

# عامل دار کردن نانولوله‌های کربنی چنددیواره با دی‌آمین به منظور افزایش جذب کربن‌دی‌اکسید

کیوان رحیمی، سیاوش ریاحی<sup>\*,+</sup>، مژگان عباسی و زهرا فخرویان

انستیتو مهندسی نفت، دانشکده مهندسی شیمی، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

**چکیده:** هدف از این پژوهش، اصلاح نانولوله‌های کربنی چنددیواره به منظور افزایش ظرفیت جذب کربن‌دی‌اکسید می‌باشد. برای دستیابی به این هدف، نانولوله‌های کربنی چنددیواره خام طی یک فرایند دو مرحله‌ای، عامل دار شدند. در گام اول نانولوله‌های کربنی چنددیواره اولیه با استفاده از سولفوریک اسید و نیتریک اسید، اکسید شدند. در گام دوم به منظور بهبود عملکرد نانولوله‌های کربنی چنددیواره در جذب گاز کربن‌دی‌اکسید، نانولوله‌های کربنی چنددیواره اکسید شده، توسط محلول ۳۰٪ دی‌آمینوپروپان عامل دار شدند. مشخصه‌ها و ویژگی‌های نانولوله‌های کربنی چنددیواره اصلاح شده، با به‌کارگیری آنالیزهای طیف‌سنجی تبدیل‌فوریه فروسرخ (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز جذب و واجذب نیتروژن مورد مطالعه قرار گرفتند. میزان جذب کربن‌دی‌اکسید در بازه‌ی دمایی ۳۰۳K-۳۲۳K و تا فشار ۱۷/۳ bar با استفاده از روش حجم‌سنجی اندازه‌گیری شد. در دمای ۳۰۳K و فشار ۱۷/۳ bar نانولوله‌ی کربنی چنددیواره اصلاح شده با آمین، ۹۲/۷۱ mg/g کربن‌دی‌اکسید را جذب کرد، در حالی که میزان جذب کربن‌دی‌اکسید نانولوله‌ی کربنی خام در همین شرایط، تنها ۶۸/۴۹ mg/g بود. این نتیجه‌ها نشان داد گروه‌های آمینی که در زمان فرایند عامل‌دار کردن، بر روی سطح‌های کربنی متصل شده‌اند، سبب ایجاد سایت‌های جذب کربن‌دی‌اکسید بر روی سطح‌های نانولوله‌های کربنی چنددیواره می‌شوند که این سبب افزایش ظرفیت جذب کربن‌دی‌اکسید در نانولوله‌های کربنی چنددیواره شد.

**واژه‌های کلیدی:** نانولوله‌های کربنی چنددیواره، عامل‌دار کردن با آمین، جذب سطحی کربن‌دی‌اکسید، جاذب.

**KEYWORDS:** Multi-walled carbon nanotubes, Amine functionalization, CO<sub>2</sub> adsorption; Sorbent

## مقدمه

افزایش میانگین دمای جهان به میزان ۱/۹ °C خواهد شد [۲]. گذشته از دغدغه‌های آب و هوایی، به علت این که غلظت CO<sub>2</sub> در جو پایین است، بسیاری از مردم CO<sub>2</sub> را به عنوان ماده‌ای سمی نمی‌پندارند. ولیکن همان‌گونه که پاراسلسوس<sup>۲</sup> (فیزيک‌دان و شیمی‌دان سوئسی) گفته است:

تغییرهای اقلیمی جهانی که به علت اثرهای گلخانه‌ای روی داده است تهدیدی جدی برای بقای انسان است [۱]. مطابق پیش‌بینی‌های مجمع بین‌المللی تغییر آب و هوایی<sup>۱</sup>، در سال ۲۱۰۰ میلادی غلظت CO<sub>2</sub> موجود در جو به میزان ۵۷۰ ppm خواهد رسید که این امر سبب

\* عهده‌دار مکاتبات

+ E-mail: riahi@ut.ac.ir

(۱) Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)

(۲) Paracelsus

با ویژگی‌های مکانیکی شگفت‌انگیز، به شکل لوله‌ای هستند که از ورقه‌های گرافنی رول شده تشکیل شده‌اند [۱۵]. در سال‌های اخیر تمایل به استفاده از نانولوله‌های کربنی به منظور جذب کربن دی‌اکسید افزایش پیدا کرده است. علت این امر ماهیت برگشت‌پذیر آنهاست بدین صورت که با افزایش دما، CO<sub>2</sub> جذب شده می‌تواند دفع شود [۱۶].

نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده با آمین پتانسیل بالایی برای جذب کربن دی‌اکسید دارند. گروه‌های آمینی می‌توانند با CO<sub>2</sub> واکنش داده و تشکیل یون کربامات و یون بی‌کربنات کنند. پایداری شیمیایی نانولوله‌های کربنی سبب می‌شود که احتمال تغییر ماهیت جاذب، در زمان فرایند جذب سطحی CO<sub>2</sub> کمینه شود [۱۵]. عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی می‌تواند با اتصال شیمیایی یا فیزیکی گونه‌های زیست فعال و گروه‌های عاملی آلی صورت پذیرد بدون آن‌که ویژگی‌های دلخواه آن‌ها تغییر چشمگیری کند. در عامل‌دار کردن کووالانسی گروه‌های عاملی می‌توانند در قسمت‌های دارای نقص و عیب، قسمت‌های خم شده و دیواره‌های جانبی ساختار نانولوله‌های کربنی معرفی شوند. طبق گفته‌ی یانگ [۱۷] روش اصلاح دیواره‌های جانبی، افزون بر این‌که میزان صدمه به ساختار نانولوله را کمینه می‌کند، امکان اتصال گروه‌های فعال دیگر را فراهم می‌سازد. در ضمن در عامل‌دار کردن غیر کووالانسی مولکول‌های به نسبت کوچک شامل گروه‌های صفحه‌ای شکل به طور برگشت‌ناپذیری به وسیله نیروهای  $\pi$ -Stacking بر روی سطح نانولوله‌ها جذب سطحی می‌شوند. روش‌های عامل‌دار کردن غیر کووالانسی شامل فراصوت، افزودن مواد فعال سطحی و غیره است. این رویکردها نه بر ساختار الکترونی نانولوله‌های کربنی تأثیر دارد و نه سبب تولید نانولوله‌ی عامل‌دار شده‌ی پایدار می‌شود [۱۵].

سو<sup>۱</sup> و همکاران [۱۸] نانولوله‌ی کربنی را با ۳-آمینوپروپیل‌تری-اتوکسی سیلان<sup>۲</sup> اصلاح کردند و به بررسی ظرفیت جذب CO<sub>2</sub> پرداختند. میزان بهینه‌ی جذب ۱ میلی‌مول بر گرم بود که در فشار جزئی ۱۵٪ حجمی CO<sub>2</sub> و دمای ۲۰°C اتفاق افتاد. نانولوله‌های کربنی بارورسازی شده با تترااتیلن‌پنتامین<sup>۳</sup> توسط یه<sup>۴</sup> و همکاران [۴] آماده‌سازی شدند، بیشینه مقدار جذب ۳/۸۷ میلی‌مول بر گرم بود که در شرایط ۲٪ حجمی CO<sub>2</sub> همراه ۲٪ حجمی H<sub>2</sub>O در دمای ۴۰°C به دست آمد. کارهای تجربی دیگر بر روی اصلاح نانولوله‌های کربنی به منظور جذب CO<sub>2</sub> توسط پژوهشگران گزارش شده است، که از APTES<sup>۵</sup>، PEI<sup>۶</sup> و EDA<sup>۷</sup> و غیره به عنوان پیش‌ساز آمین و از متانول، اتانول، تولوئن و استون به عنوان حلال استفاده کرده‌اند [۲۰-۱۸، ۱۲].

"همه چیز سمی هستند و هیچ چیز غیرسمی وجود ندارد تنها مقدار و دز است که برخی چیزها را غیرسمی می‌کند" [۳]، بنابراین ممکن است CO<sub>2</sub> زیان آور باشد و نیاز باشد تا از محیط‌های بسته مانند زیردریایی‌ها و کپسول‌های فضایی که CO<sub>2</sub> می‌تواند به غلظت‌های بالایی برسد حذف شود [۴]. صنایع وابسته به نفت و گاز مقدار زیادی کربن دی‌اکسید تولید می‌کنند [۵]. نیروگاه‌های حرارتی با سوخت فسیلی در حدود ۴۰٪ از کل انتشار CO<sub>2</sub> در جهان را به خود اختصاص داده‌اند. انتشار گاز CO<sub>2</sub> از گاز دودکش نیروگاه‌های حرارتی به کمک فرایندهای جذب کربن پیش از احتراق، جذب کربن پس از احتراق و احتراق اکسیژن سوخت می‌تواند کاهش پیدا کند [۲]. پیش‌بینی شده است تا سال ۲۰۵۰ میلادی، ۲۴۰ میلیارد تن از کربن دی‌اکسید توسط فناوری‌های جذب و ذخیره کربن دی‌اکسید جمع‌آوری خواهند شد [۶]. تمرکز این پژوهش به رده‌ی جذب کربن پس از احتراق می‌رسد.

فناوری‌های متفاوت جذب کربن دی‌اکسید شامل جذب شیمیایی، جذب سطحی، فرایندهای برودتی، فرایندهای غشایی و غیره توسط پژوهشگران مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۹-۷]. در جذب شیمیایی آلکانول آمین‌ها به علت قیمت پایین، سرعت جذب بالا، ظرفیت جذب بالا و تکمیل شدن فناوری آن، از سال ۱۹۳۰ میلادی به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته‌اند. هرچند اشکال‌هایی همچون خوردگی، فراریت حلال، انرژی مصرفی بالا برای احیای حلال و تجزیه گرمایی حلال همچنان وجود دارد [۱۰]. در مقایسه با روش جذب با حلال، جداسازی با جاذب‌های جامد روشی اقتصادی، همراه با انرژی کم‌تر برای بازیابی جاذب است. افزون بر این، جاذب‌های جامد با کم‌ترین آلاینده‌های تولید شده در نتیجه استفاده چرخه‌ای، در بازه‌ی دمایی گسترده‌تری می‌توانند استفاده شوند [۱۱]. بنابراین افق روشی در استفاده از جاذب‌های جامد دیده می‌شود. جاذب‌های متداول شامل کربن فعال، زئولیت‌های نوع X، مزوروزنه‌های SBA-15، جاذب‌های سیلیس، ذره‌های مزوروزنه کروی شکل سیلیس و و مزوروزنه‌های غربال مولکولی MCM-41 می‌باشند [۱۲].

از بین جاذب‌های گوناگون، با توجه به سطح ویژه بالا، ساختار لوله‌ای توخالی توپولوژیکی، ساختار متخلخل، استحکام مکانیکی بالا، وزن بسیار کم و پایداری گرمایی بالای نانولوله‌های کربنی [۱۵-۱۳]، در این پژوهش از این مواد به عنوان جاذب استفاده شد. نانولوله‌های کربنی نانومواد

(۱) Su

(۳) Tetraethylenepentamine (TEPA)

(۵) 3-aminopropyltriethoxysilane

(۷) Ethylenediamine

(۲) 3-aminopropyltriethoxysilane

(۴) Ye

(۶) Polyethyleneimine

سه ساعت در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  بازروانی شد. محلول تا دمای اتاق سرد شد و به منظور جداسازی نانولوله‌های کربنی از مخلوط اسیدی از صافی غشایی از جنس MCE<sup>۱</sup> استفاده شد. پس از جداسازی MWCNTs از مخلوط اسید، ذره‌های جامد چندین بار با آب مقطر تا رسیدن به pH خنثی شسته شدند. سرانجام نانولوله‌های شسته شده با آب مقطر به مدت چهار ساعت در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  در آون خشک شدند.

به منظور عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی با آمین، مقدار مشخصی از MWCNTs کربوکسیل‌دار شده به محلول ۳۱ دی‌آمینوپروپان (با غلظت ۳۰ درصد وزنی در اتانول) افزوده شد و محلول در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  در مدت زمان بازروانی ۱۴ ساعت با استفاده از یک همزن مغناطیسی - گرمایی به صورت مداوم هم‌زده شد. MWCNT-NH<sub>2</sub> با استفاده از صافی غشایی از جنس MCE صاف شد و فرآورده صاف شده به مدت ۳ ساعت در  $80^{\circ}\text{C}$  در آون خشک شد.

### تعیین مشخصه‌های جاذب‌ها

ویژگی‌ها و مشخصه‌های MWCNT و MWCNT عامل‌دار شده، با استفاده از فناوری‌های گوناگونی از جمله طیف‌سنجی تبدیل فوریه فرسوخ، میکروسکوپ الکترونی روبشی و تخلخل‌سنجی جذب و وادجذب با گاز نیتروژن تعیین شد. از آنالیز FT-IR برای مطالعه‌ی گروه‌های عاملی متصل به MWCNTs پس از عامل‌دار کردن آن‌ها با آمین استفاده شد؛ برای این آنالیز از طیف‌سنج PerkinElmer FT-IR Spectrometer Spectrum TWO در بازه فرکانس  $450-4000\text{ cm}^{-1}$  استفاده شد. از آنالیز TEM برای مطالعه‌ی خواص سطح و ریخت‌شناسی MWCNTs استفاده شد. با استفاده از این آنالیز، تک‌دیواره یا چنددیواره بودن، قطر و طول نانولوله‌های کربنی تعیین می‌شود. آنالیز SEM برای MWCNT، MWCNT-COOH و MWCNT-NH<sub>2</sub> با استفاده از دستگاه CamScan: MV2300 انجام شد تا اطلاعات تکمیلی در مورد نانولوله‌های کربنی چنددیواره به‌دست آید. ویژگی‌های باقی‌مانده سطح‌ویژه، متوسط قطر منفذها و حجم روزنه‌ها با استفاده از دستگاه جذب نیتروژن (TriStar II Plus (Micromeritics, USA)) در دمای  $196^{\circ}\text{C}$  - تعیین شد. سطح ویژه، از مقدار کل نیتروژن جذب‌شده با به کارگیری معادله‌ی BET به‌دست آمد.

### دستگاه جذب کربن دی‌اکسید

میزان جذب کربن دی‌اکسید بر روی نانولوله‌های کربنی در دستگاهی که بر مبنای روش حجم‌سنجی کار می‌کرد اندازه‌گیری شد (شکل ۱).

این پژوهش با هدف توسعه‌ی جاذب‌های CO<sub>2</sub> از نوع نانولوله‌های کربنی چنددیواره<sup>۱</sup> (MWCNTs) عامل‌دار شده با آمین انجام شده است. همان‌گونه که پیش‌تر عنوان شد آمین‌های متفاوتی به منظور افزایش ظرفیت جذب کربن دی‌اکسید نانولوله‌های کربنی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. لیکن تاکنون از دی‌آمینوپروپان که دارای دو گروه آمینی است استفاده نشده است. شایان ذکر است دی‌آمینوپروپان در مقایسه با آمینوسیلان‌ها ارزان‌تر و در نتیجه اقتصادی‌تر می‌باشد. بنابراین هدف اصلی این پژوهش بررسی میزان بهبود ظرفیت جذب نانولوله‌ی کربنی پس از اصلاح آن با دی‌آمینوپروپان است. در این مطالعه جاذب‌ها طی دو مرحله اصلاح شدند: الف) اکسیداسیون نانولوله‌های کربنی با مخلوط سولفوریک اسید و اسیدنیتریک؛ ب) عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی با ۳۱ دی‌آمینوپروپان. همچنین در تأثیر اکسایش با اسید و فرایند عامل‌دار کردن بر روی کیفیت جاذب‌ها از نظر مشخصه‌های فیزیکی و شیمیایی مورد بررسی قرار گرفت، افزون بر این ظرفیت جذب CO<sub>2</sub> جاذب اولیه و جاذب اصلاح شده با آمین در دماها و فشارهای گوناگون اندازه‌گیری شد.

### بخش تجربی

#### مواد

MWCNT مورد استفاده در این پژوهش با قطر خارجی ۱۵-۸ nm از شرکت نوترینو نانو خریداری شد. سطح ویژه‌ی نانولوله‌های کربنی چنددیواره و حجم روزنه‌های آن به ترتیب مقدارهای  $167/20\text{ (m}^2/\text{g)}$  و  $0/771\text{ (cm}^3/\text{g)}$  بود. به منظور حذف ذره‌های کاتالیستی فلزی و اکسیداسیون MWCNTs از سولفوریک اسید (مرک ۲ با خلوص ۹۶٪) و نیتریک اسید (مرک با خلوص ۶۵٪) و از اتانول (مرک با خلوص ۹۹/۹٪) به عنوان حلال استفاده شد. ۳۱ دی‌آمینوپروپان (DAP) (مرک با خلوص ۹۹٪) به عنوان پیش ماده دارای گروه‌های عاملی آمین مورد استفاده قرار گرفت. گاز کربن دی‌اکسید برای انجام آزمون جذب از شرکت رها گاز (با خلوص ۹۹/۹۹٪) تهیه شد.

### اکسایش و عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی با آمین

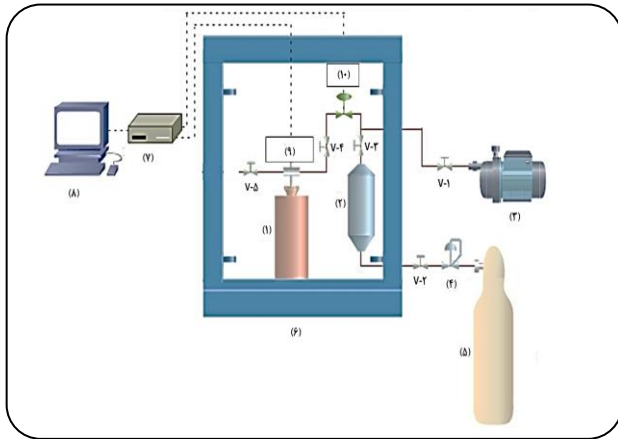
به‌منظور حذف ناخالصی‌های کاتالیستی فلزی و همچنین قراردادن<sup>۳</sup> گروه‌های کربوکسیلیک بر روی سطح نانولوله‌های کربنی چنددیواره، MWCNTs اسیدشویی شدند. به منظور اسیدشویی، MWCNTs خام به مخلوط پنج مولار نیتریک اسید و سولفوریک اسید (HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) به نسبت حجمی ۱:۳ افزوده شد. سپس مخلوط به یک سامانه بازروانی وصل و بر روی یک همزن مغناطیسی - گرمایی قرار داده شد و به مدت

(۱) Multi-Walled Carbon NanoTubes (MWCNTs)

(۳) Introduce

(۲) Merck

(۴) Mixed cellulose ester



شکل ۱ شمای دستگاه جذب سطحی محفظه‌ی جذب (۱)، محفظه میانی (۲)، پمپ خلاء (۳)، شیر تنظیم‌کننده فشار ورودی (۴)، مخزن ذخیره‌ی کربن دی‌اکسید (۵)، حمام هوا (۶)، ثبت‌کننده داده (۷)، کامپیوتر (۸)، حسگر اندازه‌گیری دما (۹)، حسگر اندازه‌گیری فشار (۱۰)، شیر (۱-۷، ۲-۷، ۳-۷، ۴-۷، ۵-۷)



شکل ۲ TEM نانولوله‌ی کربنی خام

## نتیجه‌ها و بحث

### تعیین مشخصات جاذب‌ها

#### آنالیز TEM

تصویر TEM نانولوله‌ی کربنی خام در شکل (۲) نشان داده شده است. در این پژوهش MWCNT اولیه توسط تأمین‌کننده داده شده است. طبق مدارک‌های داده‌شده، MWCNT به روش CVD<sup>۳</sup> تولید شده است و درجه خلوص آن در حدود ۹۵٪ است. بیش‌تر این ناخالصی‌ها شامل ذره‌های کاتالیست و کربن‌های بی‌شکل است. قطر خارجی این جاذب ۸-۱۵ nm و قطر درونی آن ۳-۵ nm می‌باشد. طول آن نیز در حدود ۵۰ μm است.

#### آنالیز SEM

به‌منظور بررسی تأثیر عامل‌دار کردن بر روی MWCNT آنالیز SEM انجام شد. تصویرهای SEM برای MWCNT-COOH و MWCNT-NH<sub>2</sub>

این دستگاه شامل محفظه جذب و محفظه میانی (به منظور تنظیم دما و فشار آزمایش) می‌باشد، جنس محفظه‌ها فولاد ضدزنگ است. به منظور حفظ دمای آزمایش در یک عدد ثابت هر دوی محفظه‌ها در درون حمام هوایی قرار داده شدند. به منظور ثبت دما و فشار در هر لحظه از آزمایش، سامانه به دماسنج و فشارسنج مجهز شد. پیش از انجام آزمایش به منظور دستیابی به بیش‌ترین ظرفیت جذب، جاذب‌ها گاززدایی شدند، همچنین به منظور جلوگیری از جذب هوا یا گازهای دیگر، گازهای موجود در سامانه با پمپ خلا تخلیه شدند. به منظور تنظیم فشار گاز ورودی به محفظه میانی، رگلاتور و شیر V-2 به سامانه افزوده شدند. برای شروع آزمایش مقدار معینی از جاذب توزین شده در درون محفظه‌ی جذب قرار داده شد. در مرحله‌ی بعد با استفاده از حمام هوا دمای سامانه به مقدار مورد نظر رسانده شد؛ سپس با استفاده از پمپ خلا هوای موجود در سامانه تخلیه شد. در ادامه شیر V-2 باز شد تا فشار محفظه میانی به میزان مورد نظر برسد. به سامانه فرصت داده شد تا همه اجزا به دمای مورد نظر برسند، سپس شیر V-4 را باز شد تا گاز به محفظه تعادلی تزریق شود. با گذشت زمان به دلیل جذب گاز، فشار ظرف تعادل به طور دائم کاهش پیدا می‌کند، تا سرانجام فشار با گذشت زمان دیگر تغییر نکند. که این نشان‌دهنده‌ی پایان فرایند جذب است. تعداد مول‌های کربن دی‌اکسید جذب‌شده با استفاده از معادله (۱) که بر پایه موازنه جرم استوار است به دست می‌آید. ضریب تراکم‌پذیری کربن دی‌اکسید با استفاده از معادله حالت سوآو - ردلیش - کوانگ<sup>۱</sup> محاسبه شد.

زیرونده‌های ۱ و ۲ نشان‌دهنده‌ی حالت اولیه و حالت تعادلی (پایانی) محفظه‌ی جذب می‌باشد. افزون بر این  $V(m^3)$ ،  $p(Pa)$ ،  $T(K)$ ،  $R(8.314 J/mol k)$  و  $Z(-)$  به ترتیب نشان‌دهنده‌ی حجم، فشار، دما، ثابت جهانی گازها و ضریب تراکم‌پذیری گاز<sup>۲</sup> هستند. سرانجام  $N$  (mole) نشان‌دهنده‌ی مقدار  $CO_2$  جذب‌شده توسط جاذب است. تعداد مول‌های جذب شده  $CO_2$  به ازای واحد جرم جاذب با معادله (۲) محاسبه می‌شود که در آن  $m_{adsorbent}$  جرم جاذب استفاده شده در آزمایش و  $n$  نسبت میلی‌مول  $CO_2$  جذب شده به گرم جاذب (mmole/g) می‌باشد.

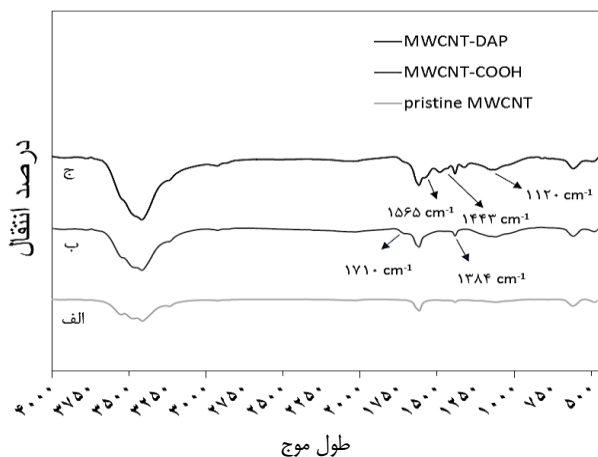
$$\left(\frac{PV}{ZRT}\right)_1 = \left(\frac{PV}{ZRT}\right)_2 + N \quad (1)$$

$$n = \frac{N}{m_{adsorbent}} \quad (2)$$

(۱) Soave-Redlich-Kwong (SRK)

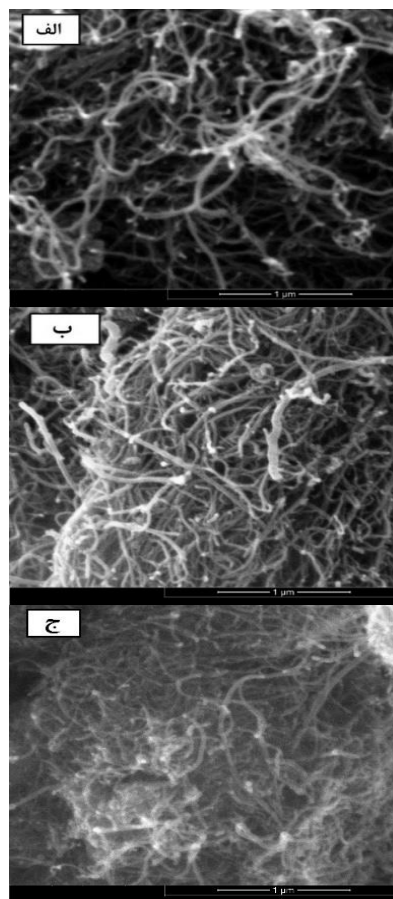
(۳) Chemical Vapor Deposition (CVD)

(۲) Z compressibility factor



شکل ۴ طیف FT-IR MWCNT اولیه (الف)، اصلاح شده با اسید (ب) و با آمین (ج) عامل دار شده با آمین (ج)

نانولوله‌های کربنی با سولفوریک اسید و نیتریک اسید با مقایسه‌ی طیف FT-IR نانولوله‌ی کربنی خام (الف) و نانولوله‌ی کربنی اصلاح شده با اسید (ب) مورد ارزیابی قرار گرفته است. در شکل (ب) پیک ظاهر شده در  $1384\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی  $\text{H-C=O}$  می‌باشد [۲۱]. افزون بر این پیک دیده شده در فرکانس  $1710\text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده‌ی حضور گروه‌های  $\text{COO}^-$  در ساختار MWCNT است که در اثر اکسایش با  $\text{H}_2\text{SO}_4$  و  $\text{HNO}_3$  در زمان فرایند اسیدشویی، تشکیل یافته است [۱۵]. این پیک‌ها نشان می‌دهد که گروه‌های کربوکسیل در زمان فرایند اسیدشویی بر روی سطح نانولوله‌ی کربنی نشست‌اند. اسیدشویی سبب ایجاد نقص و عیب در ساختار شش ضلعی MWCNT می‌شود که این امر سبب می‌شود تا عامل دار کردن با آمین آسان‌تر شود [۱۵، ۲۱]. طیف FT-IR نانولوله‌ی کربنی اصلاح شده با DAP در شکل (ج) نشان داده شده است. این طیف شامل پیک‌هایی است که نشان می‌دهد گروه‌های آمینی به طور موفقیت‌آمیزی بر روی MWCNT ایجاد شده است. پیک ظاهر شده در  $1120\text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده‌ی حضور گروه‌های آمینی نوع اول ( $\text{-C-NH}_2$ ) بر روی سطح نانولوله‌ی کربنی است [۱۵]. افزون بر این، پیک ظاهر شده در فرکانس  $1565\text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده‌ی حضور گروه‌های آمینی نوع دوم ( $\text{N-H}$ ) می‌باشد [۲۱]. بنابراین حضور گروه‌های  $\text{-C-NH}_2$  و  $\text{N-H}$  اتصال گروه‌های آمینی را بر سطح خارجی MWCNT را تأیید می‌کند. با این وجود، پیک  $1443\text{ cm}^{-1}$  که مربوط به گروه آمید ( $\text{-CO-NHR}$ ) است نیز در طیف FT-IR نانولوله‌ی کربنی عامل دار شده با آمین دیده می‌شود [۲۱]. حضور گروه آمید تشکیل پیوند پپتیدی بین MWCNT و گروه‌های آمینی را پس از عامل دار کردن با آمین اثبات می‌کند.



شکل ۳ الف) MWCNT SEM، ب) MWCNT-COOH SEM، ج) MWCNT-NH<sub>2</sub> SEM

در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌گونه که از این شکل‌ها مشخص است، MWCNT پس از اسیدشویی (ب) و به دنبال آن عامل دار کردن با آمین (ج)، تخریب نشده است. این امر نشان می‌دهد که MWCNT به اندازه‌ی کافی قوی هستند تا در برابر اسیدشویی و فرایند عامل دار کردن مقاومت کنند [۲۱]. همان‌گونه که از شکل‌ها مشخص است در مقایسه با MWCNT اولیه (الف)، MWCNT عامل دار شده (ج) انتهای مشهودتر و واضح‌تری دارد. علت امر این است که سولفوریک اسید و نیتریک اسید سبب تکه کردن MWCNT به طول‌های کوچک‌تر می‌شوند [۲۲]. سطح خارجی MWCNT تا حدودی با تراکم و تجمع DAP پوشش داده شده است. تجمع DAP سبب کاهش سطح مؤثر برای جذب کربن دی‌اکسید می‌شود [۱۵، ۲۱].

#### آنالیز طیف سنج تبدیل فوریه

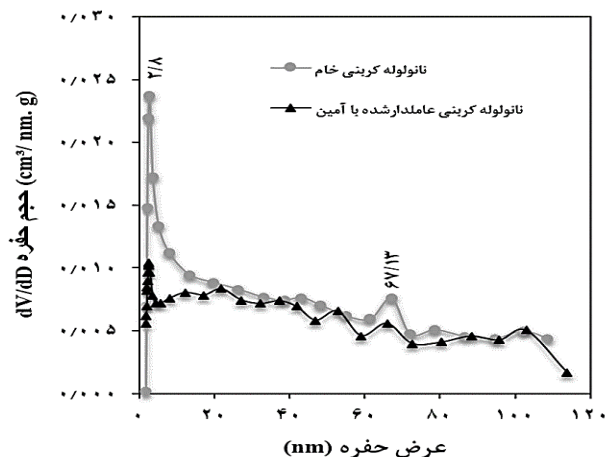
شکل ۴ طیف FT-IR، MWCNT اولیه، MWCNT اصلاح شده با اسید و MWCNT عامل دار شده با آمین را نشان می‌دهد. تأثیر اسیدشویی

(۱) Agglomeration

(۲) 1,3-Diaminopropane

جدول ۱ سطح ویژه، حجم روزه‌ها و میانگین اندازه‌ی روزه‌های MWCNT خام و MWCNT عامل‌دار شده با آمین

نمونه	سطح ویژه بر مبنای روش BET (m <sup>2</sup> /g)	حجم روزه بر مبنای روش BJH (cm <sup>3</sup> /g)	میانگین اندازه روزه بر مبنای روش BJH (nm)
MWCNT	۱۶۷/۲۰	۰/۷۷۱	۱۶/۵۹
MWCNT-NH <sub>2</sub>	۱۱۲/۸۰	۰/۶۵۶	۲۱/۱۱

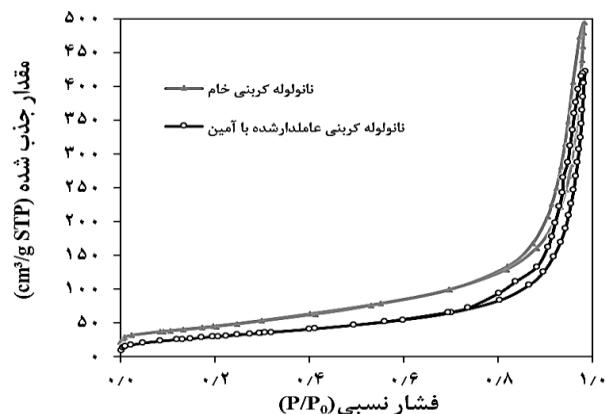


شکل ۶ توزیع اندازه روزه‌ها MWCNT خام و MWCNT عامل‌دار شده را بر مبنای تک‌دماهای نیتروژن

در نمودار توزیع اندازه روزه‌ها دو بیشینه وجود دارد. بیشینه‌ی اول (۲/۸ nm) قطر متوسط روزه‌های درونی نانولوله‌هاست و بیشینه‌ی دوم (۶۷/۱۱۳ nm) میانگین قطر روزه در فضای خالی نانولوله‌هاست. پس از بارگذاری DAP، شدت دو بیشینه در نمودار توزیع اندازه روزه‌ها کاهش یافت میزان این کاهش در بیشینه‌ی اول بیش‌تر است که این امر نشان می‌دهد که DAP، به طور عمده در روزه‌های داخلی نانولوله بارگذاری شده است [۲۵].

#### کربن جذب سطحی کربن دی‌اکسید

مطالعه‌های جذب سطحی در سه دمای ۳۰۳، ۳۱۳ و ۳۲۳ کلین و تا بازه‌ی فشاری ۱۷/۳ بار صورت پذیرفت. نتیجه‌های آزمایش‌ها نشان داد (شکل ۷) که نانولوله‌ی کربنی چنددیواره اصلاح‌شده با آمین در دمای ۳۰°C بیش‌ترین مقدار جذب را از خود نشان می‌دهند، همچنین نانولوله‌ی کربنی چنددیواره خام در دمای ۵۰°C کم‌ترین میزان جذب را از خود نشان داده است. در تمامی دماها و فشارهایی که مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، ظرفیت جذب کربن دی‌اکسید MWCNT اصلاح شده



شکل ۵ تک‌دماهای جذب - واجذب نیتروژن برای MWCNT خام و MWCNT عامل‌دار شده با آمین

#### آنالیز جذب و واجذب نیتروژن

شکل ۵ تک‌دماهای جذب - واجذب MWCNT اولیه و MWCNT عامل‌دار شده با آمین را نشان می‌دهد. تک‌دماهای جذب - واجذب نیتروژن نانولوله‌ی کربنی اصلاح‌شده با آمین در بازه‌ی  $0.73 < P/P_0 < 1$  و نانولوله‌ی کربنی خام در بازه‌ی  $0.8 < P/P_0 < 1$  حلقه‌ی پسماند دارند که نشان‌دهنده‌ی میعان موین نیتروژن درون مزوروزه‌ها می‌باشد افزون بر این طبق دسته‌بندی اتحادیه بین‌المللی شیمی محض و کاربردی<sup>۱</sup> (آیوپاک) تک‌دما جذب MWCNT و MWCNT عامل‌دار شده تک‌دما نوع IV می‌باشد [۲۳]. همان‌گونه که از شکل پیداست ظرفیت جذب نیتروژن MWCNT خام نسبت به MWCNT اصلاح شده بیش‌تر است که این نشان می‌دهد که نانولوله‌ی کربنی خام نسبت به نانولوله‌ی اصلاح شده تخلخل بیش‌تری دارند [۲۴]. که این نتیجه‌ها با ویژگی‌های مطرح شده در جدول ۱ توافق و سازگاری دارد.

پارامترهای ساختاری روزه‌ها شامل سطح ویژه، حجم روزه‌ها و میانگین اندازه‌ی روزه‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است. همان‌گونه که در جدول ۱ دیده می‌شود پس از بارگذاری DAP بر روی MWCNT، سطح ویژه و حجم روزه‌ها کاهش می‌یابد. علت این امر آن است که تشکیل گروه‌های آمینی سبب بسته شدن روزه‌ها شده و به دنبال آن دسترسی گاز نیتروژن به ورودی روزه‌ها امکان‌پذیر نمی‌باشد [۲۱]. افزایش میانگین قطر روزه‌ها در MWCNT-NH<sub>2</sub> به علت حذف ناخالصی‌هایی مانند کربن بی‌شکل و ذره‌های کاتالیستی در زمان فرایند اکسایش با اسید می‌باشد [۲۲].

شکل ۶ توزیع اندازه روزه‌های MWCNT خام و MWCNT عامل‌دار شده را بر مبنای تک‌دماهای نیتروژن که در دمای ۷۷ کلین اندازه‌گیری شده است را نشان می‌دهد.

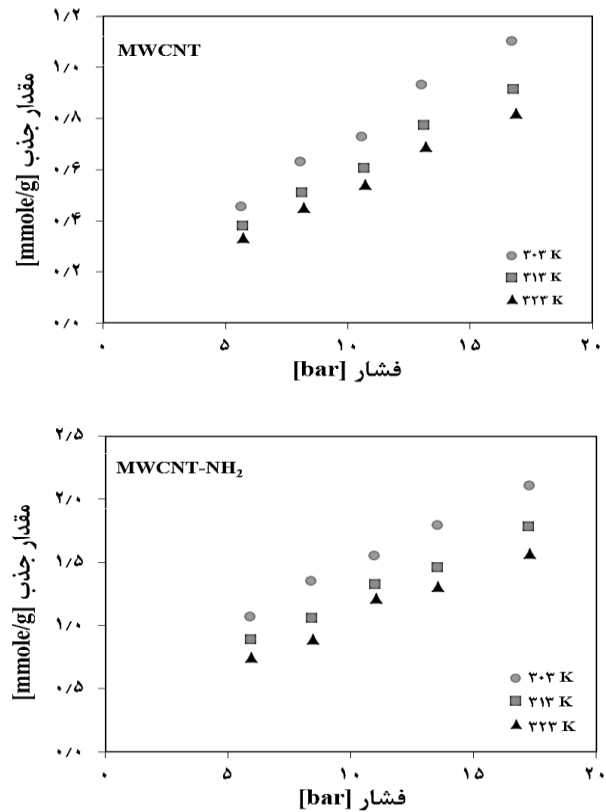
(۱) The International Union of Pure and Applied Chemistry



### نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانولوله‌های کربنی چنددیواره خام طی دو مرحله، عامل‌دار شدند. در مرحله اول نانولوله‌های کربنی چنددیواره با استفاده از مخلوط  $H_2SO_4/HNO_3$  اکسید شدند. نتیجه‌های آنالیز SEM نشان داد که MWCNTs به اندازه‌ی کافی قوی هستند تا در برابر اسیدشویی مقاومت کنند و ساختار لوله‌ای آن‌ها دچار تخریب نشود. آنالیز FT-IR نشان داد که پس از اسیدشویی گروه‌های کربوکسیل بر روی سطح نانولوله‌های کربنی ایجاد شده است. در مرحله‌ی دوم عامل‌دار کردن، نانولوله‌های کربنی پیش‌آماده‌سازی شده با اسید، توسط محلول (۳ و ۱) دی‌آمینوپروپان عامل‌دار شدند. نتیجه‌های مشخصه‌یابی آنالیز FT-IR نشان داد که گروه‌های آمینی بر روی نانولوله‌ی کربنی ایجاد شده‌اند که این امر به بهبود عملکرد جذب  $CO_2$  نانولوله‌های کربنی کمک کرد. مطالعه‌های جذب سطحی  $CO_2$  در بازه فشاری ۳/۱۷-۹/۵ بار و در سه دمای ۳۰۳، ۳۱۳ و ۳۲۳ کلین صورت پذیرفت آنالیز BET نشان داد که پس از عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی حجم روزه‌ها و سطح ویژه‌ی نانولوله‌های کربنی کاهش می‌یابد. با این وجود نانولوله‌ی عامل‌دار شده با آمین در تمامی دماها و فشارها نسبت به نانولوله‌ی کربنی خام ظرفیت جذب بالاتری داشت. علت این افزایش، نیروهای جاذبه‌ی قوی بین مولکول‌های  $CO_2$  به عنوان اسید لوویس و بازی بودن سایت‌های آمینی موجود در سطح نانولوله‌ی کربنی است. بیش‌ترین میزان جذب  $CO_2$  نانولوله‌ی کربنی خام در دمای ۳۰۳ K و فشار ۳/۱۷ bar دیده شد؛ مقدار عددی میزان جذب در این شرایط ۴۸/۴۹ mg/g بود. در حالی که میزان جذب کربن‌دی‌اکسید نانولوله‌ی کربنی چنددیواره اصلاح‌شده با آمین در همین شرایط، ۹۲/۷۱ mg/g بود. افزون بر این با افزایش دما، ظرفیت جذب هر دوی جاذب‌ها (MWCNT و MWCNT-NH<sub>2</sub>) به‌علت گرمازا بودن فرایند جذب کاهش یافت.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۴/۲۲ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۷/۲۹



شکل ۷ تغییر میزان جذب کربن دی‌اکسید با فشار جزئی بر روی نانولوله‌ی کربنی خام و عامل‌دارشده با آمین

با آمین از MWCNT اصلاح نشده بیش‌تر است. این نتیجه‌ها برخلاف این واقعیت است که سطح ویژه و حجم روزه‌های MWCNT پس از اصلاح با آمین کاهش می‌یابد. افزایش ظرفیت جذب پس از اصلاح جاذب با آمین به علت کشش زیاد بین مولکول‌های  $CO_2$  به عنوان اسید لوویس و بازی بودن سایت‌های آمینی موجود در سطح نانولوله‌ی کربنی است [۲۲]. همان‌گونه که از شکل ۷ مشخص است با افزایش دما از ۳۰۳ به ۳۲۳ کلین، ظرفیت جذب کربن‌دی‌اکسید MWCNT و همچنین MWCNT-NH<sub>2</sub> کاهش پیدا می‌کند علت این امر گرمازا بودن واکنش می‌باشد [۲۲]. افزون بر این وقتی دما افزایش پیدا می‌کند بیش‌تر مولکول‌های  $CO_2$  تمایل دارند تا از سطح MWCNT دفع شوند که این امر سبب کاهش ظرفیت جذب می‌شود [۱].

### مراجع

- [1] Hu H., Zhang T., Yuan S., Tang S., *Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes with Phenylendiamine for Enhanced  $CO_2$  Adsorption*, *Adsorption*, **23**(1): 73-85 (2017)

- [2] Mondal M.K., Balsora H.K., Varshney P., [Progress and Trends in CO<sub>2</sub> Capture/Separation Technologies: A Review](#), *Energy*, **46(1)**: 431-441 (2012)
- [3] Paracelsus T., [Die Dritte Defension Wegen Des Schreibens Der Neuen Rezepte](#), *Septem Defensiones*, **1538**: 510 (1965)
- [4] Ye Q., Jiang J., Wang C., Liu Y., Pan H., Shi Y., [Adsorption of Low-Concentration Carbon Dioxide on Amine-Modified Carbon Nanotubes at Ambient Temperature](#), *Energy & Fuels*, **26(4)**: 497-2504 (2012)
- [۵] سعیدی، م؛ سیاوشی ف.، تولید هیدروژن با بازیافت گاز دورریز واحد آمونیاک برای تأمین خوراک پیل سوختی اکسید جامد و کاهش گازهای گلخانه‌ای. *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۳۶(۴)**: ۲۳۷ تا ۲۲۱ (۱۳۹۶)
- [6] Stangeland A., [A Model for the CO<sub>2</sub> Capture Potential](#), *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **1(4)**: 418-429 (2007).
- [7] White C. M., Strazisar B. R., Granite E. J., Hoffman J. S., Pennline H.W., [Separation and Capture of CO<sub>2</sub> from Large Stationary Sources and Sequestration in Geological Formations—Coalbeds and Deep Saline Aquifers](#), *Journal of the Air & Waste Management Association*, **53(6)**: 645-715 (2003).
- [8] Aaron D., Tsouris C., [Separation of CO<sub>2</sub> from Flue Gas: A Review](#), *Separation Science and Technology*, **40(1-3)**: 321-348 (2005).
- [۹] اسحاقی گرجی ز؛ ابراهیم پور گرجی ع.؛ ریاحی س.، [مطالعه مولکولی ثابت هنری گاز کربن دی اکسید در حلال‌های خالص](#). *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۳۵(۴)**: ۹۹ تا ۱۱۰ (۱۳۹۶).
- [10] Rochelle G. T., [“Amine Scrubbing for CO<sub>2</sub> Capture,”](#) *Science*, **325(5948)**: 1652-1654 (2009).
- [11] Khatri R.A., Chuang S.S., Soong Y., Gray M., [Thermal and Chemical Stability of Regenerable Solid Amine Sorbent for CO<sub>2</sub> Capture](#), *Energy & Fuels*, **20(4)**: 1514-1520 (2006).
- [12] Hsu S.-C., Lu C., Su F., Zeng W., Chen W., [Thermodynamics and Regeneration Studies of CO<sub>2</sub> Adsorption on Multiwalled Carbon Nanotubes](#), *Chemical Engineering Science*, **65(4)**: 1354-1361 (2010).
- [13] Zhu Z.-Z., Wang Z., Li H.-L., [Functional Multi-Walled Carbon Nanotube/Polyaniline Composite Films as Supports of Platinum for Formic Acid Electrooxidation](#), *Applied Surface Science*, **254(10)**: 2934-2940 (2008).
- [14] Smart S., Cassady A., Lu G., Martin D., [The Biocompatibility of Carbon Nanotubes](#), *Carbon*, **44(6)**: 1034-1047 (2006).
- [15] Gui M.M., Yap Y.X., Chai S.-P., Mohamed A.R., [Multi-Walled Carbon Nanotubes Modified with \(3-Aminopropyl\) Triethoxysilane for Effective Carbon Dioxide Adsorption](#), *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **14**: 65-73 (2013).
- [16] Schobert H.H., Maroto-Valer M.M., Lu Z., [“Development of Activated Carbons from Coal Combustion by-Products”](#), Pennsylvania State University, USA (2003).



- [17] Yang W., Thordarson P., Gooding J.J., Ringer S.P., Brae, F., [Carbon Nanotubes for Biological and Biomedical Applications](#), *Nanotechnology*, **18(41)**: 412001 (2007).
- [18] Su F., Lu C., Cnen W., Bai H., Hwang J.F., [Capture of CO<sub>2</sub> from Flue Gas via Multiwalled Carbon Nanotubes](#), *Science of the total environment*, **407(8)**: 3017-3023 (2009).
- [19] Lu C., Bai H., Wu B., Su F., Hwang J.F., [Comparative Study of CO<sub>2</sub> Capture by Carbon Nanotubes, Activated Carbons, and Zeolites](#), *Energy & Fuels*, **22(5)**: 3050-3056 (2008).
- [20] Lu C., Wu B., Chen W., Lin Y.-K. Bai, H., [Capture of Carbon Dioxide by Modified Multiwalled Carbon Nanotubes](#), *Environanotechnology*, 55-69: Elsevier Amsterdam (2010).
- [21] Lee M.-S., Lee S.-Y., Park S.-J., [Preparation and Characterization of Multi-Walled Carbon Nanotubes Impregnated with Polyethyleneimine for Carbon Dioxide Capture](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **40(8)**: 3415-3421 (2015).
- [22] Khalili S., Ghoreyshi A.A., Jahanshahi M., Pirzadeh K., [Enhancement of Carbon Dioxide Capture by Amine-Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotube](#), *Clean-Soil, Air, Water*, **41(10)**: 939-948 (2013).
- [23] Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S., [Physisorption of Gases, with Special Reference to The Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution \(IUPAC Technical Report\)](#), *Pure and Applied Chemistry*, **87(9-10)**: 1051-1069 (2015).
- [24] Liu Q., Shi Y., Zheng S., Ning L., Ye Q., Tao M., He Y., [Amine-Functionalized Low-Cost Industrial Grade Multi-Walled Carbon Nanotubes for the Capture of Carbon Dioxide](#), *Journal of Energy Chemistry*, **23(1)**: 111-118 (2014).
- [25] Yao M., Dong Y., Hu X., Feng X., Jia A., Xie G., Hu G., Lu J., Luo M., Fan M., [Tetraethylenepentamine-Modified Silica Nanotubes for Low-Temperature CO<sub>2</sub> Capture](#), *Energy & Fuels*, **27(12)**: 7673-7680 (2013).