

تنظیم تخلخل و گاف انرژی کربن‌های مشتق‌شده از پوست پسته از طریق راهبردهای مختلف فعال‌سازی به‌منظور تجزیه نوری کارآمد

مجتبی البوغیش^{۱*}، احمد قلی‌زاده^۱، صدف بشیرخان^۲

۱- دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

۲- دانشکده مهندسی ساخت و تولید، آزمایشگاه کلیدی فناوری‌های آزمایش برای فرآیندهای تولید، وزارت آموزش و پرورش، دانشگاه جنوب غربی
علم و فناوری، میانینگ ۶۲۱۰۱۰، چین

چکیده

کربن‌های فعال از زیست‌توده پوست پسته با استفاده از روش‌های فعال‌سازی فیزیکی (CO_2) و شیمیایی (KOH ، H_3PO_4 و ZnCl_2) تهیه شدند و ویژگی‌های ساختاری، نوری و فوتوکاتالیستی آن‌ها به‌صورت مقایسه‌ای بررسی شد. روش فعال‌سازی تأثیر قابل توجهی بر سطح ویژه، تخلخل و گاف انرژی نوری داشت. فعال‌سازی شیمیایی، به‌ویژه با KOH و ZnCl_2 ، ساختارهای سلسله‌مراتبی میکرو-مزموتخلخل با سطح ویژه بالا ($750-975 \text{ m}^2/\text{g}$) و گاف انرژی کاهش‌یافته ($2.95-2.74 \text{ eV}$) ایجاد کرد که جذب نور مرئی و ظرفیت جذب را بهبود بخشید. آزمون فوتوکاتالیستی متیلن بلو نشان داد که نمونه AC-ZnCl_2 بیشترین بازده را دارد و تقریباً کل رنگ را (۹۸٪) حذف می‌کند و بالاترین ثابت سرعت ظاهری ($k = 0.0498 \text{ min}^{-1}$) را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهند که فعال‌سازی شیمیایی، به‌ویژه با ZnCl_2 ، خواص ساختاری و نوری کربن‌های فعال مشتق‌شده از زیست‌توده را بهینه کرده و عملکرد فوتوکاتالیستی قابل توجهی تحت نور مرئی ارائه می‌دهد، که آن‌ها را برای کاربردهای تصفیه محیط‌زیست مناسب می‌سازد.

کلیدواژه‌ها: کربن فعال؛ فعال‌سازی شیمیایی و فیزیکی؛ پوست پسته؛ گاف انرژی؛ فعالیت فوتوکاتالیستی.

Tailoring Porosity and Band Gap of Pistachio Shell-Derived Carbons via Different Activation Strategies for Efficient Photodegradation

Mojtaba Alboghobeish^{1*}, Ahmad Gholizadeh¹, Sadaf Bashir Khan²

1. School of Physics, Damghan University, Damghan, Iran

2. School of Manufacturing Science and Engineering, Key Laboratory of Testing Technology for
Manufacturing

Process, Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China

Abstract

Activated carbons were prepared from pistachio shell biomass using physical (CO_2) and chemical (H_3PO_4 , KOH , and ZnCl_2) activation methods, and their structural, optical, and photocatalytic properties were comparatively investigated. The activation strategy had a significant effect on the specific surface area, porosity, and optical band gap. Chemical activation, particularly with KOH and ZnCl_2 , produced hierarchical micro-mesoporous structures with high specific surface areas ($750-975 \text{ m}^2/\text{g}$) and reduced band gaps ($2.95-2.74 \text{ eV}$), enhancing visible-light absorption and adsorption capacity. Photocatalytic tests on methylene blue showed that the AC-ZnCl_2 sample exhibited the highest efficiency, achieving nearly complete dye removal (98%) and the highest apparent rate constant ($k = 0.0498 \text{ min}^{-1}$). These results indicate that chemical activation, especially with ZnCl_2 , effectively optimizes the structural and optical properties of biomass-derived activated carbons, leading to significantly improve photocatalytic performance under visible light, making them promising for environmental remediation applications.

Keywords: Activated carbon; Chemical and physical activation; Pistachio shells; Band gap; Photocatalytic activity.

۱- مقدمه

رنگ‌های مصنوعی از آلاینده‌های پایدار و خطرناک فاضلاب‌های صنعتی، به‌ویژه در صنایع نساجی و چاپ هستند که حذف کامل آن‌ها با روش‌های متداول تصفیه امکان‌پذیر نیست. در این میان، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته و به‌ویژه فوتوکاتالیست‌ها به‌عنوان روشی مؤثر برای تخریب آلاینده‌های آلی مورد توجه قرار گرفته‌اند. با این حال، فوتوکاتالیست‌های متداول مانند TiO_2 و ZnO به دلیل گاف نواری وسیع و بازترکیب سریع حامل‌های بار، کارایی محدودی تحت نور مرئی دارند. کربن فعال به‌عنوان یک جاذب و هم‌کاتالیست کارآمد [۱]، به دلیل سطح ویژه بالا، تخلخل سلسله‌مراتبی و ویژگی‌های الکترونیکی مناسب، می‌تواند جذب رنگ و انتقال بار را بهبود بخشد. به‌ویژه، کربن‌های فعال مشتق‌شده از زیست‌توده به دلیل فراوانی، هزینه کم و قابلیت تنظیم ساختار، گزینه‌ای جذاب برای کاربردهای زیست‌محیطی هستند [۲]. روش فعال‌سازی نقش کلیدی در تعیین خواص ساختاری و نوری کربن فعال دارد؛ به‌طوری‌که فعال‌سازی شیمیایی نسبت به فعال‌سازی فیزیکی منجر به توسعه بهتر تخلخل و بهبود پاسخ نوری می‌شود. در این پژوهش، کربن‌های فعال تهیه‌شده از پوست پسته با مسیرهای مختلف فعال‌سازی بررسی شده و نشان داده می‌شود که فعال‌سازی شیمیایی، به‌ویژه با ZnCl_2 ، موجب بهبود قابل توجه عملکرد فوتوکاتالیستی تحت نور مرئی می‌گردد [۳].

۲- مواد و روش‌ها

اسید فسفریک (H_3PO_4)، هیدروکسید پتاسیم (KOH) و کلرید روی (ZnCl_2) از شرکت Merck آلمان تهیه شدند. در تمام مراحل سنتز و شست‌وشو از آب مقطر استفاده شد و کلیه مواد شیمیایی بدون خالص‌سازی اضافی به کار رفتند. برای تهیه پیش‌ماده کربنی، پودر خشک‌شده پوست پسته در کوره CVD با نرخ گرمایش $10^\circ\text{C}/\text{min}$ تا 600°C حرارت داده شد و به‌مدت ۳ ساعت تحت جریان بخار نگه‌داری گردید. کربن حاصل که به‌عنوان پیش‌ماده استفاده شد، **C-Pure** نام‌گذاری شد. چهار مسیر فعال‌سازی شامل فعال‌سازی شیمیایی با KOH ، ZnCl_2 و H_3PO_4 و فعال‌سازی فیزیکی با CO_2 برای تهیه کربن‌های فعال انتخاب شد. شرایط فعال‌سازی (نسبت آغشته‌سازی، دما، زمان و اتمسفر) بر اساس گزارش‌های پیشین و ویژگی‌های پوست پسته تنظیم گردید. در فعال‌سازی با KOH ، نمونه C-Pure با محلول KOH در نسبت وزنی ۱:۲ آغشته و پس از خشک‌کردن در 100°C ، در کوره CVD ابتدا تا 300°C و سپس تا 700°C حرارت‌دهی شد. عملیات در اتمسفر N_2 انجام گرفت و در مرحله ایزوترمال 700°C جریان CO_2 اعمال شد. نمونه پس از شست‌وشو با آب مقطر و محلول HCl و خشک‌کردن، **AC-KOH** نام‌گذاری شد. در فعال‌سازی فیزیکی، نمونه C-Pure تحت جریان CO_2 با نرخ $10^\circ\text{C}/\text{min}$ تا 800°C حرارت داده شد و به‌مدت ۹۰ دقیقه در این دما نگه‌داری گردید. نمونه حاصل **AC-Physical** نام‌گرفت. در فعال‌سازی با

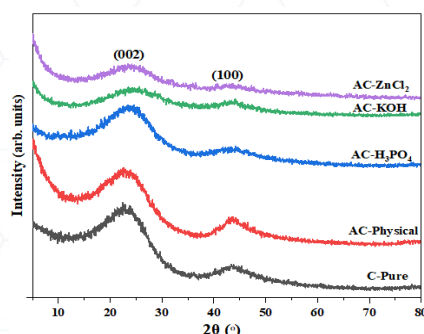
H_3PO_4 ، نمونه C-Pure با محلول اسید فسفریک در نسبت وزنی ۳:۱ آغشته و پس از ۱۲ ساعت، در کوره CVD تحت اتمسفر N_2 تا 500°C حرارت‌دهی شد و به‌مدت ۱ ساعت در این دما ثابت نگه داشته شد. پس از شست‌وشو و خشک‌کردن، نمونه **AC-H₃PO₄** به‌دست آمد. فعال‌سازی با ZnCl_2 به‌صورت تک‌مرحله‌ای انجام شد؛ بدین صورت که پودر پوست پسته با محلول ZnCl_2 در نسبت وزنی ۳:۴ آغشته، خشک و سپس در اتمسفر N_2 تا 500°C حرارت داده شد و به‌مدت ۳ ساعت در این دما نگه‌داری گردید. نمونه پس از شست‌وشو تا رسیدن به pH خنثی و خشک‌کردن نهایی، **AC-ZnCl₂** نام‌گذاری شد.

۳- بحث

۱-۳ بررسی الگوهای XRD

الگوهای XRD نمونه‌های **C-Pure**، **AC-Physical**، **AC-H₃PO₄**، **AC-KOH** و **AC-ZnCl₂** نشان‌دهنده وجود دو قله پهن در نواحی (۰۰۲) و (۱۰۰) هستند که مشخصه ساختار توربوستراتیک و ماهیت عمدتاً آمورف کربن‌های مشتق‌شده از زیست‌توده با مقدار محدودی نواحی گرافیتی می‌باشند [۴]. در نمونه **C-Pure**، موقعیت قله (۰۰۲) بیانگر فاصله بین‌لایه‌ای بالا و نظم

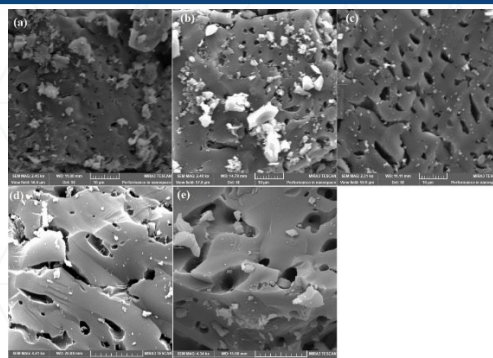
ساختاری پایین است که برای کربن‌های لیگنوسولوزی معمول می‌باشد. با اعمال فعال‌سازی، قله (۰۰۲) به سمت زوایای بالاتر ۲θ جابه‌جا شده و افزایش اندکی در پهنای قله مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده کاهش فاصله بین‌لایه‌ای و بهبود نسبی نظم لایه‌چینی صفحات کربنی است. این اثر در نمونه‌های فعال‌شده با KOH و H₃PO₄ بارزتر بوده و با افزایش درجه گرافیتی‌شدن گزارش شده در مطالعات پیشین هم‌خوانی دارد [۵]. در مقابل، نمونه AC-ZnCl₂ رفتار متفاوتی از خود نشان می‌دهد؛ به‌طوری‌که با وجود حفظ قله (۰۰۲)، جابه‌جایی قله (۱۰۰) به زوایای کمتر بیانگر اختلال نسبی نظم درون‌صفحه‌ای در اثر مکانیسم قالب‌دهی ZnCl₂ و افزایش تخلخل ساختار است [۶]. نمونه AC-Physical تغییرات محدودی نسبت به کربن خام نشان می‌دهد که کارایی پایین‌تر فعال‌سازی فیزیکی در اصلاح ریزساختار کربن را تأیید می‌کند. در مجموع، نتایج XRD نشان می‌دهد که فعال‌سازی شیمیایی، به‌ویژه با KOH و H₃PO₄، منجر به بهبود نظم لایه‌ای کربن می‌شود، در حالی که ZnCl₂ عمدتاً نقش مؤثری در افزایش تخلخل از طریق اثر قالب‌دهی ایفا می‌کند.



شکل ۱ الگوهای XRD کربن‌های فعال تهیه‌شده با روش‌های مختلف فعال‌سازی

۳-۲- بررسی نتایج ریختاری نمونه‌های کربن فعال

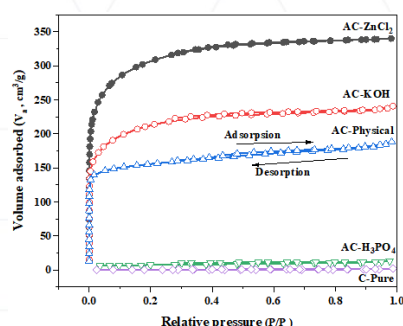
تصاویر SEM در مقیاس ۱۰ میکرومتر تغییرات ریخت‌شناسی کربن‌های مشتق‌شده از پوست پسته را به‌عنوان تابعی از مسیر فعال‌سازی نشان می‌دهند. نمونه C-Pure دارای سطحی متراکم و فشرده با حفرات قابل مشاهده اندک است که با سطح ویژه و حجم حفره بسیار پایین آن مطابقت دارد. در نمونه AC-Physical، فعال‌سازی فیزیکی با CO₂ موجب ایجاد سطحی زیر همراه با کانال‌ها و حفره‌های نیمه‌توسعه‌یافته شده است، هرچند تخلخل ایجادشده محدودتر از نمونه‌های فعال‌سازی‌شده شیمیایی می‌باشد. نمونه AC-H₃PO₄ حفره‌های نامنظم و تا حدی متصل را نشان می‌دهد که بیانگر تکامل محدود ساختار حفره‌ای بوده و با نقش اسید فسفریک به‌عنوان عامل اتصال‌دهنده و ایجاد سطح ویژه نسبتاً پایین سازگار است. در مقابل، نمونه AC-KOH دچار خوردگی شدید ساختاری شده و شبکه‌ای به‌هم‌پیوسته از ریزحفره‌ها و چارچوب‌های کربنی نازک را نشان می‌دهد که با ساختار غالباً ریزحفره‌ای و سطح ویژه بالای آن هم‌خوانی دارد [۷]. نمونه AC-ZnCl₂ دارای بافتی بسیار متخلخل و اسفنج‌مانند با دهانه‌های حفره‌ای توسعه‌یافته و توزیع یکنواخت است که با بیشترین مقدار سطح ویژه و حجم کل حفره‌ها مطابقت دارد. اثر قالب‌دهی و آب‌زدایی ZnCl₂ به تشکیل شبکه‌ای باز و پایدار از حفره‌ها منجر شده است. به‌طور کلی، نتایج SEM هم‌راستا با داده‌های BET بوده و نشان می‌دهد که وجود ساختارهای حفره‌ای سلسله‌مراتبی و به‌هم‌پیوسته در نمونه‌های AC-KOH و AC-ZnCl₂ عامل اصلی عملکرد برتر جذب و فوتوکاتالیستی آن‌ها می‌باشد [۸].



شکل ۲ تصاویر SEM کربن‌های فعال تهیه‌شده به روش‌های مختلف فعال‌سازی (مقیاس = ۱۰ میکرومتر): (a) C-Pure، (b) AC-H₃PO₄، (c) AC-Physical، (d) AC-KOH، (e) AC-ZnCl₂.

۳-۳- بررسی نتایج تخلخل نمونه‌های کربن فعال

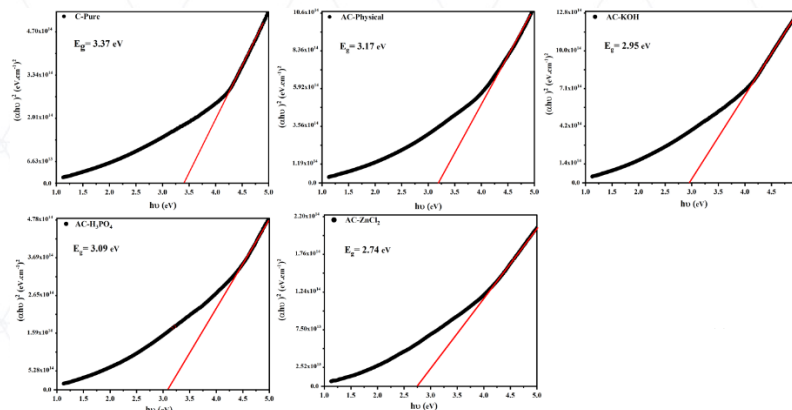
ایزوترم‌های جذب-واجذب نیتروژن نمونه‌های مختلف کربن فعال نشان می‌دهند که نمونه C-Pure دارای سطح ویژه بسیار پایین و حجم حفره ناچیز است که بیانگر ماهیت تقریباً غیرمتخلخل آن می‌باشد. پس از فعال‌سازی، تمامی نمونه‌ها ایزوترم نوع I همراه با هیستریزیس H1 را نشان می‌دهند که مشخصه حضور هم‌زمان ریزحفره‌ها و میان‌حفره‌ها و تشکیل ساختارهای شکاف‌مانند است. با تغییر مسیر فعال‌سازی، افزایش منظم سطح ویژه و حجم کل حفره مشاهده می‌شود. فعال‌سازی فیزیکی با CO₂ موجب بهبود قابل توجه ویژگی‌های بافتی نسبت به کربن خام شده و توسعه میان‌حفره‌ها را تسهیل می‌کند. با این حال، فعال‌سازی شیمیایی تأثیر قوی‌تری بر توسعه تخلخل دارد؛ به‌طوری‌که نمونه‌های AC-KOH و AC-ZnCl₂ بالاترین مقادیر سطح ویژه و حجم حفره را ارائه می‌دهند که نشان‌دهنده تشکیل شبکه‌های حفره‌ای سلسله‌مراتبی به‌خوبی توسعه‌یافته است. در مقابل، نمونه AC-H₃PO₄ دارای سطح ویژه و حجم حفره محدود بوده که بیانگر توسعه ضعیف‌تر تخلخل در این مسیر فعال‌سازی است [۹]. در مقایسه با گزارش‌های پیشین، سطح ویژه بسیار بالای نمونه AC-ZnCl₂ قابل مقایسه با کربن‌های فعال حاصل از پیش‌ماده‌های لیگنوسلولزی متداول بوده و حتی از برخی گزارش‌های مربوط به پوست پسته فراتر می‌رود [۹]. به‌طور کلی، ترتیب توسعه تخلخل به‌صورت AC-ZnCl₂ > AC-KOH > AC-Physical > AC-H₃PO₄ > C-Pure مشاهده می‌شود که نقش غالب فعال‌سازی شیمیایی را در بهبود خواص بافتی تأیید می‌کند. این نتایج با مشاهدات ریخت‌شناسی SEM نیز هم‌خوانی دارد.



شکل ۳ ایزوترم‌های جذب-واجذب نیتروژن کربن‌های فعال تهیه‌شده به روش‌های مختلف فعال‌سازی

۳-۴- محاسبه و بررسی گاف انرژی نمونه‌های کربن فعال

طیف‌های UV-Vis نمونه‌ها برای تعیین ویژگی‌های نوری ثبت شدند و گاف انرژی نوری با استفاده از روش Tauc و فرض گذار مستقیم محاسبه گردید. نمونه C-Pure بیشترین مقدار گاف انرژی را (۳/۳۷ eV) نشان می‌دهد که با کمبود نقص‌ها و سطح فعال پایین آن هم‌خوانی دارد. فعال‌سازی فیزیکی با CO₂ گاف انرژی را به ۳/۱۷ eV کاهش داد، در حالی که فعال‌سازی شیمیایی تأثیر قابل توجه‌تری دارد و به‌ویژه نمونه AC-ZnCl₂ کمترین گاف انرژی (۲/۷۴ eV) را به خود اختصاص داد. نمونه‌های AC-KOH و AC-H₃PO₄ نیز کاهش گاف انرژی محسوسی نشان می‌دهند (۲/۹ eV و ۳/۰۹). کاهش گاف انرژی عمدتاً به ایجاد نقص‌ها و تله‌های الکترونی، بی‌نظمی ساختاری و افزایش تخلخل نسبت داده می‌شود که باعث تشکیل حالت‌های میانی در گاف و انتقال لبه جذب به طول‌موج‌های بلندتر می‌گردد. این رفتار موجب بهبود جذب نور مرئی و افزایش پتانسیل فوتوکاتالیستی کربن‌های فعال‌شده شیمیایی می‌شود و با گزارش‌های پیشین مبنی بر نقش مهندسی نقص‌ها و بی‌نظمی در کاهش گاف و افزایش تحرک حامل‌های بار مطابقت دارد [۱۰].

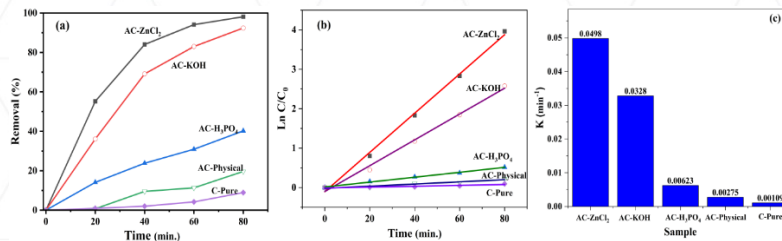


شکل ۴ نمودارهای Tauc کربن‌های فعال تهیه‌شده به روش‌های مختلف فعال‌سازی. مقادیر گاف انرژی نوری در هر نمودار مشخص شده‌اند.

۳-۵- بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌های کربن فعال

فعالیت فوتوکاتالیستی متیلن بلو توسط نمونه‌های کربن فعال در دوز ثابت ۲۰ میلی گرم و تحت نور مرئی نشان داد که نمونه‌های C-Pure و AC-Physical بازده محدودی دارند (۸.۹٪ و ۱۹.۶٪ پس از ۸۰ دقیقه) که به دلیل سطح ویژه پایین و جدایش ناکارآمد حامل‌های بار است. فعال‌سازی شیمیایی موجب بهبود چشمگیر عملکرد شد؛ بازده حذف متیلن بلو پس از ۸۰ دقیقه برای AC-KOH، AC-H₃PO₄ و AC-ZnCl₂ به ترتیب ۴۲٪، ۹۲٪ و ۹۸٪ بود. ثابت سرعت شبه‌مرتبه اول k نیز از min⁻¹ ۰/۰۱۰۹ برای C-Pure به min⁻¹ ۰/۰۴۹۸ برای AC-ZnCl₂ افزایش یافت، که نشان‌دهنده ارتقای کارایی سینتیکی و رفتار شبه‌مرتبه اول در نمونه‌های فعال‌شده شیمیایی است (R² > ۰/۹۹). عملکرد ضعیف C-Pure به سطح ویژه پایین (۰/۷۰ m²/g) و گاف انرژی بزرگ ۳/۳۷ eV نسبت داده می‌شود که جذب نور و فعال‌سازی فوتوکاتالیستی را محدود می‌کنند. نمونه AC-Physical با وجود سطح ویژه بالاتر (۵۹۱/۰۸ m²/g) به دلیل نبود گروه‌های عاملی کافی و مسیرهای انتقال بار ناکارآمد، عملکرد محدودی نشان می‌دهد. نمونه AC-H₃PO₄ با سطح ویژه متوسط (۱۲/۲۶ m²/g) عملکرد متوسطی (۴۲٪) دارد که ناشی از ایجاد نقص‌ها و حالت‌های سطحی در طی فعال‌سازی اسیدی و تسهیل جدایش حامل‌های بار است. بیشترین بهبود مربوط به نمونه‌های AC-KOH و AC-ZnCl₂ است. این دو نمونه سطح ویژه بالا (۷۵۰/۹۷۵-۱۱/۵۷ m²/g)، تخلخل سلسله‌مراتبی و گاف انرژی کاهش‌یافته (۲/۲-۲۴/۹۵ eV) دارند که جذب نور مرئی و تعداد سایت‌های فعال را افزایش می‌دهد [۱۱]. در مجموع، ترکیب ویژگی‌های ساختاری (سطح ویژه و تخلخل بالا) و الکترونیکی (کاهش گاف انرژی) نشان می‌دهد که

فعال‌سازی شیمیایی، به‌ویژه با $ZnCl_2$ ، عملکرد فوتوکاتالیستی را به‌طور قابل‌توجهی بهبود می‌بخشد و از کربن خام و نمونه فعال‌شده فیزیکی برتر است.



شکل ۵ تجزیه‌ی فوتوکاتالیستی متیلن بلو تحت تابش نور مرئی در دوز ثابت کاتالیست ۲۰ میلی‌گرم برای کربن‌های فعال مختلف: (a) بازده حذف (%/), برحسب زمان تابش, (b) تغییرات $\ln(C_0/C)$ برحسب زمان, (c) ثابت‌های سرعت ظاهری (k) برای روش‌های مختلف فعال‌سازی.

۴- نتیجه‌گیری

این مطالعه نشان داد که تنظیم هدفمند مسیر فعال‌سازی، ابزاری مؤثر برای مهندسی تخلخل و گاف انرژی کربن‌های مشتق‌شده از پوست پسته است. فعال‌سازی شیمیایی، به‌ویژه با $ZnCl_2$ ، با ایجاد ساختار متخلخل سلسله‌مراتبی و کاهش گاف انرژی، جذب نور مرئی و عملکرد فوتوکاتالیستی را به‌طور چشمگیری ارتقا داد. این نتایج، پتانسیل بالای کربن‌های زیست‌پایه را برای کاربردهای پایدار تصفیه محیط‌زیست برجسته می‌کند.

۵- مراجع

- [۱] Ardila-Leal, Leidy D., et al. "A brief history of colour, the environmental impact of synthetic dyes and removal by using laccases." *Molecules* 26.13 (2021): 3813.
- [۲] Pattanayak, Dhruti Sundar, et al. "Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for dye removal: current status." *Sustainable Chemistry for the Environment* 7 (2024): 100141
- [۳] Reza, Md Sumon, et al. "Preparation of activated carbon from biomass and its' applications in water and gas purification, a review." *Arab Journal of Basic and Applied Sciences* (2020): 208-238.
- [۴] Ma, Wenjun, et al. "Microwave absorption of carbonization temperature-dependent uniform yolk-shell H-Fe₃O₄@ C microspheres." *Chemical Engineering Journal* 420 (2021): 129875
- [۵] Díaz, Bryan, et al. "Synthesis methods, properties, and modifications of biochar-based materials for wastewater treatment: a review." *Resources* 13.1 (2024): 8
- [۶] Marsh, H., and F. Rodríguez. "Reinoso. Activated Carbon." (2006): 1-506
- Al-Muhtaseb, S.A.; Ritter, J.A. (2003). Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. *Advanced Materials*, 15, 101-114.
- Al-Muhtaseb, S.A.; Ritter, J.A. (2003). Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. *Advanced Materials*, 15, 101-114.
- [۸] Nor Adilla, and Suzana Yusup. "An overview of activated carbons utilization for the post-combustion carbon dioxide capture." *Journal of CO₂ utilization* 13 (2016): 1-16.
- [۹] Yakout, S. M., and G. Sharaf El-Deen. "Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones." *Arabian journal of chemistry* 9 (2016): S1155-S1162.
- [۱۰] Tauc, J., Radu Grigorovici, and Anina Vancu. "Optical properties and electronic structure of amorphous germanium." *physica status solidi (b)* 15.2 (1966): 627-637.
- [۱۱] Houas, Ammar, et al. "Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water." *Applied Catalysis B: Environmental* 31.2 (2001): 145-157.