

## بهبود جذب گاز سولفید هیدروژن در غشاهای نانولیفی پلی‌یورتان با استفاده از نانولوله‌های کربنی

### اصلاح شده با نانوذرات اکسید فلزی

بزرگمهر مداح<sup>۱</sup>، علیرضا یآوری پور<sup>۲</sup>، سعید حسنی رمدانی<sup>۳</sup>، حسن حسینی<sup>۴</sup>، مهدی حسن‌زاده<sup>۴</sup>

۱ دانشیار، گروه شیمی، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، تهران، ایران

۲ کارشناس ارشد، گروه شیمی، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، تهران، ایران

۳ دکتری، گروه شیمی، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، تهران، ایران

۴ استادیار، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه یزد، یزد، ایران



تاریخ دریافت:

۹۸/۰۳/۲۰

تاریخ پذیرش:

۹۸/۰۴/۱۲

در این پژوهش نانوالیاف پلی‌یورتان حاوی نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با نانوذرات اکسید فلزی شامل اکسید مس و اکسید کروم تهیه شد. برای این منظور ابتدا نانولوله‌های کربنی توسط نانوذرات اکسید مس به دو روش هیدروترمال (CNT-CuO-h) و فراصوت (CNT-CuO-s) و همچنین نانوذرات اکسید کروم اصلاح شد و سپس محلول پلی‌یورتان ۱۲ درصد حاوی ۰/۷ درصد نانولوله کربنی اصلاح شده الکتروریسی شد. بررسی مورفولوژی و نتایج طیف سنج پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) حاکی توزیع و پراکنده شدن نانوذرات اکسید فلزی بر روی نانولوله‌های کربنی و همچنین توزیع قطر یکنواخت و عاری از دانه تسییحی نانوالیاف کامپوزیتی است. همچنین بررسی‌های ساختاری به روش طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نشان‌دهنده اصلاح سطح نانولوله‌های کربنی با اکسیدهای فلزی مس و کروم می‌باشد. بررسی‌های جذب گاز سولفید هیدروژن نانوفیلترهای حاوی نانولوله‌های کربنی اصلاح شده و مقایسه آن با نانوفیلترهای حاوی نانولوله کربنی و کربن فعال نشان‌دهنده بهبود قابل توجه ظرفیت جذب گاز در نمونه‌های حاوی نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با اکسیدهای فلزی است. نتایج بدست آمده نشان داد افزودن تنها ۰/۷ درصد وزنی نانولوله کربنی اصلاح شده با اکسید مس (CNT-CuO-h) به غشاهای نانولیفی پلی‌یورتان، سبب افزایش سه برابری ظرفیت جذب و افزایش زمان رخنه گاز سولفید هیدروژن می‌شود.

حکایت

نانوالیاف، نانوذرات اکسیدفلزی، جذب گاز، سولفید هیدروژن، ظرفیت فیلتر

واژگان کلیدی

## Enhanced Hydrogen Sulfide Adsorption of Polyurethane Nanofibrous Membranes Using Carbon Nanotubes Decorated with Metal Oxide Nanoparticles

B. Maddah<sup>1</sup>, A. R. Yavaripour<sup>2</sup>, S. Hasani Ramedani<sup>2</sup>, H. Hosseini<sup>3</sup>, M. Hasanzadeh<sup>4\*</sup>

1. Associate Professor, Department of Chemistry, Imam Hossein University, Tehran, Iran

2. M.Sc., Department of Chemistry, Imam Hossein University, Tehran, Iran

3. Ph.D., Department of Chemistry, Imam Hossein University, Tehran, Iran

4. Assistant Professor, Department of Textile Engineering, Yazd University, Yazd, Iran

### Abstract

In this study, polyurethane nanofibers containing carbon nanotubes modified with metal oxide nanoparticles including copper oxide and chromium oxide were prepared. First, carbon nanotubes were modified by hydrothermally (CNT-CuO-h) and ultrasonically (CNT-CuO-s) synthesized copper oxide nanoparticles, as well as chromium oxide, and then 12% polyurethane solution containing 0.7% modified carbon nanotube were electrospun. Morphology and energy dispersive X-ray diffraction (EDX) results indicating the distribution and dispersion of metal oxide nanoparticles on carbon nanotubes, as well as the uniform distribution of bead-free nanofibrous composites. Moreover, structural analysis through Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction patterns (XRD) indicate the modification of carbon nanotube with copper and chromium oxides. Investigation of hydrogen sulfide adsorption on nanofibrous membrane containing modified carbon nanotubes and its comparison with nanofibrous membrane containing carbon nanotubes and activated carbon indicate a significant enhancement in gas adsorption capacity of samples containing carbon nanotubes modified with metal oxides. The results showed that adding only 0.7% (wt.%) carbon nanotube modified with copper oxide (CNT-CuO-h) to polyurethane nanofiber membranes increases the hydrogen sulfide adsorption capacity and gas breakthrough time by three times.

### Keywords

Nanofibers; Metal Oxide Nanoparticles; Gas Adsorption; Hydrogen Sulfide; Filter Capacity

## ۱- مقدمه

سولفید هیدروژن ( $H_2S$ ) بعنوان یکی از گازهای بسیار بدبو و سمی که سبب خوردگی مواد فلزی و تجهیزات صنایع مختلف می‌شود، یکی از متداول‌ترین ترکیبات موجود در سوخت‌های فسیلی و گاز طبیعی به شمار می‌رود [۱، ۲]. با وجود بسیاری از روش‌های مرسوم شیمیایی و فیزیکی برای حذف گاز سولفید هیدروژن، استفاده از ترکیبات جاذب نظیر کربن فعال [۳، ۴]، هیدروکسید آهن [۵، ۶]، زئولیت [۷]، رس [۸]، نانوذرات [۹، ۱۰]، نانولوله‌های کربنی [۱۱]، گرافن [۱۲] و جاذب‌های دیگر به دلیل سادگی، مقرون به صرفه بودن و اثربخشی آن‌ها مورد استقبال پژوهشگران و صنعتگران قرار گرفته است. از آنجایی که ظرفیت جاذب‌ها به شدت وابسته به ترکیبات و مشخصات ساختاری آن‌هاست، روش‌های مختلف اصلاح سطح توسط محققان ارائه شده است [۱۳-۱۵]. علاوه بر این، مشخص شده است که ترکیب انواع مختلف فلزات با جاذب‌ها سبب افزایش ظرفیت جذب آن‌ها شده و آنها را به عنوان یک گزینه مناسب برای جذب آلاینده‌های زیست محیطی تبدیل می‌کند [۱۶-۱۸]. به عنوان مثال، حذف گاز سولفید هیدروژن و دی‌اکسید کربن با نانوذرات اصلاح شده توسط ایتیلن دی‌امین گزارش شده است [۱۹]. همچنین در مطالعه‌ای دیگر [۲۰]، حذف موثر سولفید هیدروژن با زئولیت اصلاح شده با نانوذرات مغناطیسی نشان داده شده است. اصلاح نانولوله‌های کربنی با نانوذرات مس و دی‌اکسید تیتانیوم با قابلیت حذف گازهای اکسید نیتروژن و اکسید گوگرد نیز توسط محققان گزارش شده است [۲۱].

نانوالیاف پلیمری به دلیل داشتن خواصی از جمله نسبت سطح به حجم بسیار زیاد، انعطاف پذیری مناسب در مقایسه با سایر مواد شناخته شده، تخلخل بالا، اندازه منافذ کوچک و قطر کم در بسیاری از کاربردهای مهم مورد استفاده قرار گرفته است [۲۲-۲۴].

مطالعات اخیر محققان حاکی از بکارگیری نانوفیلترهای لیفی به عنوان جاذب موثر برای کنترل آلودگی هوا است [۲۵-۲۷]. بطور مثال می‌توان به استفاده از نانوالیاف کربن فعال اصلاح شده با نانوذرات اکسید مس بعنوان جاذبی مناسب برای حذف گاز سولفید هیدروژن اشاره کرد [۲۸]. همچنین بکارگیری چارچوب‌های آلی-فلزی و نانوذرات  $TiO_2$  در نانوالیاف کربن حاکی از افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی و همچنین تخریب فتوکاتالیستی سولفید هیدروژن بوده است [۲۹].

علیرغم مطالعات صورت گرفته بر روی اصلاح سطح جاذب‌های متداول و بررسی قابلیت حذف گازهای آلاینده، تاکنون از نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با نانوذرات اکسید فلزی نظیر مس و کروم و بکارگیری آن در نانوفیلترهای لیفی پلیمری به منظور تصفیه گازهای آلاینده نظیر سولفید هیدروژن استفاده نشده است. برخورداری از ویژگی‌های منحصربفرد نانولوله‌های کربنی و همچنین قابلیت ارتقاء برخی از خواص آن نظیر جذب و پاکسازی گازهای شیمیایی بوسیله اصلاح سطحی از یکسو، و پتانسیل‌های فراوان نانوالیاف پلیمری در کاربردهای غشایی و فیلتراسیون نظیر دانسیته و قطر کم

الیاف، تخلخل بالا، اندازه منافذ قابل کنترل و انعطاف پذیری بالا از سوی دیگر، موجب شد تا در این مطالعه از نانوالیاف پلیمری حاوی نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با اکسیدهای فلزی به منظور جذب گاز سولفید هیدروژن استفاده شود. برای این منظور ابتدا نانولوله‌های کربنی توسط نانوذرات اکسید مس و کروم اصلاح شد و به روش الکتروریسی در غشای نانوالیاف پلی یورتان قرار گرفت. در ادامه ضمن بررسی‌های ساختاری و مورفولوژیکی نانوفیلترهای لیفی تهیه شده، قابلیت و ظرفیت جذب گاز سولفید هیدروژن مورد ارزیابی و بررسی قرار گرفت.

## ۲- تجربیات

### ۲-۱- مواد

نانولوله کربنی چندجداره (MWCNT) با قطر داخلی کمتر از ۸ نانومتر و طول ۱۰-۳۰ میکرون از شرکت نوترینو تأمین شد. پلی یورتان بر پایه ۱،۴-بوتادین ال، پلی ال ۹۹٪ ( $MW = 4000 \text{ g/mol}$ ) و فنیل ایزوسیانات ۹۸٪ از شرکت سیگما-آلد ریچ تهیه شده‌اند. مس (II) سولفات ۵ آبه، کروم (III) کلرید ۶ آبه، استات روی، هیدروکسید سدیم، هگزامتیلن تترامین و حلال‌های دی‌متیل فرم‌امید (DMF) و تتراهیدروفوران (THF) با درجه خلوص ۹۹/۵٪ ساخت شرکت مرک آلمان مورد استفاده قرار گرفت. همچنین N-N-دی‌متیل فنیلن دی‌آمونیم دی‌کلرید و هیدروکلریک اسید (37% HCl) و  $FeCl_3$  ساخت شرکت مرک به منظور تهیه شناساگر جذب گاز سولفید هیدروژن نیز مورد استفاده قرار گرفت.

### ۲-۲- روش‌ها

#### ۲-۲-۱- سنتز نانولوله کربنی عامل دار شده

سنتز نانولوله کربنی عامل دار شده با اکسید مس به دو روش فراصوت (CNT-CuO-s) و هیدروترمال (CNT-CuO-h) انجام شد. در روش فراصوت، ابتدا ۰/۳ گرم نانولوله کربنی کربوکسیله شده (که طبق روش ارائه شده توسط سایر محققان تهیه شد [۳۰])، به ۷۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد و با دستگاه فراصوت میله‌ای با قدرت ۵۰ وات به مدت ۱۵ دقیقه کاملاً پخش شد. در ادامه ۰/۲ گرم مس (II) سولفات ۵ آبه به محلول اضافه شد و با هم زدن کاملاً حل شد. سپس با دستگاه فراصوت میله‌ای با قدرت ۵۰ وات به مدت ۲۰ دقیقه کاملاً پخش شد. به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق ماند و سپس به آن ۰/۳ گرم هگزامتیلن تترامین اضافه شد. محلول حاصل به اتوکلاو ۱۰۰ میلی‌لیتری فولادی تفلون منتقل شد و به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت. پس از تکمیل واکنش، محصول جامد حاصل از آن فیلتر شده و ۵ مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد تا ناخالصی احتمالی در محصول نهایی حذف گردد. در نهایت در دمای اتاق به مدت ۴۸ ساعت خشک شد.

در سنتز نانولوله کربنی عامل دار شده با اکسید مس به روش

و بهینه سازی قرار گرفت. با ارزیابی مورفولوژی و ساختار نانوالیاف الکتروریسی شده، نمونه نانوالیاف حاوی ۰/۷٪ نانولوله کربنی، ۱۲ درصد پلی یورتان و نسبت ۵۰ از دو حلال DMF/THF تعیین گردید. در ادامه نانوالیاف پلیمری حاوی نانولوله کربنی عامل دار شده با اکسیدهای کروم و مس در فاصله ریسندگی ۱۴ سانتیمتری با ولتاژ ۱۲ کیلوولت و نرخ تزریق ۱ میلی لیتر بر ساعت بر روی زمینه الیاف متخلخل پلی یورتان با ابعاد ۱۰×۱۰ سانتیمتر جمع گردید.

### ۲-۳- تجهیزات

از دستگاه الکتروریسی ساخت شرکت فناوران نانو مقیاس (ایران) به منظور تولید نانو الیاف پلیمری استفاده شد. مورفولوژی و اندازه نانوذرات سنتز شده و همچنین توزیع قطر نانوالیاف تولیدی حاوی این نانوذرات با استفاده از دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Philips CM120 و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Philips XL-30 مجهز به طیف سنج پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) ساخت کشور هلند ارزیابی گردید. به منظور ارزیابی و تعیین مشخصات نانوذرات کامپوزیتی، طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نمونه‌ها توسط دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه ساخت شرکت آمریکایی Perkin Elmer مدل Spectrum 400 تهیه شد. الگوها و طیف‌های XRD توسط دستگاه پراش پرتو ایکس شرکت Philips (PW 1730) با استفاده از پرتونگاری  $Cu\ K\alpha$  انجام شد. همچنین از اسپکتروفتومتر مدل UV-160 A ساخت شرکت Shimadzu (ژاپن) برای ارزیابی عملکرد نانوفیلترهای لیفی حاوی نانوذرات کامپوزیتی به عنوان جاذب گاز سولفید هیدروژن استفاده شد.

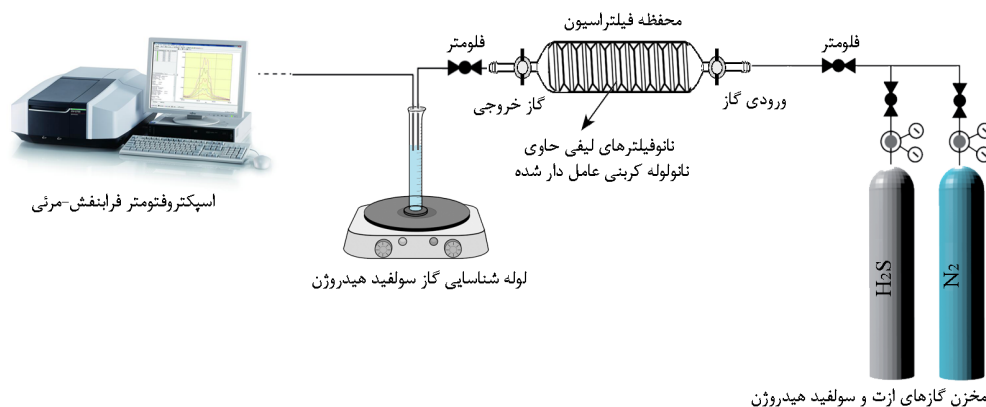
### ۲-۴- بررسی عملکرد جذب گاز سولفید هیدروژن

برای بررسی عملکرد نانوفیلترهای لیفی، از یک مخزن حاوی گاز سولفید هیدروژن و یک مخزن حاوی گاز ازت به عنوان گاز حامل استفاده شد. در مسیر هرکدام از لوله‌های اتصال دهنده مخزن گاز حامل و مخزن گاز سولفید هیدروژن فلومتر قرار داده شد. بعد از

هیدروترمال نیز ابتدا محلول آبی مس (II) سولفات ۵ آبه ۱/۳ مولار در آب دیونیزه تهیه شد. محلول غلیظ سود تا حد اشباع به محلول سولفات مس افزوده شد تا pH محلول به ۷ تنظیم شود. در این حالت مقدار رسوب تشکیل شده مجدداً شروع به حل شدن کرده که با افزایش pH به ۸ رسوب کاملاً آبی رنگ هیدروکسید مس  $Cu(OH)_2$  تشکیل شد. سپس رسوب تهیه شده با کاغذ صافی فیلتر و برای از بین بردن ناخالصی‌ها ۴ مرتبه با آب دیونیزه شستشو داده شد. در ادامه رسوب هیدروکسید مس حاصل به مدت ۱ ساعت در کوره با دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد و رسوب سیاه رنگ اکسید مس (CuO) تشکیل شد. پودر اکسید مس در ۲۰ میلی لیتر آب با دستگاه فراصوت میله‌ای با قدرت ۵۰ وات به مدت ۱۰ دقیقه کاملاً پخش شد. ۰/۱ گرم نانولوله کربنی و ۰/۰۴ گرم سدیم لیگنین سولفونات بعنوان سطح فعال در ۱۰ میلی لیتر آب با دستگاه فراصوت میله‌ای با قدرت ۵۰ وات به مدت ۱۰ دقیقه کاملاً پخش شد. در نهایت دو محلول به هم اضافه شدند و به مدت ۳ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد. برای سنتز نانولوله کربنی عامل دار شده با اکسید کروم (CNT- $Cr_2O_3$ )، ابتدا ۱۰۰ میلی لیتر از محلول ۰/۱ مولار کروم (III) کلرید ۶ آبه تهیه شد و ۰/۲۵ گرم CNTs به مخلوط اضافه شد. pH محلول با استفاده از محلول هیدروکسید سدیم ۲ مولار به آهستگی و قطره‌قطره تنظیم شد تا به حدود ۱۰ رسید و باعث کاهش کامل یون‌های کروم شد. این محلول به مدت ۶ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد. سپس رسوب حاصل از آن به‌طور کامل با استون و آب شسته شد و در دمای اتاق خشک شد. در نهایت محصول به‌دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در آن با دمای ۶۰ درجه سانتیگراد خشک شد.

### ۲-۲-۲- تهیه نانوالیاف پلیمری حاوی نانولوله کربنی عامل دار شده

به منظور تهیه نانوالیاف پلیمری حاوی نانولوله‌های کربنی اصلاح شده، ابتدا پارامترهای موثر نظیر غلظت محلول پلیمری (۸، ۱۲ و ۱۶ درصد وزنی)، نسبت حلال DMF به THF (۳۰:۷۰، ۵۰:۵۰ و ۷۰:۳۰) و درصد نانولوله کربنی (۰/۲، ۰/۷ و ۱/۲ درصد وزنی) مورد مطالعه

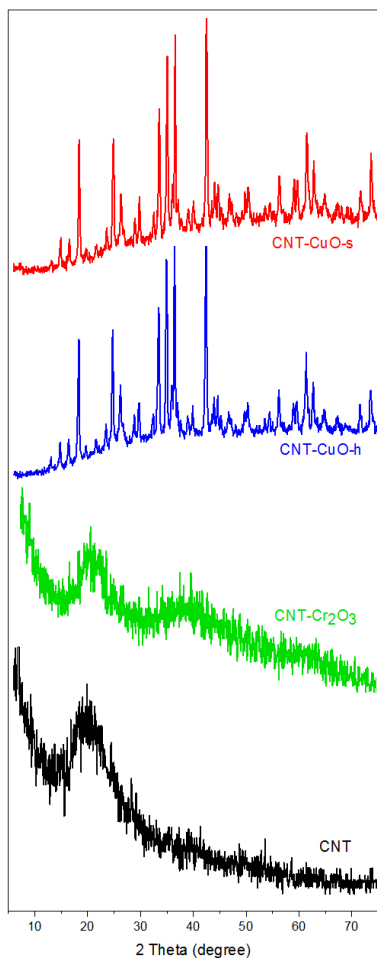


شکل ۱: شماتیک اندازه گیری جذب گاز سولفید هیدروژن توسط نانوالیاف پلیمری.

۶۲/۶ درجه مربوط به اکسید مس می‌باشد [۳۱]. درخصوص الگوی XRD نانولوله کربنی عامل دار شده با اکسید کروم نیز پیک‌هایی در ۲۰ و ۳۸ و ۴۵ درجه مشاهده شد که مربوط به اکسید کروم می‌باشد (شکل ۳) [۳۲]. براین اساس سنتز موفقیت‌آمیز نانولوله‌های کربنی عامل دار شده با اکسیدهای فلزی تأیید می‌شود.

### ۳-۲- مطالعه مورفولوژی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و طیف پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) نانولوله کربنی اصلاح شده با اکسید مس (CNT-CuO-h) و اکسید کروم (CNT-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) در شکل ۴ نشان داده شده‌است. همانطور که ملاحظه می‌شود، نانوذرات اکسید مس و اکسید کروم بر روی نانولوله‌های کربنی پراکنده شده‌اند. بررسی طیف پراش انرژی پرتو ایکس نانولوله اصلاح شده با اکسید مس نشان دهنده حضور مس در ترکیب می‌باشد، بطوریکه ۹۶/۰۹٪ (۹۳/۴۳ درصد وزنی) کربن، ۳/۵۰٪ (۴/۵۳ درصد وزنی) اکسیژن، ۰/۲۳٪ (۱/۱۸ درصد وزنی) مس و همچنین مقدار کمی ۰/۱۸٪ (۰/۸۶ درصد وزنی) ناخالصی کبالت (مربوط به نانولوله



شکل ۳: الگوی XRD نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با اکسید مس به دو روش فراصوت (CNT-CuO-s) و هیدروترومال (CNT-CuO-h) و اکسید کروم (CNT-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

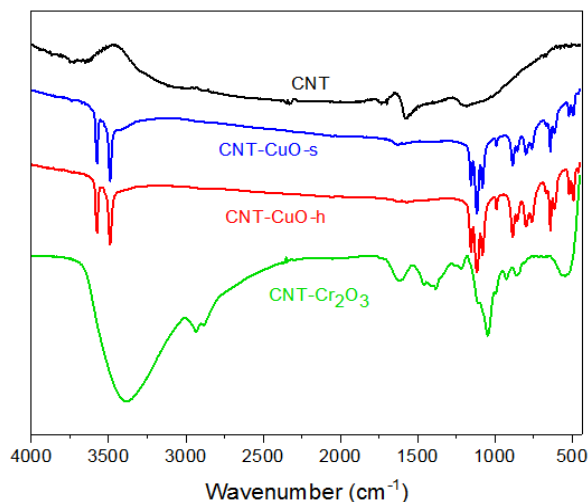
عبور گازها از فلومترها و اختلاط آنها، از لوله جذب گاز متشکل از نانوفیلترهای کامپوزیتی عبور داده شد. گاز پس از عبور از نانوفیلترهای کامپوزیتی مورد نظر وارد مخزن حلال حاوی استات روی می‌شود. استات گاز مورد نظر را در صورت عبور از فیلتر جذب کرده و رسوب شیرینی رنگ تشکیل می‌دهد. در پایان میزان غلظت گاز سولفید هیدروژن توسط اسپکتروفتومتر فرابنفش-مرئی اندازه‌گیری شد. شکل ۱ شماتیک تست جذب گاز را نشان می‌دهد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مطالعات ساختاری

شکل ۲ طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نانولوله‌های کربنی خام و عامل دار شده با اکسیدهای مس و کروم را نشان می‌دهد. در طیف FTIR نانولوله کربنی عامل دار شده با اکسید مس به هر دو روش هیدروترومال و فراصوت، پیک‌های جذبی مشاهده شده در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۵۰۰-۸۰۰ مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های اکسید فلزی (Cu-O) می‌باشد. همچنین پیک‌های ظاهر شده در  $\text{cm}^{-1}$  ۱۱۱۵ مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-C و  $\text{cm}^{-1}$  ۳۴۹۰ مربوط به ارتعاش گروه‌های هیدروکسیل (O-H) هستند [۳۱]. همانطور که ملاحظه می‌شود تفاوت قابل ملاحظه‌ای بین طیف FTIR نمونه‌های سنتز شده به دو روش مختلف وجود ندارد. طیف FTIR نانولوله کربنی عامل دار شده با اکسید کروم نیز دارای یک پیک پهن در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۳۰۰۰-۳۵۰۰ می‌باشد که مربوط به گروه‌های هیدروکسیل است. همچنین ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های متیلن در  $\text{cm}^{-1}$  ۲۸۸۰ و  $\text{cm}^{-1}$  ۲۹۴۳ ظاهر شده‌است.

الگوی XRD نانولوله‌های کربنی عامل دار شده با اکسید مس در شکل ۳ نشان داده شده‌است. پیک مشاهده شده در  $2\theta = 26/3^\circ$  مربوط به نانولوله کربنی و صفحه بلوری با اندیس میلر (۰۰۲) می‌باشد. همچنین پیک‌های ایجاد شده در ۲۰، ۳۸، ۴۵، ۳۶/۴، ۳۴/۹، ۳۳/۴، ۲۴/۷ و ۴۲/۴



شکل ۲: طیف FTIR نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با اکسید مس و اکسید کروم.

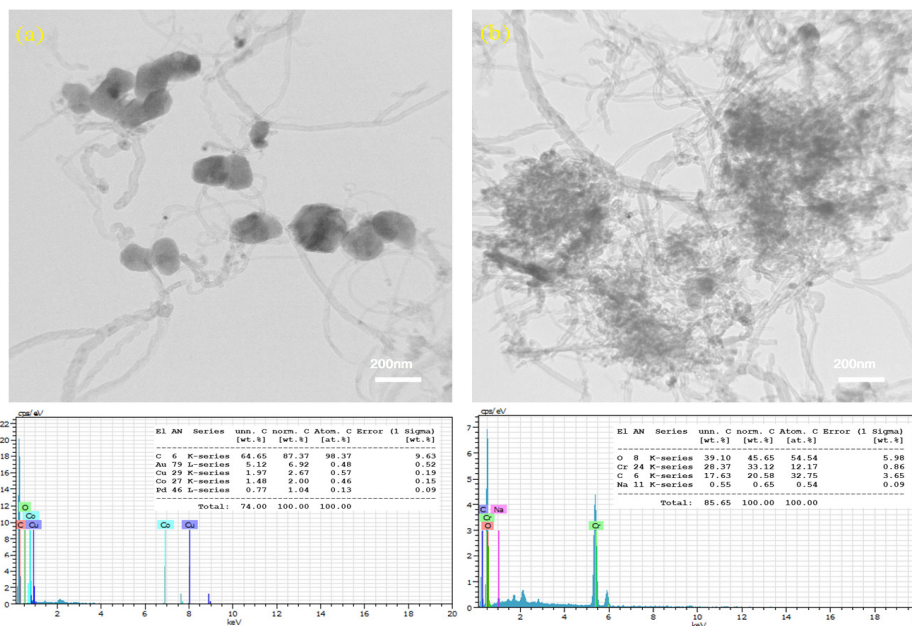
یکنواخت بوده و عاری از عیوب و نواقص ساختاری و دانه تسبیحی هستند. میانگین قطر نانوالیاف ۲۰۰ نانومتر می‌باشد. طیف EDX و نقشه‌های عنصری نانوالیاف کامپوزیتی نیز وجود عناصر کروم، اکسیژن و کربن مربوط به نانولوله‌های کربنی و پلی‌یورتان را تأیید می‌کند. نتایج مشابهی نیز در مورد نانوالیاف کامپوزیتی حاوی نانولوله کربنی عامل دار شده با اکسید مس بدست آمد.

### ۳-۳- بررسی میزان جذب گاز سولفید هیدروژن

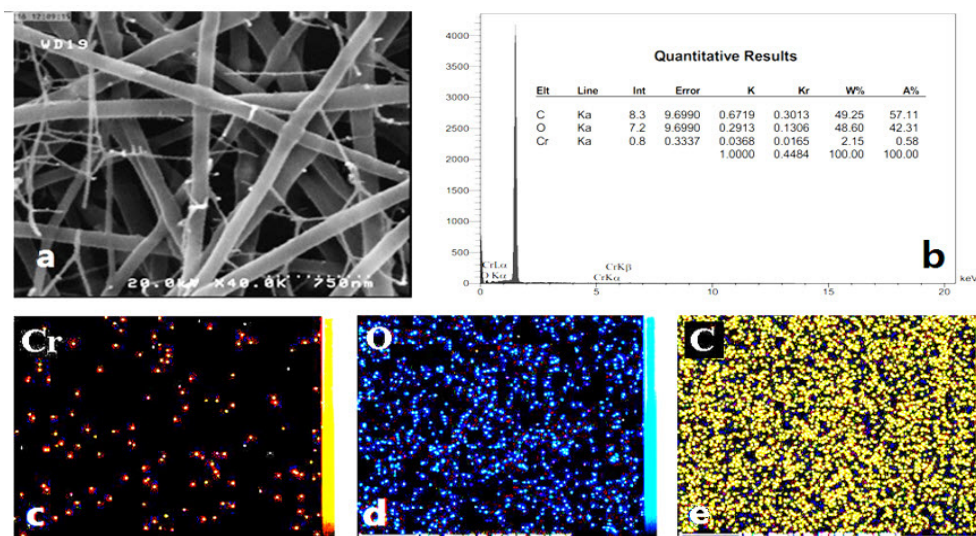
در شکل ۶ نمودار منحنی رخنه گاز سولفید هیدروژن در نانوفیلترلیفی حاوی نانولوله‌های کربنی عامل دار شده با اکسیدمس و اکسید کروم

کربنی کروکسیله شده) در ترکیب حضور دارد. طیف EDX نانولوله کربنی عامل دار شده با اکسید کروم نیز نشان دهنده حضور کروم با ترکیب اتمی متناظر % ۴۰/۰۶ (۲۷/۰۴ درصد وزنی) کربن، % ۴۹/۹۲ (۴۴/۸۹ درصد وزنی) اکسیژن، % ۹/۲۸ (۲۷/۱۳ درصد وزنی) کروم و مقدار کم % ۰/۷۳ (۰/۹۴ درصد وزنی) ناخالصی سدیم است که به ماده اولیه مربوط می‌شود.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نیز آنالیز EDX نانوالیاف پلی‌یورتان حاوی نانولوله کربنی اصلاح شده با اکسید کروم (PU-CNT-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) که در شرایط بهینه الکترورسی شدند در شکل ۵ نشان داده شده است. این نانوالیاف کامپوزیتی دارای توزیع قطر



شکل ۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و طیف پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) نانولوله کربنی اصلاح شده با (a) اکسیدمس سنتز شده به روش هیدروترمال و (b) اکسید کروم.

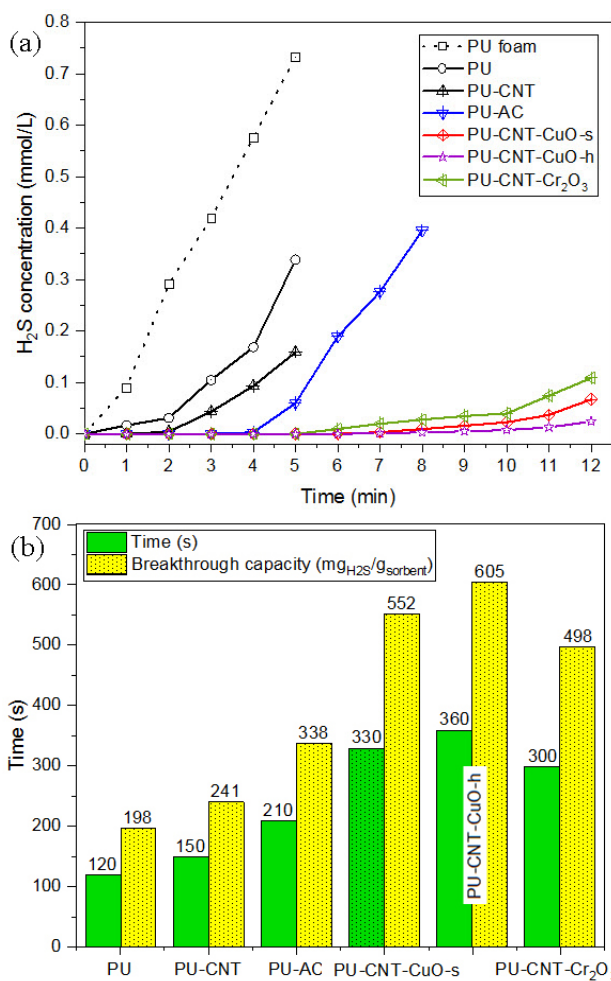


شکل ۵: (a) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوالیاف پلی‌یورتان حاوی نانولوله کربنی اصلاح شده با اکسید کروم، (b) طیف پراش انرژی پرتو ایکس به همراه نقشه‌های عنصری (c) کروم، (d) اکسیژن و (e) کربن.

برخلاف نانوفیلتر لیفی حاوی نانولوله کربنی و حتی کربن فعال به آهستگی افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده ظرفیت فیلتراسیون و جذب بالای این ترکیبات می‌باشد.

#### ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق تاثیر اصلاح نانولوله کربنی با اکسیدهای فلزی شامل اکسید مس و اکسید کروم و بکارگیری آن در ساختار نانوفیلترهای لیفی پلی یورتان بر میزان جذب گاز سولفید هیدروژن مورد ارزیابی و بررسی قرار گرفت. غشای نانولیفی پلی یورتان حاوی نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با اکسیدهای فلزی به روش الکتروریسی تهیه شد. حضور نانوذرات اکسید مس و اکسید کروم بر روی نانولوله‌های کربنی توسط تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری و طیف سنج پراش انرژی پرتو ایکس تأیید شد. بررسی‌های مورفولوژی نانوالیاف تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روشی نشان‌دهنده تولید نانوالیافی با ساختار عاری از نقص (دانه تسبیحی) و با توزیع قطر یکنواخت بوده است. ارزیابی قابلیت جذب گاز سولفید هیدروژن در غشاهای نانولیفی تقویت شده با نانولوله کربنی اصلاح شده با اکسیدهای فلزی نشان‌دهنده افزایش قابل ملاحظه (بیش از سه برابر) میزان جذب گاز و ظرفیت فیلتر پس از افزودن نانولوله کربنی اصلاح شده با اکسید مس تهیه شده به روش هیدروترمال می‌باشد. نتایج این مطالعه که بر روی جذب گاز سولفید هیدروژن صورت گرفت نشان داد که با اصلاح نانولوله کربنی و تهیه غشای نانولیفی می‌توان به نانوفیلتری با ظرفیت جذب و جداسازی بالا برای کنترل آلودگی هوا و حذف آلاینده‌های شیمیایی از محیط زیست دست یافت.



شکل ۶: (a) نمودار منحنی رخنه گاز سولفید هیدروژن و (b) زمان و ظرفیت فیلتر در نانوفیلترهای لیفی مورد مطالعه

نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، حضور نانولوله کربنی در نانوالیاف پلی یورتان سبب افزایش میزان جذب گاز سولفید هیدروژن شده است، بطوریکه زمان رخنه از ۱۲۰ ثانیه به ۱۵۰ ثانیه و ظرفیت فیلتر به میزان ۲۲ درصد افزایش یافته است. همچنین میزان جذب گاز سولفید هیدروژن توسط نانوالیاف پلی یورتان حاوی نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با اکسید مس و اکسید کروم در مقایسه با نانوالیاف پلی یورتان حاوی نانولوله کربنی و حتی کربن فعال بطور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است. در این میان بیشترین میزان جذب گاز سولفید هیدروژن مربوط به نانوالیاف پلی یورتان حاوی اکسید مس (PU-CNT-CuO-h) بوده است. مقایسه ظرفیت فیلترهای نانولیفی تهیه شده نیز نشان می‌دهد که نانوالیاف پلی یورتان حاوی اکسید مس بیشترین ظرفیت جذب را داشته، بطوریکه ظرفیت نانوفیلتر لیفی پلی یورتان با افزودن اکسید مس بیش از سه برابر افزایش یافته است. نکته قابل توجه آنکه غلظت گاز سولفید هیدروژن پس از نقطه اشباع برای نانوفیلترهای حاوی نانولوله کربنی اصلاح شده با اکسیدهای فلزی (مس و کروم)

## ۵- مراجع

- [1] O. Faye, A. Raj, V. Mittal, A. Chedikh, H<sub>2</sub>S adsorption on graphene in the presence of sulfur : A density functional theory study. *Comput. Mater. Sci.* 117 (2016) 110–119.
- [2] X. Wang, T. Sun, J. Yang, L. Zhao, J. Jia, Low-temperature H<sub>2</sub>S removal from gas streams with SBA-15 supported ZnO nanoparticles. *Chem. Eng. J.* 142 (2008) 48–55.
- [3] T. Mochizuki, M. Kubota, H. Matsuda, L.F.D. Elia, Adsorption behaviors of ammonia and hydrogen sulfide on activated carbon prepared from petroleum coke by KOH chemical activation. *Fuel Process. Technol.* 144 (2016) 164–169.
- [4] C. Huang, C. Chen, S. Chu, Effect of moisture on H<sub>2</sub>S adsorption by copper impregnated activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 866–873.
- [5] E. Magnone, S. Dong, J. Hoon, A systematic study of the iron hydroxide-based adsorbent for removal of hydrogen sulphide from biogas. *Microporous Mesoporous Mater.* 270 (2018) 155–160.
- [6] S. Lee, D. Kim, S. Lee, D. Kim, Enhanced adsorptive removal of hydrogen sulfide from gas stream with zinc-iron hydroxide at room temperature. *Chem. Eng. J.* 363 (2019) 43–48.
- [7] L. Sigot, G. Ducom, P. Germain, Adsorption of hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) on zeolite (Z): Retention mechanism. *Chem. Eng. J.* 287 (2016) 47–53.
- [8] K. V. Stepova, D.J. Maquarrie, I.M. Krip, Modified bentonites as adsorbents of hydrogen sulfide gases. *Appl. Clay Sci.* 42 (2009) 625–628.
- [9] A. Daneshyar, M. Ghaedi, M.M. Sabzehmeidani, A. Daneshyar, H<sub>2</sub>S adsorption onto Cu-Zn – Ni nanoparticles loaded activated carbon and Ni-Co nanoparticles loaded c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Optimization and adsorption isotherms. *J. Colloid Interface Sci.* 490 (2017) 553–561.
- [10] Q. Geng, L. Wang, C. Yang, H. Zhang, Y. Zhao, H. Fan, Room-temperature hydrogen sulfide removal with zinc oxide nanoparticle / molecular sieve prepared by melt infiltration. *Fuel Process. Technol.* 185 (2019) 26–37.
- [11] W. Dong, D. Wang, H. Wang, M. Li, F. Chen, F. Jia, Q. Yang, Facile synthesis of In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> / UiO-66 composite with enhanced adsorption performance and photocatalytic activity for the removal of tetracycline under visible light irradiation. *J. Colloid Interface Sci.* 535 (2019) 444–457.
- [12] O. Faye, U. Eduok, J. Szpunar, H<sub>2</sub>S adsorption and dissociation on NH<sub>2</sub>-decorated graphene: A first principles study. *Surf. Sci.* 668 (2018) 100–106.
- [13] P. Ning, S. Liu, C. Wang, K. Li, X. Sun, L. Tang, G. Liu, Adsorption-oxidation of hydrogen sulfide on Fe/walnut-shell activated carbon surface modified by NH<sub>3</sub>-plasma. *J. Environ. Sci.* 64 (2018) 216–226.
- [14] A. Mohamadizadeh, J. Tow, A. Rashidi, A. Mohajeri, M. Golkar, Modification of Carbon Nanotubes for H<sub>2</sub>S Sorption. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 8050–8057.
- [15] M. Seredych, T.J. Bandosz, Adsorption of hydrogen sulfide on graphite derived materials modified by incorporation of nitrogen. *Mater. Chem. Phys.* 113 (2009) 946–952.
- [16] N. Abatzoglou, N. Braid, Y. Hu, Carbon Nano filaments Functionalized with Iron Oxide Nanoparticles for in-Depth Hydrogen Sulfide Adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 9230–9237.
- [17] A. Singh, V. Pandey, R. Bagai, M. Kumar, J. Christopher, G.S. Kapur, ZnO-decorated MWCNTs as solvent free nano-scrubber for efficient H<sub>2</sub>S removal. *Mater. Lett.* 234 (2019) 172–174.
- [18] A. Ghorbel, H. Chekir, N. Trabelsi, S. Khemakhem, Properties of modified crude clay by iron and copper nanoparticles as potential hydrogen sulfide adsorption. *Appl. Clay Sci.* 128 (2016) 123–128.
- [19] A.A. Jameh, T. Mohammadi, O. Bakhtiari, M. Mahdiyfar, Synthesis and modification of Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF-8) nanoparticles as highly efficient adsorbent for H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> removal from natural gas. *Biochem. Pharmacol.* 7 (2019) 103058.
- [20] M.J.J.R. Zendehele, A.R.M. Nakhaei, P.H. Irvani, S. Khodakarim, Comparison of Y and ZSM - 5 zeolite modified with magnetite nanoparticles in removal of hydrogen sulfide from air. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* (2019) 1–8.
- [21] H. Liu, X. Yu, H. Yang, The integrated photocatalytic removal of SO<sub>2</sub> and NO using Cu doped titanium dioxide supported by multi-walled carbon nanotubes. *Chem. Eng. J.* 243 (2014) 465–472.
- [22] S.F. Dehghan, F. Golbabaee, B. Maddah, M. Latifi, H. Pezeshk, M. Hasanzadeh, F. Akbar-Khanzadeh, Optimization of electrospinning parameters for polyacrylonitrile-MgO nanofibers applied in air filtration. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 66 (2016) 912-921.
- [23] B.H. Moghadam, A.K. Haghi, S. Kasaei, M. Hasanzadeh, Computational-based approach for predicting porosity of electrospun nanofiber mats using response surface methodology and artificial neural network methods. *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* 54 (2015) 1404-1425.
- [24] M. Hasanzadeh, B. Hadavi Moghadam, M.H. Moghadam Abatari, A.K. Haghi, On the production optimization of polyacrylonitrile electrospun nanofiber, *Bulg. Chem. Commun.* 45 (2013) 178-90.
- [25] Y. Zhang, S. Yuan, X. Feng, H. Li, J. Zhou, B. Wang, Preparation of nanofibrous metal-organic framework filters for efficient air pollution control. *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 5785–5788.
- [26] J. Xu, C. Liu, P.C. Hsu, K. Liu, R. Zhang, Y. Liu, Y. Cui, Roll-to-Roll Transfer of Electrospun Nanofiber Film for High-Efficiency Transparent Air Filter. *Nano Lett.* 16 (2016) 1270–1275.
- [27] S. Zhang, N. Tang, L. Cao, X. Yin, J. Yu, B. Ding, Highly Integrated Polysulfone/Polyacrylonitrile/Polyamide-6 Air Filter for Multilevel Physical Sieving Airborne Particles. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 29062–29072.
- [28] B. Bajaj, H. Joh, S. Mu, J. Hye, K. Bok, S. Lee, Enhanced reactive H<sub>2</sub>S adsorption using carbon nanofibers supported with Cu / Cu<sub>x</sub>O nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 429 (2018) 253–257.
- [29] G. Zhang, H. Sheng, D. Chen, N. Li, Q. Xu, H. Li, J. He, Hierarchical Titanium Dioxide Nanowire/Metal–Organic Framework/



Carbon Nanofiber Membranes for Highly Efficient Photocatalytic Degradation of Hydrogen Sulfide. Chem. Eur. J. 24 (2018) 15019–15025.

[30] C. Li, Z. Wang, A. Sun, R. Liu, and C. Diao, Magnetic multi-walled carbon nanotubes matrix solid-phase dispersion with dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of ultra trace bisphenol A in water samples. Chromatographia, 80(2017), 1189-1197.

[31] N.M. Mahmoodi, P. Rezaei, C. Ghotbei, M. Kazemeini, Copper Oxide-Carbon Nanotube ( CuO / CNT ) Nanocomposite : Synthesis and Photocatalytic Dye Degradation from Colored Textile Wastewater. Fibers Polym. 17 (2016) 1842–1848.

[32] M. Liang, C. Kwang, Y. Cho, Synthesis and photocatalytic behaviors of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – CNT /  $\text{TiO}_2$  composite materials under visible light. J. Mater. Sci. 45 (2010) 6611–6616.