

## بررسی پارامترهای موثر در ساخت کربن فعال به روش فعال سازی شیمیایی با استفاده از روش طراحی آزمایش تاگوچی

احد سعیدی، علیرضا میرحبیبی، فرهاد گلستانی فرد

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

ar\_mirhabibi@iust.ac.ir

**چکیده:** در این تحقیق با استفاده از ضایعات کشاورزی همچون پوست گردو سعی شد کربن فعالی با بیشترین سطح ویژه تهیه شود. روش استفاده شده در ساخت کربن فعال، فعال سازی شیمیایی انتخاب شد. برای بررسی پارامترهای موثر در روش فعال سازی شیمیایی از طراحی آزمایش استفاده شد. پارامترهایی که مورد بررسی قرار گرفتند نسبت اشباع سازی، دما و زمان کربنیزه کردن بود.

بررسی آزمایش ها به روش تاگوچی نشان داد که بهترین نمونه از نظر سطح ویژه و حجم تخلخل ها نمونه با نسبت اشباع سازی ۳، دمای کربنیزه کردن ۵۰۰ درجه سلسیوس و زمان ۲ ساعت است. مشخص شد که افزایش دما باعث کاهش سطح ویژه می شود. افزایش زمان و نسبت اشباع سازی موجب می شود که سطح ویژه و حجم تخلخل های کربن فعال افزایش یابد. فاکتور سهم نشان داد که تاثیر دما بیشتر از دو پارامتر دیگر است.

**کلید واژه:** کربن فعال، فعال سازی شیمیایی، طراحی آزمایش به روش تاگوچی، ضایعات کشاورزی

### ۱- مقدمه

کربن فعال به محدوده وسیعی از مواد بی شکل با پایه کربنی گفته می شود که همگی دارای تخلخل بالا و سطح آزاد بین ذره های زیاد هستند. کربن فعال را می توان به وسیله کربنیزه کردن و تجزیه حرارتی مواد دارای ماهیت کربنی بدست آورد، که می تواند به صورت گرانوله یا پودری باشد. از کاربردهای آن می توان به استفاده از آن در جاذب ها، پایه کاتالیست ها، جذب آلاینده ها، فرایندهای جذب الکترودی و ابرخازن ها اشاره کرد [۱-۴].

دو مورد از کاربردهای مهم کربن فعال در فرایندهای جذب الکترودی<sup>۱</sup> و ذخیره سازی انرژی است. کربن فعال در این فرایندها به عنوان ماده الکتروود مورد استفاده قرار می گیرد. در فرایند جذب الکترودی از دو الکتروود موازی هم استفاده می شود. الکتروودها توسط اتصال ولتاژ بردار می شوند. کاربردهای این فرایندها بسیار گسترده است و از جمله آن ها می توان به حذف یون های مزاحم از محلول ها و شیرین سازی آب اشاره کرد [۵]. وجود تخلخل های مزو در این کاربردها باعث می گردد تا دسترسی الکتروولیت موجود در سیستم به سطح ویژه بالا به راحتی امکان پذیر و در نتیجه عملکرد الکتروود بهتر شود. از این رو بسیار تلاش می گردد تا کربن فعالی با توزیع تخلخل های مزو ساخته شود.

<sup>1</sup> Electrosorption

به طور کلی هر ماده‌ای که دارای مقداری منبع کربنی در خود باشد می‌تواند به عنوان ماده اولیه یا خام در ساخت کربن فعال مورد استفاده قرار گیرد. از نظر اقتصادی، ترجیحاً موادی با کربن بالا و مواد آلی کم برای تولید کربن فعال شده انتخاب می‌شود، ماده تشکیل شده جامد حاصل از عملیات پیرولیز باید دانسیته بالا و همچنین دارای گازهای فرار کافی باشند، آزادسازی گازهای فرار در مرحله پیرولیز باعث ایجاد منافذ در کربن می‌شود. دانسیته بالا باعث می‌شود کربن از استحکام و ساختار محکمی برخوردار گردد [۳ و ۴]. ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی یک کربن فعال وابسته به توزیع سایز تخلخل‌ها، سطح ویژه و عواملی از این قبیل است. عوامل ذکر شده در بالا نیز بسته به مواد اولیه مصرفی و روش ساخت کربن فعال می‌تواند تغییر کند [۵ و ۶]. عواملی که در فرایند فعال‌سازی شیمیایی موثر هستند عبارتند از دما، زمان کربنیزه کردن و نسبت اشباع‌سازی. در منابع مطالعاتی مختلف اشاره‌ای به تاثیر همزمان این عوامل نشده است. هدف از انجام این پژوهش بررسی عوامل موثر در ساخت کربن فعال از منابع ضایعاتی همچون ضایعات کشاورزی است.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد اولیه

پوست گردو استفاده شده در این پژوهش از مناطق طارم (استان زنجان) تهیه شد. ابتدا پوست گردوها خرد شده و سپس شست و شو شدند و برای کمتر شدن درصد خاکستر تحت عملیات لیچینگ (با محلول ۱NaOH مولار تهیه شده از شرکت مرک) انجام گرفت. ترکیب مواد آلی و غیر آلی مواد اولیه و لیچ شده مورد بررسی قرار گرفت. در اینجا درصد خاکستر (ASTM D1102-84)، درصد مواد فرار (ASTM E897-82)، درصد رطوبت (ASTM D4442) و درصد کربن پوست گردو اندازه‌گیری شد.

### ۲-۲- آنالیز مواد اولیه

آنالیز حرارتی TG نمونه‌ها برای بررسی مواد خروجی از نمونه‌های لیچ شده و بررسی تحولات حرارتی، با استفاده از دستگاه Netzch STA-409C انجام شد. در این مرحله ابتدا فقط بر روی مواد خروجی از نمونه اولیه آنالیز مورد نظر صورت گرفت.

### ۲-۳- طراحی آزمایش

در این مرحله مواد اولیه آماده شده در مرحله قبل در ابتدا به وسیله عامل فعال‌ساز اشباع شد. به نسبت وزنی عامل فعال‌ساز به پوست گردو، نسبت اشباع‌سازی گفته می‌شود. بعد از اشباع‌سازی مواد در داخل کوره لوله‌ای از جنس کوارتز قرار داده شد. دمای کوره تا دمای ماکزیمم با آهنگ  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  افزایش یافته و با توجه به زمان کربنیزه کردن در دمای ماکزیمم نگهداری شد. نمونه‌های بدست آمده بوسیله دستگاه Belsorb Mini2 مورد آنالیز جذب و واجذب قرار گرفت. در نهایت مورفولوژی نمونه بهینه با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری مورد آنالیز قرار گرفت.

در اینجا تأثیر پارامترهای نسبت اشباع‌سازی، دما و زمان کربنیزه کردن در فعال‌سازی شیمیایی و تأثیر آن‌ها بر روی سطح ویژه و توزیع سایز تخلخل به وسیله آنالیز جذب و واجذب نیتروژن بررسی شد. در این مرحله آزمایش‌ها براساس روش طراحی آزمایش تاگوچی طراحی شدند. برای این کار از نرم افزار MINITAB استفاده شد. تعداد و حالات آزمایش‌ها برای سه فاکتور

سه سطحی مطابق با آرایه L9 می‌باشد. جدول ۱ آزمایش‌های طراحی شده بر اساس نرم افزار را نشان می‌دهد که در آن تغییرات نسبت‌های اشباع سازی، دما و زمان‌های کربنیزه کردن آورده شده است. محدوده هر یک از پارامترها با استفاده از منابع مطالعاتی انتخاب شد.

جدول ۱- آزمایش‌های طراحی شده به روش تاگوچی با استفاده از نرم افزار MINITAB

کد نمونه	نسبت اشباع سازی	ماکزیمم دمای کربنیزه کردن (°C)	زمان کربنیزه کردن
A	۱	۵۰۰	۱
B	۲	۵۰۰	۱/۵
C	۳	۵۰۰	۲
D	۱	۶۰۰	۱/۵
E	۲	۶۰۰	۲
F	۳	۶۰۰	۱
G	۱	۷۰۰	۲
H	۲	۷۰۰	۱
I	۳	۷۰۰	۱/۵

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی مواد اولیه و اثر لیچ کردن

جدول ۲ درصد اجزای اصلی موجود در پوست گردو را نشان می‌دهد. ضایعات کشاورزی همچون پوست گردو دارای چهار جزء اصلی (رطوبت، مواد فرار، خاکستر و کربن) هستند. ترکیبات تشکیل دهنده مواد لیگنوسلولزی<sup>۱</sup> همچون پوست گردو تعیین کننده درصد اجزای تشکیل دهنده آن است. پوست گردو متشکل از دو جزء اصلی مواد کربوهیدراته و لیگنین<sup>۲</sup> است که هر دو جزء از انواع مواد آلی محسوب می‌شوند.

جدول ۲- اجزای پوست گردو اولیه

درصد (%)	جزء
۳/۴۶	درصد رطوبت
۵۸/۷۰	درصد مواد فرار
۵/۶۳	درصد خاکستر
۳۲/۲۱	درصد کربن

<sup>۱</sup> Lignocellulose

<sup>۲</sup> Lignin

مواد کربوهیدراته خود به دو دسته سلولزی<sup>۱</sup> و هموسلولزی<sup>۲</sup> تقسیم می‌شوند. لیگنین‌ها ساختارهای سه بعدی درهم تنیده می‌باشند. لیگنین جزء اصلی دیواره گیاهان را تشکیل می‌دهد. لیگنین‌ها دارای ساختار شیمیایی پیچیده‌ای هستند که متشکل از دو جزء فنولیک (حلقوی) و الکی (آلیفاتیک) است. گروه‌های آلی موجود در مواد لیگنوسلولز که جزء اصلی آن را تشکیل می‌دهند در اثر حرارت تجزیه شده و به صورت عامل فرار از سیستم خارج می‌شوند. درصد سلولز، همی سلولز و لیگنین موجود در انواع پوست گردو به ترتیب برابر است با ۲۵-۳۰، ۳۰-۲۵ و ۴۰-۳۰ [۴]. همانطور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود در پوست گردو نیز مواد فرار جزء غالب آن محسوب می‌شود.

در مواد لیگنوسلولزی همچون پوست گردو ماده باقی مانده در اثر حرارت دادن اجزاء و خروج کامل اجزای آلی فرار خاکستر گفته می‌شود. خاکستر ناشی از وجود مواد غیرآلی همچون سیلیس، کلسیم و منیزیم است که در مواد لیگنوسلولزی موجود می‌باشند. با توجه به نتایج بدست آمده می‌توان مشاهده کرد که درصد خاکستر موجود در این مواد در مقایسه با دیگر ضایعات کشاورزی بسیار کمتر می‌باشد که یکی از مزایای این مواد به حساب می‌آید. در نهایت حضور خاکستر در سیستم باعث ایجاد ناخالصی در کربن فعال نهایی خواهد شد [۵].

بعد از عملیات لیج کردن درصد اجزاء سازنده مواد اولیه دوباره مورد آنالیز قرار گرفت که جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۳- درصد اجزای مواد اولیه بعد از لیج کردن با NaOH ۱ مولار

درصد (%)	جزء
۳/۸۴	درصد رطوبت
۵۷/۰۶	درصد مواد فرار
۴/۲۳	درصد خاکستر
۳۴/۳۳	درصد کربن

مشاهده می‌شود که با عملیات لیجینگ مقدار درصد خاکستر موجود در مواد اولیه کاهش می‌یابد [۵ و ۷]. واکنش NaOH با اجزای غیر آلی موجود در سیستم باعث می‌شود که این اجزاء در آب حل شده و در اثر فیلتر کردن از سیستم خارج شود. به عنوان مثال Si موجود در پوست گردو طبق واکنش زیر با NaOH واکنش می‌دهد.



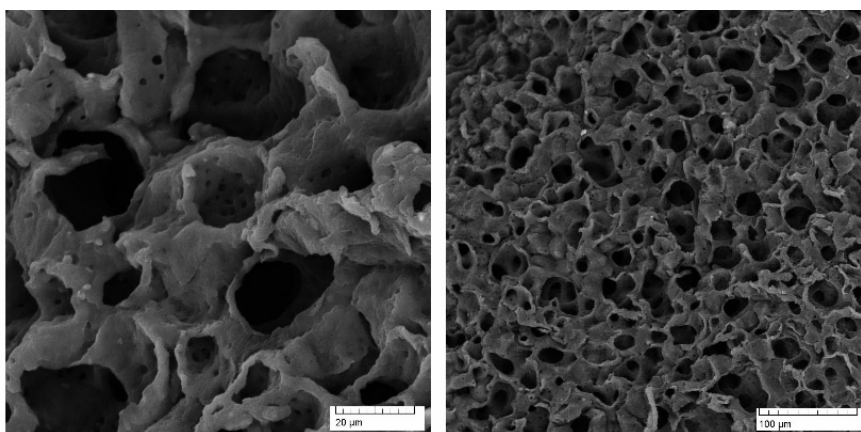
در آب محلول بوده و در اثر فیلتر کردن، می‌تواند از سیستم خارج شود. اجزای همی سلولز مواد لیگنوسلولزی به دلیل وزن مولکولی کوچکتر و ساختار شاخه شاخه آن، نسبت به سلولز، به راحتی هیدرولیز شده و در محلول آبی NaOH حل می‌شود. کمتر شدن درصد خاکستر نیز موجب می‌شود که درصد ناخالصی موجود در سیستم کاهش یابد. همچنین باید به این نکته توجه داشت که حضور خاکستر در سیستم یکی از موانع ایجاد تخلخل در سیستم می‌باشد با این کار حجم تخلخل‌های ایجاد شده در

<sup>1</sup> Cellulose

<sup>2</sup> Hemicellulose

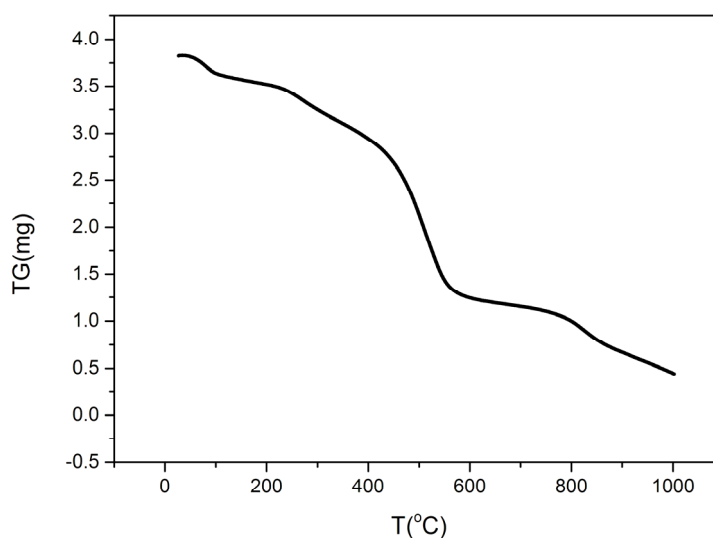
سیستم افزایش خواهد یافت.

همانطور که در شکل ۱ دیده می‌شود با عملیات لیچ کردن بافت‌های پوست گردو در اثر خورده شدن اجزای تشکیل دهنده پوست گردو از جمله لیگنین بازتر می‌شود [۸]. این امر موجب می‌شود که در مراحل بعدی نفوذ عامل فعال‌ساز به داخل بافت پوست گردو بیشتر شود، تماس بیشتری با بافت داخلی پوست گردو داشته باشد و در نتیجه ساختاری متخلخل با حجم تخلخل و سطح ویژه بیشتری داشته باشیم [۵، ۹]. همچنین به این نکته باید توجه داشت که این امر موجب می‌شود که ساختار مواد آلی موجود در سیستم نرم‌تر شده و قابلیت واکنش‌پذیری بیشتری با عامل فعال‌ساز را داشته باشند [۸] و در نتیجه آن مرحله کربنیزه کردن به صورت کامل انجام شود [۵، ۹].



شکل ۱- تصویر ریز ساختار پوست گردو بعد از عملیات لیچ کردن الف) بزرگنمایی  $500\times$  (ب)  $2000\times$

با توجه به نمودار شکل ۲ رفتار حرارتی مواد اولیه را به سه مرحله اصلی تقسیم کرد. مرحله اول دهیدراتاسیون است که از دمای اتاق تا  $280^{\circ}\text{C}$  را شامل می‌شود؛ مرحله دوم تغییر وزنی شدید که از  $300^{\circ}\text{C}$  تا  $580^{\circ}\text{C}$  ادامه دارد و مرحله سوم که کاهش وزن آهسته می‌باشد که محدود به آن از  $600^{\circ}\text{C}$  تا  $800^{\circ}\text{C}$  است [۱۰، ۱۱].



شکل ۲- آنالیز حرارتی TG پوست گردو خام

کاهش وزن در مرحله بدون آب شدن<sup>۱</sup> ناشی از خروج آب‌های آزاد و متصل به سطح مواد اولیه می‌باشد که پیک آن در محدوده ۸۰ تا ۱۰۰°C ظاهر می‌شود. کاهش وزن بارز مواد در مرحله دوم اتفاق می‌افتد، مربوط به تجزیه اجزای همی سلولزی مواد اولیه است (۲۸۰ تا ۴۲۰°C). پیرولیز همی سلولز در محدوده ۲۸۰ تا ۳۵۰°C و پیرولیز سلولز در محدوده ۳۵۰ تا ۴۲۰°C اتفاق می‌افتد ولی به دلیل همپوشانی پیک مربوط به تجزیه این دو مواد فقط یک پیک در نمودار ظاهر شده است. کاهش وزن در محدوده ۴۲۰ تا ۵۸۰°C مربوط به پیرولیز اولیه لیگنین موجود در مواد اولیه است. کاهش وزن در مرحله آخر می‌تواند ناشی از واکنش جدایش<sup>۲</sup> پیوندهای C-C می‌باشد که بسیار کم بوده و بسیار آهسته انجام می‌شود[۸].

### ۳-۲- تحلیل داده‌های طراحی آزمایش

در طراحی آزمایش به روش تاگوچی داشتن یک پاسخ<sup>۳</sup> عامل اصلی تحلیل داده‌ها محسوب می‌شود. در این تحقیق برای بررسی تأثیر عوامل مورد نظر بر روی سطح ویژه و حجم تخلخل‌ها این دو عامل به عنوان عوامل هدف در نظر گرفته شدند و تأثیر پارامترها بر روی این دو عامل مورد بررسی قرار گرفت. برای تعیین هدف می‌توان حالت‌های مختلفی را در نظر گرفت، بزرگ بودن یا کوچک بودن می‌تواند پاسخی باشد که در تحلیل داده مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این تحقیق هر چه بزرگ‌تر بودن سطح ویژه و حجم تخلخل به عنوان پاسخ هدف در نظر گرفته شدند.

جدول ۴- سطح ویژه و حجم تخلخل‌ها نمونه‌های تهیه شده بر اساس طراحی تاگوچی

کد نمونه	سطح ویژه BET (cm <sup>2</sup> /g)	حجم تخلخل‌ها (cm <sup>3</sup> /g)
A	۱۲۸۴/۹	۰/۶۲۴
B	۱۳۴۷/۹	۰/۷۴۰
C	۱۸۲۵/۴	۱/۱۲
D	۱۱۳۸/۱	۰/۵۱۴
E	۱۲۸۲/۰	۰/۶۷۱
F	۱۲۵۱/۶	۰/۶۴۷
G	۹۸۴/۸	۰/۴۴۰
H	۱۱۹۰/۹	۰/۵۸۰
I	۱۰۷۳/۹	۰/۴۸۵

### ۳-۲-۱- تأثیر عوامل فعال‌سازی شیمیایی بر روی سطح ویژه

نمودار تأثیر فاکتورها را در سطوح مختلف نشان می‌دهد. در این نمودارها محور افقی شماره سطح فاکتور مربوطه را نشان می‌دهد و محور عمودی میانگین جواب‌ها را برای فاکتور مربوطه در یک سطح خاص نشان می‌دهد. منحنی مربوط به دما نشان می‌دهد

<sup>1</sup> Dehydration

<sup>2</sup> Cracking reaction

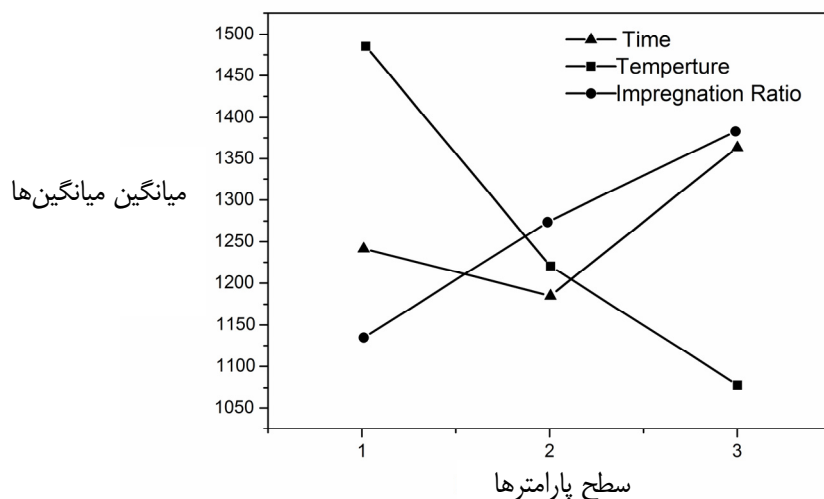
<sup>3</sup> Response

با افزایش درجه حرارت از سطح ۱ تا سطح ۳ (از  $50.0^{\circ}\text{C}$  تا  $70.0^{\circ}\text{C}$ ) مقدار میانگین سطح ویژه به طور خطی از  $1490$  تا  $1080\text{ cm}^2/\text{g}$  کاهش می‌یابد. رفتار منحنی مربوط به نسبت اشباع سازی نیز خطی می‌باشد و با افزایش آن از سطح ۱ تا ۳ مقدار میانگین سطح ویژه از  $1140$  تا  $1380\text{ cm}^2/\text{g}$  افزایش می‌یابد. منحنی تأثیر زمان دارای مینیمی (کمینه‌ای) در سطح ۲ با میانگین سطح ویژه  $1190\text{ cm}^2/\text{g}$  می‌باشد.

با توجه به نتایج بدست آمده مشاهده می‌شود که هر چه دمای کربنیزه کردن بیشتر باشد سطح ویژه ماده کاهش می‌یابد. هر چقدر دمای کربنیزه کردن بیشتر باشد علاوه بر اینکه میزان فعال سازی بیشتر شده و در نتیجه بازده کربن فعال بدست آمده نسبت به مواد اولیه کاهش می‌یابد، میزان سطح ویژه نیز به دلیل انقباض ساختاری در اثر افزایش دما سطح ویژه کاهش یافته و در نتیجه اندازه تخلخل‌ها نیز کوچکتر می‌شود [۱۰, ۱۳, ۱۴].

دلیل فعال سازی بیشتر در اثر افزایش دما را با در نظر گرفتن دمای تبخیر عامل فعال ساز  $\text{ZnCl}_2$  ( $480^{\circ}\text{C}$  تا  $550^{\circ}\text{C}$ ) می‌توان گفت که با افزایش دما و تبخیر شدن عامل فعال ساز، واکنش در فاز گازی بهتر انجام می‌شود و در نتیجه پیرولیز و تخریب ساختاری بیشتری خواهیم داشت [۵, ۸].

شکل ۳ نمودار تأثیر فاکتورها نشان می‌دهد که افزایش نسبت اشباع سازی با افزایش سطح ویژه همراه بوده است.  $\text{ZnCl}_2$  هنگام کربنیزه کردن به عنوان عامل هیدراته کننده عمل کرده و باعث به وجود آمدن زغال<sup>۱</sup> و ساختار آروماتیزه می‌شود. همین ساختار آروماتیزه و باز، شبکه متخلخل و داربستی کربنی را ایجاد می‌کند. هر چه میزان عامل فعال سازی بیشتر باشد نفوذ آن در داخل بافت ماده سلولزی بیشتر بوده و در نتیجه میزان فعال سازی بیشتری صورت گرفته و در نتیجه سطح ویژه نیز افزایش خواهد یافت [۸].



شکل ۳- منحنی‌های تأثیر فاکتورها بر روی سطح ویژه

در منحنی‌های مربوط به تأثیر فاکتورها، دو تفسیر مهم قابل استخراج است. اول اینکه مجموعه بالاترین نقاط در نمودارها (سطح ۱ برای دما، سطح ۳ برای فاکتورهای نسبت اشباع سازی و زمان) حالت بهینه را برای دستیابی به بیشترین سطح ویژه نشان می‌دهد. دوم اینکه هر چقدر مقدار شیب نمودارها (یا به عبارت دیگر شدت تغییرات میانگین جواب) بیشتر باشد نتیجه گرفته

<sup>1</sup> Char

می‌شود که فاکتور مربوطه تأثیر بیشتری در هدف مورد نظر یعنی سطح ویژه بالا دارد. در اینجا مشخص است که فاکتور دما بیشترین تأثیر را در میزان تغییر سطح ویژه دارد. این امر به طور کمی توسط فاکتور سهم<sup>۱</sup> مشخص می‌شود که در جدول ۵ آورده شده است. مطابق با این معیار مؤثرترین فاکتور در جواب به ترتیب دما نسبت اشباع سازی و زمان هستند. همچنین در این جدول حالت بهینه برای رسیدن به بیشترین سطح ویژه مشخص شده است.

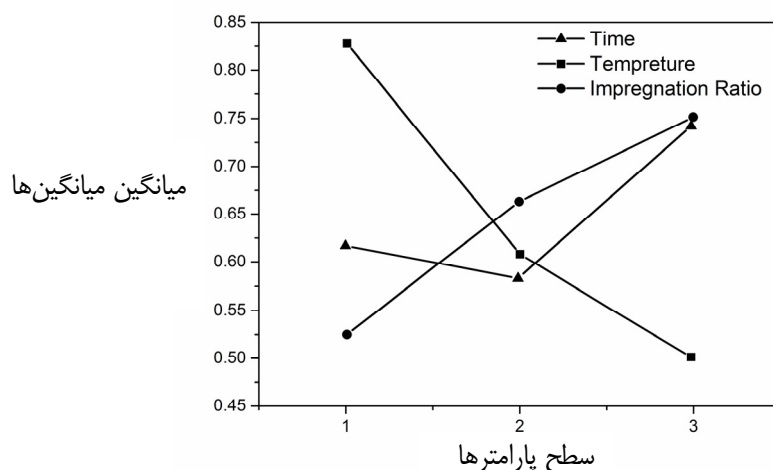
جدول ۵- میزان مشارکت فاکتورها در جواب و حالت بهینه جواب

فاکتور	مقدار بهینه	سطح فاکتور بهینه	سهم
دما	۵۰۰	۱	۲۲۱/۶۷
نسبت اشباع سازی	۳	۳	۱۱۹/۲۴
زمان	۲	۳	۹۹/۶۷

نکته قابل توجه این است که حالت بهینه معرفی شده توسط روش تاگوچی قبلاً در بین آزمایش‌های انجام شده وجود دارد (آزمایش C) که مقدار جواب آن  $1825 \text{ cm}^2/\text{g}$  است. با توجه به این موضوع و در نظر گرفتن اینکه تمامی ساختارهای بدست آمده با روش فعال‌سازی شیمیایی میکرو متخلخل هستند، نمونه C به عنوان نمونه میکرو متخلخل بهینه در نظر گرفته شد تا در مرحله بعدی تحت آنالیزهای الکتروشیمیایی قرار گیرد.

### ۳-۲-۲- تأثیر عوامل فعال‌سازی شیمیایی بر روی حجم تخلخل

شکل ۴ منحنی تغییرات تأثیر فاکتورها را برای پاسخ "حجم تخلخل" نشان می‌دهد. منحنی نشان می‌دهد که با افزایش دما از سطح ۱ تا سطح ۳ (از  $50.0^\circ\text{C}$  تا  $70.0^\circ\text{C}$ ) مقدار میانگین حجم تخلخل به طور خطی از  $0.82$  تا  $0.49 \text{ cm}^3/\text{g}$  کاهش می‌یابد. رفتار منحنی مربوط به نسبت اشباع نیز خطی می‌باشد و با افزایش آن از سطح ۱ تا ۳ مقدار میانگین حجم تخلخل از  $0.52$  تا  $0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$  افزایش می‌یابد [۱۳]. منحنی تأثیر زمان دارای مینیمی (کمینه‌ای) در سطح ۲ با حجم تخلخل  $0.58 \text{ cm}^3/\text{g}$  می‌باشد.



شکل ۴- منحنی‌های تأثیر فاکتورها بر حجم تخلخل‌ها

<sup>1</sup> Contributionfactor

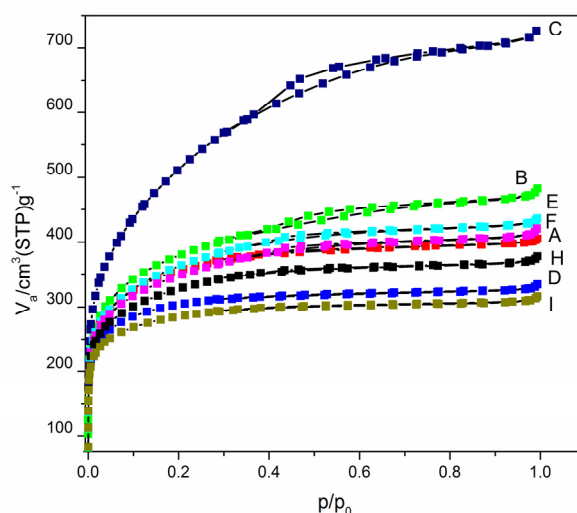


مطابق با منحنی‌های تأثیر فاکتورها حالت بهینه برای دستیابی به بیشترین حجم تخلخل سطح ۱ برای دما، سطح ۳ برای نسبت اشباع سازی و سطح ۳ برای فاکتور زمان است.

در اینجا نیز همانند بررسی سطح ویژه ملاحظه می‌شود که حالت بهینه معرفی شده توسط روش تاگوچی قبلاً در بین آزمایش‌های انجام شده وجود دارد (آزمایش C) و مقدار جواب آن  $1/12 \text{ cm}^3/\text{g}$  است.

همانطور که مشاهده می‌شود نمونه C بیشترین سطح ویژه و حجم تخلخل را در بین نمونه‌های دیگر داراست. ایزوترم جذب و واجذب نمونه‌های حاصل از فعال‌سازی شیمیایی نمونه‌ها در شکل ۵ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود تمامی نمونه‌ها به جزء نمونه‌ی C بر اساس استاندارد IUPAC دارای ایزوترم نوع I می‌باشند و نمونه C دارای ایزوترم نوع II می‌باشد. بر اساس استاندارد IUPAC ایزوترم نوع I نشان‌دهنده مایکرومتخلخل بودن نمونه‌هاست. مطالعات نشان می‌دهد که در مواد مایکرومتخلخل به دلیل جذب تک لایه در سطح مواد متخلخل منحنی‌های جذب و واجذب بر یکدیگر قرار می‌گیرند [۱۶، ۱۵].

ایزوترم نمونه C نیز نشان می‌دهد که این نمونه دارای تخلخل‌هایی بازتر از مایکرو می‌باشند که در نتیجه آن‌ها در ادامه جذب تک لایه، جذب لایه‌های بعدی نیز انجام می‌شود. همانطور که در شکل ۵ و ایزوترم مربوط به نمونه C مشاهده می‌شود، یک خمیدگی در فشار نسبی ۰/۴ وجود دارد که نشان‌دهنده جذب تک لایه است. در ادامه با افزایش فشار نسبی جذب لایه‌های دیگر شروع می‌شود تا در فشار نسبی ماکزیمم تمامی تخلخل‌ها پر می‌شوند. شیب موجود در فشارهای نسبی میانی نشان از تشکیل بازگشت ایزوترم (واجذب) نیتروژن‌های جذب شده در سطح شروع به واجذب می‌کنند و به دلیل اندازه بزرگ‌تر تخلخل‌ها (تخلخل‌های با اندازه نزدیک به مزو) واجذب در فشارهای نسبی کوچکتر از فشار نسبی جذب اتفاق می‌افتد که این موضوع مربوط به پدیده چگالش مویین<sup>۱</sup> است که در محدوده تخلخل‌های مزو اتفاق می‌افتد [۱۶، ۱۸].

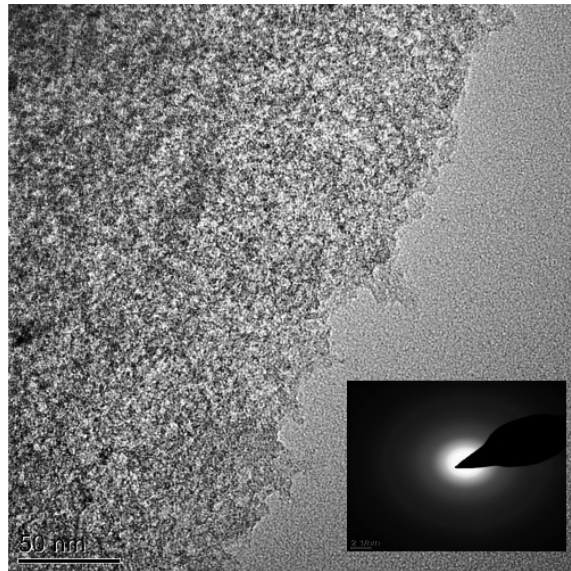


شکل ۵- ایزوترم جذب و واجذب نمونه‌های ساخته شده با روش فعال‌سازی شیمیایی

همانطور که مشاهده می‌شود و بحث شد نمونه C دارای ساختار بازی به نسبت نمونه‌های دیگر فعال‌سازی شیمیایی شده دارد.

<sup>۱</sup>Capillary condensation

حال با توجه به در نظر گرفتن مکانیزم فعال سازی فیزیکی می توان گفت که تخلخل های نسبتاً باز نمونه C می تواند با استفاده از این نوع فعال سازی بازتر شده و تخلخل های مزو را گسترش دهد. همانطور که در شکل ۶ مشاهده می شود نمونه دارای تخلخل های میکرو است که به صورت نامنظم در سطح نمونه پراکنده شده اند. این بی نظمی ناشی از آروماتیزه شده کربن از فاز گازی ناشی می شود که به صورت نامنظم و غیر ترجیحی رسوب کرده و باعث ایجاد ساختار متخلخل می شود.



شکل ۶- الف) تصاویر HRTEM نمونه C ب) الگوی پراش نمونه C

#### ۴- نتیجه گیری

بررسی آزمایش ها به روش تاگوچی نشان می دهد که بهترین نمونه از نظر سطح ویژه و حجم تخلخل ها نمونه با نسبت اشباع سازی ۳، دمای کربنیزه کردن ۵۰۰ درجه سلسیوس و زمان ۲ ساعت بود. نشان داده شده که افزایش دما باعث کاهش سطح ویژه می شود. افزایش زمان و نسبت اشباع سازی موجب می شود که سطح ویژه و حجم تخلخل های کربن فعال افزایش یابد. فاکتور سهم نشان می دهد که تاثیر دما بیشتر از دو پارامتر دیگر است. کربن فعال بدست آمده از این روش نشان می دهد که مورفولوژی تمامی پودرها گوشه دار است. تخلخل های ایجاد شده به صورت نامنظم بوده و کربن فعال دارای ساختاری آمورف می باشد.

#### مراجع

- [1] R. C. Bansal and M. Goyal, Activated carbon adsorption. CRC, 2005.
- [2] L. R. Radovic, C. Moreno-Castilla, and J. Rivera-Utrilla, "Chemistry and Physics of Carbon, vol. 27," Marcel Dekker, New York, Basel, p. 227, 2001.

- [3] M. Inagaki and M. Inagaki, *New carbons: control of structure and functions*, vol. 200, no. 1. Elsevier Science, 2000.
- [4] T.-H. Liou, "Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 158, no. 2, pp. 129-142, Apr. 2010.
- [5] T.-H. Liou, "Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation," *Chem. Eng. J.*, vol. 158, no. 2, pp. 129–142, 2010.
- [6] T. E. Rufford, D. Hulicova-jurcakova, K. Khosla, Z. Zhu, and G. Q. Lu, "Microstructure and electrochemical double-layer capacitance of carbon electrodes prepared by zinc chloride activation of sugar cane bagasse," *Journal of Power Sources*, vol. 195, pp. 912-918, 2010.
- [7] F. Beguin and E. Frackowiak, *Carbon Materials for Electrochemical Energy Storage Systems*. CRC, 2009.
- [8] M. Jayalakshmi and K. Balasubramanian, "Simple Capacitors to Supercapacitors - An Overview," vol. 3, pp. 1196-1217, 2008.
- [9] P. Kumar, D. M. Barrett, M. J. Delwiche, and P. Stroeve, "Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 48, no. 8, pp. 3713-3729, 2009.
- [10] J. Yang and K. Qiu, "Development of high surface area mesoporous activated carbons from herb residues," *Chemical Engineering Journal*, vol. 167, no. 1, pp. 148-154, 2011.
- [11] L. Sanchez-Silva, D. López-González, J. Villaseñor, P. Sánchez, and J. L. Valverde, "Thermogravimetric-mass spectrometric analysis of lignocellulosic and marine biomass pyrolysis," *Bioresource technology*, vol. 109, pp. 163-72, Apr. 2012.
- [12] D.-young Kim, Y. Nishiyama, M. Wada, and S. Kuga, "Influence of Dehydrating agent on carbonization of cellulose and wood," pp. 5-7.
- [13] Y. Juan and Q. Ke-Qiang, "Preparation of activated carbon by chemical activation under vacuum." *Environmental science & technology*, vol. 43, no. 9, pp. 3385-90, May 2009.
- [14] H. Demiral, İ. Demiral, F. Tımsek, and B. Karabacakođlu, "Pore structure of activated carbon prepared from hazelnut bagasse by chemical activation," *Surface and Interface Analysis*, vol.

- 40, no. 3–4, pp. 616-619, Mar. 2008.
- [15] Z. Hu and M. Srinivasan, “Mesoporous high-surface-area activated carbon,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 43, no. 3, pp. 267-275, May 2001.
- [16] T. Allen, *Particle Size Measurement: Volume 2: Surface Area and Pore Size Determination*. vol. 2. Springer, 1996.
- [17] J. B. Condon, *Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory*. Elsevier Science, 2006.
- [18] K. S. W. S. S. J. Gregg, “*Adsorption, Surface Area & Porosity.pdf*.” Academic Press, London, 1982.