

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

دانشکده فنی
گروه نساجی
گرایش شیمی نساجی و علوم الیاف

بررسی امکان تولید نانوالیاف کربن فعال به منظور حذف آلاینده ها

از

سعیده رفیعی

اساتید راهنما
دکتر اکبر خداپرست حقی
دکتر بابک نوروزی

استاد مشاور
دکتر شهرام ارباب

اسفند ماه ۱۳۸۹

ب

تقدیم به پدر بزرگوار

و مادر مهربانم

که بدون یاری مهر ایشان پیمودن این راه ممکن نمی نمود

حمد و سپاس فراوان خداوند مهربان را.....

حال که توفیق ارائه این اثر را دارم بر خود واجب می‌دانم از همه عزیزانی که مرا در انجام این تحقیق یاری نمودند، قدرانی کنم. از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر بابک نوروزی که با صبر و حوصله راهنمایی این جانب را در تهیه این پایان‌نامه بر عهده داشتند، کمال تشکر و قدردانی را دارم. از جناب آقای دکتر شهرام ارباب استاد مشاور پایان‌نامه که سختی‌های مسیر را با لطف فراوانشان بر من هموار نمودند، صمیمانه سپاسگزاری می‌کنم. همچنین از جناب آقای دکتر اکبر فدایپرست تقی که مرا از نظرات ارزشمند خود بهره‌مند نمودند، کمال تشکر را دارم. بر خود لازم می‌دانم از زحمات جناب آقای دکتر وحید متقی طلب مدیر گروه گرامی و کارشناسان مقترم آزمایشگاه‌های نساجی سرکار خانم مهندس امامقلی پور ، سرکار خانم مهندس غمگسار و سرکار خانم مهندس طهماسبی که همکاری‌های بی دریغ آنها در تمام مراحل این پروژه یاری بخش من بوده، کمال تشکر را دارم. زحمات و فداکاری‌های خانواده بزرگوارم را که همواره مشوق من در کسب مدارج علمی بودند را ارج می‌نهم. در نهایت مراتب تشکر خود را از کلیه دوستانی که به هر نحوی در طول مدت انجام این پایان‌نامه مرا یاری رساندند از جمله خانم مهندس مهدیه دشتی، نگین پیری و زهرا مریدی ابراز می‌نمایم.

فهرست مطالب

چ	فهرست اشکال	۱
خ	فهرست جداول	۱
ذ	چکیده فارسی	۱
ر	چکیده انگلیسی	۱
۱	فصل ۱: مقدمه و مروری بر منابع	۱
۲	پیشگفتار	۲
۲	۱-۱- مقدمه ای برالیاف با کارایی بالا	۲
۳	۱-۲- الیاف کربن به عنوان یکی از مهم ترین انواع الیاف با کارایی بالا	۳
۴	۱-۳- تاریخچه الیاف کربن	۴
۵	۱-۴- طبقه بندی الیاف کربن	۵
۵	۱-۵- خصوصیات الیاف کربن	۵
۵	۱-۵-۱- خصوصیات مکانیکی	۵
۶	۱-۵-۲- پایداری شیمیایی	۶
۶	۱-۶- ماده اولیه یا پیش ماده الیاف کربن	۶
۶	۱-۶-۱- پلی اکریلونیتریل به عنوان ماده اولیه سازنده الیاف کربن	۶
۸	۱-۶-۲- روش تولید پلی اکریلونیتریل	۸
۱۰	۱-۶-۳- ساختار شیمیایی الیاف پلی اکریلونیتریل	۱۰
۱۱	۱-۷- تولید الیاف کربن از پیش ماده پلی اکریلونیتریل	۱۱
۱۲	۱-۸- پایدار سازی الیاف پلی اکریلونیتریل	۱۲
۱۳	۱-۸-۱- واکنش های ترموشیمیایی رخ داده در مرحله پایدار سازی حرارتی	۱۳
۱۵	۱-۸-۱-۱- واکنش اکسیداسیون	۱۵
۱۷	۱-۸-۱-۲- فرایند هیدروژن زدایی	۱۷
۱۷	۱-۸-۱-۳- واکنش حلقوی سازی	۱۷
۱۸	۱-۸-۲- درجه حرارت مناسب برای پایدار سازی	۱۸
۱۹	۱-۸-۳- اتمسفر مناسب در مرحله پایدار سازی حرارتی	۱۹
۲۰	۱-۹- کربنیزاسیون الیاف پلی اکریلونیتریل پایدار شده	۲۰
۲۱	۱-۹-۱- ترکیبات گازی خارج شده از ساختار لیف در طی کربنیزاسیون	۲۱
۲۲	۱-۹-۲- اتمسفر مناسب در عملیات کربنیزاسیون	۲۲
۲۳	۱-۹-۳- خواص الیاف در مرحله کربنیزاسیون	۲۳
۲۳	۱-۹-۴- کاهش وزن الیاف در طی کربنیزاسیون	۲۳
۲۴	۱-۹-۵- حذف نیتروژن در فرایند کربنیزاسیون	۲۴

۱۰-۱- گرافیتته کردن	۲۴
۱۱-۱- کاربردهای الیاف کربن	۲۵
۱۲-۱- تولید و مصرف الیاف کربن بر پایه الیاف پلی اکریلونیتریل	۲۶
۱۳-۱- فعال سازی الیاف کربن	۲۷
۱-۱۳-۱- خصوصیات الیاف کربن فعال	۲۹
۱۴-۱- برتری الیاف کربن نسبت به کربن فعال	۲۹
۱۵-۱- مقدمه ای بر فن آوری نانو	۳۰
۱۶-۱- نانوالیاف به عنوان شاخه ای از نانو فن آوری	۳۱
۱۷-۱- کنکاشی در روش الکترورسی	۳۲
۱-۱۷-۱- پارامترهای مؤثر بر فرآیند الکترورسی	۳۴
۱-۱-۱۷-۱- غلظت محلول پلیمری	۳۵
۲-۱-۱۷-۱- ولتاژ اعمالی	۳۶
۳-۱-۱۷-۱- فاصله نوک سوزن تا جمع کننده (فاصله ریسندگی)	۳۶
۱۸-۱- نانو الیاف کربن	۳۸
۱-۱۸-۱- ساختار نانو الیاف کربن	۴۱
۲-۱۸-۱- نانو الیاف کربن بر پایه پلی اکریلونیتریل	۴۳
۳-۱۸-۱- تولید نانوالیاف کربن از سایر مواد اولیه	۴۴
۴-۱۸-۱- فعال سازی نانو الیاف کربن	۴۶
۱-۴-۱۸-۱- فعال سازی فیزیکی	۴۷
۲-۴-۱۸-۱- فعال سازی شیمیایی	۴۸
فصل ۲: مواد دو روش ها (تجربیات)	۵۲
۱-۲- مواد مورد استفاده	۵۳
۲-۲- دستگاههای مورد استفاده	۵۳
۳-۲- مراحل انجام کار	۵۵
۱-۳-۲- مرحله الکترورسی	۵۵
۲-۳-۲- مرحله پایدار سازی	۵۷
۳-۳-۲- مرحله کربنیزاسیون و فعال سازی	۶۰
فصل ۳: نتایج و بحث	۶۱
۱-۳- بررسی نتایج کالریمتری پویشی اختلافی نانو الیاف پلی اکریلونیتریل خام و پایدارشده	۶۲
۱-۱-۳- روش آنالیز	۶۲
۲-۱-۳- روش کیسینجر	۶۶
۳-۱-۳- روش اوزاوا	۶۸

۷۰.....	۴-۱-۳- محاسبه پارامترهای کینتیکی واکنش پایدارسازی.....
۷۲.....	۵-۱-۳- محاسبه اندیس حلقوی سازی با استفاده از آنتالپی.....
۷۳.....	۲-۳- بررسی میکروگرافهای SEM.....
۷۴.....	۱-۲-۳- بررسی درصد کاهش قطر در طی پایدار سازی.....
۷۸.....	۲-۲-۳- بررسی درصد کاهش قطر در طی کربنیزاسیون.....
۸۳.....	۳-۳- بررسی طیف های FTIR نمونه های پلی اکریلونیتریل اولیه و پایدار شده
۸۴.....	۲-۳-۳- بررسی اثر دما بر بازده پایدار سازی.....
۸۵.....	۳-۳-۳- بررسی اثر نرخ افزایش دما بر بازده پایدار سازی.....
۸۷.....	۴-۳-۳- بررسی اثر زمان بر بازده پایدار سازی.....
۸۹.....	۵-۳-۳- محاسبه بازده نمونه های منتخب برای مرحله کربنیزاسیون.....
۹۳.....	۴-۳- بررسی نتایج آزمایش BET.....
۹۳.....	۱-۴-۳- تئوری جذب BET.....
۹۴.....	۲-۴-۳- کاربرد تئوری BET در جذب فیزیکی گازها.....
۹۵.....	۳-۴-۳- روش آنالیز.....
۹۷.....	۵-۳- بررسی نتایج XRD.....
۹۷.....	۱-۵-۳- بررسی طیفهای XRD نمونه های خام و پایدار شده
۹۹.....	۱-۱-۵-۳- محاسبه اندیس پایدار شدگی.....
۱۰۱.....	۲-۵-۳- مقایسه طیف های XRD سه نمونه خام، پایدار شده و کربنیزه شده
۱۰۳.....	۶-۳- بررسی هدایت الکتریکی نمونه ها.....
۱۰۶.....	فصل ۴: نتیجه گیری و پیشنهادات
۱۰۹.....	مراجع.....
۱۱۷.....	پیوست.....

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: ساختار شیمیایی PAN ۷
- شکل ۲-۱: پلیمریزاسیون اکریلونیتریل ۹
- شکل ۳-۱: تغییرات رنگ الیاف در طی پایدارسازی ۱۳
- شکل ۴-۱: ساختار نردبانی الیاف PAN پایدارشده ۱۴
- شکل ۵-۱: وقوع واکنشها در مرحله پایدارسازی به صورت شماتیک ۱۴
- شکل ۶-۱: ساختار PAN اکسید شده با ترکیب اکسیژن به صورت کتونی ۱۵
- شکل ۷-۱: ساختار PAN اکسید شده با ترکیب اکسیژن با اتصالات اتری ۱۶
- شکل ۸-۱: تبدیل ساختار PAN به ساختارهای کتونیک و آروماتیک پس از اکسیداسیون ۱۶
- شکل ۹-۱: واکنش هیدروژن زدایی الیاف PAN حلقوی و غیر حلقوی ۱۷
- شکل ۱۰-۱: واکنش حلقوی سازی الیاف PAN ۱۸
- شکل ۱۱-۱: تشکیل الیاف کربن بعد از تشکیل پلیمر نردبانی شکل ۲۱
- شکل ۱۲-۱: میزان خروج ترکیبات گازی از ساختار الیاف اکسید شده در محدوده دمایی 1000°C - 200°C ۲۲
- شکل ۱۳-۱: کاهش وزن در طی عملیات حرارتی کربنیزاسیون ۲۳
- شکل ۱۴-۱: ساختار شماتیک الیاف کربن ۲۵
- شکل ۱۵-۱: بزرگترین تولید کننده های الیاف کربن از پیش ماده پلی اکریلونیتریل را در جهان ۲۷
- شکل ۱۶-۱: دستگاه الکتروریس به طور شماتیک ۳۴
- شکل ۱۷-۱: نمایی از مکانیسم سنتز نانو الیاف کربن به روش تجزیه کاتالیستی هیدروکربن ها ۳۹
- شکل ۱۸-۱: شمایی از روش بخار را برای تولید نانو الیاف کربن ۳۹
- شکل ۱۹-۱: نمایی شماتیک از ساختارهای مختلف نانوالیاف کربن ۴۲
- شکل ۲۰-۱: تنظیمات دستگاه الکتروریسی برای تولید الیاف موازی ۴۴
- شکل ۲۱-۱: مکانیسم فعال سازی نانو الیاف کربن به وسیله KOH ۵۰
- شکل ۱-۲: دستگاه FTIR مورد استفاده ۵۴
- شکل ۲-۲: میکروسکوپ الکترونی پویشی مورد استفاده ۵۴
- شکل ۳-۲: دستگاه لایه نشانی طلای مورد استفاده ۵۵
- شکل ۴-۲: شمای دستگاه الکتروریس مورد استفاده ۵۶
- شکل ۵-۲: نمونه های پایدار شده در دماهای مختلف ۱۸۰، ۲۰۰، ۲۲۰، ۲۵۰ و ۲۷۰ درجه سانتیگراد ۵۸
- شکل ۶-۲: تصویر وبهای الکتروریسی شده بر روی ورقه های استیل ۶۰
- شکل ۱-۳: منحنی های DSC برای نمونه های PAN با نرخ افزایش دمای مختلف ۶۴
- شکل ۲-۳: منحنی های DSC برای نمونه های گروه A، B و C ۶۵
- شکل ۳-۳: تصاویر SEM نانو الیاف پلی اکریلونیتریل در بزرگنمایی های مختلف ۷۴

- شکل ۳-۴: تصاویر SEM نانو الیاف $SPAN_h$ در بزرگنمایی های مختلف..... ۷۵
- شکل ۳-۵: تصاویر SEM نانو الیاف $SPAN_e$ در بزرگنمایی های مختلف..... ۷۶
- شکل ۳-۶: تصاویر SEM نانو الیاف $SPAN_l$ در بزرگنمایی های مختلف..... ۷۷
- شکل ۳-۷: تصاویر SEM نانو الیاف CNF_l در بزرگنمایی های مختلف..... ۷۹
- شکل ۳-۸: تصاویر SEM نانو الیاف CNF_p در بزرگنمایی های مختلف..... ۸۰
- شکل ۳-۹: تصاویر SEM نانو الیاف CNF_p در بزرگنمایی های مختلف..... ۸۱
- شکل ۳-۱۰: روند تبدیل نانو الیاف PAN به CNF در بزرگنمایی های مختلف..... ۸۲
- شکل ۳-۱۱: طیف های FTIR نمونه های پایدار شده در دماهای مختلف..... ۸۵
- شکل ۳-۱۲: طیف های FTIR نمونه های پایدار شده در نرخ حرارت دهی مختلف..... ۸۶
- شکل ۳-۱۳: طیف های FTIR نمونه های پایدار شده در زمان های مختلف در $250^{\circ}C$ ۸۸
- شکل ۳-۱۴: طیف های FTIR نمونه های پایدار شده در زمان های مختلف در $270^{\circ}C$ ۸۹
- شکل ۳-۱۵: طیف های FTIR نمونه های منتخب برای کربنیزاسیون..... ۹۱
- شکل ۳-۱۶: طیف های XRD نمونه های خام و پایدار شده..... ۹۸
- شکل ۳-۱۷: قانون براگ به صورت شماتیک..... ۹۸
- شکل ۳-۱۸: نحوه قرار گیری زاویه 2θ به صورت شماتیک..... ۹۹
- شکل ۳-۱۹: طیف های XRD سه نمونه خام و پایدار شده و کربنیزه شده..... ۱۰۲
- شکل ۳-۲۰: اثر دمای کربنیزاسیون بر هدایت الکتریکی..... ۱۰۵
- شکل ۳-۲۱: اثر دمای کربنیزاسیون بر مقاومت الکتریکی..... ۱۰۵
- شکل پ - ۱ : نمودارهای کیسینگر برای نمونه های A تا B در دماهای T_1 و T_2 ۱۱۸
- شکل پ - ۲: نمودارهای ازوا برای نمونه های A تا B در دماهای T_1 و T_2 ۱۱۹

فهرست جداول

- جدول ۱-۱: چند حلال پلی اکریلونیتریل..... ۱۰
- جدول ۲-۱: مقایسه ترکیبات موجود در الیاف پایدار شده و پیش ماده PAN..... ۱۹
- جدول ۳-۱: خصوصیات فیزیکی الیاف پایدار شده PAN..... ۲۰
- جدول ۴-۱: خروج ترکیبات گازی از ساختار لیف در محدوده دمایی 1000°C - 200°C ۲۲
- جدول ۵-۱: تقسیم بندی حفره ها بر اساس طبقه بندی IUPAC..... ۲۸
- جدول ۶-۱: مقایسه روش های مختلف به کار رفته برای تولید نانو الیاف..... ۳۲
- جدول ۷-۱: پارامترهای مؤثر بر فرآیند ریسندگی..... ۳۵
- جدول ۸-۱: مساحت سطح و بازده استفاده از مواد فعال کننده متفاوت..... ۴۸
- جدول ۹-۱: شرایط گزارش شده در مقالات برای تولید ACNF..... ۵۱
- جدول ۱-۲: میانگین قطر در شرایط مختلف الکترورسی..... ۵۶
- جدول ۱-۳: نمونه های آنالیز شده در تست DSC..... ۶۳
- جدول ۲-۳: رفتار حرارتی PAN در نرخ های افزایش دمایی متفاوت..... ۶۴
- جدول ۳-۳: پارامترهای کیسینجر محاسبه شده برای هر دسته از نمونه ها..... ۶۷
- جدول ۴-۳: انرژی فعال سازی و آنتالپی نمونه ها محاسبه شده به روش کیسینجر..... ۶۸
- جدول ۵-۳: پارامترهای اوزاوی محاسبه شده برای هر دسته از نمونه ها..... ۶۹
- جدول ۶-۳: انرژی فعال سازی و آنتالپی نمونه ها محاسبه شده به روش اوزاوا..... ۷۰
- جدول ۷-۳: مقایسه نتایج روشهای ازاوا و کیسینجر..... ۷۱
- جدول ۸-۳: محاسبه اندیس حلقوی سازی با استفاده از آنتالپی..... ۷۳
- جدول ۹-۳: شرایط نمونه های پایدار شده مورد مطالعه با DSC..... ۷۳
- جدول ۱۰-۳: اثر دما بر روی درصد کاهش قطر در طی پایدار سازی..... ۷۵
- جدول ۱۱-۳: اثر زمان بر روی درصد کاهش قطر در طی پایدار سازی..... ۷۷
- جدول ۱۲-۳: اثر دما بر روی درصد کاهش قطر در طی کربنیزاسیون..... ۷۸
- جدول ۱۳-۳: اثر زمان بر روی درصد کاهش قطر در طی کربنیزاسیون..... ۷۸
- جدول ۱۴-۳: بررسی اثر دما بر بازده پایدار سازی..... ۸۴
- جدول ۱۵-۳: بررسی اثر نرخ افزایش دمای کوره بر بازده پایدار سازی..... ۸۶
- جدول ۱۶-۳: بازده نمونه های پایدار شده با دمای یکسان 250°C و زمان های متفاوت..... ۸۷
- جدول ۱۷-۳: بازده نمونه های پایدار شده با دمای یکسان 270°C و زمان های متفاوت..... ۸۹
- جدول ۱۸-۳: محاسبه بازده و درصد کاهش وزن برای نمونه های منتخب..... ۹۰
- جدول ۱۹-۳: تغییرات درصد کاهش وزن با افزایش نرخ گرمادهی..... ۹۲
- جدول ۲۰-۳: تغییرات درصد کاهش وزن با افزایش زمان..... ۹۲

- جدول ۳-۲۱: تغییرات درصد کاهش وزن با افزایش دما..... ۹۲
- جدول ۳-۲۲: نتایج BET برای نمونه های فعال شده..... ۹۶
- جدول ۳-۲۳: انواع حفره ها و زیر مجموعه های آنها ۹۷
- جدول ۳-۲۴: پارامترهای کریستالو گرافی برای نمونه های پایدار شده..... ۱۰۰
- جدول ۳-۲۵: پارامترهای کریستالوگرافی نانو الیاف PAN در سه مرحله خام، پایدار شده و کربنیزه شده ۱۰۳
- جدول ۳-۲۶: هدایت الکتریکی، مقاومت و مقاومت ویژه نمونه های PAN و SPAN و CNF در دماهای مختلف ۱۰۴

در دهه اخیر نانوالیاف کربن به علت ویژگی هایی همچون مساحت سطح و نسبت طول به قطر زیاد، به عنوان جاذبی مؤثر در حذف آلاینده های آب و پساب، مورد توجه قرار گرفته است. افزایش تخلخل سطحی و مساحت سطح ویژه نانو الیاف کربن به وسیله روشهای فعال سازی فیزیکی و شیمیایی، سبب بالا رفتن بازده آنها در حذف آلاینده ها شده است.

در این تحقیق، نانو الیاف کربن فعال در سه مرحله الکترورسی محلول پلی اکریلو نیتریل در دی متیل فرمامید به عنوان پیش ماده، پایدارسازی نانوالیاف الکترورسی شده و کربنیزاسیون و فعال سازی فیزیکی همزمان نانوالیاف پایدار شده در اتمسفر گاز نیتروژن، تولید شد. در هر یک از مراحل تولید، شرایط بهینه با تغییر پارامترهای مؤثر بر فرایند و آنالیز محصول نهایی انتخاب شد. در مرحله الکترورسی، پارامترهای مؤثر بر قطر و یکنواختی وب حاصل از جمله غلظت محلول، ولتاژ اعمال شده و نرخ تغذیه به وسیله تصاویر SEM مورد مطالعه قرار گرفت. اثر متغیرهای فرایند پایدارسازی مانند دما، زمان ماندگاری و نرخ افزایش دما بر پیشرفت واکنش به وسیله مطالعات FTIR، DSC و XRD ارزیابی شد.

خصوصیت سطحی نانوالیاف کربن متخلخل نهایی به وسیله اندازه گیری جذب نیتروژن با استفاده از معادله BET بررسی شد. نتایج نشان داد که مساحت سطح ویژه، تخلخل و حجم کلی حفره ها در طی فعال سازی فیزیکی افزایش می یابد. افزایش دمای فعال سازی از ۸۰۰ به ۱۲۰۰°C منجر به بهبود تخلخل سطحی، حجم حفره و مساحت سطح ویژه به ترتیب تا مقادیر ۶۰٪، $0.532 \text{ cm}^3/\text{g}$ و $840 \text{ cm}^2/\text{g}$ شد. پهنای حفره در تمام نمونه های فعال شده در حدود ۰/۷ نانومتر بود که وجود ساختار میکرومتخلخل را برای آنها تأیید می کند. طیف های XRD نمونه های کربنیزه شده ساختار کریستالی هگزاگونال رابا فاصله بین صفحه ۰/۳۶۸ نانومتر نشان داد که به فاصله بین صفحات گرافیتی (۰/۳۳۵ نانومتر) نزدیک است و تبدیل قابل توجه نانوالیاف اولیه رابه نانوالیاف کربن نشان می دهد.

کلید واژه: الکترورسی، پلی اکریلونیتریل، نانوالیاف کربن، فعال سازی، تخلخل

Abstract

The survey of activated carbon nano fiber production for the removal of pollutants

Saeedeh Rafiei

In the last decade, carbon nanofibers have become a great point of interest for the removal of pollutants from water and wastewater as an effective adsorbent. Increasing of porosity and specific surface area of carbon nanofibers by physical and chemical activation methods enhances their efficiency in adsorption process.

In the present work, activated carbon nanofibers were produced in three steps consist of electrospinning of polyacrylonitrile solution in dimethyle formamide as a precursor, stabilization of electrospun web and simultaneous carbonization and physical activation of stabilized nanofibers in N₂ atmosphere. In each step, the optimum conditions were selected by changing the effective parameters. In electrospinning process, the effective parameters including concentration, applied voltage and feeding rate on precursor diameter and final webs uniformity were studied by SEM. The effects of stabilization parameters such as temperature, dwelling time and heating rate on the extent of stabilization reaction were evaluated using FTIR, DSC and XRD techniques.

Porosity and surface structure of produced activated carbon nanofibers were analyzed by nitrogen adsorption measurements, i.e. BET equation. Results revealed that specific surface area, porosity and the total pore volume of obtained activated carbon nanofibers enhanced during physical activation. Increasing the activation temperature from 800 to 1200°C caused porosity and pore volume development up to 60% and 0.532 cm³/g, respectively. Results also showed that activation temperature of 1200°C for one hour leads to the desirable specific surface area of 840m²/g. Pore width of all samples was calculated about 0.7 nanometer confirmed the microporous structure of produced PAN based activated carbon nanofibers. XRD patterns of the carbon nanofibers revealed hexagonal crystal structures with d-spacing of 0.368 nm which is near to the graphit d-spacing (0.335) indicating proper conversion of precursor to carbon nanofibers.

Keywords: electrospinning, Polyacrylonitrile, carbon nanofiber, activation, porosity

فصل اول
مقدمه و
مروری بر منابع

پیشگفتار

در سالهای اخیر مواد متخلخل با توجه به قابلیت کاربردی متنوع در بخش‌های مختلف علوم شامل شیمی، بیوتکنولوژی و... توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. معرفی مواد متخلخل در اندازه نانو دریچه ای به سوی دستیابی به مواد جاذب پر بازده می باشد. از طرفی دیگر، مواد لیفی شکل نیز به علت مساحت سطح و نسبت طول به قطر زیاد، به طور وسیعی در ساخت مواد جاذب به کار رفته اند. تلفیق ویژگی های الیاف به همراه تخلخل های نانو در نانوالیاف متخلخل منجر به ایجاد مساحت سطح ویژه ی فوق العاده زیادی می شود. نانوالیاف کربن فعال یکی از معروف ترین نانو الیاف متخلخل هستند که به عنوان شکل تکامل یافته کربن فعال در فرایند جذب مورد توجه قرار گرفته اند. مزیت های نانوالیاف کربن فعال نسبت به کربن فعال از جمله سرعت جذب و واجذب و انعطاف پذیری بالا، سبب شده است که تحقیقات زیادی در زمینه بهینه و صنعتی سازی روش تولید آن صورت بگیرد. الکتروروسی محلول پلی اکریلو نیتریل، پایدارسازی و به دنبال آن کربنیزاسیون و فعال سازی نانوالیاف نهایی یکی از ساده ترین و کم هزینه ترین روش تولید شناخته شده است. در این راستا هدف در این پروژه تولید نانو الیاف کربن فعال بر پایه پلی اکریلونیتریل و بررسی خواص آن می باشد.

۱-۱- مقدمه ای برالیاف با کارایی بالا

بعد از الیاف طبیعی و مصنوعی که بیشتر به منظور تهیه پوشاک، منسوجات خانگی و کاربردهای مشابه تولید می گردند، الیاف با کارایی بالا، نسل سومی از الیاف را تشکیل می دهند که با توجه به خواص خود برای کاربردهای ویژه، با طیف گسترده مورد استفاده قرار می گیرند. الیاف با کارایی بالا بیشتر به صورت کامپوزیت تولید میشوند. نمونه هایی از این کاربردها به شرح زیر است [۱]:

- هواپیماسازی و سفینه های فضایی
- الکترونیک و عمران
- سقف پارچه ای
- بدنه و لاستیک ماشین
- انواع فیلترهای هوا و مواد شیمیایی
- لباس های ایمنی مثل جلیقه های ضد گلوله و لباس های ضد آتش و ..

بر خلاف الیاف معمولی که به ارتجاعیت برگشت پذیر (الاستیک) در حدود ٪ ۳۰-۱۰ احتیاج داشته و استحکام آن ها کمتر

اهمیت دارد، ویژگی های زیر مشخصه های اصلی الیاف با کارایی بالا با توجه به نوع کاربرد آن ها به شمار می آید [۱]:

- استحکام و سختی حداکثر
- ارتجاعیت حداقل
- مدول اولیه بالا
- ثبات ابعادی بالا
- مقاومت بالا در برابر گرما و مواد شیمیایی
- وزن مخصوص کم
- مساحت سطح ویژه بالا
- نسبت طول به قطر بالا

الیاف زیر در نساجی به عنوان الیاف یا کارایی بالا شناخته میشوند:

- الیاف سرامیکی و الیاف غیر آلی دیگر
- الیاف کربن یا گرافیت
- الیاف آرامید
- پلی اتیلن مدول بالا
- الیاف شیشه

۱-۲- الیاف کربن به عنوان یکی از مهم ترین انواع الیاف با کارایی بالا

الیاف کربن به علت استحکام زیاد و در عین حال وزن کم بیشتر به صورت کامپوزیت در صنایعی مثل هواپیماسازی، سفینه های فضایی، ماشین های مسابقات اتومبیل رانی، لوازم ورزشی، فیلتر، لباس های ایمنی و موارد دیگر مورد استقبال زیاد قرار گرفته است. الیاف کربن شبکه بلورین کامل همانندگرافیت را دارا نمی باشد. مقدار انحراف از این حالت ایده ال به ماده اولیه و فرایند تولید آن بستگی دارد. تحقیقات نشان داده است که در الیاف کربن با استحکام و مدول بالا صفحات گرافیتی اکثراً به موازات محور لیف قرار دارد هر چند این صفحات نسبت به جهت عمود بر لیف جهت گیری خاصی ندارد. الیاف کربن دارای قابلیت هدایت گرمایی بالایی می باشند. که با هدایت گرمایی مس و آلومینیوم قابل مقایسه است. الیاف کربن بر مبنای ماده اولیه سازنده به صورت زیر طبقه بندی می شود [۱]:

- بر پایه پلی اکریلونیتریل^۱
- بر پایه قطران میان فاز^۲

^۱ PAN based

^۲ Mesophase pitch based

- بر پایه قطران پی وی سی^۱
- بر پایه ریونی^۲

۱-۳- تاریخچه الیاف کربن

پیدایش الیاف کربن به سال ۱۸۷۹ بر می گردد، یعنی زمانی که توماس ادیسون استفاده از این الیاف را در لامپ های الکتریکی گزارش کرد. الیاف کربن نخستین بار توسط شرکت US union carbide corporation و US air force material lab در سال ۱۹۵۹ از الیاف ریون تولید شد. و در سال ۱۹۶۰ تشخیص داده شد که الیاف کربن در بسیاری از کاربردهای صنعتی می تواند به عنوان تقویت کننده به کار رود از آن زمان تاکنون پیشرفت های زیادی در فرایند ساخت و تولید این الیاف توسط کارهای تحقیقاتی انجام شده در آمریکا، ژاپن و انگلستان صورت گرفته است [۲].

در سال ۱۹۶۰ برای اولین بار الیاف کربن بر پایه پلی اکریلونیتریل (PAN) در ژاپن و انگلستان و بر پایه قطران در ژاپن و آمریکا تولید شد. الیاف کربن به وسیله محدوده وسیعی از مواد اولیه سازنده، از مواد طبیعی گرفته تا مواد مصنوعی ترموست یا ترموپلاست مانند اکریلونیتریل، قطران میان فازی، ریون قابل تولید است. از میان مواد اولیه ذکر شده پلی اکریلونیتریل ترجیح داده می شود. قیمت پایین تر، وزن کم تر، مقاومت و سختی بیشتر الیاف نهایی از مزایای استفاده از پلی اکریلونیتریل به عنوان ماده اولیه است اما به طور کلی الیاف کربن تولید شده از پلی اکریلونیتریل درصد کربونیزاسیون پایین تری نسبت به مواد اولیه آروماتیکی چون قطران، فنول، پلی بنزایمیدال، پلی ایمید و ... دارند. درصد کربن نمایی در الیاف کربن تا حد زیادی بستگی به ساختار شیمیایی و مورفولوژی الیاف اولیه سازنده دارد [۳؛ ۴]. تحقیقات نشان داده است که الیافی که بر پایه پلی اکریلونیتریل تولید می شوند دارای بیشترین استحکام و الیافی که بر پایه قطران زغال سنگ تولید می شوند بیشترین الاستیسیته را دارا هستند [۳].

به منظور تولید الیاف کربن با کارایی بالا برای کاربرد در بخش های مختلف فن آوری مدرن^۳ مانند تولید کامپوزیت برای ساخت اتومبیل ها، ساختمان سازی، وسایل ورزشی و صنعت هوا و فضا، مطالعات بسیار زیادی بر روی مواد اولیه سازنده صورت گرفته است. فرایندهایی همچون تر - خشک ریسی^۴، کشش تحت بخار، افزایش وزن مولکولی پلیمر اولیه، اصلاح ماده اولیه قبل از

¹ PVC pitch based

² Rayon based

³ High- tech

⁴ Wet-dry spinning

پایدار شدن و ... بر روی الیاف اولیه سازنده صورت گرفته است. کیفیت الیاف کربن با کارایی بالا تا حد زیادی به ساختار و کیفیت الیاف اولیه بستگی دارد [۵].

برای تولید الیاف کربن با کارایی بالا بایستی به هر دو ساختار فیزیکی و شیمیایی الیاف اولیه تا حد امکان بهینه شود. کیم و همکارانش به وسیله استفاده همزمان از دو ماده اولیه قطران و پلی اکریلونیتریل موفق به تولید الیافی دو فازی شدند که دارای خصوصیات منحصر به فردی بود. او نتیجه گرفت که خصوصیات همچون قطر، بازده نهایی کربن^۱ و رسانایی الکتریکی الیاف به دست آمده، با افزایش بخش قطران، زیاد می شود [۶].

۱-۴- طبقه بندی الیاف کربن

تکنولوژی تولید الیاف کربن، پیرولیز ترکیبات آلی در دمای بالا در یک محیط خنثی می باشد که در بخش های بعدی به تفصیل پرداخته خواهد شد. یکی از انواع طبقه بندی این الیاف بر اساس دمای نهایی پیرولیز یا فرآیند حرارتی (HTT)^۲ در طی فرایند تولید می باشد. بر اساس این طبقه بندی الیاف کربن به ۳ دسته تقسیم می شوند [۷]:

۱. الیافی که به طور ناکامل کربونیزه شده اند:

دمای نهایی پیرولیز آنها در حدود 500°C و محتوای نهایی کربن در حدود ۹۰٪ است.

۲. الیاف کربنیزه شده:

دمای نهایی پیرولیز آنها $1500-500^{\circ}\text{C}$ و محتوای کربن آن ها ۹۹-۹۱٪ می باشد.

۳. الیاف گرافیتی شده:

این الیاف یک مرحله نهایی گرافیتی شدن را در دمای $3000-2000^{\circ}\text{C}$ پشت سر می گذارند تا محتوای کربن آن ها به ۹۹٪ برسد.

۱-۵- خصوصیات الیاف کربن

خصوصیات نهایی الیاف کربن تولید شده به عواملی همچون ماده پلیمری اولیه، شرایط پایدارسازی، شرایط کربونیزاسیون و مواد اضافی مورد استفاده بستگی دارد. در ادامه بعضی از مهم ترین خصوصیات این الیاف توضیح داده می شود [۸].

¹ Carbon yield

² High Treatment Temperature

۱-۵-۱- خصوصیات مکانیکی

الیاف کربن بر پایه PAN مدول یانگی در حدود $400 - 200$ Gpa در محور طولی خود دارا هستند و در محور عرضی مدول یانگ در حدود $25 - 5$ Gpa و مقاومت فشاری 6 Gpa را دارا هستند. مدول یانگ در الیاف کربن به آرایش یافتگی صفحات گرافیتی در الیاف بستگی دارد در حالی که مقاومت الیاف به علت نیروهای بین الیاف است [۸].

۱-۵-۲- پایداری شیمیایی

یکی از خصوصیات مهم الیاف کربن که باعث کاربرد آن در بسیاری از زمینه ها شده است، پایداری آن در مقابل مواد شیمیایی است. شواهد نشان داده است که با افزایش دمای نهایی فرایند حرارتی مقاومت در برابر اسید افزایش پیدا می کند چرا که در اثر افزایش دما پیوندهای شیمیایی بیشتری برقرار می گردد. با تکامل ساختار کربنی نفوذ مواد شیمیایی به داخل شبکه الیاف دشوارتر می شود. اگرچه در دمای اتاق و در مجاورت مواد فرساینده، حتی با گذشت زمان های طولانی، تنها تغییرات اندکی در ساختار لیف مشاهده می شود، اما افزایش دما باعث کاهش مقاومت لیف می شود. به خصوص اگر ماده شیمیایی از نوع اکسید کننده مانند اسیدنیتریک، سدیم هیپوکلراید و ... باشد [۸].

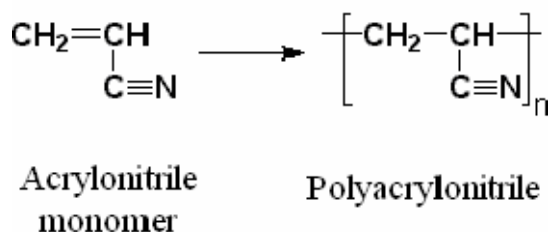
در سالهای اخیر فروش الیاف کربن رشد بسیار خوبی داشته است و انتظار می رود که در سالهای آینده نیز این روند چشمگیر باشد. میانگین نرخ رشد در ۲۳ سال گذشته در حدود ۱۲٪ بوده است. در ۴ سال اخیر افزایش رشد روند سریع تری داشته است. پیش بینی می شود که الیاف کربن در سال ۲۰۱۱ در حدود ۱۲ میلیارد دلار فروش داشته باشد [۹].

۱-۶-۱- ماده اولیه یا پیش ماده الیاف کربن

همانطور که در بخش های قبل گفته شد، الیاف اکریلیک مهم ترین پیش ماده الیاف کربن می باشد و در عین حال بیش از ۹۵٪ الیاف کربن تولیدی در دنیا با استفاده از پیش ماده پلی اکریلونیتریل می باشد. از طرف دیگر ساختار و خواص الیاف اکریلیک اولیه تا حد زیادی تعیین کننده خواص الیاف کربن نهایی می باشد. بنابراین در این بخش به بررسی فرایند تولید پلی اکریلونیتریل می پردازیم.

۱-۶-۱-۱- پلی اکریلونیتریل (PAN) به عنوان ماده اولیه سازنده الیاف کربن

همانطور که می دانیم پلی اکریلونیتریل از اکریلونیتریل ساخته شده است که برای اولین بار توسط مورثو در سال ۱۸۹۲ تولید شد. ساختار شیمیایی پلی اکریلونیتریل در شکل ۱-۱ نشان داده شده است. پلی اکریلونیتریل یک پلیمر لاستیکی، رزینی و لیفی است که برای ساختن الیاف اکریلیک به کار می رود. علاوه بر این پلی اکریلونیتریل گاهی اوقات برای تولید بطری ها و سایر فرآورده های پلاستیکی مورد استفاده قرار می گیرد [۸].



شکل ۱-۱ : ساختار شیمیایی PAN [۸]

یکی از مهم ترین کاربردهای پلی اکریلونیتریل در تولید الیاف پلی اکریلونیتریل به عنوان ماده اولیه برای تولید الیاف کربن می باشد. هوموپلیمر پلی اکریلونیتریل به عنوان الیاف در ساخت سیستم های فیلتراسیون گازی داغ، سایبانهای بیرونی، بادبان قایق های تفریحی و الیاف تقویت کننده بتن مورد استفاده قرار گرفته است. هوموپلیمر پلی اکریلونیتریل برای اولین بار در سال ۱۹۴۰، با کشف حلال مناسب برای ساختن محلول ریسندگی توسط شرکت دوپنت به الیاف تبدیل شد.

رزین های ساخته شده از پلی اکریلونیتریل تقریباً همگی از کوپلیمرهایی ساخته شده اند که مونومر اصلی آن ها اکریلونیتریل است. پلی اکریلونیتریل مونومر اصلی بسیاری از کوپلیمرهای همچون استایرن اکریلونیتریل (SAN)^۱ یا و پلاستیک اکریلونیتریل بوتادی ان استایرن ABS است. کوپلیمرهای حاوی پلی اکریلونیتریل اغلب به عنوان الیاف برای تولید لباس های کشفایی مانند جوراب و عرق گیرها مورد استفاده قرار می گیرند. این الیاف با نام تجاری اُرلان^۲ شناخته می شوند [۸].

الیاف PAN تولید شده در حال حاضر از حداقل ۸۵٪ درصد وزنی واحد اکریلونیتریل (AN) تشکیل شده اند. ۱۵ درصد باقی مانده شامل کومونومرهای خنثی یا یونی می باشد که برای بهبود خواص الیاف به آن افزوده می شوند. کومونومرهای خنثی مانند متیل اکریلات (MA)، و نیل استات (VA) و متیل متاکریلات (MMA)، برای اصلاح حلالیت کوپلیمرهای پلی اکریلونیتریل در حلال های ریسندگی، برای اصلاح مورفولوژی الیاف و برای بهبود نفوذ رنگ به داخل الیاف PAN به پلیمر افزوده می شوند. کومونومرهای یونی و اسیدی (مانند گروه های سولفونات (مثل SMS , SAMPS) و سدیم استایرن سولفونات (SAS)، سدیم سولفونیل متالیل اتر (SMPE)) می تواند برای افزایش خاصیت هیدروفیلی و افزودن مکانهای های جدید رنگ پذیر به انتهای گروه های عاملی به کار رود [۱۰].

^۱ Styrene – acrylonitrile^۲ Orlan