگین قطر ذکر شده برای ۱۵ نانولیف در هر غلظت می‌باشد.

سطحی متخلخل دارد قادر است در زمینه‌های مختلفی همچون تولید مواد الکترودی، صاف کردن نانویی و ماده جاذب در حذف آلاینده‌های سمی شود. در طی فرآیند فعال‌سازی، ساختار سطحی نانو الیاف کربن به وسیله حذف بعضی از اتم‌های کربن (به طور عمده، واکنش پذیرترین آن‌ها)، به وسیله یک ماده فعال‌کننده<sup>۱</sup> اصلاح شده که منجر به ایجاد میکروحفره‌های جدید و مساحت سطح مخصوص بزرگ‌تر و افزایش گروه‌های حاوی اکسیژن می‌شود [۲۵، ۲۶].

هدف از این پژوهش سنتز نانوالیاف کربن فعال به عنوان جاذبی مؤثر و جدید در حذف ماده رنگزای کاتیونی آبی ۴۱ از پساب رنگی می‌باشد. این نانوالیاف‌ها با استفاده از الکتروریسی نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل و عملیات‌های حرارتی مانند پایدارسازی، کربن‌دار کردن و فعال‌سازی فیزیکی تهیه شدند. نانوالیاف متخلخل تهیه شده توسط آزمون‌های SEM، FTIR، DSC و BET شناسایی شده و سپس فرآیند جذب ماده رنگزا مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد مورد استفاده

پلی‌اکریلونیتریل<sup>۲</sup> یا PAN (اکریلونیتریل - متا‌کریلات) که از ۹۴٫۶٪ وزنی مونومر اکریلونیتریل تشکیل شده است با وزن مولکولی ۱۰۰۰۰۰ g/mol از شرکت پلی‌اکریل اصفهان خریداری شد. حلال مناسب برای تهیه محلول ریسندگی پلی‌اکریلونیتریل، دی‌متیل فرمالید<sup>۳</sup> (DMF) انتخاب شد. DMF با وزن مولکولی ۷۳۱۰۰ g/mol و چگالی ۰٫۹۵ kg/lit از شرکت مرک<sup>۴</sup> خریداری شد. ماده رنگزای کاتیونی آبی ۴۱ برای تهیه محلول ماده رنگزا، جهت سنسج میزان جذب نانوالیاف کربن تولید شده مورد استفاده قرار گرفت.

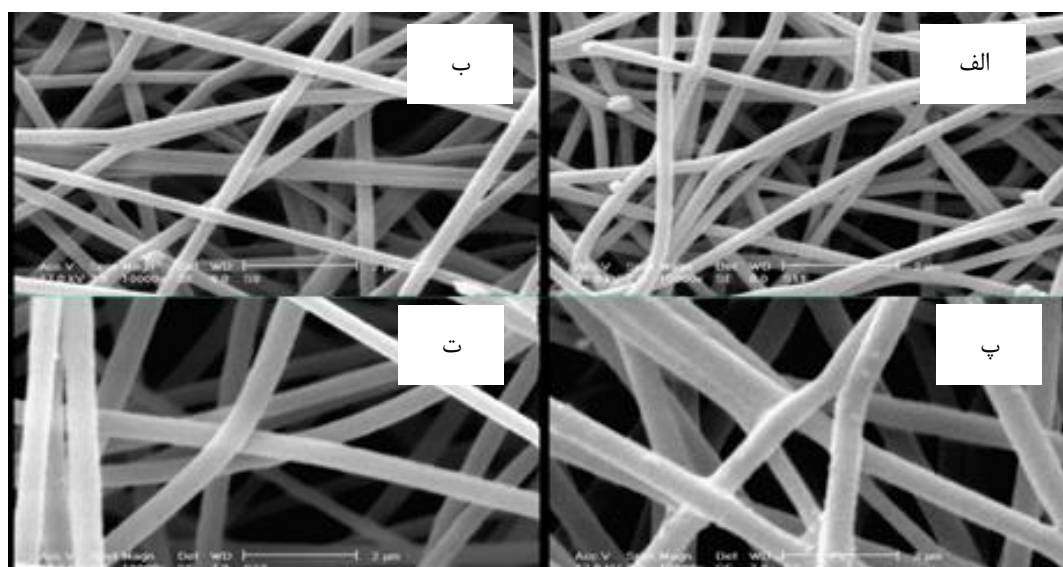
### ۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

تغذیه‌کننده مواد در دستگاه الکتروریسی ATOM syringe pump مدل ۱۲۳۵ N ساخت ژاپن بوده است. از مخزن تامین‌کننده ولتاژ Gamma highvoltage برای ایجاد میدان الکتریکی در الکتروریسی استفاده شده است. از کوره الکتریکی ساخت شرکت Nabertherm controller که در محدوده دمایی ۳۰-۳۰۰۰ °C کار می‌کند، برای پایدارسازی اکسایشی نمونه‌ها استفاده شد. کوره الکتریکی با ورودی گاز نیتروژن ۱۰٪ خالص برای کربن‌دار کردن و فعال‌سازی فیزیکی نمونه‌ها در محیط خنثی تا دمای بالای ۱۰۰۰ °C استفاده شد. از میکروسکوپ نوری پلاریزه Nikon Microphot-FXA ساخت کشور

- 1- Active agent
- 2- Polyacrylonitrile
- 3- N,N-dimethyl formamide
- 4- Merck

جدول ۱: میانگین قطر در شرایط مختلف الکتروریسی.

میانگین قطر (nm)	نرخ تغذیه ( $\mu\text{l}/\text{min}$ )	فاصله ریسندگی (cm)	اختلاف پتانسیل (kV)	غلظت محلول (wt%)	انحراف معیار (cv%)
۷۸,۲	۲	۱۵	۸	۸	۰,۱۸
۱۲۱,۴	۲	۱۵	۸	۱۰	۰,۲۳
۳۶۷,۵	۲	۱۵	۸	۱۱	۰,۶۸
۱۱۰۰	۲	۱۵	۸	۱۳	۰,۱۴



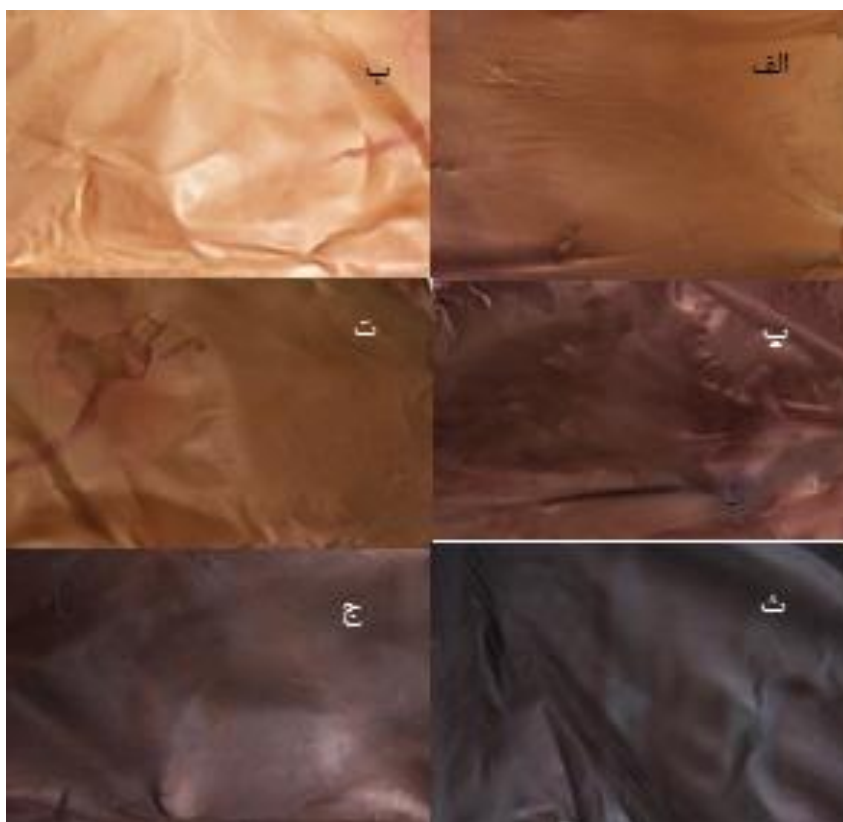
شکل ۱: تصاویر SEM نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل الکتروریسی شده در غلظت‌های: الف) ۸٪، ب) ۱۰٪، پ) ۱۱٪ و ت) ۱۳٪.

بهینه برای مرحله پایدارسازی، دمای پایدارسازی، زمان نگهداری در آن دما و نرخ افزایش دما تا دمای تعیین شده مورد بررسی قرار گرفتند. به منظور بررسی اثر دما در بازده پایدارسازی و تعیین بهترین دما، نمونه‌های PAN که با شرایط یکسان الکتروریسی شده را در دماهای مختلف ۱۸۰، ۲۰۰، ۲۲۰، ۲۵۰، و ۲۷۰ °C در زمان و نرخ افزایش دمای یکسان ۱ ساعت و ۱ °C/min پایدار شدند و وزن آنها پس از پایدارسازی اندازه‌گیری شد. به منظور بررسی اثر نرخ افزایش دما نیز نمونه‌هایی از PAN الکتروریسی شده در دمای ۲۷۰ °C و با نرخ‌های افزایش دمای ۱، ۱,۵، ۲، ۳، و ۴ °C/min پایدار شدند. شکل ۲ نمونه‌های پایدار شده را در دماهای مختلف نشان می‌دهد.

برای مشاهده تغییرات ظاهری نمونه در طی پایدارسازی، از دستگاه الکتروترمال استفاده شد. در این روش مقدار بسیار کمی از نمونه PAN الکتروریسی شده، وارد لوله موئینی که یک طرف آن با حرارت بسته شده است، گردید. سپس دمای پایین دستگاه را دمای

از آنجایی که در طی فرآیندهای حرارتی کاهش قطر زیادی (۷۰٪) بر نانو الیاف اعمال می‌شود، نانوالیاف الکتروریسی شده با میانگین قطر زیر ۱۵۰ نانومتر برای تولید نانو الیاف کربن مناسب نیستند [۲۴] و از طرفی دیگر با افزایش نرخ تغذیه و اختلاف پتانسیل اعمالی، در نانو الیاف الکتروریسی شده نایکنواختی ایجاد می‌شود. بنابراین شرایط بهینه الکتروریسی از نظر قطر مناسب و یکنواختی نانو الیاف الکتروریسی شده به این صورت انتخاب شد: غلظت محلول ریسندگی ۱۱٪ وزنی، فاصله ریسندگی ۱۵ cm، نرخ تغذیه ۲ ml/min و اختلاف پتانسیل اعمالی ۸ kV.

در مرحله پایدارسازی، ابتدا یک نمونه PAN الکتروریسی شده، شرایط ذکر شده، تحت مطالعه گرمایی DSC قرار گرفت و بر اساس رفتار گرمایی آن، محدوده دمای ۱۸۰-۲۷۰ °C برای پایدارسازی مناسب تشخیص داده شده، چرا که منحنی DSC ماده نشان داد که از دمای ۱۸۰ °C تغییرات ساختاری به آهستگی شروع به رخ دادن می‌کند. در دمای بالای ۲۷۰ °C، جذب بیش از اندازه اکسیژن، اکسایش اتفاق می‌افتد که مطلوب نیست. به منظور تعیین شرایط



شکل ۲: نمونه‌های پایدار شده در دماهای مختلف: الف) ۱۸۰، ب) ۲۰۰، پ) ۲۲۰، ت) ۲۵۰، ث) ۲۷۰ و ج) ۳۰۰°C.

SPAN با زمان یکسان ۱ h و دماهای ۲۰۰ و ۲۷۰°C برای بررسی اثر دما مقایسه شد. پس از انتخاب بهترین نمونه‌های پایدار شده، شرایط بهینه پایدارسازی تعیین و نمونه‌های با شرایط بهینه الکترورسی و پایدار شده و جهت انجام کربن‌دار کردن و فعال‌سازی، آماده‌سازی شدند.

نمونه‌های پایدار شده با شرایط بهینه، تحت فرآیند کربن‌دار کردن و فعال‌سازی فیزیکی قرار گرفتند. ابتدا همه نمونه‌ها در شرایط دمای ۱۰۰۰°C و نرخ افزایش دمای ۱°C/min و زمان ۱ h تحت محیط نیتروژن حرارت دیدند. سپس برای بررسی اثر دمای کربن‌دار کردن نمونه‌هایی با شرایط پایدارسازی یکسان، تحت دماهای ۹۰۰، ۱۰۰۰، ۱۱۰۰ و ۱۲۰۰°C کربن‌دار شدند. مطالعه ساختاری بلوری نانوالیاف کربن تهیه شده به وسیله XRD انجام شد و نوع و اندازه ذرات بلوری، درصد حلقوی شدن ساختار شیمیایی نانوالیاف و میزان آزمایش یافتگی نمونه‌ها با این آزمون تعیین شد. پس از تعیین شرایط بهینه کربن‌دار کردن، نمونه‌های کربن‌دار شده بهینه، جهت فعال‌سازی فیزیکی در خلا تحت حرارت ۲۰۰۰°C قرار گرفتند.

مساحت سطح ویژه، حجم نهایی حفره‌ها، شعاع تقریبی منافذ و درصد تخلخل نمونه‌های فعال شده نهایی، به وسیله دستگاه BET با روش single point محاسبه شد تغییرات ظاهری نمونه‌ها و میانگین

محیط ۲۵°C و دمای بالا را ۳۰۰°C تنظیم کردیم، با شروع گرمادهی تغییرات ظاهر نمونه قابل رویت بود، نمونه از دمای تقریباً ۲۰۰°C شروع به تغییر رنگ کرد و دمای ۲۴۰°C قهوه‌ای روشن، ۲۷۰°C قهوه‌ای تیره و در ۳۰۰°C کاملاً سیاه شد.

تمامی نمونه‌های پایدار شده به وسیله دستگاه FT-IR مورد بررسی قرار گرفتند. برای استفاده از این دستگاه ابتدا نمونه‌های خام و پایدار شده ۲۴ ساعت برای جذب رطوبت کامل در دسیکاتور قرار گرفتند. طیف‌های جذبی FT-IR پس از نرمالایز شدن مورد بررسی قرار گرفته و با اندازه‌گیری درصد کاهش وزن و بازده پایدارسازی، شرایط ایده‌آل برای پایدارسازی تعیین گردید.

برای بررسی رفتار گرمایی نانوالیاف الکترورسی شده PAN و PAN پایدار شده و بررسی اثر دمای پایدارسازی و زمان آن بر روی ساختار ماده، از DSC استفاده شد برای این منظور نمونه‌های PAN و PAN پایدار شده درشتک‌های آلومینیمی به اندازه ۰,۰۰۷ g وزن شده و ۲۴ ساعت قبل از آزمایش در دسیکاتور قرار گرفتند. به منظور اندازه‌گیری انرژی فعال‌سازی نمونه و سرعت واکنش هر دسته از نمونه‌های خام و پایدار شده با سه نرخ افزایش دمای ۲,۵، ۵، ۱۰°C/min از دمای محیط (۲۵°C) به دمای ۴۰۰°C رسانده شدند و منحنی DSC آنها رسم شدند. همچنین منحنی DSC پایدار شده

نمونه مرجع به عنوان تابعی از دما اندازه گیری می شود. در این تحقیق با استفاده از منحنی های DSC به دست آمده، ابتدا انرژی فعال سازی به روش کیسینجر<sup>۱</sup> محاسبه شده و سپس با استفاده از انرژی فعال سازی به دست آمده و با استفاده از اندازه گیری مساحت زیر پیک در هر منحنی آنالیزی فرآیند حساب شده و اندیس حلقوی شدن<sup>۲</sup> برای نمونه های پایدار شده با شرایط مختلف بررسی می شود. (خروجی دستگاه DSC منحنی شار گرمایی<sup>۳</sup> بر حسب دما یا زمان است). همان طور که در جدول ۲ مشاهده می شود، در پنج نرخ افزایش دمای °C/min ۲،۵، ۵، ۷،۵، ۱۰ و ۱۵ و از دمای محیط (۲۵ °C) به دمای ۴۰۰ °C می رسند و رفتار حرارتی آن ها در این مسیر ارزیابی می شود. جدول ۳ رفتار حرارتی نانو الیاف الکترورسی شده را در نرخ افزایش دمای ثابت و دمای پایدار سازی متفاوت گزارش می کند.

1- Kissinger

2- Cyclization Index

3- Heat flux

قطر آنها پس از پایدار سازی و کربن دار کردن به وسیله SEM مطالعه شد و در صد کاهش قطر در هر مرحله تعیین گردید. به منظور بررسی قابلیت جذب ماده رنگزا توسط نانو الیاف کربن تولید شده، محلول ۲۰۰ mg/l از ماده رنگزای کاتیونیک آبی ۴۱ تهیه گردید. مخلوطی از ۰،۰۱ g از مواد جاذب کیتین، پودر کربن فعال و نانوالیاف کربن فعال تولید شده در این تحقیق با ۵۰ ml از محلول رنگی بالا تهیه و به مدت ۴۸ ساعت هم زده شد. میزان ماده رنگزای جذب نشده باقی مانده در هر سه محلول به روش طیف سنجی جذبی اندازه گیری شد و قابلیت رنگبری این سه جاذب مورد مقایسه قرار گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی نتایج رنگ سنجی پویشی اختلافی (DSC)

##### نانوالیاف پایدار شده

گرماسنجی پویشی تفاضلی یک روش تحلیل گرمایی است که در آن اختلاف بین مقدار حرارت مورد نیاز برای افزایش دمای یک نمونه و

جدول ۲: رفتار حرارتی PAN در نرخ های افزایش دمایی متفاوت در دمای پایدار سازی °C ۲۷۰.

نرخ حرارت دهی (K/min)	Tm <sub>1</sub> (K)	Tm <sub>2</sub> (K)	شار گرمایی در (MW) Tm <sub>1</sub>	شار گرمایی در (MW) Tm <sub>2</sub>	آنتالپی فرآیند (J)
۲،۵	۵۴۸،۷	۵۸۳،۶	۱۸،۳	۱۶،۹۶	۴۹،۰۴۸
۵	۵۶۴،۷	۵۸۸،۶	۲۵،۹	۲۱،۹	۱۱۰،۲
۷،۵	۵۷۰،۳	۵۹۴،۶	۳۲،۴	۲۴،۲	۱۴۶،۴
۱۰	۵۷۸	۶۰۸،۸	۳۸،۷	۲۸،۱۷	۱۸۰،۷۷
۱۵	۵۸۳،۲	۶۱۲	۳۹	۲۹	۱۹۱،۵۱

Tm<sub>1</sub>: بیشینه دما در پیک اول (بیشینه دما در مرحله حلقوی شدن)

Tm<sub>2</sub>: بیشینه دما در پیک دوم (بیشینه دما در مرحله اکسایش)

آنتالپی فرآیند: آنتالپی کل که از مجموع مساحت های زیر پیک محاسبه می شود.

جدول ۳: رفتار حرارتی PAN در نرخ های افزایش دمایی °C/min ۱ در دمای پایدار سازی متفاوت.

دمای پایدار سازی °C	Tm <sub>1</sub> (K)	Tm <sub>2</sub> (K)	شار گرمایی در (MW) Tm <sub>1</sub>	شار گرمایی در (MW) Tm <sub>2</sub>	آنتالپی فرآیند (J)
پایدار نشده	۵۴۹،۱	۵۹۵	۱۲،۳	۱۵،۹	۴۹،۰۴۸
۲۰۰	۵۶۴،۲	۵۸۱	۱۸،۳	۱۶،۹۶	۱۶،۱۲
۲۵۰	۳۹۶،۶	۴۸۳	۲۵،۹	۲۱،۹	۵،۴۲
۲۷۰	۳۹۴،۸	۴۸۱	۳۲،۴	۲۴،۲	۴،۸۹

### ۳-۱-۱- محاسبه اندیس حلقوی سازی با استفاده از آنتالپی

یکی از راه‌های محاسبه درصد پایدارسازی یا درصد حلقوی شدن ساختار PAN، استفاده از آنتالپی نمونه‌های PAN و PAN پایدار شده می‌باشد. با استفاده از رابطه اندیس حلقوی شدن محاسبه می‌شود [۲۷].

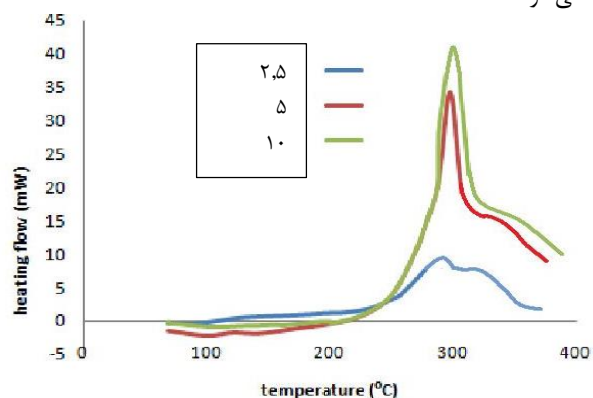
$$CD\% = \left(1 - \frac{\Delta H_{ox}}{\Delta H_0}\right) \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه  $\Delta H_{ox}$  آنتالپی نمونه پایدار شده و  $\Delta H_0$  آنتالپی نمونه خام می‌باشد. جدول ۴ درصد حلقوی شدن نمونه‌های پایدار شده نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در هر دسته از نمونه‌های پایدار شده با افزایش نرخ گرمادهی و افزایش دمای پایدارسازی، پارامتر CD% افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده کامل شدن فرآیند پایدارسازی است.

#### I- Aromatization

همان‌طور که در جدول‌های ۲ و ۳ مشاهده می‌شود، آنتالپی در نمونه PAN پایدار نشده مقدار زیادی است که در طی فرآیند پایدارسازی میزان آنتالپی هم در مرحله حلقوی شدن و هم در مرحله اکسایش کاهش می‌یابد. به عبارتی دیگر هر چه کاهش آنتالپی بیشتر باشد، واکنش پایدارسازی کامل‌تر انجام شده است. با افزایش دمای پایدارسازی از ۲۰۰ به ۲۷۰ °C، آنتالپی واکنش (که از مجموع آنتالپی مرحله حلقوی شدن و آنتالپی مرحله اکسایش تشکیل می‌شود) در حدود ۸۰٪ کاهش پیدا می‌کند، که این امر نشان‌دهنده تکمیل واکنش پایدارسازی می‌باشد. بنابراین تخمین آنتالپی واکنش پایدارسازی را می‌توان به عنوان روشی برای تعیین بهترین شرایط پایدارسازی در نظر گرفت.

شکل ۳ منحنی‌های DSC را برای PAN اولیه را در نرخ حرارت‌دهی مختلف نشان می‌دهد. پیک اول نشان‌دهنده گرمای گرفته شده در مرحله نخست پایدارسازی یعنی فرآیند حلقوی شدن<sup>۱</sup> و پیک دوم مرحله گرماگیر اکسایش را نشان می‌دهد. افزایش ارتفاع پیک‌ها با افزایش نرخ، سبب افزایش آنتالپی کل فرآیند می‌شود.



شکل ۳: منحنی DSC برای نمونه‌های PAN در نرخ گرمادهی مختلف.

جدول ۴: محاسبه اندیس حلقوی سازی با استفاده از آنتالپی برای نمونه‌هایی با دماها و نرخ افزایش دماهای متفاوت.

$\phi$ (K/min)	دمای پایدارسازی (°C)	CD (%)
۲,۵	۲۷۰	۹۰,۰۳
۵	۲۷۰	۹۲
۱۰	۲۷۰	۹۴,۸۷
۲,۵	۲۵۰	۸۸,۹۴
۵	۲۵۰	۹۳,۳۷
۱۰	۲۵۰	۹۳,۹۰
۲,۵	۲۰۰	۶۷,۱۰
۵	۲۰۰	۷۰,۵
۱۰	۲۰۰	۷۴,۶۲

## ۲-۳- بررسی نتایج FT-IR نانو الیاف پایدار شده

طیف IR به عنوان یک ابزار برای ارزیابی برهم کنش‌های شیمیایی انجام شده در طی عملیات حرارتی بر روی الیاف و یا نانوالیاف PAN شناخته می‌شود. با مطالعه این طیف، امکان مطالعه رابطه بین تغییرات شیمیایی و اندیس حلقوی شدن ساختار لیف فراهم می‌شود. طیف‌های FT-IR الیاف PAN با مونومرهای متفاوت، با یکدیگر فرق می‌کند. اما در همه این طیف‌ها نکته قابل توجه این است که در طی پایدارسازی، پیک‌های مربوط به پیوندهای  $C\equiv N$  و  $CH_2$  به شدت کاهش یافته که این امر نشان‌دهنده حلقوی شدن گروه‌های نیتریل و انجام عملیات پایدارسازی حرارتی است. به طور کلی طیف FT-IR مربوط به الیاف PAN شامل پیک‌های زیر است [۲۸، ۲۹]:

پیک‌های جذبی در محدوده  $1737-1730$   $cm^{-1}$  و  $1170$   $cm^{-1}$  مربوط به گروه‌های  $C=O$  یا  $C-O$  هستند که در نتیجه وجود کونومرهای مانند متیل اکریلات (MA) ایجاد می‌شوند. جذب در محدوده  $1628-1593$   $cm^{-1}$  مربوط به رزونانس پیوندهای  $C-O$  می‌باشد، پیک‌هایی که در محدوده  $1460-1455$   $cm^{-1}$  دیده می‌شوند، مربوط به ارتعاش کششی<sup>۱</sup> و پیک‌هایی که در محدوده  $1382-1362$   $cm^{-1}$  و  $1219$   $cm^{-1}$  هستند مربوط به ارتعاش در موقعیت‌های مختلف‌اند. پس از پایدارسازی، پیوندهای در محدوده  $2935-2926$   $cm^{-1}$  که مربوط به گروه‌های  $CH_2$  است، کاهش می‌یابد. این پیوندها، گاهی اوقات ضعیف شده و به محدوده  $2923-2921$   $cm^{-1}$  تغییر مکان می‌دهند. علاوه بر این، پیک‌هایی که در محدوده  $1460-1455$   $cm^{-1}$  هستند، به طور کلی حذف شده یا کاهش می‌یابند. این پیک‌ها نیز مربوط به گروه‌های  $CH_2$  می‌شوند. واضح‌ترین کاهش پیک دیده شده در طیف نمونه پایدار شده، در محدوده  $2246-2240$   $cm^{-1}$  است که نشان‌دهنده حذف گروه‌های  $C\equiv N$  و تبدیل آن‌ها به  $C=N$  است. این پیک بسته به شرایط پایدارسازی، کاملاً حذف می‌شود و یا کاهش می‌یابد. پیک‌های

جدیدی در ناحیه  $800-790$   $cm^{-1}$  تشکیل می‌شوند که در اثر ایجاد پیوند  $C-H$  می‌باشند.

افزایش شدت پیک‌های مربوط به گروه‌های  $C=N$ ،  $C=N$ ،  $C=N$  همزمان با کاهش شدت پیک نیتریل  $C\equiv N$ ، نشان‌دهنده بازده مناسب فرآیند پایدارسازی و تبدیل ساختار به ساختار حلقوی می‌باشد. علاوه بر این، در طی فرآیند پایدارسازی پیک‌های جذبی در محدوده  $1737-1730$   $cm^{-1}$  و  $1170$   $cm^{-1}$  (که مربوط به گروه‌های  $C=O$  یا  $C-O$  بودند) و دو گروه پیک‌ها در محدوده جذبی  $1382-1362$   $cm^{-1}$  و  $1219$   $cm^{-1}$  (که مربوط به گروه  $C-H$  در موقعیت‌های مختلف بودند) به طور کلی حذف شده یا کاهش می‌یابند. در محدوده  $670$   $cm^{-1}$  بعضی تغییرات در طیف‌ها دیده می‌شود که مربوط به تغییرات شیمیایی الیاف PAN در طی پایدارسازی اکسایشی هستند، اعتقاد بر این است که این تغییرات ممکن است به حالت‌های مختلف حضور گروه‌های  $C-CN$  و  $CN$  در ساختار ماده مربوط باشد.

برای ارزیابی بازده پایدارسازی مقدار EOR<sup>۲</sup> به صورت رابطه ۲ تعریف می‌شود [۳۰]:

$$EOR\% = \frac{I_{1600}}{I_{1600} + I_{2240}} \times 100 \quad (2)$$

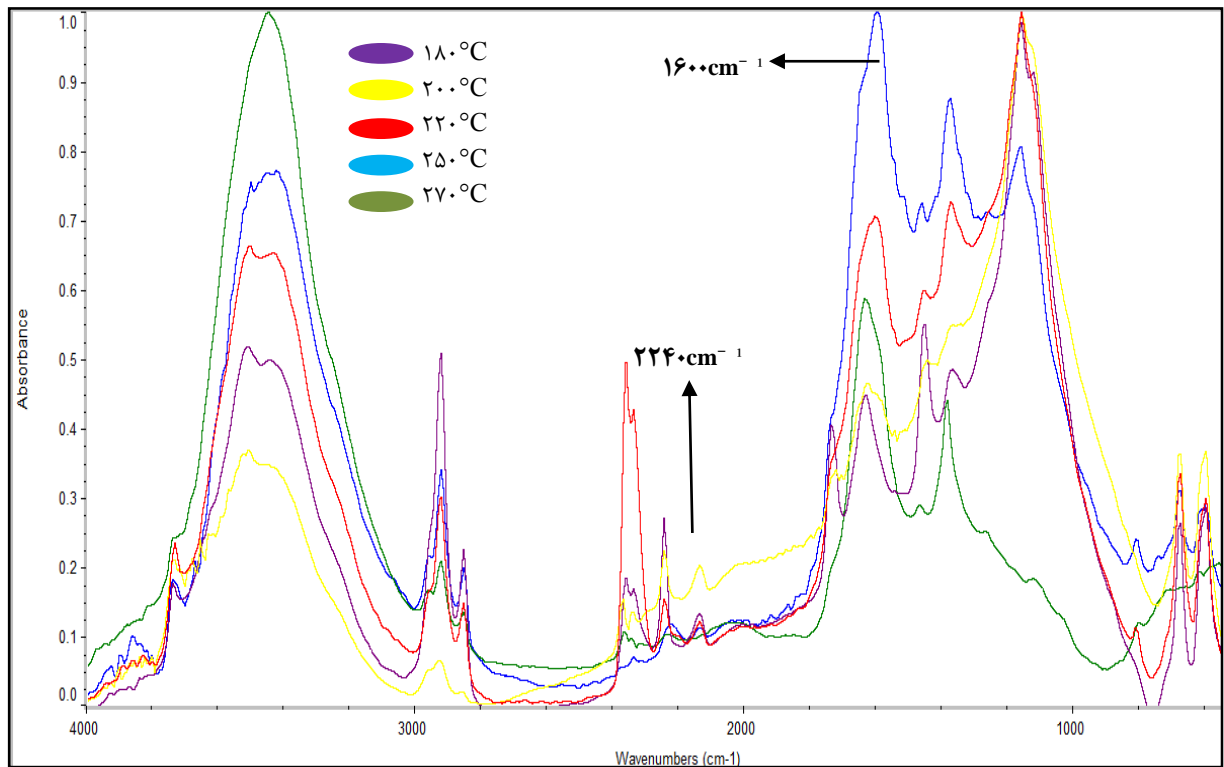
در این رابطه  $I_{1600}$  شدت پیک در طول موج  $1600$   $cm^{-1}$  را نشان می‌دهد که نشانگر حضور پیوند  $C=N$  است و  $I_{2240}$  شدت پیک در طول موج  $2240$   $cm^{-1}$  را نشان می‌دهد که مربوط به پیوند  $C\equiv N$  است. هر چه شدت پیک  $2240$   $cm^{-1}$  بیشتر کاهش یافته و شدت پیک  $1600$   $cm^{-1}$  افزایش بیشتری پیدا کند، پایدارسازی کامل‌تر انجام شده است و بازده بالاتری خواهد داشت. به منظور بررسی اثر عوامل موثر بر پایدارسازی بر بازده فرآیند، ارزیابی‌های جدول ۵ صورت گرفته است.

- 1- Tensile vibration
- 2- Extent of Reaction

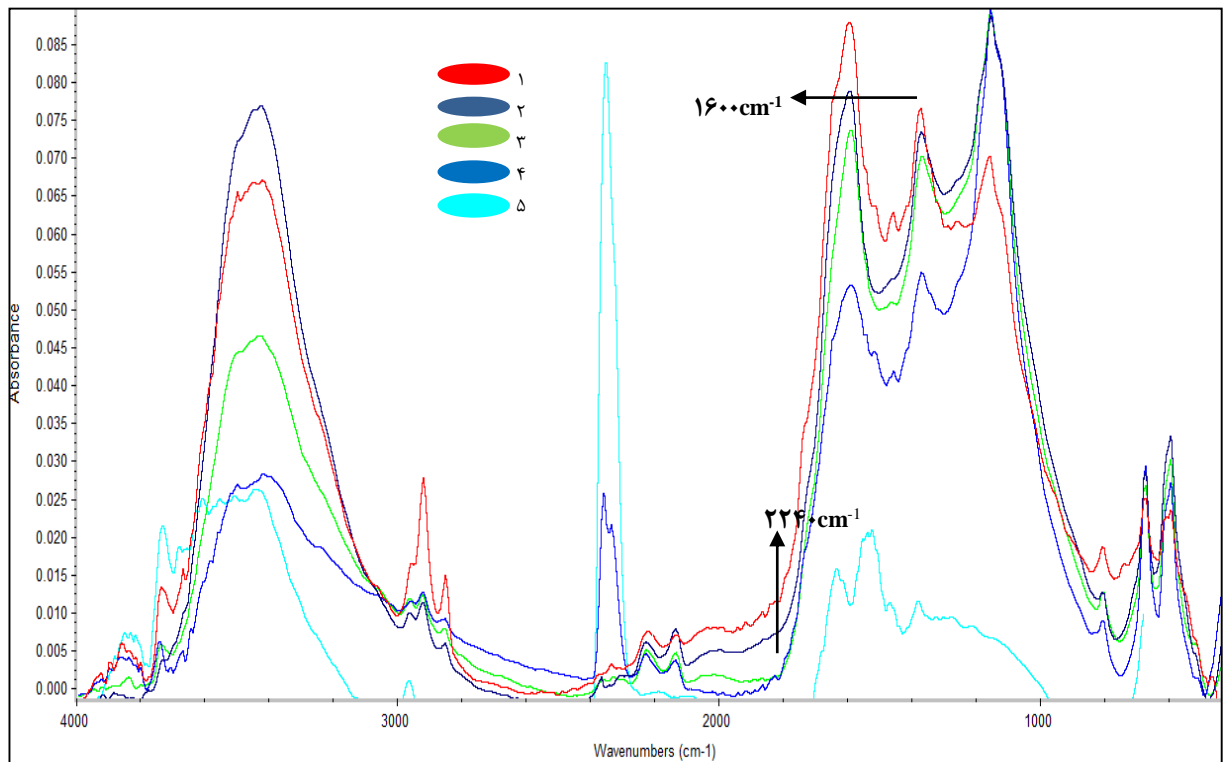
جدول ۵: بررسی اثر افزایش دمای پایدارسازی و نرخ افزایش دما بر بازده پایدارسازی.

دمای پایدارسازی (°C)	نرخ افزایش دما (°C/min)	زمان پایدارسازی (h)	$I_{1600}$	$I_{2240}$	EOR%
۱۸۰	۱	۱	۰,۴۶۳	۰,۲۸۲	۶۲,۱۴
۲۰۰	۱	۱	۰,۴۶۹	۰,۲۲۶	۶۷,۴۸
۲۲۰	۱	۱	۰,۷۰۸	۰,۲۲۰	۷۶,۰۸
۲۵۰	۱	۱	۱	۰,۱۱۷	۸۹,۵۲
۲۷۰	۱	۱	۰,۸۹	۰,۰۸۵	۹۱,۲۸
۲۵۰	۱	۱	۱	۰,۱۱۷	۸۹,۵۲
۲۵۰	۲	۱	۰,۸۸۹	۰,۰۹۶	۹۰,۳۵
۲۵۰	۳	۱	۰,۸۲۵	۰,۰۷۲	۹۱,۹۷
۲۵۰	۴	۱	۱	۰,۰۷۰	۹۳,۴۵
۲۵۰	۵	۱	۱	۰,۰۶۸	۹۳,۶۳





شکل ۴: طیف‌های FTIR نمونه‌های پایدار شده در دماهای مختلف.



شکل ۵: طیف‌های FT-IR نمونه‌های پایدار شده در نرخ‌های افزایش دمای مختلف.

همان‌طور که از داده‌های جدول ۵ و شکل‌های ۴ و ۵ مشاهده می‌شود، با افزایش دما و نرخ افزایش دما بازده فرآیند پایدارسازی بیشتر می‌شود. ۶ حالت پایدارسازی با بازده‌های بالای ۹۰٪ از میان تمام شرایط پایدارسازی به عنوان شرایط بهینه انتخاب شدند. نمونه‌هایی با این شرایط تهیه و سپس کربن‌دار و فعال شدند.

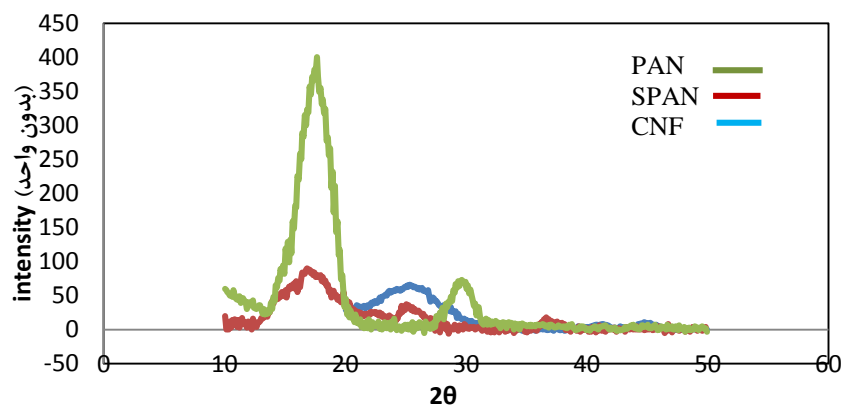
### ۳-۳- بررسی نتایج XRD نانو الیاف کربن‌دار شده

در این بخش به منظور بررسی و مشاهده تاثیرات فرآیندهای پایدارسازی و کربن‌دار کردن بر ساختار بلوری نانوالیاف تولید شده، طیف‌های XRD پلی‌اکریلونیتریل در سه مرحله خام، پایدار شده با شرایط بهینه (که در مراحل قبل تعیین شد) و کربن‌دار شده با هم مقایسه می‌شوند.

همان‌طور که در شکل ۶ دیده می‌شود، درطیف دیفراکسیون پرتو X نمونه کربن‌دار شده، در بازه ۵۰-۱۰ دو پیک دیده می‌شود. پیک

اول که در  $2\theta = 25^\circ$  دیده می‌شود، مربوط به صفحه (۰۰۲) و فاصله صفحه  $d \approx 3,68 \text{ \AA}$  می‌باشد، پیک ضعیف‌تر که اغلب به صورت جفت پیک دیده می‌شود در  $2\theta = 43-44^\circ$  واقع است که مربوط به فاصله صفحه  $d \approx 2,38 \text{ \AA}$  (۱۰۰) می‌باشد. فاصله بین صفحات در جهت C یعنی  $d_{002}$  بزرگ‌تر از ابعاد بلور گرافیت خالص (۰,۳۳۵) است. علت آن وجود عناصر O, N و H و حضور گروه‌های  $sp^3$  می‌باشد و خلوص ماده را تحت اشعاع قرار می‌دهد.

$L_c$  برای ابعاد بلور در جهت (۰۰۲)، ۱,۴۵ نانومتر اندازه‌گیری شده است که با مقدار اندازه‌گیری شده توسط کابوراگی و همکارانش [۱۸] ( $L_c = 1,63 \text{ nm}$ ) هم‌خوانی دارد، همچنین این مقدار به  $L_c$  محاسبه شده در شرایط کربن‌دار کردن یکسان توسط زاسمن و همکارانش [۳۱] نیز ( $1,28 \text{ nm}$ ) نزدیک است. جدول ۶ مشخصه‌های بلورسنجی نانو الیاف تولید شده را در سه مرحله خام، پایدار شده و کربن‌دار شده مقایسه می‌کند.



شکل ۶: طیف XRD نمونه‌ها در سه مرحله خام<sup>۱</sup>، پایدار شده<sup>۲</sup> و کربن‌دار شده<sup>۳</sup>.

جدول ۶: مشخصه‌های بلورسنجی نانو الیاف PAN را در سه مرحله خام، پایدار شده و کربن‌دار شده.

$L_a$ (nm)	$L_c$ (nm)	$d_{200}$ (nm)	شدت پیک در				نمونه
			$2\theta = 44^\circ$	$2\theta = 52^\circ$	$2\theta = 92^\circ$	$2\theta = 71^\circ$	
۸,۰۳	۴,۰۱۵	-	-	-	۷۳	۴۰۰	PAN
۶,۷۰۲	۲,۳۱۵	-	-	۲۶	۳۶	۹۰	SPAN
۲,۹۴	۱,۴۵	۰,۳۶۸	۱۱	۶۶	-	-	CNF

- 1- PAN  
2- SPAN  
3- CNF

ویژه، حجم نهایی منافذ و درصد تخلخل استفاده شده است. مقدار  $0.3$  گرم از هر نمونه کربن‌دار و فعال شده ابتدا با قرار گرفتن در دمای  $250^\circ\text{C}$  به مدت ۲ ساعت بدون گاز شدند. پس از عمل گاززدائی، با انجام آزمایش BET در دمای نیتروژن مایع ( $196^\circ\text{C}$ ) و با استفاده از نمودار تبدیل مقیاس‌ها مساحت سطح ویژه به دست می‌آید. حجم حفره نمونه‌ها از رابطه ۵ به دست می‌آید.

$$V_m = \frac{S}{NA \times \delta} \times 7.34 \quad (5)$$

که در آن  $V_m$  حجم حفره (ml/g)،  $S$  مساحت سطح ویژه ( $\text{m}^2/\text{g}$ )،  $\delta$  مساحت مربوط به یک مولکول نیتروژن،  $NA$  عدد آووگادرو ( $10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) و  $6.02 \times 10^{23}$  حجم یک مول نیتروژن (ml/mol) است. با فرض استوانه‌ای شکل بدون منافذ، قطر منافذ به این صورت حساب می‌شود (رابطه ۶) [۳۲]:

$$r = \frac{2V_m}{S} \quad (6)$$

که در آن  $V_m$  حجم حفره و  $S$  مساحت سطح ویژه آن است. سپس با اندازه‌گیری حجم کلی نمونه‌ها به وسیله چگالی آن‌ها درصد تخلخل محاسبه می‌شود. داده‌های محاسبه شده در جدول ۷ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در طی فرآیند کربن‌دار کردن هم تخلخل ایجاد شده و مساحت سطح ویژه افزایش می‌یابد اما بعد از فعال‌سازی فیزیکی نمونه‌های کربن‌دار شده، درصد تخلخل افزایش بیشتری پیدا می‌کند. در نمونه‌های کربن‌دار شده با افزایش دمای کربن‌دار کردن مساحت سطح مخصوص و درصد تخلخل افزایش بیشتری پیدا می‌کند. در این حالت قطر حفره کاهش محسوسی پیدا نمی‌کند. در نمونه‌های فعال شده با افزایش دمای فعال‌سازی درصد تخلخل تا ۷۴٪ افزایش و اندازه قطر حفره‌ها تا ۰٫۵ نانومتر کاهش می‌یابد که طبق طبقه‌بندی IUPAC این ماده جز مواد میکرو متخلخل بوده و حفره‌ها از نوع میکرو هستند [۳۳، ۳۴].

همان‌طور که مشاهده می‌شود در طیف XRD مربوط به PAN، پیک‌های  $2\theta=17^\circ$  و  $2\theta=29^\circ$  وجود دارند، با شروع مرحله پایدارسازی به تدریج شدت پیک‌های  $2\theta=17^\circ$  و  $2\theta=29^\circ$  کاهش یافته و پیک جدیدی در  $2\theta=25^\circ$  شکل می‌گیرد. در شرایطی که پیک  $2\theta=17^\circ$  کاملاً محو شود و  $2\theta=25^\circ$  به اندازه کافی تیز باشد، پایدارسازی کامل و با بازده ۱۰۰٪ انجام شده است. با ادامه دادن حرارت‌دهی تا مرحله کربن‌دار کردن ( $1200^\circ\text{C}$ ) همان‌طور که دیده می‌شود، تنها دو پیک  $2\theta=25^\circ$  و  $2\theta=43-44^\circ$  دیده می‌شود، که نشان دهنده ایجاد صفحات گرافیتی با ساختار بلوری همگراگونال می‌باشد. ابعاد بلور در جهت‌های  $c$  و  $a$  که به ترتیب  $L_c$  و  $L_a$  نام دارند با استفاده از قانون شرر محاسبه می‌شوند (رابطه‌های ۳ و ۴).

$$L_c = \frac{89/\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

$$L_a = \frac{1}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

$L_c$  ابعاد مربع قاعده است که پهنای ذره بلوری نامیده می‌شود و  $L_a$  ارتفاع مکعب مستطیل (ضلع بزرگ‌تر) می‌باشد که ارتفاع ذره نامیده می‌شود.  $L_c$  و  $L_a$  برای نانو الیاف کربن نمونه به ترتیب برابر با ۱٫۴۵ و ۲٫۹۴ nm محاسبه شده‌اند. هر چه ذرات بلوری کوچک‌تر باشند پیک تیزتر است. همان‌طور که از جدول‌های ۵-۳ مشاهده می‌شود، فاصله بین صفحات بلوری در جهت (۱۰۰) در نانو الیاف کربن به طور قابل توجهی کاهش یافته است که این امر نشان دهنده ساختار متراکم گرافیتی نمونه حاصل می‌باشد. نتایج حاصل از XRD تبدیل موفق ساختار نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل را به ساختار کربنی و گرافیتی تایید می‌کند. پس از این، مرحله فعال‌سازی به منظور تولید ماده جاذب نانوالیاف کربن فعال صورت می‌گیرد.

### ۳-۴- بررسی نتایج آزمایش BET نمونه‌های کربن‌دار و فعال شده

در این تحقیق از روش تک نقطه‌ای<sup>۱</sup> برای اندازه‌گیری مساحت سطح

جدول ۷: نتایج BET برای نمونه‌های فعال شده (CNF نشان‌دهنده نانوالیاف کربن و ACNF نشان دهنده نانوالیاف کربن فعال شده است).

نمونه‌ها	مساحت سطح ویژه ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	قطر حفره (nm)	دمای کربن‌دار کردن ( $^\circ\text{C}$ )	دمای فعال‌سازی ( $^\circ\text{C}$ )	درصد تخلخل (%)
CNF	۲۱۸	۰٫۷۸	۱۰۰۰	-	۱۶٪
CNF	۳۶۲	۰٫۷۸	۱۱۰۰	-	۲۵٫۶٪
CNF	۴۲۳	۰٫۷۱	۱۲۰۰	-	۳۰٪
ACNF	۸۴۰	۰٫۶۱	۱۲۰۰	۱۰۰۰	۵۳٪
ACNF	۱۲۱۹	۰٫۶۰	۱۲۰۰	۱۵۰۰	۶۰٪
ACNF	۱۶۳۰	۰٫۵۱	۱۲۰۰	۲۰۰۰	۷۴٪

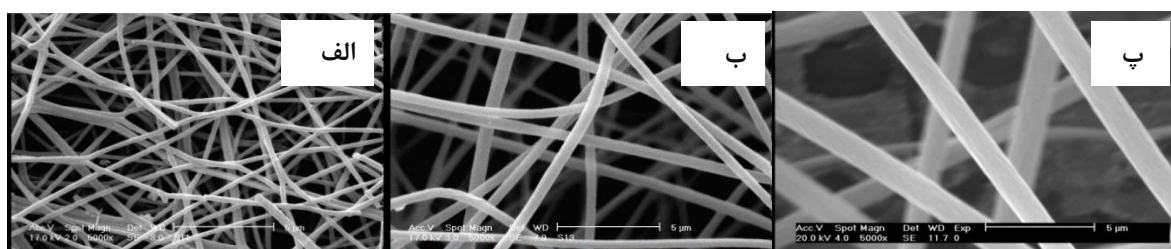
اندازه‌گیری شد. شکل ۸ نتایج بررسی پساب حاصل را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، جذب ماده رنگزا بر روی نانوالیاف کربن فعال تولید شده بسیار بیشتر از سایر جاذب‌های معمول است که این امر به علت مساحت سطح ویژه و درصد تخلخل بسیار بالای ماده جاذب تولیدی می‌باشد.

شکل ۹ میزان قابلیت جذب ماده رنگزا بر روی سه ماده جاذب کیتین، کربن فعال و نانوالیاف کربن فعال تولید شده در این تحقیق را با هم مقایسه می‌کند. همانطور که در نمودار پیداست، توانایی جذب ماده رنگزا توسط نانو الیاف کربن فعال بسیار بیشتر از دو جاذب دیگر است (۲۰٪ بیشتر از کیتین و ۳۷٪ بیشتر از پودر کربن فعال). مساحت سطح ویژه بالا، نسبت طول به قطر زیاد و درصد تخلخل فوق‌العاده این مواد دلایل عمده برای این امر است.

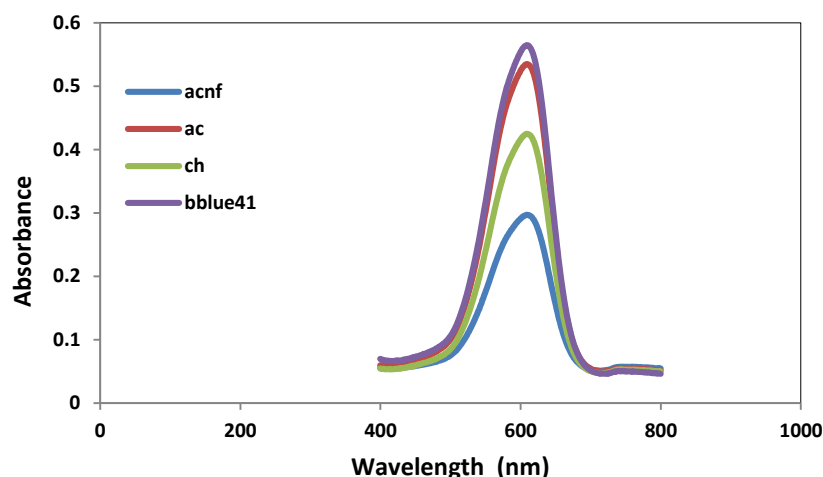
### ۳-۵- بررسی رفتار جذبی نانوالیاف کربن فعال شده

بررسی تصاویر SEM نمونه‌های پلی‌اکریلونیتریل الکترووریسی، پایدار، کربن‌دار و فعال شده، کاهش قطر و تخلخل ایجاد شده بر سطح نانو الیاف را در طی این فرآیند حرارتی نشان می‌دهد (شکل ۷). این کاهش قطر و ایجاد تخلخل عامل اصلی افزایش سطح ویژه و بالا بودن خاصیت جذبی نانوالیاف کربن فعال شده است.

برای مطالعه رفتار نانو الیاف کربن فعال شده به عنوان یک ماده جاذب در حذف آلاینده‌های پساب‌ها، میزان جذب ماده رنگزا مقادیر یکسانی از نانوالیاف کربن تولید شده، کیتین و کربن فعال را در محلول ۲۰۰ mg/l از ماده رنگزای بازیگ آبی ۴۱ قرار داده شدند. پس از جذب ماده رنگزا توسط جاذب‌ها میزان ماده رنگزای باقی‌مانده در پساب رنگی حاصل در حضور سه ماده جاذب ذکر شده

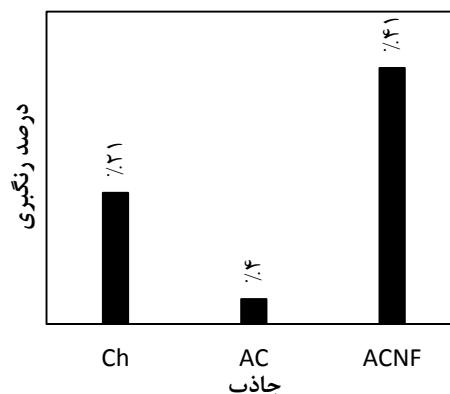


شکل ۷: روند تبدیل نانو الیاف PAN به CNF در بزرگ‌نمایی X ۵۰۰۰، (الف) PAN، (ب) PAN پایدار شده و (پ) ACNF.



شکل ۸: مقایسه جذب ماده رنگزای محلول پساب حاوی سه جاذب کیتین، کربن فعال و نانوالیاف کربن فعال شده و محلول ماده رنگزای بدون جاذب.

نمونه‌های پایدار شده تحت آزمون حرارتی DSC و بررسی FTIR قرار گرفتند. با محاسبه بازده پایدار سازی شرایط پایدار سازی با بازده بالای ۹۰٪ به عنوان شرایط بهینه تعیین و نمونه‌های پایدار شده با این شرایط در دماهای مختلف کربنیزه شدند. با استفاده از آزمون XRD درصد کربن دار و بلوری شدن نمونه‌ها مشخص و شرایط بهینه کربن‌دار کردن تعیین گردید. نمونه‌های کربن‌دار شده در خلا تحت فعال‌سازی فیزیکی قرار گرفتند. تغییرات مساحت سطح ویژه، درصد تخلخل و قطر میکرو حفره‌ها با آزمون تک‌نقطه‌ای دستگاه BET محاسبه شد. نتایج نشان داد که نانوالیاف کربن فعال شده به این روش درصد تخلخلی برابر با ۵۳-۷۴٪ و مساحت سطح ویژه تا  $1600 \text{ m}^2/\text{g}$  را دارا هستند. نتایج حاصل از بررسی میزان جذب این مواد در طی فرآیند تصفیه پساب رنگی قابلیت جذب بالای این نانو الیاف متخلخل را نسبت به سایر مواد جاذب معمول ثابت کرد. نانوالیاف کربن فعال تولید شده در این تحقیق به عنوان یک ماده جاذب مؤثر قادر به افزایش بازده جذب ماده رنگزا تا ۳۷٪ بود.



شکل ۹: مقایسه میزان درصد رنگبری محلول رنگی با سه جاذب کیتین، کربن فعال و نانوالیاف کربن فعال تولیدی.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق ابتدا شرایط بهینه فرایند الکتروریسی محلول پلی‌اکریلونیتریل در دی‌متیل فرمامید از لحاظ یکنواختی و قطر به وسیله میکروسکوپ الکترونی SEM تعیین و سپس نمونه‌های بهینه شده تحت شرایط متفاوت دما، زمان و نرخ افزایش دما پایدار شدند.

#### ۵- مراجع

1. D. Foray, A. Grübler, Technology and the environment: an overview, *Technol. Forecast. Soc. Change.* 53 (1996), 3-13.
2. A. Salic, B. Zelic, Introduction to environmental engineering. *Phys. Sci. Rev.* 3 (2018), 17-29.
3. F. D. Chequer, G. A. R. de Oliveira, E. A. Ferraz, J. C. Cardoso, M. B. Zanoni, D. P. de Oliveira, Textile dyes: dyeing process and environmental impact. *Eco-friendly Text dye Finish.* 2013, 151-176.
4. M. A. Hassaan, A. El Nemr, Health and environmental impacts of dyes: mini review. *Ame J. Environ. Sci. Engin.* 1 (2017), 64-67.
5. F. Li, J. Huang, Q. Xia, M. Lou, B. Yang, Q. Tian, Y. Liu, Direct contact membrane distillation for the treatment of industrial dyeing wastewater and characteristic pollutants. *Sep. Purif. Technol.* 195 (2018), 83-91.
۶. ا. سهولی، ف. شه‌دوست فرد، ف. نظریان، ارزیابی کارایی مهم‌ترین روش‌های حذف مواد رنگزا. *مطالعات در دنیای رنگ.* ۸ (۲۰۱۹)، ۷۷-۹۳.
۷. خ. دیده‌بان، ف. کرماجانی، حذف ماده رنگزای مستقیم قرمز ۳۱ از محلول‌های آبی با استفاده از نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی سنتز شده. *علوم و فناوری رنگ.* (۱۳۹۸)، ۱۳-۱۱۹.
۸. ن. محمودی، مروری بر رنگبری پساب‌های رنگی با فرآیند جذب سطحی. *مطالعات در دنیای رنگ.* ۳ (۱۳۹۲)، ۶۲-۵۱.
9. X. Qu, P. J. Alvarez, Q. Li, Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Res.* 47 (2013), 3931-3946.
10. Z. Niu, L. Liu, L. Zhang, X. Chen, Porous graphene materials for water remediation. *Small.* 10(2014), 3441-3434.
11. R. Salehi, F. Dadashian, E. Ekrami, Acid dyes removal from textile wastewater using waste cotton activated carbon: Kinetic, isotherm, and thermodynamic studies. *Prog. Color Colorants Coat.* 6(2018), 9-20.
۱۲. م. باقری، ح. نظریور نجف‌آبادی، مطالعات ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک حذف ماده رنگزای اسید نارنجی ۷ با استفاده از پر مرغ و کربن آن. *مجله علمی علوم و فناوری رنگ.* ۲ (۱۳۹۹)، ۱۴۱-۱۲۹.
13. U. Karra, S. S. Manickam, J. R. McCutcheon, N. Patel, B. Li, Power generation and organics removal from wastewater using activated carbon nanofiber (ACNF) microbial fuel cells (MFCs). *Int J. hydrog. Energy.* 38 (2013), 1588-1597.
14. K. Zare, V. K. Gupta, O. Moradi, A. S. H. Makhlof, M. Sillanpää, M. N. Nadagouda, H. Sadegh, R. Shahryari-Ghoshekandi, A. Pal, Z.-j. Wang, A comparative study on the basis of adsorption capacity between CNTs and activated carbon as adsorbents for removal of noxious synthetic dyes: a review. *J. Nanostructure Chem.* 5 (2015), 227-236.
15. S. Sadighian, M. Abbasi, S. Arjmandi, H. Karami, Dye removal from water by zinc ferrite-graphene oxide nanocomposite. *Prog. Color Colorants Coat.* 11 (2018), 85-92.
16. N. M. Rodriguez, A review of catalytically grown carbon nanofibers. *Comment. Rev.* (1993), 23-40.
17. C. Kim, S. H. Park, J. I. Cho, D. Y. Lee, T. J. Park, W. J. Lee, K. S. Yang, Raman spectroscopic evaluation of polyacrylonitrile-based carbon nanofibers prepared by electrospinning. *J. Raman Spect.* 35 (2004), 928-933.
18. N. Bhardwaj, S. C. Kundu, Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotech. Adv.* 28 (2010), 325-347.
19. D. Reneker, I. Chun, Nanometer diameter fibers of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology.* 7 (1996), 216.

20. Z. Wangxi, L. Jie, W. Gang, Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers. *Carbon*. 41 (2003), 2805–2812.
۲۱. پ. نورپناه، ش. ارباب، مقدمه ای بر الیاف کربن، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۱۳۸۹، ۱۶۰.
22. S. Rafiei, B. Noroozi, S. Arbab and A. Haghi, Characteristic assessment of stabilized polyacrylonitrile nanowebs for the production of activated carbon nano-sorbents. *Chinese J. Polym. Sci.* 32 (2014), 449-457.
23. Y. Yamashita, N. Aoki, F. Ko, H. Miyake, carbonization conditions for electrospun nanofiber of polyacrylonitrile copolymer. *Indian J. Fiber Text. Res.* 33 (2008), 345-353.
24. M. Kaburagi, Y. Bin, D. Zhu, C. Xu, M. Matsuo, Small angle Xray scattering from voids within fibers during the stabilization and carbonization stages. *Carbon*. 41 (2003), 915-926.
25. S. Kumar, A.-T. Chien, Use, stabilization and carbonization of polyacrylonitrile/carbon composite fibers, US pat. 9771669, 2014.
26. V. Barranco, M. Lillo-Rodenas, A. Linares-Solano, A. Oya, F. Pico, J. Ibañez, F. Agullo-Rueda, J. Amarilla, J. Rojo, Amorphous carbon nanofibers and their activated carbon nanofibers as supercapacitor electrodes. *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010), 10302–10307.
27. V. Jimenez, J. Valverde, P. Sanchez, A. Romero, Chemical activation of fish-bone type carbon nanofiber. *Carbon*. 9(2008), 12-19.
28. S. S. Belyaeva, I. V. Arkhangelsky, I. V. Makarenkob, Non-isothermal kinetic analysis of oxidative stabilization processes in PAN fibers. *Thermochim. Acta.* 507–508 (2010), 9-14.
29. R. Eslami Farsani, S. Raissi, A. Shokuhfar, A. Sedghi, FT-IR study of stabilized pan fibers for fabrication of carbon fibers. *World Acad. Sci Engin. Technol.* 50 (2009), 12-19.
30. I. Shimada, T. Takahagi, FT-IR Study of the Stabilization Reaction of Polyacrylonitrile in the Production of Carbon Fibers, *J. Polym Sci. Part A.* 24 (1986), 1989-1995.
31. D. Esrafilzadeh, M. Morshed, H. Tavanai, An investigation on the stabilization of special polyacrylonitrile nanofibers as carbon or activated carbon nanofiber precursor. *Synth. Met.* 159 (2009), 267–272.
32. E. Zussman, X. Chen, W. Ding, L. Calabri, D. A. Dikin b, J.P. Quintana, R. S. Ruoff, Mechanical and structural characterization of electrospun PAN-derived carbon nanofibers. *Carbon*. 43 (2005), 2175–2185.
33. J. W. Lukens, P. Schmidt-Winkel, D. Zhao, J. Feng, G. Stucky, Evaluating pore sizes in mesoporous materials: A simplified standard adsorption method and a simplified broekhoff-de boer method. *Langmuir*. 15 (1999), 5403-5409.
34. J. Im, S. Park, T. Kimc, Y. Kim, Y. Lee, The study of controlling pore size on electrospun carbon nanofibers for hydrogen adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* 318 (2008), 42-49.