

اثر قیر قطران بر بهبود کارایی عایق حرارتی ابروژل کربنی بر پایه رزین نووالاک

نقیسه میرآخورلو^۱، حمیدرضا شاهوردی^{۱*}، احمدرضا بهرامیان^۲

۱- دانشکده‌ی مهندسی مواد و معدن، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۲- دانشکده‌ی مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

چکیده

پژوهش حاضر در راستای سنتز ابروژل کربنی ارزان‌قیمت با خواص مطلوب و با رویکرد عایق حرارتی است. در این پژوهش از رزین ارزان‌قیمت نووالاک به‌عنوان ماده اولیه تولید ابروژل پلیمری و روش خشک‌کردن محیطی استفاده شد؛ سپس قیر قطران زغال‌سنگ به‌وسیله غوطه‌وری نمونه‌های پلیمری در محلول قیر به نمونه‌ها اضافه شد. در مرحله بعد، ابروژل‌های پلیمری نووالاک-قیر، در عملیات حرارتی گرماکافت به ابروژل‌های نانو ساختار کربنی تبدیل شدند. نتایج حاصل نشان داد که با این روش می‌توان به ابروژل‌هایی با ساختار نانو و با چگالی قابل-پیش‌بینی دست یافت؛ همچنین با بررسی ریزساختار و ریخت‌شناسی، مشخص شد که این ابروژل‌ها دارای تخلخل بالا، چگالی پایین (حدود ۰/۴-۰/۱) و مساحت سطح ویژه بالا (حدود ۶۰۰) هستند. قیر، زغال‌گذاری بالایی از خود نشان داد و افزودن آن باعث بهبود خواص حرارتی حداقل به میزان ۱۰۰ ثانیه تأخیر در بالا رفتن دما در آزمون تاریخچه حرارتی شد که نتیجه آن دستیابی به عایقی با عملکرد حفاظت حرارتی مطلوب‌تر بود.

واژه‌های کلیدی

ابروژل کربنی
رزین نووالاک
قیر قطران زغال‌سنگ
گرماکافت
خواص حرارتی

*مسئول مکاتبات:

shahverdi@modares.ac.ir

۱ مقدمه

افزایش مداوم رشد جمعیت و سرانه مصرف انرژی در کشورهای مختلف دنیا سبب شده تا استفاده از عایق‌های حرارتی، جایگاه و اهمیت ویژه‌ای در زندگی امروز پیدا کنند [۱]. در سال‌های اخیر تحقیقات فراوانی در زمینه استفاده از ایروژل‌های کربنی به‌عنوان عایق حرارتی شده است [۱،۲]. ایروژل‌های کربنی، نسل جدیدی از مواد کربنی متخلخل سه‌بعدی هستند که در کاربردهای مختلفی از قبیل قطعات مقاوم به حرارت در هواپیماها و فضاپیماهای مافوق صوت [۳]، عایق‌های حرارتی [۴]، نازل موشک‌ها و راکت‌ها [۵] و ابرخازن‌ها [۶] رضایت‌بخش عمل کرده‌اند. این مواد به دلیل ویژگی‌هایی از قبیل نسبت استحکام به وزن و مساحت سطح ویژه بالا، خواصی همچون استحکام مکانیکی مطلوب، پایداری شیمیایی و هدایت حرارتی پایین را فراهم می‌کنند [۷-۹].

روش مرسوم برای ساخت ایروژل‌های کربنی، پلیمری‌شدن مونومرهای رزورسینول و فرمالدهید به روش سل-ژل، خشک‌کردن ژل با دی‌اکسیدکربن فوق‌حرانی و درنهایت گرماکافت ایروژل آلی به‌دست‌آمده در محیط خنثی است [۱۰]. هزینه بالای مواد اولیه، نیاز به تجهیزات گران‌قیمت و زمان طولانی فرایند ساخت، باعث شده تا در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی برای رفع این مشکلات انجام شود. ناصری [۱۱]، پژوهشی با رویکرد مبتنی بر بهینه‌سازی مولفه‌های موادی و فرایندهای مؤثر بر ریزساختار و خواص این مواد، به‌منظور استفاده از ایروژل‌ها به‌عنوان عایق حرارتی دما بالا انجام داده است. راهکار پیشنهادی وی مبتنی بر استفاده از واکنش رزین تجاری ارزان‌قیمت نوولاک با هگزامین (به‌عنوان جایگزین مونومر گران‌قیمت رزورسینول) برای ساخت ژل، پلیمری‌شدن در محیط اشباع از بخار حلال برای امکان‌پذیر شدن پلیمری‌شدن سل-ژل در دماهای بالاتر از دمای جوش استاندارد حلال (کاهش زمان فرایند و افزایش استحکام ژل) و استفاده از روش خشک‌کردن محیطی (به‌جای روش خطرناک و گران‌قیمت سیال فوق

بحرانی) به‌عنوان روشی ساده و ارزان‌قیمت برای خارج کردن حلال و خشک‌کردن ژل است [۱۱]. کاظمی و همکارانش [۱۲]، پس از تهیه ایروژل‌های کربنی از رزین نوولاک، توانستند به‌وسیله پرکردن ایروژل کربنی تهیه‌شده با مواد تغییر فازدهنده، خواص عایقی این ایروژل‌ها را بهبود بخشند. اما همچنان نیاز به تلاش و مطالعه بیشتر برای رسیدن به خواص حرارتی و مکانیکی بهتر این مواد وجود دارد. در این راستا، افزودن ماده‌ای تقویت‌کننده به نوولاک به‌منظور بهبود عملکرد آن به‌عنوان عایق حرارتی می‌تواند مفید باشد. از طرفی بررسی نتایج حاصل از مطالعات حاکی از آن است که سنتز ایروژل‌های کربنی با استفاده از قیر قطران زغال‌سنگ از لحاظ اقتصادی مطلوب بوده و ایروژل کربنی حاصل، عایق حرارتی خوب و دارای ساختار منسجمی است. قیر قطران زغال‌سنگ به دلیل داشتن کربن بالا، سیالیت خوب، قیمت پایین و قابلیت گرافیت‌شدن بالا، ماده اولیه مناسبی برای سنتز ایروژل کربنی است [۱۳]. قیر، عمدتاً حاوی ترکیبات طبیعی با کسر قابل توجهی از ترکیبات آلی است که بعد از کربن‌دار کردن، جامد کربنی نسبتاً زیادی برجای می‌گذارد [۱۴].

قیر قطران یکی از بهترین منابع اقتصادی کربن بوده و ماده نسبتاً ارزان و در دسترس است [۱۵،۷]. متأسفانه تنها مقدار کمی از قیر قطران زغال‌سنگ، مورد استفاده صنعتی و تجاری قرار می‌گیرد و بیشتر آن به‌صورت جامد دور ریختنی هدر می‌رود. بنابراین توسعه مواد بر پایه قیر قطران زغال‌سنگ بسیار باارزش است. مهم‌تر اینکه، در آینده ظرفیت بازار برای این ماده قابل‌توجه بوده و می‌توان از قیرهای رهاشده استفاده کرد [۱۵]. افزودن قیر علاوه‌بر بهبود خواص، می‌تواند باعث کاهش قیمت تولید ایروژل‌های کربنی شود. هدف از پژوهش حاضر، ساخت ایروژل کربنی با خواص مطلوب عایق حرارتی با هزینه‌ای کم و استفاده از مواد ارزان‌قیمت و مناسب، بدون نیاز به تجهیزات خاص است. برای دستیابی به اهداف این پژوهش، سنتز ایروژل‌های کربنی بر پایه رزین نوولاک به همراه قیر قطران، مورد توجه قرار گرفت.

۲ مراحل انجام آزمایش

۲-۱ مواد اولیه و آماده سازی نمونه ها

در این پژوهش از رزین فنولی نوولاک (کد IP502، ساخت شرکت رزیتان، ایران) قیر قطران زغال سنگ (محصول شرکت زرند کرمان) و حلال های ۲-پروپانول و تولوئن (ساخت شرکت دکتر مجللی با درجه خلوص بالای ۹۹٪) استفاده شد.

برای ساخت نمونه ها، ابتدا ایزوژل پلیمری نوولاک به روش سل-ژل سنتز شده، و سپس در محلول قیر قطران زغال سنگ غوطه ور شدند. در انتها ایزوژل های پلیمر/قیر به منظور کربن دار شدن، تحت عملیات گرماکافت قرار گرفتند.

به منظور ساخت ایزوژل پلیمری، ابتدا محلولی شامل ۲۰٪ وزنی نوولاک و ۸۰٪ وزنی ۲-پروپانول تهیه و بعد از حل کامل نوولاک در حلال توسط همزن مغناطیسی در دمای ۹۰°C، محلول در فالكون از جنس پلی پروپیلن ریخته شده و به صورت دربار در اتوکلاو قرار گرفت. به منظور ایجاد فشار داخل اتوکلاو و جلوگیری از خروج حلال داخل فالكون، مقداری از حلال ۲-پروپانول خالص در کنار نمونه ها درون اتوکلاو قرار داده شده و تحت دمای ۱۲۰°C و فشار ۱۵ bar، به مدت ۵ ساعت درون گرمخانه قرار گرفت تا پلیمری شدن انجام شود. با توجه به تحقیقات ناصری و همکارانش [۱۱] میزان ۲۰٪ رزین، مقدار بهینه برای رزین نوولاک از منظر میزان حفرات تشکیل شده، چگالی و تخلخل است.

بعد از تشکیل ژل، به منظور جلوگیری از ترک خوردن نمونه ها در اثر خروج سریع حلال، ابتدا نمونه ها به مدت ۲۴ ساعت در شرایط محیط قرار گرفتند. سپس به منظور تکمیل واکنش پخت و همچنین خروج حلال، به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۷۰°C، به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۹۰°C و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۴۰°C درون گرمخانه قرار دادند تا کاملاً خشک شوند و حلال آن ها خارج شود.

در مرحله بعد، محلول هایی از قیر و تولوئن با نسبت ۵٪ و ۱۰٪ وزنی قیر به وسیله همزن مغناطیسی در

دمای ۹۰°C تهیه شد. سپس یک نمونه از ایزوژل های پلیمری در محلول ۵٪ و یک نمونه دیگر از همان نوع ایزوژل، در محلول ۱۰٪ غوطه ور و به مدت ۱/۵ ساعت در آن ها نگه داری شدند تا محلول حاوی قیر به خوبی در نمونه ها نفوذ کند. به منظور خشک کردن مجدد نمونه ها، ابتدا نمونه ها به مدت ۲۴ ساعت در شرایط محیط و سپس به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۰۰°C درون گرمخانه قرار داده شدند. ترکیب اولیه نمونه های سنتز شده در جدول ۱ آورده شده است. در این جدول ترکیب پیش ماده اولیه آورده شده است.

در انتها برای کربن دار کردن ایزوژل های پلیمر/قیر، نمونه ها ابتدا درون بوتله های سرامیکی قرار داده شدند. سپس برای جلوگیری از اکسید شدن احتمالی نمونه ها، فضای درون بوتله با استفاده از دوده پر شد. بوتله سرامیکی در کوره خلأ با مقدار کمی جریان گاز آرگون، در دمای ۱۱۰۰-۱۰۰۰°C به مدت یک ساعت قرار داده شد؛ سپس نمونه ها تا رسیدن به دمای محیط در شرایط خلأ درون کوره نگه داری شدند. همچنین به منظور اندازه گیری درصد زغال گذاری قیر سخت، مقداری از قیر مورد استفاده با وزن مشخص، همراه نمونه ها درون کوره قرار گرفت و بعد از بیرون آمدن از کوره دوباره وزن شد.

۲-۲ مشخصه یابی نمونه ها

به منظور مشخصه یابی نمونه ها، چگالی آن ها توسط اندازه گیری وزن و حجم نمونه ها با دقت ۰/۰۱ و درصد تخلخل آن ها با استفاده از معادله (۱) [۱۱] اندازه گیری

جدول ۱ درصد ترکیب نوولاک و قیر نمونه ها مربوط به هر کد نمونه

کد نمونه	درصد نوولاک	درصد قیر
N20P0	۲۰	۰
N20P5	۲۰	۵
N20P10	۲۰	۱۰

ایتالیا و آزمون جذب و واجذب نیتروژن با دستگاه TriStar II 3020 Version 3.02 و از شرکت Micromeritics ژاپن انجام شد. سطح ویژه و حجم حفرات با استفاده از روش بروناور-تالر (BET) و توزیع اندازه حفرات و متوسط اندازه قطر حفرات با استفاده از روش برت-جوینر-هالندا (BJH) محاسبه شدند. حجم حفرات با ابعاد کوچکتر از ۱۰۰ nm با این روش به دست می‌آید. همچنین به منظور بررسی میزان هدایت حرارتی نمونه‌ها و چگونگی خواص آن‌ها به عنوان عایق‌های حرارتی از دستگاه صفحه داغ، ساخت دانشگاه تربیت مدرس استفاده شد. در این روش که بر اساس قانون تیلور طراحی شده است، دمای سطح داغ نمونه معادل ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد ثابت نگه داشته شده و تغییرات دمای سطح مقابل نمونه با زمان ثبت می‌شود. در این روش محاسبه هدایت حرارتی بر اساس حل حالت انتقالی معادله انرژی، با دو توزیع دمای سطوح نمونه انجام می‌شود.

۳ بحث و نتایج

جدول ۲، خواص فیزیکی ایروزل‌های کربنی تهیه‌شده از نوولاک و قیر را نشان می‌دهد. طبق مطالعات انجام‌شده، چگالی مطلوب برای ایروزل‌های کربنی ساخته‌شده در محدوده ۰/۵-۰/۱ است [۱۶] که چگالی‌های به‌دست‌آمده در این محدوده قرار دارند. چگالی، عامل مهمی در کنترل هدایت حرارتی است. با توجه به بیشتر بودن چگالی واقعی، جزء قیر نسبت به نوولاک و بر اساس قانون مخلوط‌ها، انتظار می‌رود با افزایش درصد قیر، چگالی افزایش یابد. برای به‌دست‌آوردن درصد جرمی قیر بعد از کربنه‌دار کردن، مقداری از قیر با وزن معلوم همراه نمونه‌ها داخل کوره گرماکافت قرار گرفت و با وزن کردن مجدد قیر بعد از گرماکافت، درصد زغال‌گذاری آن به‌دست آمد.

شکل ۱-الف، ۱-ب و ۱-پ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ایروزل‌های کربنی با ترکیب شیمیایی ۲۰% نوولاک و به ترتیب ۵۰%، ۵% و ۱۰% قیر را نشان می‌دهند. مشاهده می‌شود با افزایش درصد قیر، اندازه

شد. در این معادله، Φ درصد تخلخل، ρ_a چگالی ظاهری و ρ_r چگالی واقعی ایروزل‌ها هستند. که برای نوولاک ۱/۲۵ و برای قیر قطران زغال‌سنگ ۱/۴۱ اندازه‌گیری شده است. برای اندازه‌گیری چگالی واقعی قیر قطران زغال‌سنگ، از روش ارشمیدس استفاده شد. چگالی واقعی برای نمونه‌های پلیمری به همراه قیر با استفاده از معادله (۲) [۱۱] به‌دست آمد. در این معادله درصد وزنی قیر در نمونه، درصد وزنی نوولاک در نمونه، چگالی واقعی قیر و چگالی واقعی نوولاک است. همچنین برای تعیین درصد تخلخل نمونه‌های کربنی، ρ_r برابر با ۱/۸ که چگالی واقعی کربن است در نظر گرفته شد.

$$\Phi = (1 - \frac{\rho_a}{\rho_r}) \times 100 \quad (1)$$

$$\frac{1}{\rho_r} = \frac{w_{pitch}}{\rho_{pitch}} + \frac{w_{nov}}{\rho_{nov}} \quad (2)$$

برای به‌دست‌آوردن درصد جمع‌شدگی نمونه‌ها، از معیار درصد جمع‌شدگی خطی و حجمی بنا بر معادله (۳) [۱۱] استفاده شد. که در این معادله d_f قطر (حجم) پیش از خشک کردن یا گرماکافت و d_i قطر (حجم) پس از خشک کردن یا گرماکافت است.

$$L_{sh} = \frac{d_f - d_i}{d_i} \quad (3)$$

به‌منظور بررسی ریزساختار و ریخت‌شناسی، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل‌میدان مدل Mira3 ساخت شرکت Tescan از کشور چک با بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰۰ برابر استفاده شد. سپس هر یک از تصاویر به کمک نرم‌افزار ImageJ از نظر اندازه کلونیدها تحلیل شدند. همچنین به‌منظور بررسی ساختار و بلورینگی، از آزمون پراش پرتو ایکس با استفاده از دستگاه Philips X'pert و در محدوده زاویه، ۱۰ تا ۸۰ درجه با ولتاژ ۴۰ kV و جریان ۴۰ mA استفاده شد.

بررسی اندازه حفرات و توزیع اندازه حفرات در ساختار، توسط آزمون تخلخل‌سنج جیوه‌ای با دستگاه مدل Prosimeter Pascal 440 شرکت Thermo Finnigan

جدول ۲ خواص فیزیکی ابروژل‌های کربنی تهیه شده

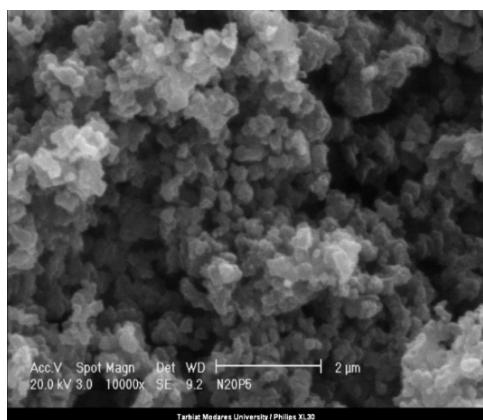
کد نمونه	چگالی ظاهری (g/cm^3)	درصد جرمی کربن حاصل از نوولاک	درصد جرمی کربن حاصل از قیر	درصد تخلخل	درصد جمع شدگی
N20P0	۰/۳۳	۱۰۰	۰	۸۱/۸۸	۲۳/۲۰
N20P5	۰/۳۷	۹۲/۲۵	۷/۷۵	۷۹/۳۶	۱۸/۸۳
N20P10	۰/۲۹	۹۱/۸۸	۸/۱۲	۸۳/۶۳	۲۲/۹۴

گذشته [۱۸]، بین کلوئیدها اتصالاتی دیده می شود که نشان از استحکام مکانیکی بالا دارد و می توان نتیجه گرفت، فرایند خشک کردن در فشار محیط باعث جمع شدگی قابل توجهی نشده است.

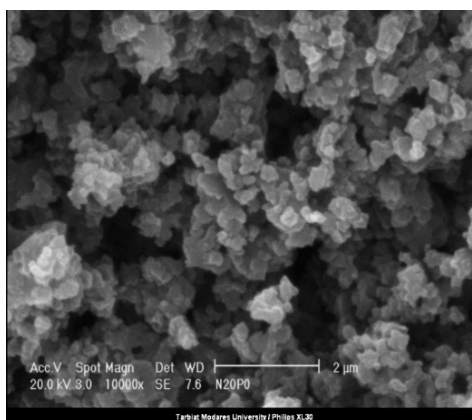
نتایج مربوط به ساختار ابروژل‌های کربنی که با استفاده از آزمون تخلخل سنج جیوه‌ای به دست آمده‌اند، در شکل‌های ۳ و ۴ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می شود، با افزایش فشار در نمونه ابروژل نوولاک خالص، پس از پرشدن ماکرو حفرات فشار تقریباً ثابت می شود. ثابت شدن فشار بدان معنی است که میزان ماکرو حفرات در ساختار بسیار بیش تر از مزو حفرات است. درواقع نمونه ابروژل نوولاک خالص، ساختار ماکرو متخلخل دارد. اما با توجه به منحنی‌های مربوط به ابروژل‌های حاوی قیر در شکل ۴، مشاهده می شود که با افزودن قیر، فشارهای اولیه برای پرشدن حفرات بزرگ تر به فشارهای تقریباً بالاتر انتقال می یابد. این بدان معنی است که ترکیب شدن قیر در ساختار ابروژل نوولاک، به ایجاد حفراتی کم تر با اندازه‌های کوچک تر می انجامد. همان‌گونه که از منحنی‌های توزیع اندازه حفرات نیز مشخص است، با افزودن قیر، از میزان حفرات بزرگ کاسته شده و به‌طور کلی حجم کلی حفرات نیز کاهش می یابد. این موضوع را می توان به کوچک تر شدن حفرات در اثر نشستن لایه‌هایی از قیر بر روی کلوئیدها و همچنین جمع شدگی در ساختار

کلوئیدها افزایش پیدا کرده است. نمودار فراوانی حاصل از هرکدام از این تصاویر با استفاده از نرم افزار ImageJ در شکل ۲ آمده است. در شکل ۲ الف، ب و پ به ترتیب میزان ۰٪، ۵٪ و ۱۰٪ قیر در ترکیب ابروژل‌های کربنی حضور دارد. توجه به نمودارها نیز افزایش در اندازه کلوئیدها با افزایش درصد قیر را نشان می دهد. همچنین با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی و نمودارها، ابروژل کربنی متشکل از شبکه‌ای از ذرات کلوئیدی یکنواخت و به هم پیوسته با میانگین ابعاد کمتر از ۱۵۰ نانومتر است. منشأ تشکیل چنین ریزساختاری را باید در پدیده جدایی فازی جست و جو کرد. با پیشرفت واکنش پلیمری شدن، جرم مولکولی افزایش و بی نظمی سامانه کاهش می یابد؛ این امر منجر به افزایش انرژی آزاد گیبس سامانه واکنشی می شود. درنهایت، با افزایش انرژی آزاد گیبس و مثبت شدن آن، پدیده جدایی فازی از طریق سازوکار هسته گذاری و رشد روی می دهد که این امر منجر به تشکیل ذرات شبه کلوئیدی در محلول می شود [۱۷]. با پیشرفت واکنش در نقطه ژل، ذرات تشکیل شده، تشکیل شبکه سه بعدی می دهند. بنابراین می توان نتیجه گرفت، ساختار ابروژل کربنی به صورت ذرات کلوئیدی است و در حین فرایند غوطه وری، ذرات قیر بر روی کلوئیدهای ژل نوولاک نشسته‌اند و باعث درشت تر شدن آن‌ها شده‌اند.

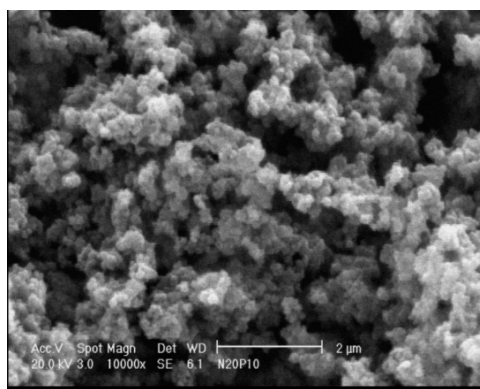
همچنین طبق مشاهدات انجام گرفته در مطالعات



ب

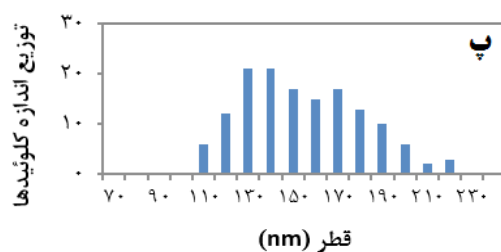
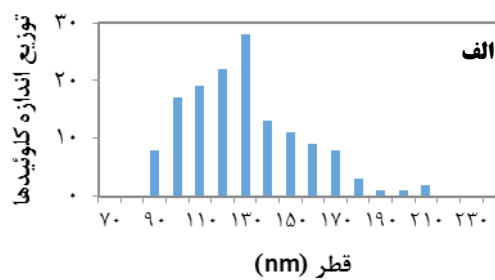
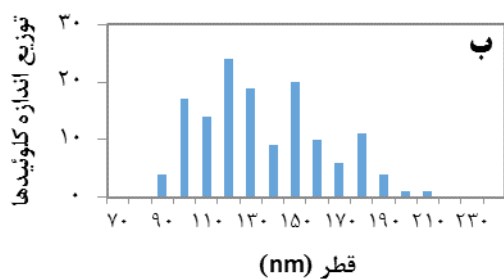


الف

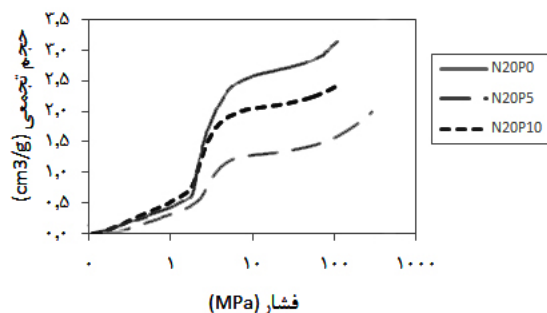


پ

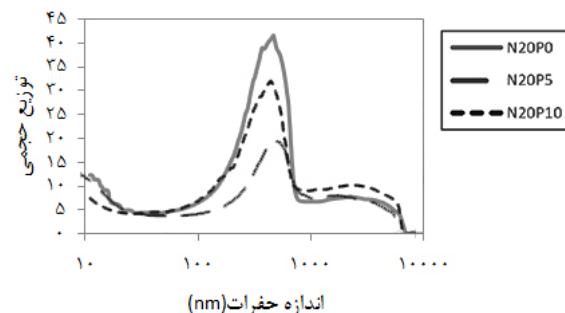
شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ابروژل‌های کربنی با کدهای الف (N20P0، ب (N20P5 و پ (N20P10



شکل ۲ نمودار فراوانی اندازه (قطر) کلویدها برای ابروژل‌های کربنی با کدهای الف (N20P0، ب (N20P5 و پ (N20P10



شکل ۴ حجم تجمعی حفرات ابروژل‌های کربنی



شکل ۳ توزیع اندازه حفرات ابروژل‌های کربنی

جدول ۳ مساحت سطح ویژه نمونه‌ها و جدول ۴ حجم حفرات نمونه‌ها را در دو آزمون تخلخل سنج جیوه‌ای و جذب-واجذب نیتروژن نشان می‌دهد. با توجه به مطالعات انجام‌شده، مقدار مطلوب برای مساحت سطح ویژه ابروژل‌های کربنی در محدوده $500-800 \text{ m}^2/\text{g}$ است [۱۶]. مراجعه به جدول ۳ نشان می‌دهد که ابروژل‌های کربنی تهیه‌شده بر پایه رزین نوولاک و قیر دارای مساحت سطح ویژه بالا و مطلوب هستند. همچنین، از آنجاکه ساختار ابروژل‌ها عمدتاً حاوی میکرو حفرات هستند، جذب نیتروژن تنها در چند لایه می‌تواند صورت گیرد و مساحت سطح ویژه واقعی نسبت به گزارش آزمون بالاتر است [۱۸].

با افزایش غلظت قیر، مساحت سطح ویژه ابروژل‌های کربنی ابتدا افزایش و سپس کاهش یافته است. برای توجیه رفتار مشاهده‌شده باید به مقدار تخلخل و اندازه حفره توجه نمود. هرچه تخلخل بیش‌تر و اندازه حفرات ریزتر شود، مساحت سطح ویژه نیز افزایش می‌یابد. البته لازم به توضیح است که عمدتاً حفرات از نوع میکرو و مزو، بر اندازه مساحت سطح تأثیرگذارند و حفراتی از نوع ماکرو معمولاً اثر قابل توجهی بر این مولفه ندارند.

مطابق داده‌های جدول ۴، با افزایش غلظت قیر، ابتدا حجم کل حفرات و در نتیجه درصد تخلخل ابروژل کربنی

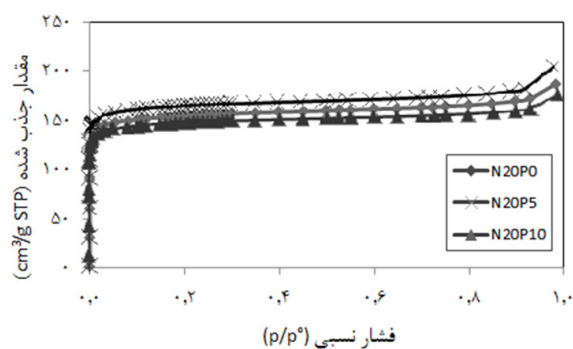
ابروژل‌های کربنی حاوی قیر مرتبط دانست. با توجه به شکل ۴ و از آنجاکه حجم تجمعی می‌تواند معیاری از تخلخل ساختار باشد، با افزایش قیر در ابروژل کربنی، حجم تخلخل کاهش می‌یابد؛ که این موضوع با روند داده‌های به‌دست‌آمده همخوانی دارد.

برای درک بهتر ساختار حفرات و توزیع آن‌ها به ویژه حفرات مزو و میکرو، آزمون جذب-واجذب نیتروژن در دمای 77 K انجام شد. شکل ۵ منحنی جذب ایزوترم نیتروژن و شکل ۶ منحنی توزیع حفرات برای نمونه‌های کربنی با کدهای الف) N20P0، ب) N20P5 و پ) N20P10 را نشان می‌دهد.

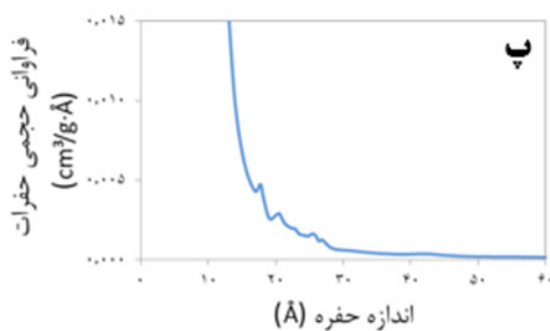
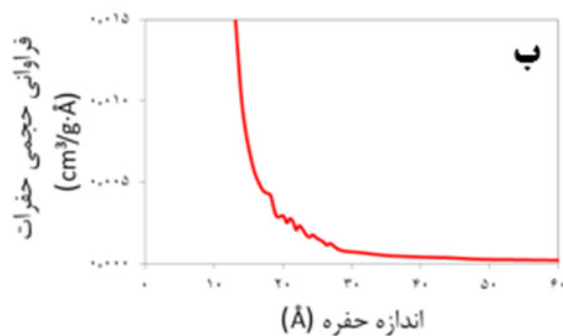
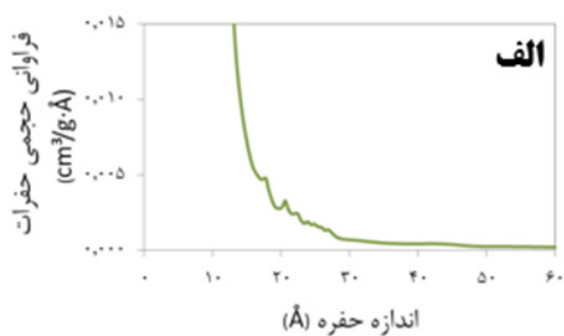
در شکل ۵ میزان جذب به مقدار زیادی وابسته به مقدار میکرو حفرات و مساحت سطح ویژه است [۱۹]. در فشارهای نسبتاً پایین، افزایش شدیدی در منحنی جذب مشاهده می‌شود که ناشی از حضور میکرو حفرات در ساختار ابروژل کربنی است و مقدار آن در تمام ترکیب‌ها تقریباً برابر است. در فشارهای نسبتاً بالا نیز، افزایشی شدید در منحنی جذب مشاهده می‌شود که ناشی از حضور مزو حفرات در ساختار ابروژل کربنی است. با مشاهده شکل ۶، توزیع حفرات عمدتاً در حفراتی با اندازه حفره زیر 2 nm انجام شده است که با توجه به طبقه‌بندی ارائه‌شده توسط آیوپاک، از وجود ساختاری با حضور بسیار زیاد میکرو حفرات خبر می‌دهد.

جدول ۳ مساحت سطح ویژه نمونه‌ها در آزمون تخلخل سنج
جیوه‌ای و آزمون جذب-واجذب نیتروژن

مساحت سطح ویژه حاصل از جذب-واجذب نیتروژن ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	مساحت سطح ویژه حاصل از تخلخل سنج جیوه‌ای ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	کد نمونه‌ها
۶۰۷/۲۵	۱۲۳/۹۳	N20P0
۶۳۸/۱۴	۱۷۱/۴۰	N20P5
۶۰۰/۷۷	۷۶/۵۶	N20P10



شکل ۵ منحنی جذب هم‌دمای نیتروژن برای ابروزل‌های کربنی



شکل ۶ منحنی توزیع حفرات آزمون جذب-واجذب نیتروژن برای ابروزل‌های کربنی با کدهای الف) N20P0، ب) N20P5 و پ) N20P10

جدول ۴ حجم حفرات در آزمون تخلخل سنج جیوه‌ای و آزمون جذب-واجذب نیتروژن

کد نمونه‌ها	حجم کل حفرات حاصل از تخلخل‌سنج جیوه‌ای ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	حجم کل حفرات حاصل از جذب- واجذب نیتروژن ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	حجم مزو حفرات ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	حجم میکرو حفرات ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
N20P0	۳/۰۸	۰/۳۰	۰/۰۷۰	۰/۲۲
N20P5	۱/۹۷	۰/۳۱	۰/۰۷۲	۰/۲۴
N20P10	۲/۴۵	۰/۲۸	۰/۰۵۶	۰/۲۲

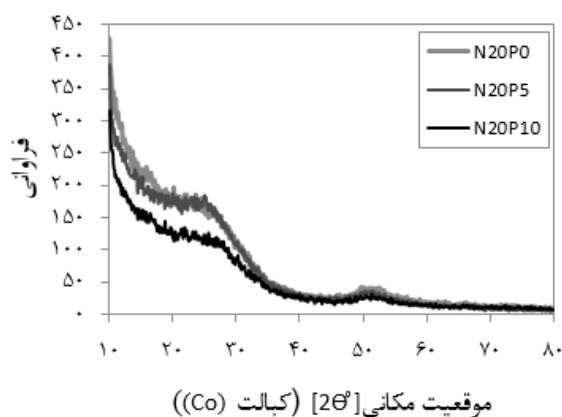
(۰۰۲) و (۰۰۴) در گرافیت در نظر گرفت؛ اما از آنجاکه این قله‌ها بسیار پهن هستند، ماده آمورف است [۲۲-۲۰]. ساختار آمورف در این ایزوژل‌ها به کارکرد آن‌ها به عنوان عایق حرارتی کمک می‌کند.

طبق روش توضیح داده شده در منبع [۲۳] و با کمک نتایج آزمون تخلخل سنج جیوه، محاسبات انجام شده برای سنجش تغییر خواص مکانیکی در جدول ۵ آمده است. در این جدول فشار P_f یکی از مشخصه‌های مواد در آزمون تخلخل سنج جیوه، K مدول توده، ρ_b چگالی ظاهری (چگالی توده)، β میانگین شیب در ناحیه فشار پایین نمودار تغییرات حجم بر اساس فشار ($P < P_f$) و E مدول یانگ است. همان‌طور که در جدول مشخص

افزایش می‌یابد؛ که این امر منجر به افزایش مساحت سطح ویژه می‌شود. در ادامه با افزایش دوباره غلظت قیر به میزان ۱۰ درصد، حجم کل حفرات و در نتیجه درصد تخلخل ایزوژل کربنی کاهش می‌یابد؛ این امر منجر به کاهش مساحت سطح ویژه می‌شود. البته به دلیل کاهش غیرعادی چگالی نمونه N20P10، نمی‌توان این موضوع را با قطعیت بیان کرد، اما در حالت کلی پیش‌بینی می‌شود که با افزایش درصد قیر، چگالی و مساحت سطح نیز افزایش یابد.

* بنا بر طبقه‌بندی ارائه شده توسط آیوپاک، حفرات ماده متخلخل برحسب اندازه در سه گروه میکرو حفرات (با اندازه کمتر از ۲ نانومتر)، مزو حفرات (با اندازه حفرات بین ۲ و ۵۰ نانومتر) و ماکرو حفرات (با اندازه بزرگ‌تر از ۵۰ نانومتر) طبقه‌بندی می‌شوند.

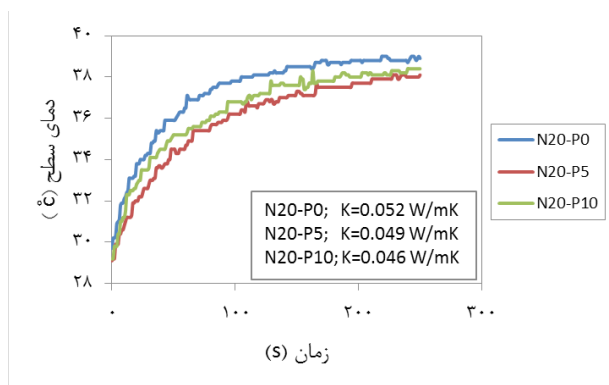
با توجه به این‌که ساختار و ریخت‌شناسی در خواص حرارتی نمونه‌های تهیه شده اثرگذار است، شناسایی ساختار و بلورینگی ایزوژل کربنی تهیه شده، انجام شد. نتایج مربوط به آزمون پراش پرتو ایکس در شکل ۷ آورده شده است. بررسی نتایج نشان می‌دهد که در پایان مرحله گرماکافت، کربن حاصل از نوولاک و قیر هردو بی‌شکل هستند و هیچ‌گونه ساختار بلورین در نمونه‌ها پدید نیامده است. از این‌رو ایزوژل کربنی بی‌شکل تشکیل شده است. قله‌های مشاهده شده در زوایای حدود 25° و 50° را می‌توان متناظر با صفحات



شکل ۷ نتایج آزمون پراش پرتو ایکس

جدول ۵ خواص مکانیکی محاسبه شده به کمک آزمون تخلخل سنج جیوه ای

نمونه	P_t (MPa)	K_f (nm MPa ^{0.25})	K (MPa)	β (MPa g.cm ⁻³)	E (MPa)
N20P0	۴/۰	۶۳۷/۸۸	۲/۳۳	۰/۷۷	۴/۱۹
N20P5	۲/۶	۸۸۱/۱۶	۲/۲۴	۰/۸۳	۴/۰۳
N20P10	۳/۰	۷۹۱/۴۹	۲/۹۳	۰/۸۵	۵/۲۷



شکل ۸ نتایج حاصل از آزمون هدایت حرارتی

در محیط اشباع از بخار حلال با موفقیت انجام شد و ژل‌های تهیه شده، کاملاً دارای ساختار کلونیدی و حفرات در مقیاس نانومتری بودند.

- افزایش قیر در نمونه‌ها منجر به افزایش اندازه کلونیدها و مزو حفره شدن ساختار ایروژل‌های کربنی شد. در این صورت می‌توان خواص مطلوب ایروژل کربنی را به‌طور هم‌زمان با خواص مکانیکی داشت.
- به دلیل کمتر بودن هدایت حرارتی قیر از نوولاک و کاهش اندازه حفرات با افزایش قیر، خواص حرارتی ایروژل کربنی ازجمله خواص مربوط به عایق حرارتی، با افزایش درصد قیر افزایش یافت.
- پژوهش حاضر به تهیه ایروژلی نانو ساختار کربنی با خواص مطلوب به‌عنوان عایق حرارتی مطلوب انجامید.

شده است با اضافه کردن قیر، K_f که معیاری از سفتی مواد است افزایش یافته است. این موضوع بیان‌گر این است که حضور قیر تا حدودی خواص مکانیکی ایروژل کربنی را بهبود داده است.

شکل ۸ نتایج حاصل از آزمون تاریخچه دما-زمان حاصل از آزمون هدایت حرارتی برای نمونه‌های کربنی با درصدهای مختلف از قیر را نشان می‌دهد. ضریب هدایت حرارتی‌های (K) به‌دست‌آمده از این آزمون در حدود ۰/۰۵ W/mK بوده که نشان می‌دهد نمونه‌های ساخته‌شده عایق حرارتی بسیار خوبی هستند.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش قیر دمای سطح و هدایت حرارتی کاهش پیدا کرده است. می‌توان گفت حداقل به میزان ۱۰۰ ثانیه تأخیر در بالا رفتن دما در منحنی تاریخچه دما-زمان مشاهده می‌شود. ضریب هدایت حرارتی قیر از نوولاک کم‌تر است، پس با افزایش قیر هدایت حرارتی کاهش می‌یابد. همچنین عوامل مؤثر در هدایت حرارتی فاز جامد چگالی و اندازه حفرات است [۲]. با توجه به آزمون تخلخل سنج جیوه‌ای با افزایش قیر حفرات ریزتر شده و تعداد آن‌ها بیشتر شده است، پس به‌طور کلی با افزایش قیر انتظار کاهش هدایت حرارتی و بهبود خواص عایق حرارتی می‌رود که توسط این آزمون نیز به اثبات رسیده است.

۴ نتیجه‌گیری

- تهیه ایروژل‌های نوولاک-قیر توسط فرایند سل-ژل

مراجع

- 1- Iker U.Z. Sanli D. Erkey C., Applications of Aerogels and Their Composites in Energy-Related Technologies, Department of Chemical and Biological Engineering Koc University, 157-176, 2014.
- 2- Wiener M. Reichenauer G. Braxmeier S. Hemberger F. Ebert H.P., Carbon Aerogel-Based High-Temperature Thermal Insulation, *International Journal of Thermophysics*, 30(4), 1372-1385, 2009.
- 3- Grujicic M. Pandurangan B. Zhao C. Biggers S. Morgan D., Hypervelocity Impact Resistance of Reinforced Carbon-Carbon/Carbon-Foam Thermal Protection Systems, *Applied Surface Science*, 252(14), 5035-5050, 2006.
- 4- Hadizadeh Raeisi H.R. Razzaghi M. Bahramian A.R. Razzaghi Kashani M., Cellulose Cork/phenolic Aerogel Nanocomposites as a Lightweight Thermal Insulator, *Procedia Materials Science*, 11, 527 – 530, 2015.
- 5- Arkadi M. Gorat S.Y. Frank S. Jutta Z. Manfred D. Johann M., Carbon Aerogels, Process for Their Preparation and Their Use, United States Patent 9878911, 2018.
- 6- Zu G. Shen J. Zou L. Wang F. Zhang Y., Nanocellulose-Derived Highly Porous Carbon Aerogels for Supercapacitors, *Carbon*, 2015.
- 7- Biener J. Stadermann M. Suss M. Worsley M.A. Biener M.M. Rose K.A. Baumann T.F., Advanced Carbon Aerogels for Energy Applications, *Energy and Environmental Science*, 4(3), 656-667, 2011.
- 8- Worsley M.A. Baumann T.F., *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Carbon Aerogels*, Springer International Publishing Switzerland, 2016.
- 9- Aegerter M.A. Leventis N. Koebel M., *Aerogels Handbook (Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies)*, Springer Publisher, 2011.
- 10- Li J. Wang X. Wang Y. Huang Q. Dai C. Gamboa S. Sebastian P.J., Structure and Electrochemical Properties of Carbon Aerogels Synthesized at Ambient Temperatures as Supercapacitors, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(1), 19-24, 2008.
- 11- Naseri I. Kazemi A. Bahramian A.R. Razzaghi Kashani M., Preparation of Organic and Carbon Aerogels Using High-Temperature-Pressure Sol-Gel Polymerization, *Materials and Design*, 61, 35-40, 2014.
- 12- Kazemi A. Naseri I. Bahramian A.R., Thermal Protection Performance of Carbon Aerogels Filled with Magnesium Chloride Hexahydrate as a Phase Change Material, *Science and Technology*, 26(6), 525-535, 2014.
- 13- Liu H. Li T. Wang X. Zhang W. Zhao T., Preparation and Characterization of Carbon Foams with High-mechanical Strength Using Modified Coal Tar Pitches, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 110, 442–447, 2014.
- 14- Petrova B. Tsyntsarski B. Budinova T. Petrov N. Ania C.O. Parra J.B. Mladenov M. Tzvetkov P., Synthesis of Nanoporous Carbons from Mixtures of Coal Tar Pitch and Furfural and Their Application as Electrode Materials, *Fuel Processing Technology*, 91, 1710–1716, 2010.
- 15- Wang Y. He Z. Zhan L. Liu X., Coal Tar Pitch Based Carbon Foam for Thermal Insulating Material, *Materials Letters*, 2016.
- 16- Yu C.H. Fu Q.J. Tsang S.C.E., *Aerogel Materials for Insulation in Buildings*, University of Oxford, 319-344, 2010.
- 17- Motahari S., Synthesis of Resorcinol- Formaldehyde Aerogel and Effect of PH Value and Density on Compressive Strength, 10th International Seminar on Polymer Science and Technology, Tehran, Iran, 2012.
- 18- Singh S. Bhatnagar A. Dixit V. Shukla V. Shaz M.A.A. Sinha S.K. Srivastava O.N. Sekkar V., Synthesis, Characterization and Hydrogen Storage Characteristics of Ambient Pressure Dried Carbon Aerogel, *International Journal of Hydrogen Energy*, 1-10, 2016.
- 19- Yang K. Peng J. Srinivasakannan C. Zhang L. Xia H. Duan X., Preparation of High Surface Area Activated Carbon from Coconut Shells Using Microwave Heating, *Bioresource Technology*, 101, 6163–6169, 2010.
- 20- Theodoropoulou S. Papadimitriou D. Zoumpoulakis L. Simitzis J., Structural and Optical Characterization of Pyrolytic Carbon Derived from Novolac Resin, *Anal Bioanal Chem*, 3(79), 788–791, 2004.
- 21- Yun J. Chen L. Zhang X. Feng J. Liu L., The Effect of Introducing B and N on Pyrolysis Process of High Ortho Novolac Resin, *Polymers*, 2016.
- 22- Guo I Zh. Wang Ch. Chen M. Li M., Hard Carbon

Derived from Coal Tar Pitch for Use as the Anode Material in Lithium Ion Batteries, Int. J. Electrochem. Sci., 8, 2702 – 2709, 2013.

23- Job N. et al., Non-Intrusive Mercury Porosimetry: Pyrolysis of Resorcinol-Formaldehyde Xerogels, Particle & Particle Systems Characterization, 23(1), 72-81, 2006.