

Effect of Graphite Particle Size on Pore Structure and CO₂ Adsorption of Graphene Aerogel Nanostructure

Elahe Safaei¹, Zahra Talebi^{1*}, Vahid Ghafarinia²

1 Department of Textile Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, 84156-83111, Iran

2 Department of Electrical and Computer Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, 84156-83111, Iran

Abstract

Research Subject: Global warming is the most important worldwide problem. CO₂ is one of the greenhouse gasses and its emission to the atmosphere causes global warming to increase. Porous adsorbents are great candidates for CO₂ adsorption and graphene aerogels are porous nanostructures with very low density and hierarchical porosity which is suitable for CO₂ adsorption. The source of pristine graphite for graphene oxide synthesis as a precursor plays a vital role in graphene aerogel nanostructure.

Research Approach: In the current study, graphene oxide by modified Hummers' method was synthesized with three different graphite sources. Graphene aerogels were prepared with synthesized graphene oxides via hydrothermal and freeze-drying methods to investigate their effect on graphene aerogel nanostructure. Finally, the CO₂ adsorption of graphene aerogels was evaluated. The samples were characterized by FTIR, XRD, SEM, and BET analysis.

Main Results: The results indicated that the source of graphite has a significant role in the process of oxidation of graphene oxide by the modified Hummers method. XRD results of graphene oxides showed successful oxidation of graphite. normalizing FTIR peaks of graphene oxides showed different intensities of oxygenated functional group peaks. SEM results of graphene aerogels showed that less oxidation of graphite powder caused agglomeration of graphite plates and thick walls were formed. The size of pore diameter in GAB and GAE are 2.28 and 3.84 μm respectively which affect the CO₂ adsorption. Larger pores led to easier mass transfer of CO₂ molecules and higher CO₂ adsorption was achieved moreover high meso and micro surface area (112 and 115 m²/g, respectively) in GAE increased CO₂ adsorption. CO₂ adsorption of GAE and GAB are 1.04 and 0.724 mmol/g, respectively.

key words

Graphite

Graphene Oxide

Graphene Aerogel

Porous Structure

CO₂ Adsorption

*To whom correspondence should be addressed:
z.talebi@iut.ac.ir

تأثیر اندازه ذرات گرافیت بر ساختار حفرات و جذب گاز CO₂ نانوساختار ابروژل گرافنی

الهه صفایی^۱، زهرا طالبی^{۱*}، وحید غفاری نیا^۲

۱ دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران، ۸۴۱۵۶-۸۳۱۱۱
۲ دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران، ۸۴۱۵۶-۸۳۱۱۱

چکیده

موضوع تحقیق: جاذب‌های جامد متخلخل به‌منظور جذب گاز دی‌اکسیدکربن به‌عنوان گاز آلاینده و اثرگذار بر تغییرات جوی محیط‌زیست مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند. در تحقیق حاضر، از ابروژل گرافن به‌منظور جذب گاز دی‌اکسیدکربن استفاده شد. اثر پودر گرافیت اولیه بر فرایند اکسایش اکسید گرافن و گروه‌های اکسیژنی روی سطح آن بررسی شد. سپس تأثیر میزان اکسایش بر خودتجمعی نانوصفحات حین فرایند هیدروترمال و ساختار حفرات سلسله‌مراتبی ابروژل گرافن حاصل مورد بررسی قرار گرفت. **روش تحقیق:** در این پژوهش از روش هامرز اصلاح‌شده برای سنتز اکسید گرافن و روش هیدروترمال و خشک-کردن انجمادی برای سنتز ابروژل‌های گرافن استفاده شد. به‌منظور مشخصه‌یابی اکسید گرافن از آزمون‌های طیف‌سنجی فروسرخ (FTIR) و پراش پرتوی ایکس (XRD) استفاده شد. ابروژل‌های گرافن با استفاده از آزمون‌های مختلف شامل جذب و واجذب نیتروژن و میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفتند. **نتایج اصلی:** در آزمون XRD اختلاف فاصله لایه‌ها بین گرافیت و اکسید گرافن نشان‌دهنده اکسیدشدن موفقیت‌آمیز صفحات گرافیت است. اختلاف شدت قله‌های اکسیژنی در آزمون FTIR ناشی از اختلاف اندازه‌ذرات گرافیت‌ها است؛ به‌طوری‌که شدت گروه‌های اکسیژنی بیشتر در گرافیت با اندازه ذرات کوچک‌تر مشاهده شد. بررسی ریختار ابروژل‌های گرافن اهمیت گروه‌های اکسیژنی در تشکیل ساختار سه‌بعدی سلسله‌مراتبی را نشان داد. افزایش گروه‌های اکسیژنی در نمونه با اندازه‌ذرات کوچک‌تر، ساختاری با دیواره‌های نازک‌تر و تجمع کمتر صفحات ایجاد کرده‌است. نتایج حاصل نشان داد که گرافیت با اندازه ذرات کوچک منجر به بهبود ساختار حفرات سلسله‌مراتبی ابروژل و افزایش میزان جذب گاز تا ۱/۰۴ mmol شد. ابروژل حاصل از ذرات گرافیت بزرگ‌تر دارای جذب گاز ۰/۷۲ mmol است. استفاده از گرافیت با اندازه ذرات کوچک‌تر منجر به کنترل بهتر فرایند اکسایش اکسید گرافن و فرایند خودتجمعی ابروژل گرافن و سطح مخصوص مزو و میکرووی بالا (به‌ترتیب ۱۱۲ و ۱۱۵ g/m^۲) شد.

کلمات کلیدی

گرافیت
اکسید گرافن
ابروژل گرافن
گروه‌های اکسیژنی
جذب گاز CO₂

*مسئول مکاتبات:

z.talebi@iut.ac.ir

۱ مقدمه

انتشار CO_2 منجر به گرم شدن زمین و تغییرات آب‌وهوایی شده است. بنابراین میزان انتشار آن به اتمسفر باید کنترل شود. این فرایند شامل دو مرحله حبس و ذخیره‌سازی است. CO_2 از منابع مختلف مانند حمل‌ونقل، صنایع، نیروگاه‌های تولید برق و ... به اتمسفر منتقل می‌شود و بیشترین میزان انتشار آن از طریق سوخت‌های فسیلی است [۱]. طیف وسیعی از مواد برای حبس CO_2 به کار می‌روند که شامل جاذب‌های فیزیکی و شیمیایی، مواد متخلخل جامد، غشاها، تقطیر برودتی و احتراق حلقه شیمیایی است. استفاده از جاذب‌های متخلخل در مقایسه با روش‌های دیگر مزیت‌هایی همچون انرژی احیای کمتر، ظرفیت جذب گاز بالاتر، راحتی در کاربرد و انتخاب‌پذیری دارد [۲]. ایزوژل‌ها موادی متخلخل (تخلخل بالای ۸۰٪) با چگالی بسیار پایین و سطح مخصوص بالا هستند که از اندازه حفرات و سطح مخصوص قابل کنترل برخوردارند و بنابراین برای حصر و جذب گاز CO_2 گزینه‌های بسیار مناسبی هستند. ایزوژل گرافن یکی از ایزوژل‌های کربنی جدید است که دارای سطح مخصوص بالا (2600 g/m^2)، چگالی بسیار پایین (10 mg/cm^3)، هدایت الکتریکی بالا، قابلیت فشردگی و بازیابی عالی است. کاربردهای ایزوژل گرافن عبارتند از کاتالیزور، ذخیره انرژی، جذب گاز، حسگرهای گازی، مواد تغییر فاز دهنده و ... که مزیت استفاده از آن‌ها در مقایسه با نانوکربن‌های سه‌بعدی دیگر سهولت در تهیه، عملکرد بالا و مقرون به صرفه بودن آن‌ها است [۳، ۴].

در تحقیق انجام‌شده در سال ۲۰۲۱، تأثیر اندازه و نوع پودر گرافیت اولیه بر میزان اکسایش آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. اندازه صفحات کوچک‌تر گرافیت به دلیل نفوذ بیشتر عوامل اکسنده میان صفحات آن منجر به اکسایش بیشتر شده است [۵]. در سال ۲۰۱۷ اثر گرافیت‌هایی با اندازه صفحات ۶، ۱۸ و $25 \mu\text{m}$ بر میزان اکسایش به روش هامرز بررسی شد. نتایج وابستگی زمان اکسایش به اندازه صفحات گرافیت را نشان داد؛ به طوری که با کاهش اندازه صفحات گرافیت، زمان اکسایش به ۲ ساعت کاهش یافت [۶]. در پژوهشی دیگر در سال ۲۰۲۰، اثر اندازه صفحات گرافیت بر ریختار، ساختار و خواص الکتریکی اکسید گرافن کاهش یافته بررسی شد. اندازه صفحات کوچک‌تر، تشکیل گروه‌های اکسیژنی را روی صفحات تسهیل کرده همچنین صفحات کوچک‌تر گرافیت ساختارهای بلوری کوچک‌تر، میزان کاهش بیشتر و خواص الکتریکی بالاتر ایجاد کرده است [۷].

در تحقیق انجام‌شده در سال ۲۰۲۳ ایزوژل‌های گرافن در دماهای ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد احیا شده و در مایع‌های یونی با کاتیون یکسان و آنیون متفاوت غوطه‌ور شدند. کامپوزیت تهیه‌شده از ایزوژل

گرافن احیا شده در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد با مایع یونی حاوی گروه‌های آب‌گریز، انتخاب‌پذیری CO_2/CH_4 بالا (۴۵۰/۹) در ۱ میلی‌بار و ۲۵ درجه سانتی‌گراد نشان داده است [۸]. در تحقیق دیگری در سال ۲۰۱۷ از آرایش اتم‌های نیتروژن و بور در ساختار ایزوژل گرافن استفاده شد. نیتروژن و بور مکان‌های جذب شیمیایی برای جذب گاز دی‌اکسید کربن ایجاد کرده و ظرفیت جذب از $1/3$ به $8/6 \text{ mmol/g}$ افزایش یافت [۹]. در سال ۲۰۲۲ ایزوژل گرافن به روش هیدروترمال و خشک کردن انجمادی تهیه و از آمین‌های آلی (تترااتیلن پنتامین) به عنوان اتصال عرضی دهنده ساختار استفاده شده است. میزان جذب گاز با استفاده از تترااتیلن پنتامین از $0/45$ به 27 mmol/g افزایش یافت [۱۰].

اکسید گرافن مناسب‌ترین پیش‌ماده برای تهیه گرافن سه‌بعدی است [۴]. اکسید گرافن ماده‌ای تک‌لایه با آرایش لانه‌زنبوری است که در واقع ساختار گرافیت را حفظ کرده و علاوه بر آن دارای فاصله‌های نامنظم بین لایه‌ای و گروه‌های اکسیژنی فراوان مانند کربوکسیل، هیدروکسیل و اپوکسی است. حضور این گروه‌های عاملی منجر به آب‌دوستی اکسید گرافن در آب و حلال‌های آلی دیگر شده است [۱۱]. گرافن از طریق شیمیایی یا ورقه‌ای شدن مکانیکی گرافیت به دست می‌آید. روش شیمیایی، ابتدا با لایه‌ای شدن گرافیت توسط محلول اسیدی غلیظ به منظور اکسایش گرافیت خام اولیه، آغاز می‌شود. بنابراین نوع گرافیت به عنوان فاکتور بسیار مهم خواص اکسید گرافن نهایی را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۵]. گرافن و اکسید گرافن کاربردهای فراوانی دارند و در کاربردهایی همچون جاذب‌ها به گرافیتی با نقص ساختاری بالا و گروه‌های عاملی فراوان نیاز است. بنابراین در کاربردهای مختلف از اکسید گرافن‌هایی با میزان اکسایش متفاوت استفاده می‌شود. انتخاب نوع اکسید گرافن برای دستیابی به خواص مورد نظر اهمیت زیادی دارد [۱۱]. با توجه به اهمیت گرافیت اولیه بر خواص اکسید گرافن و تأثیرگذاری آن در کاربردهای مختلف، هدف تحقیق حاضر بررسی تأثیر نوع گرافیت بر میزان اکسایش اکسید گرافن حاصل و همچنین میزان تأثیر گروه‌های عاملی اکسیژنی صفحات اکسید گرافن بر فرایند خودتجمعی ایزوژل‌های نهایی است. با توجه به مطالعات انجام‌شده ایزوژل‌های گرافن ساختارهای متخلخل مناسبی برای جذب گاز CO_2 هستند. ساختار متخلخل عامل بسیار مؤثری بر میزان جذب گاز CO_2 است. بنابراین هدف دیگر این تحقیق بررسی تأثیر گروه‌های اکسیژنی بر ساختار متخلخل ایزوژل گرافن و میزان جذب گاز آن‌ها است.

۲ بخش تجربی

۳ نوع گرافیت از شرکت‌های CDH هند و مرک و

جدول ۱ کدگذاری گرافیت های اولیه و نمونه های اکسید گرافن و ابروزل گرافن سنتز شده

Table 1 Sample ID of pristine graphite and synthesized graphene oxide and graphene aerogels

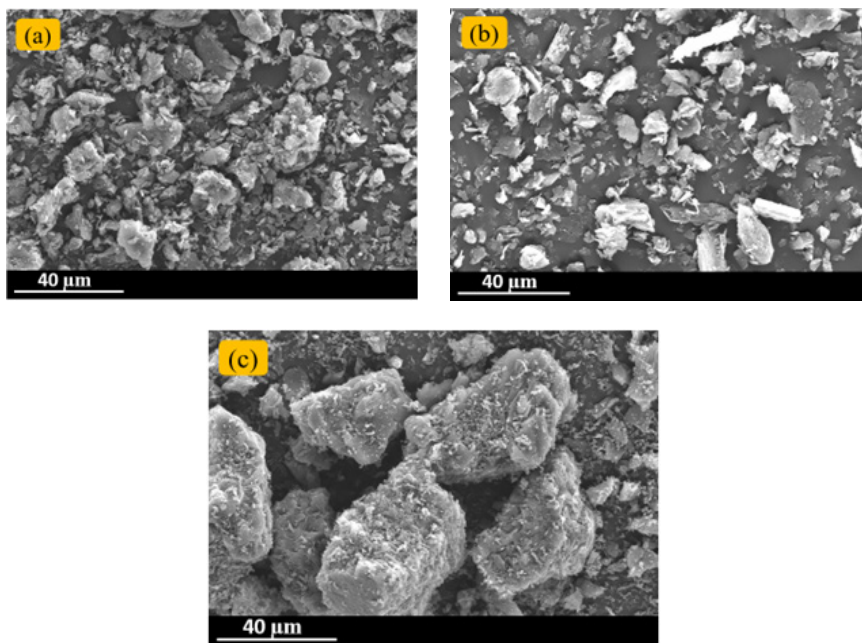
Graphite powders	GH	GB	GE
Average graphite particle size (μm)	30 ± 1	13 ± 4	8 ± 1
Sample ID of synthesized graphene oxides	GOH	GOB	GOE
Sample ID of synthesized graphene aerogels	GAH	GAB	GAE

طیف‌سنج فروسرخ مدل BOMEN-100-1 ساخت کشور کانادا در محدوده عدد موجی ۴۰۰-۴۰۰۰ cm^{-1} استفاده شده است. اندازه‌گیری فاصله صفحات اکسید گرافن با آزمون پراش پرتوی ایکس توسط دستگاه ASENWARE AW-XDM300 ساخت کشور چین با طول موج $1.54 \text{ \AA}$ انجام گرفت.

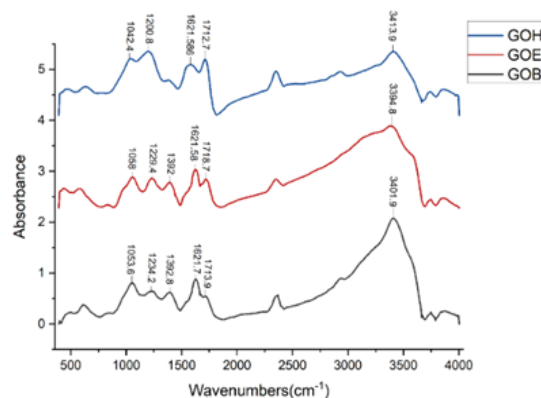
ریختار گرافیت‌ها و ابروزل‌های گرافن با استفاده از میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل Philips X130 ساخت کشور هلند بررسی شد. بررسی ساختار متخلخل شامل سطح مخصوص مزو و میکرو، اندازه حفرات و توزیع اندازه حفرات از آزمون جذب و واجذب نیتروژن با روش‌های BET، T-test و BJH با دستگاه Belsorp mini2 کشور ژاپن انجام شد. اساس این روش، حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب‌شده توسط سطح ماده در دمای ۷۷ درجه کلوین است. با افزایش تدریجی فشار گاز، میزان حجم گاز جذب‌شده در هر مرحله محاسبه شده و با کاهش تدریجی فشار گاز، میزان واجذب اندازه‌گیری می‌شود و در نهایت نمودار حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب‌شده در دمای ثابت رسم می‌شود [۱۴]. جذب گاز CO_2 نمونه‌ها توسط حسگر

مواد شیمیایی شامل آمونیاک ۲۵٪، اسیدسولفوریک ۹۸٪، آب اکسیژنه ۳۰٪ وزنی، پتاسیم‌پرمنگنات و سدیم‌نیترات از شرکت مرک تهیه شد. برای سنتز اکسید گرافن از روش اصلاح‌شده هامرز استفاده شد [۱۲]. هیدروژل‌های گرافن به روش هیدروترمال سنتز شدند. ابتدا ۰/۰۴ گرم اکسید گرافن درون ۲۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده حل‌شده سپس ۰/۳ میلی‌لیتر آمونیاک ۲۵٪ به محلول اضافه -شده و pH محلول روی ۱۱ تنظیم شده است. محلول به مدت ۲۰ دقیقه تحت فراصوت میله‌ای ۱۰۰ وات قرار گرفته و سپس به اتوکلاو با دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت منتقل شد. هیدروژل‌های نهایی چندین مرتبه با آب شستشو شده تا pH به خنثی برسد [۱۳] و در دمای ۲۰- درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت منجمد شدند، سپس به مدت ۲۴ ساعت تحت خشک‌کردن انجمادی قرار گرفته و ابروزل گرافنی نهایی تولید شد. در جدول ۱ کد گرافیت‌های اولیه، اکسید گرافن و ابروزل‌های گرافن سنتز شده نشان داده شده است.

برای ارزیابی گروه‌های شیمیایی موجود در ساختار اکسید گرافن و ابروزل گرافن از آزمون FTIR با دستگاه



شکل ۱ تصاویر SEM پودرهای گرافیت: (a) GB، (b) GE، (c) GH
Figure 1 SEM of graphite powders: a) GB, b) GE, c) GH



شکل ۲ طیف FTIR اکسید گرافن ها
Figure 2 FTIR of Graphene Oxides

کششی گروه‌های هیدروکسیل، C=O در کربوکسیلیک اسید، C-O-C و اپوکسی است. همچنین قله 1395 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی C-OH گروه کربوکسیلیک اسید است [۱۶].

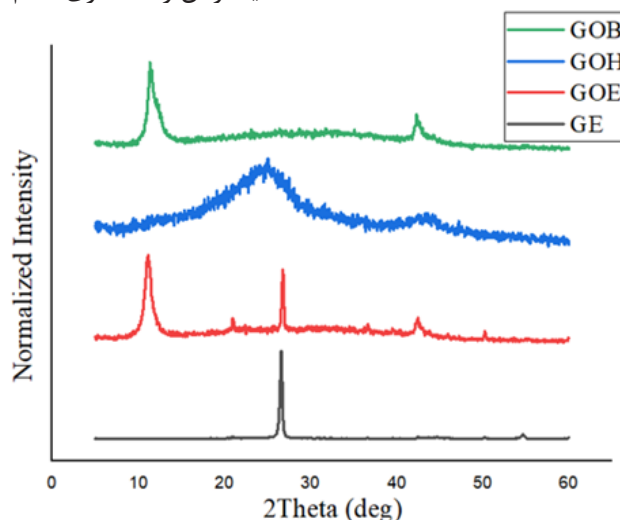
طیف GOB تمامی قله‌های طیف GOE را دارد و پس از نرمال کردن طیف‌ها همان‌طور که در شکل ۲ مشخص است، شدت قله‌های C=O ($1713/9\text{ cm}^{-1}$) و C-O-C (1234 cm^{-1}) آن از GOE کمتر است. در طیف GOH شدت قله هیدروکسیل (3401 cm^{-1}) بسیار کوچک‌تر از دو اکسید گرافن دیگر است و نشان‌دهنده تعداد کم گروه‌های هیدروکسیل در ساختار است. علاوه بر این، قله 1392 cm^{-1} مربوط به گروه‌های C-OH کربوکسیلیک اسید حذف شده است. تفاوت در شدت قله‌های گروه‌های اکسیژنی نشان‌دهنده میزان اکسایش متفاوت صفحات گرافیتی است. اندازه ذرات متفاوت در پودر گرافیت منجر به میزان اکسایش متفاوت گرافیت‌ها شده است. اکسید گرافن حاصل از گرافیت با اندازه ذرات بزرگ‌تر، گروه‌های عاملی اکسیژنی کمتری دارد و فرایند اکسایش تنها لایه‌های اکسید گرافن را مقداری خم کرده است. در گرافیت با

نوری مدل CDM۱۶۰ ارزیابی شد. چگالی ایروزل با محاسبه نسبت وزن به حجم ایروزل استوانه‌ای شکل و تخلخل با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد. در این رابطه P تخلخل، ρ_b چگالی توده و ρ_s چگالی نظری است که برای ایروزل گرافن $1/06\text{ g/cm}^3$ است [۱۵].

$$\rho_b = (1 - P)\rho_s \quad (1)$$

۳ نتایج و بحث

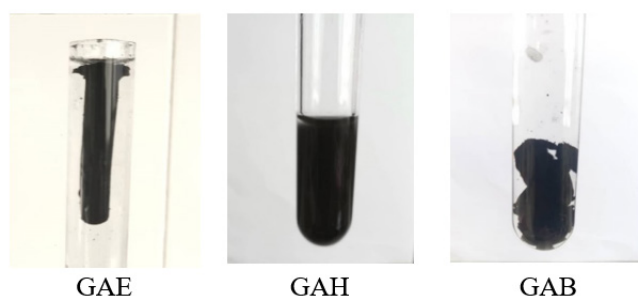
تصاویر SEM پودرهای گرافیت در شکل ۱ نشان داده شده و میانگین اندازه ذرات آن‌ها در جدول گزارش شده‌اند. رنگ پودر نهایی اکسید گرافن‌های سنتز شده با هم متفاوت است. رنگ پودرهای GOH، GOB و GOE به ترتیب سیاه، قهوه‌ای تیره و قهوه‌ای روشن مشاهده شد. طیف‌های FTIR اکسید گرافن‌ها (شکل ۲) نسبت به قله 1621 cm^{-1} که مربوط به پیوند دوگانه کربن است، نرمال شد و شدت قله‌ها با هم مقایسه شدند. در طیف GOE قله‌های $3394/8\text{ cm}^{-1}$ ، 1712 ، 1225 و 1054 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های



شکل ۳ طیف پراش پرتوی ایکس نمونه‌های GOE و GOB، GOH
Figure 3 XRD of GOE, GOB, and GOH

بازی پروتون زدایی شده و حاوی بار منفی هستند؛ بنابراین میان صفحات نیروی دافعه ایجاد شده است. با حذف جزئی گروه‌های اکسیژنی بر اثر دما و زمان، برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ بین صفحات کربنی افزایش یافته است. تعادل بین نیروهای دافعه گروه‌های اکسیژنی پروتون زدایی شده و برهم‌کنش‌های وان‌دروالسی بین صفحات اکسیدگرافن کاهش یافته منجر به تشکیل هیدروژل شده است [۱۵]. در نمونه GAB به علت کم‌بودن گروه‌های اکسیژنی روی صفحات اکسیدگرافن اولیه آن و کاهش گروه‌های اکسیژنی حین فرایند هیدروترمال، برهم‌کنش صفحات از طریق $\pi-\pi$ افزایش یافته و هیدروژل یکپارچه ایجاد نشده است. در نمونه GAH به دلیل ناکافی بودن گروه‌های اکسیژنی هیچگونه ژلی ایجاد نشده و برهم‌کنشی میان صفحات

اندازه ذرات کوچک، عامل اکسند می‌تواند به راحتی لایه‌های گرافیت را از هم جدا کند و گروه‌های اکسیژنی به راحتی بین گرافیت لایه‌ای شده قرار می‌گیرند [۱۵]. طیف‌های پراش پرتوی ایکس نمونه‌های GE، GOE، GOH و GOB در شکل ۳ گزارش شده‌اند. نمونه GE قله‌ای قوی در ۲۶ درجه نشان می‌دهد که مربوط به صفحه گرافیتی (۰۰۲) است. پس از اکسیدشدن، قله جدید در ۱۱ درجه مربوط به صفحه (۰۰۱) ظاهر شده است. فاصله بین صفحات نمونه‌ها با استفاده از قانون براگ محاسبه شده و نتایج حاصل نشان داد که فاصله صفحات از $3.4 \text{ \AA}$ در GE به $7.89 \text{ \AA}$ در GOE و $7.79 \text{ \AA}$ در GOB افزایش یافته که این افزایش به علت قرارگیری گروه‌های اکسیژنی روی صفحات گرافیت و ایجاد فاصله بین آن‌ها است [۱۷]. نمونه GOH هیچگونه قله‌ای در

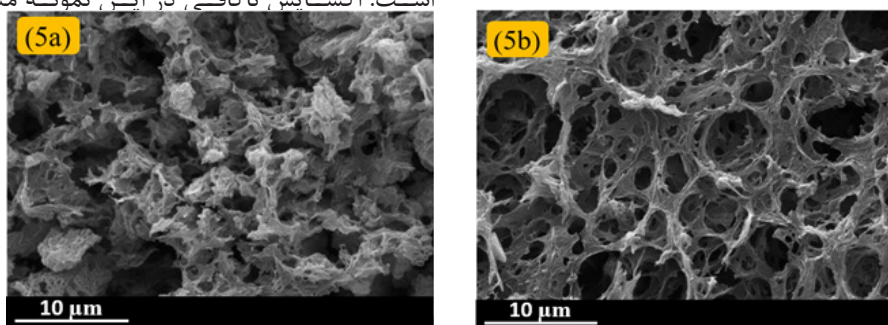


شکل ۴: ایروژل‌های گرافن سنتز شده از اکسیدگرافن‌های مختلف
Figure 4 Synthesized graphene aerogels via different graphene oxides

اکسیدگرافن مشاهده نشده است. به منظور بررسی ریختار ساختارهای GAB و GAE تصاویر SEM نمونه‌ها در بزرگ‌نمایی ۸۰۰۰ برابر (شکل ۵) بررسی شدند. ساختارهای سه‌بعدی متخلخل در هر دو نمونه طی فرایند هیدروترمال به خوبی ایجاد شده‌اند. نمونه GAE (شکل ۵b) که از اکسیدگرافن با بالاترین میزان اکسایش سنتز شده، ساختار سلسله‌مراتبی از حفرات به هم پیوسته با دیواره‌های نازک را نشان می‌دهد. حفرات مزو و میکرومتری آن در دیواره‌های ساختار قرار گرفته‌اند. در نمونه GAB (شکل ۵a) ساختار سه‌بعدی کاملاً متفاوت است. افزایش برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ بین صفحات، دیواره‌های ضخیمی ایجاد کرده است. اکسایش ناکافی، در این نمونه منجر به غلبه

۱۱ درجه نشان نداده و همانطور که نتایج FTIR هم نشان می‌دهند، گروه‌های اکسیژنی روی صفحات ایجاد نشده و اکسایش به خوبی انجام نگرفته است.

ایروژل‌های گرافن سنتز شده از اکسیدگرافن‌های GOE، GOH، GOB به ترتیب GAB، GAH و GAE نامگذاری شدند. همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده، نمونه GAH هیچگونه ژلی تشکیل نداده است. در GAB ژل ایجاد شده اما ساختار یکپارچه تشکیل نشده و تنها در GAE هیدروژل ایجاد شده به صورت یکپارچه است. این تفاوت ساختاری ناشی از کنترل برهم‌کنش‌های میان صفحات اکسیدگرافن است. حین فرایند هیدروترمال، صفحات اکسیدگرافن در محیط

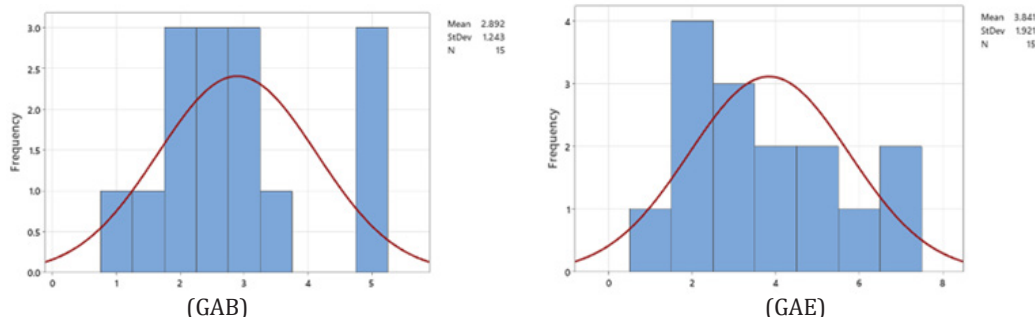


شکل ۵: تصاویر SEM: به ترتیب گرافن ایروژل‌های GAB و GAE
Figure 5 SEM of GAB (a) and GAE (b)

شده و حفرات مزو و میکرومتری مکان‌های جذب دی‌اکسیدکربن بیشتری در اختیار مولکول‌های گاز برای برهم‌کنش شیمیایی قرار می‌دهند [۲۱]. همان‌طور که در نمودارهای هیستوگرامی اندازه حفرات مشخص است، اندازه حفرات بزرگ‌تر در GAE منجر به انتقال جرم

برهم‌کنش‌های π - π و چسبیدن بیشتر صفحات به یکدیگر شده است [۱۸، ۱۹].

میانگین اندازه ماکروحفرات ایزوئل‌ها با رسم نمودار هیستوگرام در هر دو نمونه GAE و GAB (شکل ۶) مورد بررسی قرار گرفتند. با توجه به اندازه‌گیری‌های



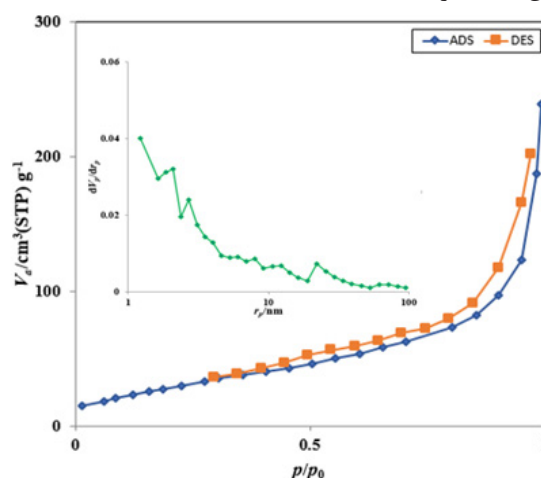
شکل ۶ نمودارهای هیستوگرام اندازه حفرات GAE و GAB
Figure 6 Histograms of pore size of GAE and GAB

بیشتر و سریع‌تر مولکول‌های گاز دی‌اکسیدکربن شده و بنابراین همان‌گونه که انتظار می‌رود میزان جذب گاز بالاتری هم نشان داده است.

آزمون جذب و واجذب نیتروژن نمونه بهینه GAE در شکل ۷ نشان داده شده است. طبق طبقه‌بندی آیوپاک، هم‌دمای شکل ۷، نوع IV با حلقه پسماند (Hysteresis) نوع ۳ است که نشان‌دهنده حضور مزوحفرات با حفرات شکافی در این نمونه است. علاوه بر این، میزان جذب پایین در $p/p_0 > 0.5$ حضور میکروحفرات در ساختار را نشان می‌دهد. نمودار BJH توزیع پهن حفرات را در ساختار متخلخل GAE نشان می‌دهد و حضور قله در محدوده میکرومتری (۲/۱ nm) تأییدکننده میکروحفرات ساختار است. در نمونه GAE به دلیل سطح مخصوص مزو و میکرومتری بالا (به ترتیب ۱۱۲ و ۱۱۵ g/m²) و همچنین حفرات ماکرومتری بزرگ (۳/۸۴ μ m) جذب دی‌اکسیدکربن بالا (۱/۰۴ mmol/g) حاصل شده است.

انجام‌شده، متوسط اندازه حفرات در نمونه GAE، ۳/۸۴۱ است که از نمونه GAB (۲/۲۸۹ μ m) بزرگ‌تر است.

جذب گاز دی‌اکسیدکربن هر دو نمونه ایزوئل گرافن با استفاده از تجهیزات طراحی‌شده اندازه‌گیری شد. ابتدا فرایند گاززدایی نمونه‌ها در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت انجام شد. وزن مشخصی از ایزوئل‌ها در معرض تزریق ۰/۶ میلی‌لیتر گاز دی‌اکسیدکربن قرار گرفت و مقدار گاز جذب‌شده از ایزوئل، توسط حسگر گازی اندازه‌گیری شد. میزان جذب گاز دی‌اکسیدکربن در ایزوئل‌های GAB و GAE به ترتیب ۱/۰۴ و mmol/g ۰/۷۲۴ است. جذب گاز به دو صورت فیزیکی و شیمیایی اتفاق می‌افتد. در جذب فیزیکی سطح مخصوص و اندازه حفرات ایزوئل و در جذب شیمیایی گروه‌های عاملی مؤثر هستند [۲۰]. در ساختارهای سلسله-مراتبی، حفرات ماکرومتری منجر به انتقال جرم سریع مولکول‌های گاز دی‌اکسیدکربن درون ساختار بالک ماده



شکل ۷ آزمون جذب و واجذب نیتروژن و توزیع اندازه حفرات نمونه GAE
Figure 7 N₂ adsorption/desorption and pore size distribution of GAE

GOB و GOE را تأیید می‌کند. همچنین فاصله صفحات در نمونه بهینه GOE از $3.4 \text{ \AA}$ به $7.89 \text{ \AA}$ افزایش یافته که به دلیل قرارگیری گروه‌های اکسیژنی روی صفحات است. بهترین اکسایش مربوط به نمونه گرافیت با ذرات کوچک‌تر به دلیل قرارگیری گروه‌های اکسیژنی

ارزیابی عملکرد جذب گاز دی‌اکسیدکربن

عملکرد جذب گاز دی‌اکسیدکربن ایزوثرهای گرافن در این پژوهش با مطالعات دیگر مقایسه و در جدول ۲ گزارش شده است و نشان می‌دهد میزان جذب گاز دی‌اکسیدکربن نمونه بهینه GAE در محدوده جاذب‌ها

جدول ۲ مقایسه میزان جذب دی‌اکسیدکربن جاذب‌ها
Table 2 Comparison of CO₂ adsorption in adsorbents

Ref	Adsorption capacity (mmol/g)	Adsorbent
[22]	0.99	Graphene aerogel/ZIF-8
[23]	0.257	Chitosan grafted graphene aerogel
[24]	0.77	3D graphene
[9]	8.6	3D nitrogen and boron co-doped graphene
[10]	2.27	Amine-modified graphene aerogel
[25]	0.523	Amine-modified silica aerogel
----	1.04	This study

بیشتر روی صفحات است. نتایج تصاویر SEM مربوط به نمونه ایزوثر گرافن حاصل از گرافیت با اندازه ذرات کوچک‌تر، جدا شدن بهتر لایه‌ها از یکدیگر و ایجاد ساختار خودتجمعی مناسب نسبت به نمونه با اندازه ذرات بزرگ‌تر را نشان می‌دهد. میانگین ماکرو حفرات بزرگ‌تر ($3.841 \text{ \mu m}$) نسبت به نمونه با اندازه ذرات بزرگ‌تر ($2.289 \text{ \mu m}$) منجر به انتقال جرم بیشتر مولکول‌های گاز درون ساختار و بهبود میزان جذب گاز (1.04 mmol/g) نسبت به نمونه با اندازه ذرات گرافیت بزرگ‌تر (0.724 mmol/g) شده است. نتایج آزمون جذب و واجذب نیتروژن نمونه بهینه با اندازه ذرات گرافیت کوچک‌تر، سطح مخصوص مزو و میکرووی بالا (به ترتیب 112 و 115 g/m^2) که منجر به جذب گاز بالا شده را نشان می‌دهد.

قرار دارد.

۴ نتیجه‌گیری

اکسیدگرافن با استفاده از ۳ گرافیت با اندازه ذرات متفاوت به روش اصلاح‌شده هامرز سنتز شد و ایزوثر حاصل از آن به روش هیدروترمال (دمای 140°C به مدت ۶ ساعت) و خشک کردن انجمادی به مدت ۲۴ ساعت تهیه شد. نتایج حاصل از آزمون FTIR مربوط به اکسیدگرافن‌ها نشان داد گروه‌های اکسیژنی روی صفحات گرافیت‌ها قرار گرفته‌اند. تفاوت در شدت قله‌های اکسیژنی طیف‌های FTIR آن‌ها میزان اکسایش متفاوتی را نشان می‌دهد. در نتایج XRD، قله جدید ($2\theta = 11^\circ$) در نمونه‌های اکسیدشده در مقایسه با گرافیت، اکسید شدن صفحات گرافیتی در نمونه‌های

مراجع

1. Shrivastava S., Thomas S., Sobhan C.B. and Peterson G.P., An Experimental Investigation of the CO₂ Adsorption Performance of Graphene Oxide Forms, *International Journal of Refrigeration*, 96, 179-190, 2018.
2. Dinda S. and Murge P., Porous Material for CO₂ Capture: Preparation, Performance Evaluation, and Analysis of Adsorption Isotherms, *Journal of Porous Materials*, 30, 115-126, 2023.
3. Korkmaz S. and Kariper İ.A., Graphene and Graphene Oxide Based Aerogels: Synthesis, Characteristics and Supercapacitor Applications, *Journal of Energy Storage*, 27, 101038, 2020.
4. Nassar G., Daou E., Najjar R., Bassil M. and Habchi R., A Review on the Current Research on Graphene-Based Aerogels and Their Applications, *Carbon Trends*, 4, 100065, 2021.
5. Kim J.H., Shim G.H., Vo T.T.N., Kweon B., Kim K.M. and Ahn H.S., Building with Graphene Oxide: Effect of Graphite Nature and Oxidation Methods on the Graphene Assembly, *RSC Advances*, 11(6), 3645-3654, 2021.
6. Shojaenezhad S.S., Farbod M. and Kazeminezhad I., Effects of Initial Graphite Particle Size and Shape on Oxidation Time in Graphene Oxide Prepared by Hummers' Method, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2(4), 470-475, 2017.
7. Sieradzka M., Ślusarczyk C., Fryczkowski R. and Janicki J., Insight into the Effect of Graphite Grain Sizes on the Morphology, Structure and Electrical Properties of Reduced Graphene Oxide, *Journal of Materials Research and Technology*, 9(4), 7059-7067, 2020.
8. Caglayan H.P., Unal U., Keskin S. and Uzun A., Effect of Surface Characteristics of Graphene Aerogels and Hydrophilicity of Ionic Liquids on the CO₂/CH₄ Separation Performance of Ionic Liquid/Reduced Graphene Aerogel Composites, *ACS Applied Nano Materials*, 6(3), 2203-2217, 2023.
9. Liu, Y., Xiang M. and Hong L., Three-Dimensional Nitrogen and Boron Codoped Graphene for Carbon Dioxide and Oils Adsorption, *RSC Advances*, 7(11), 6467-6473, 2017.
10. Wu J., Qiu X. and Chen S., Preparation and Characterization of an Amine-Modified Graphene Aerogel for Enhanced Carbon Dioxide Adsorption, *Journal of Materials Science*, 57(3), 1727-1737, 2022.
11. Mahmoudi E., Ang W.L., Ng C.Y., Ng L.Y., Mohammad A.W. and Benamor A., Distinguishing Characteristics and Usability of Graphene Oxide Based on Different Sources of Graphite Feedstock, *Journal of Colloid and Interface Science*, 542, 429-440, 2019.
12. Zhu Y., Kong G., Pan Y., Liu L., Yang B., Zhang S., Lai D. and Che C., An Improved Hummers Method to Synthesize Graphene Oxide Using Much Less Concentrated Sulfuric Acid, *Chinese Chemical Letters*, 33(10), 4541-4544, 2022.
13. Wang F., Wang Y., Zhan W., Siruo Y., Zhong W., Sui G., Yang X., Facile Synthesis of Ultra-Light Graphene Aerogels with Super Absorption Capability for Organic Solvents and Strain-Sensitive Electrical Conductivity, *Chemical Engineering Journal*, 320, 539-548, 2017.
14. Bardestani R., Patience G.S., and Kaliaguine S., Experimental Methods in Chemical Engineering: Specific Surface Area and Pore Size Distribution Measurements—BET, BJH, and DFT, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(11), 2781-2791, 2019.
15. Garcia-Bordeje E., Victor-Roman S., Sanahuja-Parejo O., Benito A.M. and Maser W.K., Control of the Microstructure and Surface Chemistry of Graphene Aerogels via pH and Time Manipulation by a Hydrothermal Method, *Nanoscale*, 10(7), 3526-3539, 2018.
16. Al-Gaashani R., Zakaria Y., Lee O.S., Ponraj J., Kochkodan V. and Atieh M.A., Effects of Preparation Temperature on Production of Graphene Oxide by Novel Chemical Processing, *Ceramics International*, 47(7), 10113-10122, 2021.
17. Muniyalakshmi M., Sethuraman K. and Silambarasan D., Synthesis and Characterization of Graphene Oxide Nanosheets, *Materials Today: Proceedings*, 21, 408-410, 2020.
18. Raeburn J., Cardoso A.Z. and Adams D.J., The Importance of the Self-Assembly Process to Control Mechanical Properties of Low Molecular Weight Hydrogels, *Chemical Society Reviews*, 42(12), 5143-5156, 2013.
19. Sui Z.-Y., Zhu J.-H. and Han B.-H., Prepa-

ration of Three-Dimensional Graphene Oxide-Polyethylenimine Porous Materials as Dye and Gas Adsorbents, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(18), 9172-9179, 2013.

20. Singh G., Lee J., Karakoti A., Bahadur R., Yi J., Zhao D., AlBahily K. and Vinu A., Emerging Trends in Porous Materials for CO₂ Capture and Conversion, *Chemical Society Reviews*, 49(13), 4360-4404, 2020.

21. Chowdhury S. and Balasubramanian R., Three-Dimensional Graphene-Based Porous Adsorbents for Postcombustion CO₂ Capture, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(29), 7906-7916, 2016.

22. Jiang M., Li H., Zhou L., Xing R. and Zhang J., Hierarchically Porous Graphene/ZIF-8 Hybrid Aerogel: Preparation, CO₂ Uptake Capacity, and Mechanical Property, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(1), 827-834, 2018.

23. Hsan N., Dutta P.K., Kumar S., Bera R. and Das N., Chitosan Grafted Graphene Oxide Aerogel: Synthesis, Characterization and Carbon Dioxide Capture Study, *International Journal of Biological Macromolecules*, 125, 300-306, 2019.

24. Balasubramanian R. and Chowdhury S., Recent Advances and Progress in the Development of Graphene-Based Adsorbents for CO₂ Capture, *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 21968-21989, 2015.

25. Wörmeyer K., Alnaief M. and Smirnova I., Amino Functionalised Silica-Aerogels for CO₂-Adsorption at Low Partial Pressure, *Adsorption*, 18, 163-171, 2012.