

# بررسی ویژگی‌های مکانیکی و گرمایی آئروژل‌های هیبریدی گرافن اکسید / اکتا(آمینوفیل) پلی‌هدرال الیگومریک سیلسس کوی اکسان

ابوالفضل جنگی<sup>\*</sup>، مصطفی رضایی<sup>\*،\*</sup>، سعید طالبی<sup>\*،\*</sup>، مجید حقیگو<sup>\*</sup>

پژوهشکده مواد پلیمری، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

**چکیده:** در این مطالعه ویژگی‌های مکانیکی، رسانش گرمایی، و پایداری گرمایی آئروژل‌های هیبریدی گرافن اکسید/ اکتا(آمینوفیل) پلی‌هدرال الیگومریک سیلسس کوی اکسان با تخلخل و مساحت سطح بالا و چگالی بسیار پایین مورد ارزیابی قرار گرفت. مجموعه خواصی مانند مساحت سطح و تخلخل بالا، و چگالی و رسانش گرمایی بسیار پایین باعث شده است تا این آئروژل پتانسیل بالایی در کاربردهای گسترده‌ای از جمله وسایل ذخیره و تبدیل انرژی (مانند ابرخازن، مواد الکتروود و غیره)، جاذب آلاینده‌ها، و عایق گرمایی داشته باشند. خواص مکانیکی و پایداری گرمایی آئروژل‌های تهیه شده در مقایسه با آئروژل گرافن خالص گزارش شده، بهبود قابل توجهی نشان دادند. بررسی نتیجه‌های رسانش گرمایی آئروژل‌های گرافنی مورد مطالعه نشان داد که در انتقال گرما کل، سهم انتقال گرما از طریق فاز جامد نسبت به مکانیسم‌های دیگر انتقال گرما برتری دارد. این برتری حتی در دماهای بالاتر هم حفظ می‌شود. این امر بدین دلیل می‌باشد که به خاطر ضریب جذب مادون قرمز بالای آئروژل‌های گرافنی، انتقال گرما با تابش به طور مؤثری مهار می‌شود. همچنین، اندازه پایین متوسط روزنه‌ها آئروژل‌های گرافنی مورد بررسی، میانگین مسیر آزاد مولکول‌های گاز را درون روزنه‌ها در دمای بالا محدود می‌کند و از این طریق سهم انتقال گرمایی گازی کاهش می‌یابد. از آنجایی که این آئروژل‌ها تخلخل بالای ۹۹٫۵٪ دارند، سهم انتقال گرما فاز جامد در انتقال گرما کل هم بسیار پایین می‌باشد. سرانجام، تأثیر محتوای مواد اولیه، چگالی و ریخت شناسی بر روی ویژگی‌های مکانیکی، پایداری گرمایی، و رسانش گرمایی مورد بررسی قرار گرفت و رابطه ساختار - خواص آئروژل‌های تهیه شده تبیین شد.

**واژه‌های کلیدی:** آئروژل هیبریدی گرافن، ویژگی‌های مکانیکی، رسانش گرمایی، پایداری گرمایی، وسایل ذخیره و تبدیل انرژی.

**KEYWORDS:** Graphene hybrid aerogels, Mechanical properties, Thermal conductivity, Thermal stability, Energy storage and conversion device

## مقدمه

گرافن یکی از آلوتروپ‌های کربن، به عنوان یک ماده بلورین خواص برجسته آن مانند انعطاف‌پذیری، خواص مکانیکی، دو بعدی شش ضلعی با ضخامت یک اتم کربن می‌باشد که به خاطر رسانش الکتریکی، مقاومت در برابر مواد شیمیایی، کارایی بالا

\*E-mail: rezaei@sut.ac.ir, talebi@sut.ac.ir

\* عهده‌دار مکاتبات

• آدرس دیگر: پژوهشکده سامانه‌های حمل و نقل فضایی، پژوهشگاه فضایی ایران، تهران، ایران

nvoahk نانوصفحه‌ها گرافن (استحکام کششی ۱۳۰ GPa و مدول الاستیک ۱/۱ TPa) [۳]، پژوهش‌های جاری بیش‌تر بر روی تهیه آتروژل‌های گرافنی بسیار سبک با قابلیت تراکم پذیری<sup>۱</sup> بالا (کرنش بالای ۵۰٪)، قابلیت برگشت به حالت اولیه<sup>۲</sup> از حالت فشرده، پایداری گرمایی بالا، و رسانش گرمایی پایین متمرکز می‌باشد. با وجود اینکه آتروژل‌های گرافنی بسیار سبک، قابلیت تراکم پذیری و قابلیت برگشت به حالت اولیه بسیار خوبی دارند، اما خواص استحکام فشاری آنها در مرتبه KPa می‌باشد. برای بهبود خواص مکانیکی این آتروژل‌ها پژوهش‌های زیادی انجام شده است. در این زمینه، ژانگ با استفاده از اسکورییک اسید و به عنوان یک عامل کاهنده، آتروژل‌های گرافنی را که از نظر ویژگی‌های مکانیکی مستحکم بودند تهیه کرد. در حالی که این آتروژل‌ها چگالی بسیار پایینی (در بازه ۱۲-۹۶ mg/cm<sup>3</sup>) داشتند، به ترتیب دارای تنش تسلیم و مدول یانگ ۰/۶۶-۰/۴ MPa و ۶/۲-۱/۲ بودند. گروه پژوهشی هاونگ<sup>۱۰</sup> موفق به تهیه آتروژل گرافنی شبکه‌ای شده با پلی‌اتیلن‌ایمین<sup>۱۱</sup> شد، که به ترتیب دارای تنش تسلیم و مدول یانگ ۱ MPa و ۲۰ MPa می‌باشد. پایداری گرمایی آتروژل‌های تهیه شده در این پژوهش، به میزان کاهش<sup>۱۲</sup> آنها بستگی داشت. همچنین، آتروژل‌هایی که عملیات گرمایی تابکاری در دمای بالا<sup>۱۳</sup> بر روی آنها انجام می‌گرفت، منجر به پایداری گرمایی بیش‌تر و بهبود مدول یانگ آنها می‌شد.

آتروژل‌های گرافنی در مقایسه با سایر آتروژل‌ها، دارای چگالی بسیار پایین‌تر و مساحت سطح بالاتری می‌باشند. این آتروژل‌ها بخاطر داشتن ساختار نانوروزنه، تخلخل بالا، و چگالی بسیار پایینی که دارند، به عنوان عایق گرمایی در دمای بالا مورد استفاده قرار می‌گیرند. ساختار نانوروزنه موجود در آتروژل‌های گرافنی، منجر به کاهش انتقال گرمایی گازی<sup>۱۴</sup> آنها می‌شود. همچنین چگالی پایین و تخلخل بالای این آتروژل‌ها، رسانش گرمایی فاز جامد این آتروژل‌ها را به شدت مهار می‌کند. شایان ذکر است که بخاطر ضریب جذب مادون قرمز<sup>۱۵</sup> بالا، رسانش گرمایی تشعشعی آتروژل‌های گرافنی، بویژه در دماهای بالا به شدت کاهش پیدا می‌کند و این

در دماهای بالا، و رسانش گرمایی به عنوان یک نانوماده مهم در زمینه‌های گوناگونی از جمله ابرخازن، عایق گرمایی، وسایل الکترونیکی و وسایل ذخیره و تبدیل انرژی استفاده می‌شود [۴-۱]. توسعه آتروژل‌های بر پایه کربن بیش از ۶۰ سال به طول انجامیده است و حدود ۲۰ سال است که آتروژل‌های بر پایه گرافن پا به عرصه وجود گذاشته‌اند. آتروژل/فوم/اسفنج‌های سه بعدی گرافن، بر اساس انواع روش‌های بسیار مانند خود-گردهمایش درجا<sup>۱</sup>، شبکه‌ای شدن فیزیکی یا شیمیایی، تهیه الکتروشیمی<sup>۲</sup>، و رسوب بخار شیمیایی تولید می‌شوند [۵]. این آتروژل‌ها یکی از ابرماده‌های شگفت‌انگیز می‌باشند که از گرافن ساخته شده‌اند و در طیف گسترده‌ای از کاربردهای صنعتی و علمی مورد استفاده قرار می‌گیرند.

ویژگی‌های یگانه آتروژل‌های گرافنی، از جمله تخلخل بالا (در بازه ۹۵-۹۹٪) [۶]، مساحت سطح ویژه بالا، چگالی پایین [۷،۸]، رسانش گرمایی، صوتی و الکتریکی نسبتاً مطلوب، و ثابت دی‌الکتریک پایین توجه زیادی را به خود معطوف کرده است. این ویژگی‌ها، باعث تمرکز توجه بر پتانسیل بالای آنها در کاربردهای گوناگون از جمله به عنوان بستر کاتالیست‌ها، جاذب آلاینده‌ها [۹-۱۱]، ماهیچه‌های مصنوعی، فتوکاتالیست‌ها<sup>۱۲</sup> [۱۲]، حسگرها [۱۳،۱۴]، و الکتروود برای وسایل ذخیره و تبدیل انرژی یعنی ابرخازن<sup>۱۴</sup>، باتری‌های یون-لیتیومی، سلول‌های خورشیدی در صنعت الکترونیک و انرژی [۲۰-۱۵]، شده است.

اگر چه آتروژل‌های گرافنی زیادی با ویژگی‌های برجسته توسعه داده شده‌اند، بررسی‌های زیادی نیز بر روی بهبود نقطه ضعف‌های آتروژل‌های مونولیت<sup>۵</sup> گرافنی از جمله خواص فیزیکی - شیمیایی پایین، ویژگی‌های مکانیکی بسیار پایین، پایداری گرمایی ضعیف، و ویژگی‌های الکتریکی به نسبت مناسب آنها انجام گرفته است [۲۱،۲۲]. به‌تازگی، ویژگی‌هایی مانند خواص الکتریکی، قابلیت جذب<sup>۱۶</sup>، رسانش گرمایی، و پایداری گرمایی آتروژل‌های گرافنی مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۲۳-۲۵].

با در نظر گرفتن ویژگی‌هایی مانند مساحت سطح نظری<sup>۷</sup> زیاد، رسانش گرمایی بالا (۵۰۰۰ W/m K) [۴]، و ویژگی‌های مکانیکی

(۱) In situ self-assembly

(۳) Photocatalyst

(۵) Monolith

(۷) Theoretical

(۹) Recoverability

(۱۱) PEI-crosslinked graphene aerogel

(۱۳) High-temperature annealing

(۱۵) Infrared extinction coefficient

(۲) Electrochemical synthesis

(۴) Supercapacitors

(۶) Absorptivity

(۸) Compressibility

(۱۰) Huang

(۱۲) Reduction

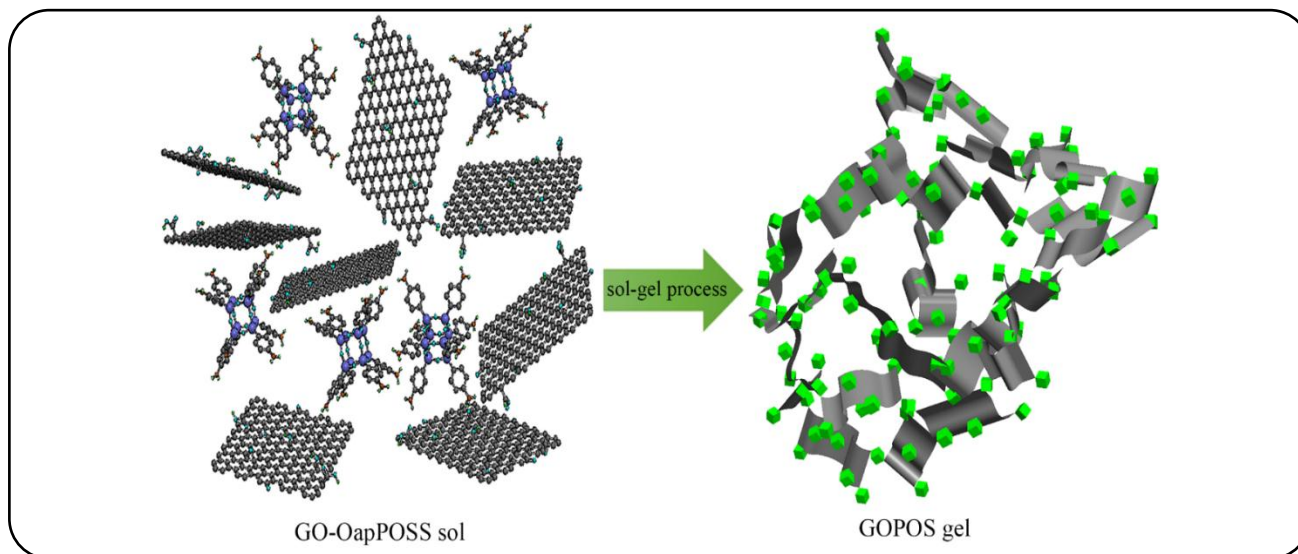
(۱۴) Gas thermal conductivity

برابر  $0.36 - 0.12$  W/m K و  $0.31 - 0.18$  W/m K گزارش شد. همچنین، چگالی متناظر این آنروژل‌ها به ترتیب برابر با  $52.4 - 14.1$  و  $49.0 - 16.4$  mg/cm<sup>3</sup> می‌باشد. <sup>۱۱</sup> *تانگ* آنروژل‌های گرافن را با استفاده از پارافینیل‌دی‌آمین، به عنوان گروه عاملی و همچنین به عنوان عامل کاهنده، در حضور آمونیاک و با استفاده از روش خشک کردن - انجمادی تهیه کرد [۳۴]. رسانش گرمایی این آنروژل‌ها که با استفاده از روش صفحه داغ<sup>۱۲</sup> اندازه‌گیری شد، در بازه  $0.53 - 0.40$  W/m K گزارش شد. چگالی ظاهری متناظر این آنروژل‌ها بین مقادیر  $27.2 - 1.8$  mg/cm<sup>3</sup> قرار داشت. بخاطر استفاده از روش خشک کردن - انجمادی در تهیه این آنروژل‌ها، و اندازه روزنه‌ها به نسبت بالا در آن‌ها، با کاهش اندازه روزنه‌ها در این آنروژل‌ها، رسانش گرمایی را می‌توان بیش‌تر کاهش داد. *تانگ*<sup>۱۳</sup> و *همکاران*، آنروژل گرافن فوق‌سیکی را که دارای چگالی  $1.8$  mg/cm<sup>3</sup> می‌باشد، با استفاده از غلظت‌های گوناگون از گرافن اکسید تهیه کردند. با وجودی که رسانش گرمایی تک لایه گرافن، بالا می‌باشد ( $5 \times 10^3 - 4 \times 10^3$  W/m K)، ولی آنروژل‌های تهیه شده از این ماده، به‌خاطر ساختار متخلخل، چگالی پایین و همچنین ضریب جذب بالای آنها، به ترتیب دارای رسانش گرمایی فاز جامد، رسانش گرمایی گازی، و رسانش گرمایی تشعشی را به شدت پایینی می‌باشند. *ژی*<sup>۱۴</sup> و *همکاران*، آنروژل گرافنی با رسانش گرمایی بسیار پایین در دمای اتاق تهیه کردند ( $5.9 \times 10^{-3} - 4.7 \times 10^{-3}$  W/m K) که رسانش گرمایی آن‌ها حدود ۸۰٪ کمتر از هوا ( $0.0257$  W/m K در دمای ۲۰ °C) بود [۲۴]. افزون بر این موارد، *یو*<sup>۱۵</sup> و *همکاران*، نشان دادند که ایجاد نقص‌های ساختاری در صفحه گرافن و همچنین کاهش اندازه روزنه‌ها در آنروژل گرافن با خشک کردن فوق بحرانی با استفاده از CO<sub>2</sub>، باعث کاهش بیشتر در رسانش گرمایی کل گرافن می‌گردد [۲۵]. در این مطالعه مفهوم کاهش رسانش گرمایی آنروژل‌های گرافن با استفاده از ایجاد نقص ساختاری بر روی صفحه‌های گرافن و همچنین عامل‌دار کردن صفحه‌های گرافن مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین با هدف کاهش اندازه روزنه‌ها، و در نتیجه، کاهش سهم

امر باعث می‌شود که رسانش گرمایی کل این آنروژل‌ها پایین باشد. این ویژگی‌ها باعث می‌شود که از آنروژل‌های گرافنی، به ویژه در دماهای بالا، به عنوان عایق مورد استفاده واقع شوند [۲۵]. گرافن یک صفحه تک اتمی از اتم‌های کربن با هیبریداسیون sp<sup>2</sup> می‌باشد که دارای رسانش گرمایی بالای  $5300 - 2500$  W/m K در حالت معلق<sup>۱</sup> می‌باشد [۲۶]. به هر صورت، نقص‌های ساختاری به‌وجود آمده در صفحه‌های گرافن و همچنین دوپه کردن<sup>۲</sup> اتم‌های کربن با سایر اتم‌ها، به شدت بر روی رسانش گرمایی جامد گرافن تأثیر می‌گذارد [۲۵، ۲۷]. چندین گروه اثر انواع گوناگون نقص‌های ساختاری (ایجاد روزنه و دوپه کردن)، بر روی رسانش گرمایی گرافن را با شبیه‌سازی کامپیوتری با استفاده از روش‌های نیرو - ثابت<sup>۳</sup> [۲۸]، دینامیک مولکولی [۲۹] و تابع گرین<sup>۴</sup> مورد مطالعه قرار داده‌اند [۳۰]. نتیجه‌های این بررسی‌ها نشان می‌دهند که رسانش گرمایی گرافن، با افزایش مقدار نقص‌های ساختاری و دوپه کردن به شدت کاهش پیدا می‌کند. بنابراین، با در نظر گرفتن اینکه رسانش گرمایی گرافن اکسید ( $3.19$  W/m K) بسیار پایین‌تر از رسانش گرمایی گرافن ( $5300$  W/m K) می‌باشد، رسانش گرمایی گرافن، از طریق وارد کردن نقص‌های ساختاری و دوپه کردن، می‌تواند به میزان چشمگیری کاهش پیدا کند. *ژونگ*<sup>۵</sup> رسانش گرمایی آنروژل‌های گرافن اکسید کاهش یافته<sup>۶</sup> (rGO) را که از طریق کاهش هیدروترمال<sup>۷</sup> و روش خشک کردن - انجمادی<sup>۸</sup> به‌دست آمده بود را برای اولین بار گزارش کرد [۳۱]. رسانش گرمایی این آنروژل‌ها که با روش تابش لیزر<sup>۹</sup> اندازه‌گیری شده بود، برابر با مقدار  $2.183$  W/m K ثبت شد. چگالی ظاهری و مساحت سطح این آنروژل‌ها به ترتیب برابر با  $227$  mg/cm<sup>3</sup> و  $43$  m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> بود. فن<sup>۱۰</sup> تأثیر عملیات گرمایی، بر روی رسانش گرمایی آنروژل‌های گرافن اکسید کاهش یافته را با استفاده از میکروسکوپ فرسوخ مورد مطالعه قرار داد [۳۲، ۳۳]. این آنروژل‌ها با استفاده از روش خشک کردن فوق بحرانی تهیه شده بودند که این امر منجر به کاهش اندازه روزنه‌ها و بنابراین کاهش رسانش گرمایی گازی آنروژل‌ها می‌شد. به هر حال، رسانش گرمایی این آنروژل‌ها پیش و پس از عملیات گرمایی (دمای ۴۵۰ °C به مدت ۵ ساعت)، به ترتیب

(۱) Suspended samples  
(۳) Force-constant method  
(۵) Zhong  
(۷) Hydrothermal reduction  
(۹) Laser flash technique  
(۱۱) Tang  
(۱۳) Tang  
(۱۵) Tue

(۲) Doping  
(۴) Green's function method  
(۶) Reduced graphene oxide  
(۸) Freeze-drying  
(۱۰) Fan  
(۱۲) Hot Disk Techmax TPS1500 thermal meter  
(۱۴) Xie



شکل ۱- فرایند سل - ژل و تشکیل ژل GOPOS

### تهیه آئروژل گرافن اکسید / اکتا (آمینو فنیل) پلی هدرال الیگومریک سیلیس کوسان (GOPOS)

برای تهیه گرافن اکسید از روش هامرز اصلاح شده استفاده شد [۳۵]. از گرافن اکسید بدست آمده به همراه ماده آلی - معدنی اکتا (آمینو فنیل) پلی هدرال الیگومریک سیلیس کوسان (OapPOSS)، برای تهیه آئروژل‌های هیبریدی گرافن اکسید / اکتا (آمینو فنیل) پلی هدرال الیگومریک سیلیس کوبی اکسان (GOPOS) استفاده شد. در این روش، نخست گرافن اکسید تهیه شده به یک بشر دارای مخلوط حلال THF/H<sub>2</sub>O انتقال داده شد و سپس با روش فراصوت به صورت همگن پخش گردید. در زمان هم‌زدن گرافن اکسید پخش شده، ماده آلی - معدنی OapPOSS در دمای اتاق به محیط واکنش افزوده شد. سوسپانسیون همگن به دست آمده به یک ظرف شیشه‌ای منتقل شده و سپس این ظرف در یک راکتور اتوکلاو قرار داده شد. پس از مدت ۲۴ ساعت، ژل گرافن اکسید / OapPOSS تشکیل شد. تصویر شمایی از چگونگی پیوند مولکول‌های آلی - معدنی OapPOSS به صفحه‌های گرافن در شکل ۱ آورده شده است.

برای به دست آوردن آئروژل نهایی GOPOS، روش تعویض حلال<sup>۱</sup> با استون و سپس فرایند خشک کردن فوق بحرانی با CO<sub>2</sub> در دستور کار قرار گرفت [۳۵]. مسیر تهیه این آئروژل‌ها در شکل ۲ آورده شده است.

رسانش گرمایی گازی در رسانش گرمایی کل، از روش خشک کردن فوق بحرانی استفاده شد. ضمن کاهش رسانش گرمایی این آئروژل‌ها، به منظور بهبود خواص مکانیکی از عامل شبکه‌ای کننده اکتا (آمینو فنیل) پلی هدرال الیگومریک سیلیس کوبی اکسان (OapPOSS) استفاده شد. این ماده آلی - معدنی، افزون بر بهبود ویژگی‌های مکانیکی، پایداری گرمایی آئروژل‌ها را به میزان چشمگیری بهبود بخشید. بنابراین، این آئروژل‌ها برای کاربرد به عنوان عایق‌های گرمایی در دمای بالا، پتانسیل بالایی دارند.

### بخش تجربی

#### مواد

پودر نانوصفحه‌ها گرافن، با میانگین تعداد صفحه‌ها ۳۲ لایه و ضخامت ۱۸ - ۲ nm، از شرکت US Research Nanomaterials, Inc. خریداری شد. سولفوریک اسید ۹۸٪ (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98%)، پتاسیم پرمنگنات (KMnO<sub>4</sub>)، نمک نیترات سدیم (NaNO<sub>3</sub>)، محلول ۳۰٪ هیدروژن پراکسید (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%)، هیدروکلریک اسید دود کننده ۳۷٪ (HCl)، حلال تتراهیدروفوران (THF)، و استون همگی از نوع آزمایشگاهی از شرکت آلمانی Merck Co. تهیه شد. اکتا (آمینو فنیل) پلی هدرال الیگومریک سیلیس کوسان (OapPOSS) از شرکت آمریکایی Mayaterials, Inc (Michigan, USA) خریداری شد. تمام مواد خریداری شده بدون هیچ فرایند و عملیات خالص سازی مورد استفاده قرار گرفت.

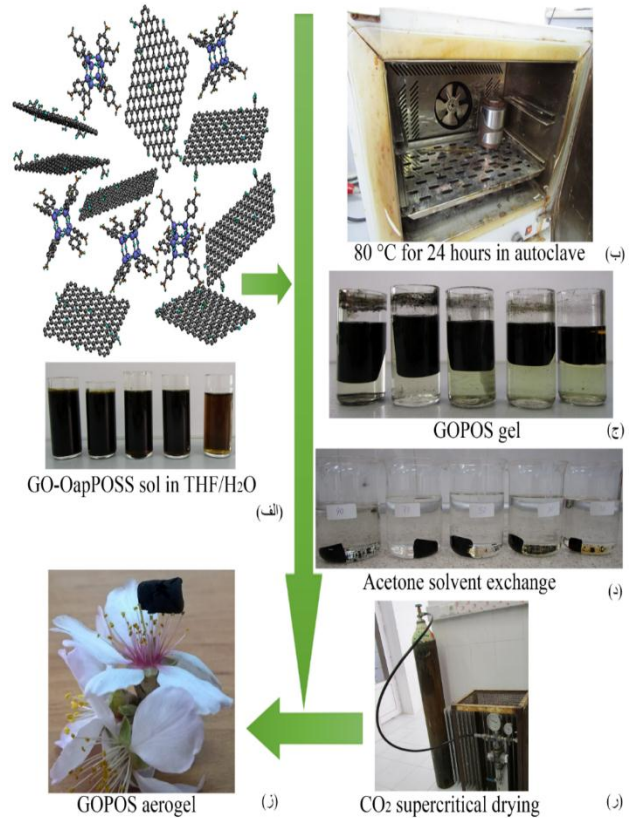
(۱) Solvent exchange

Zwick, Roell Z010، ساخت کشور آلمان با لود سل<sup>۲</sup> ۵۰ N و در دمای اتاق بدست آمد. منحنی‌های تنش - کرنش فشاری در نرخ کرنش<sup>۳</sup> ۱ mm/min ثابت گردید. همه نمونه‌ها به صورت یک استوانه با قطر ۱۰ mm و اندازه<sup>۴</sup> ۲۰ mm برش داده شد. برای حصول نتایج قابل اطمینان، مقدار میانگین سه اندازه‌گیری برای هر نمونه گزارش شد.

برای اندازه‌گیری پارامترهای گرمایی مانند ضریب نفوذ گرمایی،  $\alpha$ ، ظرفیت گرمایی ویژه،  $c_p$ ، و رسانش گرمایی،  $\lambda$ ، از دستگاه آنالیز ثابت گرمایی با نور لیزر زنون (XFA)<sup>۵</sup> شرکت LINSEIS مدل STA (Simultaneous Thermal Analysis)-PLATINUM SERIES استفاده شد. این روش، اطلاعاتی از مواد که قادر به ذخیره یا انتقال گرما از طریق نفوذپذیری، رسانش گرمایی، و ظرفیت گرمایی ویژه می‌باشند، به دست می‌دهد. رسانش گرمایی یک ویژگی فیزیکی ماده بوده و بر اساس توانایی انتقال انرژی گرمایی است. در دستگاه XFA، نمونه‌ها به صورت یک دیسک نازک در مدت زمان کوتاه در معرض شدت بالای پالس انرژی قرار می‌گیرند، انرژی این پالس‌ها توسط سطح نمونه جذب می‌شود و در نتیجه نفوذ گرمایی با استفاده از ضخامت نمونه و زمان مورد نیاز برای افزایش دمای سطح دیگر نمونه توسط دستگاه محاسبه می‌گردد (معادله ۱). با در دست داشتن میزان نفوذ گرمایی، ظرفیت گرمایی و چگالی نمونه در دمای مورد نظر برای آزمون، می‌توان رسانش گرمایی نمونه‌ها را تحت اتمسفرهای گوناگون از دمای محیط تا ۵۰۰ °C و با نرخ‌های گرمادهی گوناگون محاسبه نمود.

$$\lambda = \alpha(T) \times c_p(T) \times \rho_b(T) \quad (1)$$

در این معادله، پارامتر  $\rho_b(T)$ ، چگالی ظاهری آنروژل می‌باشد. پایداری گرمایی مواد اولیه و آنروژل‌های بدست آمده با استفاده از دستگاه آنالیز هم‌زمان گرمایی (STA) اندازه‌گیری شد. دستگاه STA قادر به انجام هم‌زمان آزمون‌های TGA و DTA به صورت هم‌زمان و تحت اتمسفرهای گوناگون می‌باشد. در حالت تجزیه گرماوزن‌سنجی (TGA)، جرم یک نمونه در یک جو کنترل شده، به طور پیوسته به صورت تابعی از دما یا زمان ثبت می‌گردد در حالی که دمای نمونه (به‌طور معمول به صورت خطی با زمان) افزایش می‌یابد. دستگاه STA مدل STA PT1600 شرکت Linseis ساخت کشور آلمان می‌باشد. این دستگاه دارای سه روش گرماوزن‌سنجی (TGA)،



شکل ۲- مراحل گوناگون تهیه آنروژل GOPOSS، (الف) محلول سل GO و OapPOSS درون حلال THF/H<sub>2</sub>O، (ب) انتقال محلول سل درون اتوکلاو در دمای ۸۰ °C و زمان ۲۴ ساعت، (ج) ژل‌های GOPOSS به دست آمده بعد از فرایند ژل شدن، (د) فرایند تعویض حلال با استون، (ر) دستگاه خشک کن فوق بحرانی برای خشک کردن ژل‌های GOPOSS، و (ز) آنروژل فوق سبک GOPOSS بعد از فرایند خشک کردن که بر روی تنها چند کلاله از شکوفه گیلاس قرار گرفته است.

### دستگاه‌ها و روش‌ها

چگالی واقعی ( $\rho_s$ ) آنروژل‌های به دست آمده با استفاده از دستگاه پیکنومتر هلیوم (model Accupyc 1330) ساخت شرکت Micromeritics به دست آمد. چگالی ظاهری ( $\rho_b$ ) آنروژل‌ها با اندازه‌گیری وزن آن‌ها ( $m_s$ ) که با استفاده از یک ترازوی دیجیتال (ساخت شرکت KERN مدل ALJ 220-4، با دقت ۰/۱ mg) ثبت شد، و تقسیم آن به حجم معادل آن آنروژل ( $V_s$ )، که با استفاده از یک پویسگر سه‌بعدی نوری<sup>۱</sup> ساخت شرکت Solutionix مدل Rexcan III به دست آمد، محاسبه شد.

ویژگی‌های مکانیکی آنروژل‌های به دست آمده با بهره‌گیری از آزمون فشاری و با استفاده از دستگاه آزمون خواص مکانیکی مدل

(۱) 3D optical scanner

(۳) Strain

(۵) Xenon Flash Thermal Constant Analyser (XFA)

(۲) Load cell

(۴) Gauge lengths

بدین منظور، از فرایند خشک شدن فوق‌بحرانی با CO<sub>2</sub> بهره گرفته شد. در این مرحله نیز، جایگزینی حلال استون با CO<sub>2</sub> انجام شد. شرایط دما و فشار کاری در دستگاه فوق‌بحرانی بالاتر از دما و فشار فوق‌بحرانی CO<sub>2</sub> یعنی دمای ۳۱ °C و فشار ۷/۳۸ MPa می‌باشد.

برای مطالعه تأثیر ترکیب درصد مواد اولیه بر روی ریخت‌شناسی، ویژگی‌های فیزیکی - شیمیایی، مکانیکی، و گرمایی آئروژل‌های تهیه‌شده، چندین فرمولاسیون از پیش‌ماده‌های GO و OapPOSS تهیه شد. آئروژل‌های به‌دست‌آمده GOPOSX نام‌گذاری شدند که حرف X در این کدها، به ترکیب درصد پیش‌ماده GO در فرمولاسیون اشاره دارد. غلظت پیش‌ماده‌ها در سوسپانسیون اولیه، در بازه ۳/۶ - ۰/۴ mg/cm<sup>3</sup> قرار داشت. در حالی که محتوای جامد کل<sup>۲</sup>، در مقدار ثابت ۴ mg/mL تثبیت شد.

همان‌گونه که در مقاله پیشین این گروه که مربوط به تهیه این آئروژل‌ها می‌باشد، نیز گزارش شده است [۳۵]، چگالی ظاهری این آئروژل‌ها در محدوده بسیار پایین<sup>۳</sup> و مقدار ۵/۹ - ۲/۷ mg/cm<sup>3</sup> قرار دارد. همچنین، تخلخل همه آئروژل‌های تهیه‌شده، بالای مقدار ۹۹/۵٪ گزارش شده است. ویژگی‌های تخلخل آئروژل‌های به‌دست‌آمده مانند مساحت سطح ویژه، اندازه متوسط ذرات، توزیع اندازه ذره‌های BJH<sup>۴</sup>، و حجم روزه‌ها با استفاده از روش جذب - و جذب گاز نیتروژن و با استفاده از دستگاه BELSORP-miniII، و طبق نظریه BET<sup>۵</sup> محاسبه شد. برای همه آئروژل‌ها هم‌دما نوع IV، با یک حلقه پس‌ماند<sup>۶</sup> مشخص، که به معیان موینگی<sup>۷</sup> (جذب سطحی) مربوط می‌شود، در یک محدوده وسیع P/P<sub>0</sub> بین ۱/۰ - ۰/۲۹ می‌توان دید. این پدیده نشان‌دهنده تشکیل ساختارهای سه‌گانه، به‌ترتیب، میکرو -، مزو -، و ماکروروزنه در چارچوب اسکلت<sup>۸</sup> گرافنی می‌باشد. ظهور حلقه پس‌ماند در ایزوترم‌ها، دلیل بر وجود ساختارهای مزروزنه در آئروژل‌ها می‌باشد. برطبق محاسبات انجام‌شده بر روی داده‌های به‌دست‌آمده از ایزوترم‌های جذب - و جذب در روش BET، مساحت سطح آئروژل‌های GOPOS در بازه ۲۵۰ - ۷۱۳ m<sup>2</sup>/g قرار دارد. همچنین، اندازه متوسط روزه‌ها، D<sub>pore</sub>، که از روش بارت - جوینر - هالند<sup>۹</sup> به‌دست آمده است، و حجم کل روزه‌ها، V<sub>pore</sub>، به‌ترتیب، در محدوده ۱۸ - ۴۲ nm و ۴/۰ - ۲/۶ cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> قرار دارد. از آنجایی که، ماکروروزنه‌ها با روش جذب سطحی BET، قابل تشخیص

تجزیه گرمایی تفاضلی (DTA)، و گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) می‌باشد. نمودارهای گرموزن‌سنجی (TGA) از دمای اتاق تا دمای ۹۰۰ °C تحت جریان گاز نیتروژن با خلوص بالا و با نرخ گرمادهی ۱۰ °C/min ثبت شد. دمای آستانه تخریب<sup>۱</sup> (T<sub>IDT</sub>)، با استفاده از افت وزنی ۵ wt% در نمودارهای گرموزن‌سنجی محاسبه شد.

## نتیجه‌ها و بحث

در اینجا، ضمن تهیه مونولیت آئروژل‌های هیبریدی GOPOS که دارای تخلخل بالا و چگالی بسیار پایین هستند، بهبود ویژگی‌های مکانیکی و ویژگی‌های رسانش گرمایی و پایداری گرمایی، با وارد کردن ماده آلی - معدنی OapPOSS درون ساختار شبکه آئروژل‌های گرافن، مد نظر قرار گرفت. ماده OapPOSS به عنوان یک عامل شبکه‌ای کننده عمل کرده و صفحه‌ها گرافن را از طریق برقراری پیوندهای کووالانسی به هم متصل می‌کند. تشریح کامل مسیر تهیه این آئروژل‌ها و همچنین نحوه واکنش مواد اولیه GO و OapPOSS در مقاله پیشین نویسندگان این مقاله آورده شده است [۳۵]. همان‌گونه که در این مقاله آورده شده است، نخست با استفاده از مواد اولیه واکنش دهنده، محلول سل تهیه شده و سپس به منظور پخش یکنواخت، از دستگاه اولتراسونیک استفاده می‌شود. محلول سوسپانسیون بدست آمده درون ظرف شیشه‌ای استوانه‌ای شکل منتقل و سپس برای تکمیل فرایند ژل شدن، درون اتوکلاو با دمای ۸۰ °C قرار داده می‌شود. بعد از گذشت ۲۴ ساعت، ژل‌های GOPOS بدست می‌آید.

در فرایند ژل شدن، محیط واکنش بهینه مخلوطی از حلال THF/H<sub>2</sub>O بود. از آنجایی که CO<sub>2</sub> مایع با مخلوط حلال THF/H<sub>2</sub>O امتزاج‌پذیری پایینی داشته، و در عوض، با استون امتزاج‌پذیری بالایی دارد، یک مرحله فرایند جایگزینی و تعویض حلال ضرورت دارد. بنابراین، طی چند مرحله (سه بار و هر بار به مدت ۲۴ ساعت)، فرایند جایگزینی حلال با استون صورت گرفت. برای دستیابی به آئروژل‌های خشک‌شده GOPOS، بایستی حلال از خلل و فرج ژل‌های بدست‌آمده خارج گردد. بنابراین در زمان خشک کردن، فشار موینگی درون خلل و فرج ژل‌ها بایستی به صفر نزدیک باشد تا ریزساختار متخلخل و سه‌بعدی ژل‌ها حفظ شود.

(۱) Onset thermal decomposition temperature

(۳) Super low value

(۵) Brunauer-Emmett-Teller theory

(۷) Capillary condensation

(۹) Barrett-Joiner-Halenda, BJH

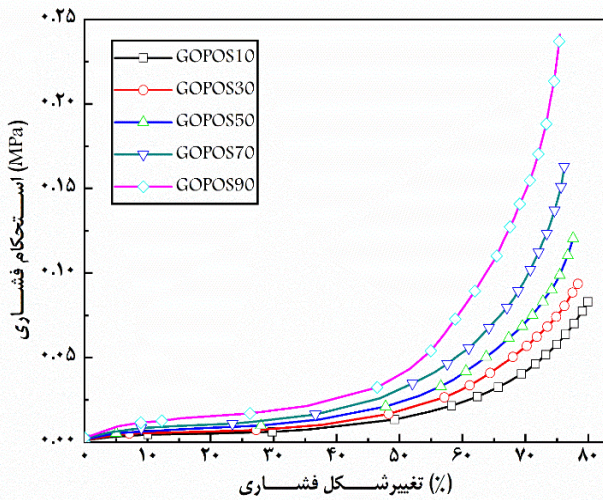
(۲) Total solid content

(۴) Barrete-Joynere-Halenda (BJH) pore distribution

(۶) Hysteresis loop

(۸) Skeletal framework





شکل ۳- خواص مکانیکی آنروژل‌های GOPOS

برای بررسی تأثیر ترکیب درصدی گوناگون پیش ماده‌های گرافن اکسید و نانوذره‌ها OapPOSS بر روی ویژگی‌های مکانیکی آنروژل‌های GOPOS، آزمون فشاری یک جهته بر روی آن‌ها انجام شد. یک نمودار نسبتاً صاف تنش - کرنش برای این آنروژل‌ها بدست آمد که حاکی از آن است که در طی اعمال نیروی فشاری تقریباً هیچ شکست<sup>۳</sup> قابل ملاحظه‌ای در شبکه آنروژل رخ نمی‌دهد. این آنروژل‌ها رفتاری شبیه یک فوم "الاستیک - پلاستیک" از خود نشان دادند. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، همانند سایر مواد بافت سلولی و متخلخل<sup>۴</sup>، نمودار بارگذاری آنروژل‌های GOPOS، متحمل سه مرحله متمایز تغییر شکل می‌شوند [۴۰]. اولین مرحله تغییر شکل شامل ناحیه اولیه هوکی<sup>۵</sup> با کرنش فشاری کم (در کرنش‌های  $\epsilon < 5\%$ ) می‌باشد که به تغییر شکل مد خمشی خطی الاستیک<sup>۶</sup> صفحه‌ها گرافن نسبت داده می‌شود. دومین مرحله تغییر شکل شامل ناحیه تسلیم طولانی با سخت‌شدگی<sup>۷</sup> ملایم تا کرنش فشاری ۵۰٪ می‌باشد که به تغییر شکل کم‌انرژی<sup>۸</sup> صفحه‌ها گرافن و همچنین متلاشی شدن مزو - و ماکروروزنه‌های شبکه آنروژل‌ها نسبت داده می‌شود. مرحله نهایی، شامل ناحیه متراکم‌شدن با افزایش شدید در شیب تنش می‌باشد که به خمش و سرانجام هم‌پوشانی و روی هم‌افتادن<sup>۹</sup> صفحه‌های گرافن مربوط می‌شود.

و شناسایی نیستند، این روش به تخمین کم<sup>۱</sup> اندازه متوسط روزنه‌ها و حجم کل روزنه‌های ایروژل‌ها منجر می‌شود. بنابراین، مقادیر  $D_{pore}$  و  $V_{pore}$  برای ایروژل‌ها با استفاده از معادله‌های (۲) و (۳) محاسبه شد. این پارامترها به ترتیب، در بازه  $0.9 - 5.92 \mu m$  و  $0.9 - 370 \text{ cm}^3/\text{g}$  قرار دارد. جزئیات بیش‌تر در باره نتیجه‌های به‌دست‌آمده از آزمون BET، در مقاله رضایی و همکاران در دسترس می‌باشد [۳۵].

average pore diameter.  $D_{pore} \cdot (nm) =$

$$\frac{4 \times \text{pore volume}}{S_{BET}} \quad (2)$$

$$\text{total pore volume. } V_{pore} \cdot (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}) = \frac{1}{\rho_b} - \frac{1}{\rho_s} \quad (3)$$

### ویژگی‌های مکانیکی آنروژل‌های GOPOS

ویژگی‌های مکانیکی آنروژل‌ها توسط پارامترهای زیادی از جمله ترکیب شیمیایی/فرمولاسیون، ریزساختار<sup>۲</sup>، و چگالی ظاهری می‌تواند تحت تأثیر قرار گیرد [۳۶]. علاوه بر این موارد، از آنجایی که برهم‌کنش‌های فیزیکی یا شیمیایی، یک راه موثر برای انتقال بار است، شبکه‌ای شدن فیزیکی/شیمیایی آنروژل‌ها یکی دیگر از پارامترهای مهم تأثیرگذار در مقاومت مکانیکی آنروژل‌ها شناخته می‌شود. در این پژوهش برای بهبود ویژگی‌های مکانیکی و قابلیت تحمل بار رویکرد همانندی مورد استفاده قرار گرفت. بر این اساس، برای شبکه‌ای کردن صفحه‌های گرافن اکسید از نانوذره‌های OapPOSS استفاده شد. تقویت آنروژل‌هایی که از نظر ساختاری ضعیف می‌باشند، با استفاده از پلیمرها و یا سایر انواع نانوذره‌ها پیش‌تر در تعداد زیادی از گزارش‌های علمی بررسی شده است [۳۹-۳۶، ۲۱، ۱۴].

همان‌گونه که پیش‌تر نیز اشاره شد، شبکه‌ای شدن صفحه‌ها گرافن، از طریق واکنش بین نانوذرات OapPOSS و گرافن اکسید انجام می‌گیرد. در واقع، انتظار می‌رود که پیوندهای فیزیکی و بویژه، شیمیایی بین صفحه‌های گرافن، به عنوان یک رابط، با انتقال و توزیع بارهای خارجی در شبکه آنروژل، باعث بهبود خواص مکانیکی آنها شود (شکل ۱).

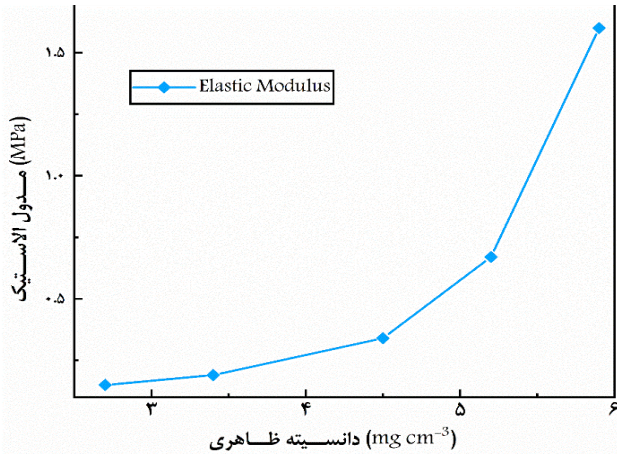
(۱) Underestimate  
(۳) Fractures  
(۵) Initial Hookean region  
(۷) Hardening  
(۹) Overlapping

(۲) Microstructure  
(۴) Cellular materials  
(۶) Linear elastic bending mode deformation  
(۸) Buckling deformation

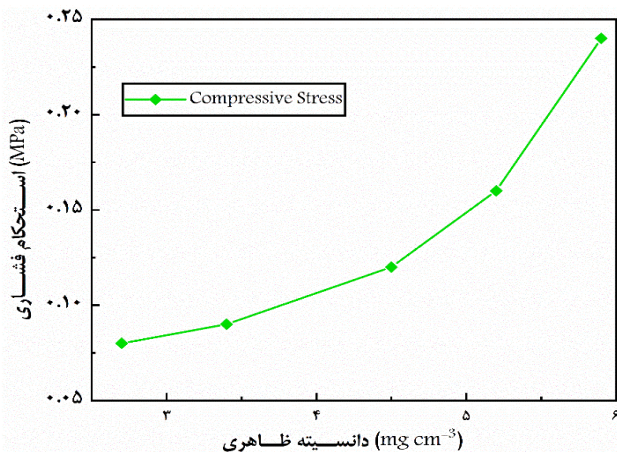
جدول ۱- پارامترهای استخراجی از منحنی‌های تنش - کرنش آنروژل‌های GOPOS

| GOPOS90 | GOPOS70 | GOPOS50 | GOPOS30 | GOPOS10 | نمونه                                       |
|---------|---------|---------|---------|---------|---|
| ۵٫۹     | ۵٫۲     | ۴٫۵     | ۳٫۴     | ۲٫۷     | $\rho_b^*$ , mg/cm <sup>3</sup>             |
| ۱٫۶     | ۰٫۶۷    | ۰٫۳۴    | ۰٫۱۹    | ۰٫۱۵    | مدول فشاری، MPa                             |
| ۰٫۲۴    | ۰٫۱۶    | ۰٫۱۲    | ۰٫۰۹    | ۰٫۰۸    | استحکام فشاری، MPa                          |
| ۷۵٫۴    | ۷۶٫۲    | ۷۷٫۶    | ۷۸٫۴    | ۸۰٫۰    | کرنش فشاری، %                               |
| ۰٫۰۴    | ۰٫۰۳    | ۰٫۰۳    | ۰٫۰۳    | ۰٫۰۳    | استحکام فشاری ویژه، MPa/ mg/cm <sup>3</sup> |

\* داده‌های مربوط به چگالی از کارهای قبلی نویسندگان این مقاله در مرجع شماره ۳۵ آورده شده است.



شکل ۴- نمودار وابستگی مدول الاستیک به چگالی آنروژل‌های GOPOS



شکل ۵- نمودار وابستگی استحکام فشاری به چگالی آنروژل‌های GOPOS

سختی آنروژل‌های بدست آمده بیشتر بوده که این امر مسئول افزایش در مدول یانگ در ناحیه خطی الاستیک و استحکام نهایی آنروژل می‌باشد. مقادیر متوسط استحکام فشاری آنروژل‌های مونولیت به‌دست آمده در محدوده بین ۰٫۲۴ - ۰٫۰۸ MPa قرار دارد که

در مواد متخلخل گرافن، پاره‌ای از صفحه‌ها گرافن که در جهت اعمال نیروی فشاری جهت‌گیری کرده‌اند، مسئول ناحیه الاستیک کوچک در کرنش‌های بسیار پایین و استحکام فشاری جزئی در این ناحیه می‌باشد.

برای کمیت بخشیدن به خواص مکانیکی، مدول یانگ و استحکام نهایی آنروژل‌های بدست‌آمده از نمودار تنش - کرنش استخراج و در جدول ۱ گردآوری شده است. مدول یانگ از ناحیه خطی اولیه نمودارهای تنش - کرنش محاسبه شده، و استحکام پایانی از حداکثر تنشی که آنروژل می‌تواند تحت نیروی فشاری بیرونی تحمل کند، بدست آمده است.

همان‌طور که داده‌های جمع‌آوری شده در جدول ۱ نشان می‌دهد، مدول الاستیک و استحکام نهایی آنروژل‌های GOPOS تهیه شده، به ترتیب در محدوده بین ۰٫۱۵ - ۰٫۱۶ MPa و ۰٫۲۴ - ۰٫۰۸ MPa قرار دارند.

در تعدادی از کارهای پژوهشی مشخص شده است که بسته به ریزساختار خاص شبکه آنروژل، نمودار خواص مکانیکی (مثل مدول الاستیک و استحکام فشاری) بسیاری از مواد متخلخل مانند آنروژل‌ها با چگالی ظاهری آن‌ها از قانون توانی<sup>۱</sup> تبعیت می‌کنند [۴۱-۴۳]. در این آنروژل‌ها، با افزایش چگالی، مدول یانگ و استحکام فشاری، با وابستگی توان درجه دوم یا بالاتر به چگالی، به طور چشمگیری افزایش پیدا می‌کند. این وابستگی به ترتیب در شکل ۴ و شکل ۵ آورده شده است.

همانگونه که در نمودارهای تنش - کرنش نشان داده شده است، همه آنروژل‌ها، به‌ویژه آنروژل GOPOS90، به علت افزایش در چگالی<sup>۲</sup> ساختار متخلخل آنروژل، سخت‌شدگی<sup>۳</sup> قابل توجهی در کرنش‌های بالاتر از خود نشان می‌دهند. دیواره‌های خم‌شده شبکه آنروژل آغاز به تماس با یکدیگر می‌کنند که این امر منجر به سخت‌شدگی آنروژل‌ها می‌شود. هر چقدر چگالی ظاهری بالاتر باشد،

(۱) Power-law relationship

(۲) Densification

(۳) Stiffening



آنروژل‌های GOPOS تهیه شده در این پژوهش همانند بسیاری از آنروژل‌های کامپوزیتی، در کرنش‌های بسیار پایین رفتار الاستیک از خود نشان می‌دهند. همان‌طور که قبلاً نیز بیان شد، پاره‌ای از صفحه‌های گرافن که در جهت اعمال نیروی فشاری جهت‌گیری کرده‌اند، مسئول رفتار الاستیک در کرنش‌های پایین می‌باشد. به هر حال، این آنروژل‌ها در کرنش‌های بالاتر قادر به تحمل نیروی خارجی نمی‌باشند. بنابراین ساختار آنروژل متلاشی شده و نمی‌توانند ابعاد اولیه خود را بازیابی کنند. باور بر این است که صفحه‌ها گرافن انعطاف‌پذیر، تحت بار اعمالی خارجی و در کرنش‌های پایین، خم می‌شوند و مسئول رفتار الاستیک آنروژل‌های GOPOS در کرنش‌های پایین می‌باشند. در این میان، پیوندهای فیزیکی و شیمیایی در ناحیه‌های همپوشانی شده صفحه‌های گرافن، به عنوان یک رابط، بارهای خارجی اعمالی را در شبکه آنروژل گرافنی توزیع می‌کنند. در کرنش‌های بالاتر این پیوندها می‌شکنند و ساختار آنروژل متلاشی می‌شود.

#### خواص رسانش گرمایی آنروژل‌های GOPOS

مکانیسم‌های دخیل در انتقال گرما در محیط‌های متخلخل، مانند آنروژل‌ها را می‌توان به رسانش گرمایی از طریق اسکلت جامد جسم متخلخل<sup>۱</sup>، انتقال گرما از طریق فاز گازی<sup>۱</sup> موجود در ساختار آنروژل‌های روزنه - باز، انتقال گرما تشعشی<sup>۱۱</sup>،  $\lambda_r$  و سرانجام، رسانش گرمایی همرفتی<sup>۱۲</sup> در فاز گاز،  $\lambda_c$  نسبت داد. در حالتی که انتقال گرما در آنروژل‌ها به شیب دمایی موضعی<sup>۱۳</sup> بستگی داشته باشد، رسانش گرمایی کل موثر،  $\lambda_{eff}$  را می‌توان به صورت مجموع رسانش گرمایی مکانیسم‌های پیش‌گفته بیان کرد [۴۴].

$$\lambda_{eff}(T, p_g) = \lambda_s(T) + \lambda_g(T, p_g) + \lambda_r(T) + \lambda_c \quad (۴)$$

با توجه به اینکه رسانش گرمایی کل در این رابطه برابر با مجموع رسانش گرمایی تک‌تک مکانیسم‌های گوناگون تعریف می‌شود، بنابراین، انتقال حرارت در محیط‌های متخلخل به صورت سری انجام می‌گیرد.

انتقال گرما همرفتی از طریق گاز درون تخلخل‌های ماده انجام می‌گیرد. این مکانیسم برای حالتی که متوسط اندازه تخلخل‌ها بزرگ‌تر

بیانگر یک روند افزایشی در مقادیر این پارامتر می‌باشد. از آنجایی که آنروژل‌های بدست آمده در این پژوهش، دارای چگالی ظاهری بسیار پایینی هستند، خواص مکانیکی گزارش شده برای آنها نسبتاً قابل توجه است. برای درک بهتر بزرگی عددهای گزارش شده برای خواص مکانیکی، استحکام فشاری ویژه<sup>۱</sup> آنروژل‌ها از طریق تقسیم استحکام فشاری به چگالی آنها محاسبه شد. دیده شد که آنروژل‌های بدست آمده در این پژوهش، در مقایسه با آنروژل‌های گرافنی گزارش شده پیشین که به صورت فیزیکی یا شیمیایی شبکه‌ای شده‌اند، دارای استحکام فشاری نهایی حداقل سه برابر یا بالاتر می‌باشند [۳۶].

همان‌طور که اشاره شد، شبکه‌ای شدن صفحه‌ها گرافن، به واکنش بین نانوذرات OapPOSS و گرافن اکسید انجام می‌گیرد. این امر، از طریق واکنش شیمیایی گروه‌های چند عاملی آمین<sup>۲</sup> در مولکول‌های OapPOSS و گروه‌های اکسیژن‌دار گرافن اکسید، در مناطقی که صفحه‌ها گرافن همپوشانی<sup>۳</sup> دارند، انجام می‌گیرد. همچنین، پیوندهای مشابهی در نواحی همپوشانی نشده صفحه‌ها گرافن ایجاد می‌گردند که منجر به تشکیل پیوندهای کووالانسی شاخه‌ای<sup>۴</sup> و ایجاد پوششی<sup>۵</sup> از مولکول‌های OapPOSS بر روی سطح صفحه‌های گرافن می‌شود (شکل ۱). در واقع پیوندهای فیزیکی و شیمیایی بین صفحه‌ها گرافن، به عنوان یک رابط، با انتقال و توزیع بارهای خارجی اعمالی در شبکه آنروژل، باعث بهبود ویژگی‌های مکانیکی آنها می‌شود.

استحکام فشاری آنروژل‌های بدست آمده را می‌توان به ویژگی‌های مکانیکی واحدهای ساختاری گرافن<sup>۶</sup> که به‌خاطر چسبندگی بین‌سطحی خوب بین صفحه‌ها گرافن، بار اعمالی از طریق آنها منتقل می‌شود، و همچنین برهم‌کنش‌های فیزیکی و شیمیایی بین صفحه‌ها گرافن و مولکول‌های OapPOSS نسبت داد. در واقع، نیروی محرک تشکیل ساختار آنروژل، و مسئول استحکام مکانیکی آنها را می‌توان به شبکه‌ای- شدن فیزیکی (برهم‌کنش‌های ضعیف، مانند نیروهای واندروالسی، پیوندهای هیدروژنی، روی هم‌قرار گرفتن<sup>۷</sup>، و برهم‌کنش‌های درهم‌فرورفتن صفحه‌های گرافن<sup>۸</sup>)، و شیمیایی (پیوندهای کووالانسی بین گروه آمین مولکول OapPOSS و گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در مناطقی از صفحه‌های گرافن که به صورت جزئی همپوشانی دارند) نسبت داد (شکل ۱).

(۱) Specific compression strength

(۳) Overlapped-zone of GO nanosheets

(۵) Decorating

(۷) Stacking

(۹) Solid thermal conductivity

(۱۱) Radiation thermal conductivity

(۱۳) Local temperature gradient

(۲) Multifunctional amine groups

(۴) Covalently grafting bond

(۶) Graphene building block

(۸) Inclusion interaction

(۱۰) Gas thermal conductivity

(۱۲) Convection

می‌کنند. در نتیجه، رسانش گرمایی گازی به صورت مؤثر کاهش پیدا می‌کند.

در دمای پایین سهم رسانش گرمایی از طریق تشعشع پایین و قابل صرفنظر کردن می‌باشد. در دماهای بالا رسانش گرمایی تشعشعی افزایش پیدا کرده و برای کاهش آن باید تدابیری اندیشیده شود. به‌تازگی با افزودن مواد جاذب تابش گرمایی (مانند دوده و غیره) سهم انتقال گرما از طریق تابش نیز در آئروژل‌ها به‌خاطر چشمگیری کاهش یافته است. در مورد آئروژل‌های کربنی به‌خاطر ضریب جذب بالای این مواد، انتقال گرما تشعشعی به-طور چشمگیری پایین می‌باشد [۴۴]. مجموعه عامل‌های ذکر شده، باعث شده است تا آئروژل‌های کربنی به عنوان موادی با کم‌ترین رسانش گرمایی ممکن شناخته شوند.

بر اساس معادله ۱، برای محاسبه رسانش گرمایی،  $\lambda$  نفوذپذیری گرمایی،  $\alpha$ ، بدست آمده از آزمون تابش گرمایی<sup>۹</sup> در ظرفیت گرمایی ویژه،  $c_p$ ، و چگالی آئروژل ضرب می‌شود.

همچنین، برای محاسبه ظرفیت گرمایی ویژه می‌توان از رابطه‌ای که توسط وینر توسعه داده شد استفاده کرد. این فرمول یک معادله تحلیلی تجربی می‌باشد که وابستگی دمایی ظرفیت گرمایی ویژه برای آئروژل‌های کربنی را با تقریب خوبی به دست می‌دهد [۴۴].

$$c_p = -C_1 + C_2 \left(1 - \exp\left(-\frac{T}{C_3}\right)\right) \quad (۶)$$

که در آن پارامترهای  $C_1 = 1440 \text{ J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ،  $C_2 = 1440 \text{ J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$  و  $C_3 = 1440 \text{ K}$  می‌باشد.

ولی در این پژوهش ظرفیت گرمایی ویژه توسط آزمون تابش گرمایی اندازه‌گیری شده است و از این رابطه استفاده نگردیده است. از مقادیر ظرفیت گرمایی ویژه، و داده‌های به‌دست آمده از نتایج آزمون نفوذ گرمایی برای محاسبه رسانش گرمایی می‌توان استفاده کرد. رسانش گرمایی برای آئروژل‌های گرافنی به پارامترهای بسیاری از جمله اندازه صفحه‌ها گرافن، فاصله بین صفحه‌ها گرافن، تعداد صفحه‌ها گرافن که در کنار یک‌دیگر قرار می‌گیرند، نقص شبکه، و میزان گروه‌های عاملی موجود در صفحه‌ها گرافن بستگی دارد [۲۴، ۴۵]. برای نمونه رسانش گرمایی در فیلم‌های گرافن اکسید چند لایه در مقایسه با رسانش گرمایی تک صفحه گرافن اکسید به طور

از ۱ mm باشد قابل توجه خواهد بود. در این حالت، مولکول‌های گاز درون تخلخل‌ها می‌توانند آزادانه جریان همرفتی بوجود بیاورند. در مورد آئروژل‌ها که اندازه تخلخل‌های آنها در حد نانومتر و میکرومتر می‌باشد، می‌توان با قطعیت از آن صرفنظر کرد [۴۴]. انتقال گرما از اسکلت جامد در آئروژل‌ها به ساختار اسکلت<sup>۱</sup>، پیوستگی ذرات تشکیل دهنده اسکلت<sup>۲</sup>، و ترکیب شیمیایی آن بستگی دارد. در شیب دمایی مشخص در یک آئروژل، گرما توسط انتشار فونون‌ها<sup>۳</sup> و از اسکلت آئروژل<sup>۴</sup> صورت می‌گیرد، که در آن میانگین مسیر آزاد<sup>۵</sup> فونون‌ها بسیار کمتر از ابعاد ذرات اولیه به‌طور عمده آمورف و دی‌الکتریک<sup>۶</sup> می‌باشد. رسانش گرمایی درون ذرات اولیه، یک خاصیت اسکلت ماده بوده و بر حسب مدل انتشار فونون<sup>۷</sup> که توسط دبا<sup>۸</sup> ارائه شده است، توصیف می‌گردد [۴۴]. در واقع، در مورد آئروژل‌ها، به‌خاطر اینکه میزان ماده جامد در آئروژل‌ها حدود ۱۰-۱ درصد می‌باشد، و به‌ویژه چگالی این آئروژل‌ها بسیار پایین است، سهم انتقال گرما از طریق فاز جامد،  $\lambda_s$  بسیار کوچک خواهد بود.

در کل، اندازه روزنه‌ها مشخصه آئروژل‌ها پایین‌تر از محدوده میکرون بوده که منجر به این امر می‌شود که انتقال گرما از طریق فاز گازی در درون ساختار آئروژل در مقایسه با انتقال گرما در گاز آزاد پایین‌تر باشد. بنابراین، آئروژل‌ها پتانسیل تحقق مقادیر رسانش گرمایی کل به مراتب پایین‌تری از رسانش گرمایی گاز آزاد، یعنی،  $0.026 \text{ W/m K}$  در دمای محیط را دارا می‌باشند. انتقال گرما فاز گازی در اثر برخورد مولکول‌های پر انرژی گاز با سایر مولکول‌های فاز گازی صورت می‌گیرد. در این میان، میانگین مسیر آزاد، از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است. این فاصله که بسته به نوع گاز و فشار آن تغییر می‌کند، برای مولکول‌های هوا در فشار ۱ atm حدوداً ۶۵ nm می‌باشد. میانگین مسیر آزاد مولکول‌های گازی که در یک ساختار متخلخل قرار دارند ( $L_f$ )، به میانگین مسیر آزاد مولکول‌های گازی در حالت عادی ( $L_g$ ) و متوسط قطر روزنه‌ها ( $L_s$ ) بستگی دارد [۴۴].

$$\frac{1}{L_f} = \frac{1}{L_s} + \frac{1}{L_g} \quad (۵)$$

با کوچکتر شدن اندازه روزنه‌ها،  $L_f$  کاهش یافته و بیش‌تر مولکول‌های گاز به جای برخورد با یک‌دیگر، به دیواره روزنه‌های ماده برخورد

(۱) Backbone structure

(۳) Diffusing phonons

(۵) Mean free path

(۷) Phonon diffusion model

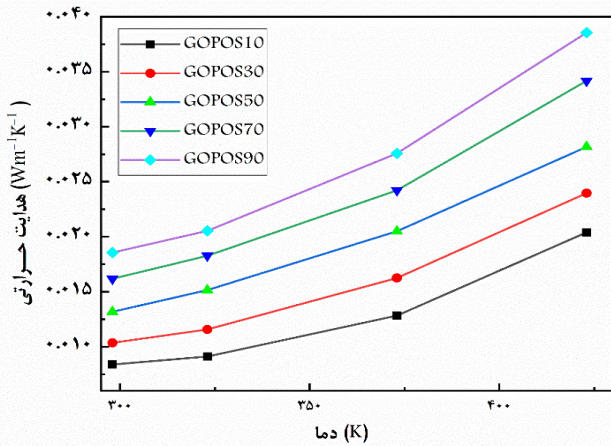
(۹) Thermal flash technique

(۲) Connectivity

(۴) Chains of the aerogel backbone

(۶) Dielectric

(۸) Debye



شکل ۶- نمودار وابستگی ضریب رسانش گرمایی به دما در آئروژل‌های GOPOS

برای محاسبه سهم هر کدام از مکانیزم‌های دخیل در انتقال گرما کل، رسانش گرمایی این آئروژل‌ها در حلال نیز تحت آزمون قرار گرفت (جدول ۲). همان‌گونه که پیش‌تر توضیح داده شد رسانش گرمایی کل در محیط‌های متخلخل ناشی از رسانش گرمایی از طریق اسکلت جامد جسم متخلخل،  $\lambda_s$  انتقال گرما از فاز گازی موجود در ساختار آئروژل،  $\lambda_g$  انتقال گرمای تابشی،  $\lambda_r$  و رسانش گرمایی همرفتی در فاز گاز،  $\lambda_c$  نسبت داد (معادله (۲)). طبق توضیحات پیش‌گفته با تقریب بسیار خوبی می‌توان از سهم  $\lambda_c$  و  $\lambda_r$  در رسانش گرمایی کل صرف‌نظر کرد. بنابراین، می‌توان معادله (۷) را برای آئروژل‌های گرافنی نوشت.

$$\lambda_{\text{eff}}(T, p_g) = \lambda_s(T) + \lambda_g(T, p_g) \quad (7)$$

بر اساس معادله ۵، سهم رسانش گرمایی فاز جامد و فاز گاز را می‌توان محاسبه کرد. مقادیر این پارامترها در جدول ۲ گردآوری شده است. برای درک بهتر، تغییر رسانش گرمایی کل و رسانش گرمایی فاز جامد و گاز با تغییرات چگالی در شکل ۷ آورده شده است. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود بیشترین سهم در رسانش گرمایی کل، مربوط به رسانش گرمایی فاز جامد می‌باشد. همچنین، رسانش گرمایی فاز جامد به شدت به چگالی نمونه‌ها بستگی دارد و با چگالی افزایش پیدا می‌کند. برای این آئروژل‌ها می‌توان نوشت:

$$\lambda_s \sim \rho^\alpha \quad (8)$$

که در آن  $\alpha$  بزرگتر از ۱ می‌باشد.

چشمگیری پایین می‌باشد. این امر به خاطر بالا بودن شیوه‌های ارتعاشی فونون در ساختار شبکه گرافن و اتلاف گرمایی از ضخامت گرافن می‌باشد. در این زمینه ماهانتا<sup>۱</sup> و آبرامسون<sup>۲</sup> تأثیر فاصله بین - صفحه‌ای<sup>۳</sup> گرافن و همچنین محتوای اکسیژن موجود در صفحه‌ها گرافن، بر روی رسانش گرمایی گرافن را مورد مطالعه قرار دادند. این پژوهشگران دریافتند که با افزایش فاصله بین - صفحه‌ای صفحه‌ها گرافن، افت چشمگیری در رسانش گرمایی به دست می‌آید [۴۶].

رسانش گرمایی درون آئروژل‌های گرافنی عمدتاً توسط انتقال فونون از طریق صفحه‌ها گرافن انجام می‌شود. در زمان انتقال فونون‌ها نه تنها در درون صفحه‌ها گرافن از طریق نقص‌ها، گروه‌های عاملی و اتم‌های دوپه شده، بلکه در فصل مشترک بین صفحه‌ها گرافن مجاور نیز دچار پراکنش می‌شوند. صفحه‌های گرافن اکسید کاهش یافته در درون ساختار شبکه آئروژل، در اثر واکنش، دچار کاهش شیمیایی شده و دارای برهم کنش‌های  $\pi$ - $\pi$  در فصل مشترک صفحه‌ها گرافن می‌باشند. شدت پراکنش در فصل مشترک می‌تواند چشمگیر باشد. مخصوصاً در آئروژل‌های گرافن اکسید نفوذپذیری گرمایی پایین به طور عمده به اتلاف فونون در مرز بین گرین‌ها و نقص‌های ساختاری بالا در صفحه‌ها گرافن نسبت داده می‌شود.

ضریب رسانش گرمایی آئروژل‌های گرافنی تهیه شده در این پژوهش در شکل ۶ آورده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، با افزایش دما، رسانش گرمایی در این آئروژل‌ها به صورت نمایی افزایش پیدا می‌کند. از آنجایی که بیشترین سهم رسانش گرمایی در آئروژل‌ها مربوط به رسانش گرمایی فاز جامد می‌باشد، مشاهده می‌شود که با افزایش چگالی ظاهری آئروژل‌ها، ضریب رسانش گرمایی نیز افزایش می‌یابد [۲۵]. در این میان، آئروژل GOPOS90 با بیشترین چگالی ظاهری، بالاترین ضریب رسانش گرمایی، و آئروژل GOPOS10 با کمترین چگالی ظاهری، پایین‌ترین ضریب رسانش گرمایی را دارا می‌باشد. رسانش گرمایی کل در این آئروژل‌ها در دمای اتاق و فشار ۷۶۰ Torr، در محدوده ۰/۰۱۹ - ۰/۰۸۳ W/m K قرار دارد. همچنین رسانش گرمایی فاز جامد در این آئروژل‌ها در دمای اتاق، در محدوده ۰/۰۱۶ - ۰/۰۳۹ W/m K قرار دارد.

با توجه به این که ماده آلی - معدنی OapPOSS دارای ظرفیت گرمایی ویژه بالاتر و نفوذپذیری پایین‌تری نسبت به GO می‌باشد، می‌توان رسانش گرمایی پایین آئروژل GOPOS10 را به محتوای بالای ماده آلی - معدنی OapPOSS نیز نسبت داد.

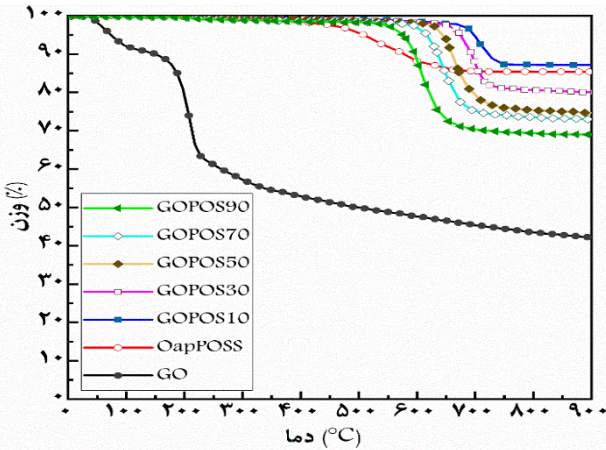
(۱) Mahanta

(۳) Interlayer spacing

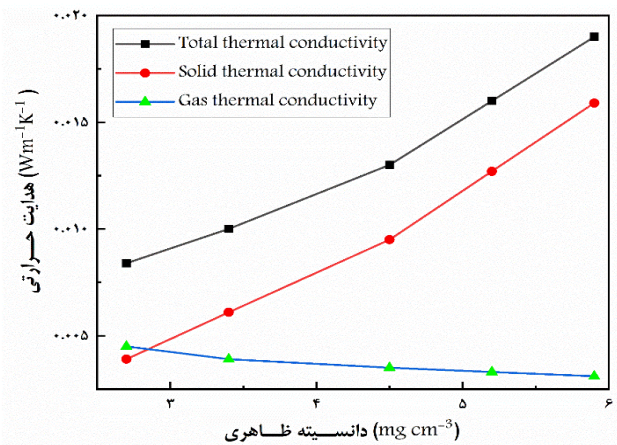
(۲) Abramson

جدول ۲- مقدارهای ضریب رسانش گرمایی آنروژل‌های GOPOS در فشار اتمسفر (۷۶۰ Torr) و محیط خلاء (فشار ۰/۰۱ Torr)

| GOPOS90 | GOPOS70 | GOPOS50 | GOPOS30 | GOPOS10 | نمونه  |
|---------|---------|---------|---------|---------|--|
| ۵/۹     | ۵/۲     | ۴/۵     | ۳/۴     | ۲/۷     | چگالی ظاهری، $\rho_b$ , mg/cm <sup>3</sup>                             |
| ۰/۰۱۵۹  | ۰/۰۱۲۷  | ۰/۰۰۹۵  | ۰/۰۰۶۱  | ۰/۰۰۳۹  | رسانش گرمایی (W/m K) در خلاء (۰/۰۱ Torr) و دمای ۲۵ °C                  |
| ۰/۰۱۹   | ۰/۰۱۶   | ۰/۰۱۳   | ۰/۰۱۰   | ۰/۰۰۸۴  | رسانش گرمایی کل، $\lambda_{eff}$ (W/m K) در فشار ۷۶۰ Torr و دمای ۲۵ °C |
| ۰/۰۱۵۹  | ۰/۰۱۲۷  | ۰/۰۰۹۵  | ۰/۰۰۶۱  | ۰/۰۰۳۹  | رسانش گرمایی جامد، $\lambda_{sc}$ (W/m K) در دمای ۲۵ °C                |
| ۰/۰۰۳۱  | ۰/۰۰۳۳  | ۰/۰۰۳۵  | ۰/۰۰۳۹  | ۰/۰۰۴۵  | رسانش گرمایی گازی، $\lambda_{g}$ (W/m K) در فشار ۷۶۰ Torr و دمای ۲۵ °C |



شکل ۸- تغییر وزن نسبت به دما برای آنروژل‌های GOPOS بدست آمده و GO خالص



شکل ۷- وابستگی رسانش گرمایی کل، و رسانش گرمایی فاز جامد و گاز به چگالی ظاهری آنروژل‌های GOPOS

ماده‌ها و آنروژل‌های بدست آمده از مون گرموزن سنجی<sup>۳</sup> (TGA) مورد استفاده قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۸ آورده شده است. بر طبق اطلاعات بدست آمده از شکل ۸، ماده GO طی گرمادهی و تحت اتمسفر N<sub>2</sub> در سه مرحله مشخص دچار تخریب گرمایی می‌شود. در طی گرمادهی از دمای اتاق تا دمای ۱۰۰ °C، مولکول‌های آب جا گرفته و بصورت فیزیکی جذب شده که بین صفحه‌های گرافن اکسید محبوس شده‌اند، تبخیر می‌شوند که این امر منجر به افت وزنی مرحله اول می‌شود. گرمادهی بیشتر در دمای بین ۱۵۰ °C تا ۳۰۰ °C احتمالاً منجر به شکست گروه‌های عاملی ناپایدار اکسیژن‌دار گرافن اکسید (مانند گروه‌های اپوکسی، هیدروکسیل، اسید کربوکسیلیک و غیره) می‌شود. این فرایند منجر به تولید مولکول‌های گازی CO، CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>O و دومین افت وزنی شدید و اصلی در نمونه گرافن اکسید می‌شود. در آخرین مرحله، افت وزنی جزئی در دمای بالاتر از ۳۰۰ °C دیده می‌شود که با وجود نقص‌ها<sup>۴</sup>، مانند اتم‌های کربن بی‌نظم و غیربلورین در ساختار گرافن

از طرفی مشاهده می‌شود که رسانش گرمایی فاز گازی با افزایش چگالی کاهش پیدا می‌کند. در واقع با افزایش چگالی میزان تخلخل کاهش پیدا کرده و اندازه یا تعداد روزنه‌ها در ساختار آنروژل کاهش می‌یابد، که این امر منجر به کاهش رسانش گرمایی فاز گازی می‌شود.

### ویژگی‌های پایداری گرمایی آنروژل‌های GOPOS

از بین تمهیدات گوناگون برای بهبود خواص گرمایی آنروژل‌ها، یک روش مناسب شامل تقویت ساختاری<sup>۱</sup> از طریق روش هم - پیش‌ماده<sup>۲</sup> می‌باشد که سرانجام منجر به تولید آنروژل هیبریدی می‌شود [۵، ۳۶، ۳۹، ۴۷]. بطور ویژه، وارد کردن مولکول‌های OapPOSS که در واقع نانوذره دارای اتم سیلیسیم می‌باشند و توجه زیادی را به خود معطوف کرده‌اند، درون صفحه‌ها GO از طریق واکنش شیمیایی، منجر به تولید آنروژل هیبریدی با ویژگی‌های هم‌نیروافزایی عالی می‌شود. برای مطالعه پایداری گرمایی پیش

(۱) Structural reinforcement

(۲) Co-precursor technique

(۳) Thermogravimetric analysis (TGA)

(۴) Imperfections

جدول ۳- پایداری گرمایی آنروژل‌های GOPOS بدست آمده

| نمونه           | دمای آستانه تخریب گرمایی، T <sub>IDT</sub> (°C) | وزن باقیمانده، W <sub>residues</sub> (%) |
|-----------------|---|--|
| GO              | ۷۵  | ۴۲٫۲                                     |
| OapPOSS         | ۵۰۷   | ۸۵٫۴                                     |
| [۴۷] GO aerogel | ~ ۲۰۰   | ~ ۵۳                                     |
| [۵۱] GO aerogel | ~ ۵۳۷   | ~ ۶۶                                     |
| GOPOS10         | ۶۹۱   | ۸۷٫۱                                     |
| GOPOS30         | ۶۷۲   | ۸۰٫۰                                     |
| GOPOS50         | ۶۴۳   | ۷۴٫۵                                     |
| GOPOS70         | ۶۱۶   | ۷۵٫۵                                     |
| GOPOS90         | ۵۷۵   | ۶۹٫۰                                     |

دومین دلیل احتمالی این پدیده را می‌توان به ظرفیت گرمایی ویژه (c<sub>p</sub>) بالای نانوذره OapPOSS نسبت داد. بر اساس معادله (۷)، ظرفیت گرمایی ویژه عبارت از مقدار گرمای (Q) مورد نیاز برای افزایش دمای (T) واحد جرم (m) یک ماده به اندازه ۱ کلوین می‌باشد. طبق این رابطه، هر چه ظرفیت گرمایی ویژه بالاتر باشد، مقدار گرمای ذخیره شده بیش‌تر خواهد بود. این امر منجر به انتشار آهسته‌تر گرما در اسکلت آنروژل‌های GOPOS می‌شود [۴۴].

$$c_p = \frac{1}{m} \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p \quad (۹)$$

دلیل سوم ممکن برای این پدیده را می‌توان به مولکول‌های OapPOSS که سطح صفحه‌ها گرافن را پوشش داده‌اند، نسبت داد. در طی گرما دهی مولکول‌های OapPOSS دستخوش پدیده خود ترمیم شوندگی<sup>۶</sup> و کرونا<sup>۷</sup> و سپس اکسیداسیون بخش‌های آلی آن واقع می‌شوند، که در نتیجه، لایه‌ای از مولکول‌های SiO بر روی دیواره شبکه آنروژل‌ها شکل می‌گیرد، که به‌عنوان یک لایه محافظ عمل کرده و از تخریب بیشتر لایه‌های زیرین دیواره جلوگیری می‌کند [۵۲]. علاوه بر این، همان‌طور که از شکل ۸ مشاهده می‌شود، هر چقدر میزان محتوای OapPOSS بالاتر باشد، وزن باقیمانده افزایش پیدا می‌کند. به‌خاطر تخلخل بالا و چگالی بسیار پایین<sup>۸</sup> آنروژل‌های GOPOS به‌دست آمده از رسانش گرمایی فاز جامد<sup>۹</sup> پایینی برخوردار هستند.

نسبت داده می‌شود. وزن باقیمانده ساختار گرافیتی تخریب شده گرافن اکسید حدود wt% ۴۲٫۲ می‌باشد [۴۸-۵۰]. نانوذره آلی - معدنی OapPOSS در اتمسفر N<sub>2</sub> و در محدوده دمای °C ۵۰۷ تا °C ۶۹۲ تنها افت وزنی wt% ۱۴٫۶ را نشان می‌دهد که منجر به وزن باقیمانده wt% ۸۵٫۴ می‌شود. این امر احتمالاً به هسته معدنی قفسی شکل<sup>۱</sup> مولکول‌های OapPOSS (نسبت وزن مولکولی ساختار هسته معدنی در مولکول OapPOSS حدود wt% ۴۰ است) [۴۸] و زغال باقی‌مانده ناشی از تخریب گروه‌های جانبی آروماتیک آن مربوط می‌شود. به احتمال زیاد، در طی گرمادهی در اتمسفر N<sub>2</sub>، گروه‌های جانبی آروماتیک مولکول‌های OapPOSS گرافیت<sup>۲</sup> و ترکیب<sup>۳</sup> می‌شوند. در طی این فرایند اتم‌های هیدروژن و گروه‌های آمین مولکول‌های OapPOSS حذف شده و خارج می‌شوند و در نتیجه افت وزنی حدود wt% ۱۴٫۶ را به بار می‌آورند.

دمای آستانه تخریب گرمایی<sup>۴</sup> در wt% ۵ افت وزنی، و وزن باقیمانده، در تمام نمونه‌ها به عنوان پارامترهای پایداری گرمایی مورد توجه قرار گرفت و در جدول ۳ گردآوری شد. به هر صورت، بخاطر ویژگی آب‌گریز بودن همه آنروژل‌ها، اجزای کوچک مولکول آب که ممکن است در بین صفحه‌ها گرافن اکسید جای بگیرند<sup>۵</sup>، حذف شده و بنابراین اولین مرحله افت وزنی در نمودار آنروژل‌های GOPOS دیده نمی‌شود.

در طی واکنش شیمیایی و گرافت شدن مولکول‌های OapPOSS بر روی صفحه‌ها گرافن اکسید در حین تشکیل ژل، شاید به‌دلیل حذف برخی گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن در گرافن اکسید، دومین و سومین مرحله افت وزنی که در گرافن اکسید مشاهده شد، در نمونه‌های آنروژل GOPOS تلفیق و به دماهای بالاتر جابجا شده است. در مقایسه با آنروژل‌های گرافن اکسید خالص گزارش شده [۴۷، ۵۱]، پایداری گرمایی (دمای پیرولیز و بازده زغال) آنروژل‌های نانوکامپوزیتی بدست‌آمده در این پژوهش به‌طور چشمگیری افزایش پیدا کرده است.

یکی از دلایل ممکن این پدیده را می‌توان به وارد شدن گروه‌های Si-O-Si هسته قفسی شکل مولکول‌های OapPOSS در ساختار آنروژل‌ها که دارای پایداری گرمایی عالی می‌باشند، گروه‌های عاملی پایدار گرمایی آروماتیک فنیل موجود در شاخه‌های جانبی، پیوندهای شیمیایی که در حین تشکیل ساختار شبکه ژل تشکیل شده‌اند، ارتباط داد.

(۱) Cage-like mineral core

(۳) Fused

(۵) Intercalated

(۷) Corona

(۹) Solid thermal conductivity

(۲) Graphitized

(۴) Onset decomposition temperature (T<sub>IDT</sub>)

(۶) Self-healing

(۸) Ultra-low density



در بازه بین  $1.6 \text{ MPa} - 0.15 \text{ MPa}$  و  $0.24 \text{ MPa} - 0.08 \text{ MPa}$  قرار دارند. در این آتروژل‌ها، با افزایش چگالی، مدول یانگ و استحکام فشاری، با وابستگی توان درجه دوم یا بالاتر به چگالی افزایش پیدا می‌کنند. همان‌طور که مشخص است، رسانش گرمایی تابعی از دما و چگالی می‌باشد. بررسی نتایج رسانش گرمایی در این آتروژل‌ها نشان می‌دهد که با افزایش دما، رسانش گرمایی کل افزایش پیدا می‌کند. همچنین، با افزایش چگالی آتروژل‌ها، رسانش گرمایی کل به صورت نمایی افزایش می‌یابد. رسانش گرمایی کل در این آتروژل‌ها در دمای اتاق و فشار  $760 \text{ Torr}$ ، در محدوده  $0.19 \text{ W/m K} - 0.083 \text{ W/m K}$  و رسانش گرمایی فاز جامد در دمای اتاق، در محدوده  $0.16 \text{ W/m K} - 0.039 \text{ W/m K}$  قرار دارد. در این میان، آتروژل GOPOS90 با بیش‌ترین چگالی ظاهری، بالاترین ضریب رسانش گرمایی، و آتروژل GOPOS10 با کمترین چگالی ظاهری، پایین‌ترین ضریب رسانش گرمایی را دارا می‌باشد. همان‌طور که انتظار می‌رفت، بیشترین سهم رسانش گرمایی در این آتروژل‌ها، مربوط به رسانش گرمایی فاز جامد می‌باشد. بررسی نتایج گرمایزن سنجی نشان می‌دهد که پایداری گرمایی آتروژل‌های GOPOS، در مقایسه با آتروژل‌های گرافنی گزارش شده بهبود قابل ملاحظه‌ای داشتند. هر چقدر محتوای نانوذره آلی - معدنی OapPOSS در آتروژل‌ها بالاتر باشد (به ترتیب از آتروژل GOPOS90 به GOPOS10)، دمای آستانه تخریب و همچنین وزن ماده باقیمانده افزایش پیدا می‌کند. مجموعه خواص بدست آمده در آتروژل‌های GOPOS تهیه شده در این پژوهش، از جمله تخلخل و مساحت سطح بالا، چگالی و رسانش گرمایی بسیار پایین، ویژگی‌های مکانیکی مناسب، و پایداری گرمایی بالا، این آتروژل‌ها را به گزینه مهمی در کاربردهای گسترده‌ای از جمله وسایل ذخیره و تبدیل انرژی، ابرخان‌ها، جاذب آلاینده‌های مایع و گازی، و عایق گرمایی مطرح می‌سازد.

همچنین، به‌خاطر ساختار به‌ترتیب میکرو - مزو - ماکروپورونه<sup>۱</sup> و بدلیل اندازه روزه‌ها موثر<sup>۲</sup> پایین، سهم رسانش گرمایی فاز گازی در آتروژل‌های بدست آمده تقلیل پیدا می‌کند. به‌وضوح، به‌خاطر مقادیر بالای ضریب امحای موثر<sup>۳</sup> آتروژل‌های GOPOS که منجر به ویژگی‌های جذب بالای آن‌ها می‌شود، رسانش گرمایی تابشی آن‌ها به‌طور چشمگیری پایین می‌باشد [۴۴].

هر چقدر میزان گرافن اکسید پایین‌تر باشد (به ترتیب از آتروژل GOPOS90 به GOPOS10)، چگالی ظاهری<sup>۴</sup> کاهش پیدا کرده و حجم روزه‌ها و متوسط قطر روزه‌ها افزایش پیدا می‌کند. در این حالت سهم رسانش گرمایی از طریق فاز جامد کاهش و سهم رسانش گرمایی از طریق فاز گازی افزایش می‌یابد. در مجموع، چون رسانش گرمایی کل کاهش پیدا می‌کند، این امر به جابجایی دمای آستانه تخریب آتروژل‌ها به دماهای بالاتر منجر می‌شود. همچنین، هر چقدر محتوای OapPOSS، به‌عنوان یک نانوذره معدنی، بالاتر باشد (به ترتیب از آتروژل GOPOS90 به GOPOS10)، وزن باقیمانده بالاتر خواهد بود. تمام پارامترهای اشاره شده در بالا منجر به کاهش رسانش گرمایی کل موثر و در نتیجه، تقلیل رسانش گرمایی آتروژل‌ها می‌شود. این امر باعث می‌شود که این آتروژل‌ها به‌عنوان عایق گرمایی دما - بالا مطرح شوند.

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش، خواص مکانیکی، رسانش گرمایی، و پایداری گرمایی آتروژل‌های هیبریدی گرافن اکسید / اکتا(آمینوفیل) پلی هدرال الیگومریک سیلسس کوبی اکسان مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور آتروژل‌های مونولیتی گرافن اکسید / اکتا(آمینوفیل) پلی هدرال الیگومریک سیلسس کوبی اکسان با تخلخل بالا و چگالی پایین، از طریق روش تک مرحله‌ای خود - گردهم‌آیش و سپس فرایند خشک کردن فوق بحرانی تهیه شد. خواص مکانیکی و گرمایی آتروژل‌های تهیه شده در مقایسه با آتروژل خالص گرافن گزارش شده، بهبود چشمگیری نشان دادند. از جمله این خواص می‌توان به چگالی بسیار سبک، ویژگی‌های مکانیکی خوب، رسانش گرمایی بسیار پایین، و پایداری گرمایی بسیار بالا اشاره کرد. این آتروژل‌ها، رفتاری شبیه یک فوم "الاستیک - پلاستیک" داشته و نمودار بارگذاری آنها، متحمل سه مرحله متمایز تغییر شکل می‌شوند. مدول الاستیک و استحکام پایانی آتروژل‌های تهیه شده، به ترتیب

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۷/۲۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۱۱/۱۳

(۱) Hierarchically micro-meso-macroporous structure  
(۳) Effective extinction coefficient

(۲) Effective pore size  
(۴) Bulk density

## مراجع

- [1] Chen D., Feng H., Li J., [Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications](#), *Chemical Reviews*, **112(11)**: 6027-6053 (2012).
- [2] Boehm H.-P., [Graphene—How a Laboratory Curiosity Suddenly Became Extremely Interesting](#), *Angewandte Chemie International Edition*, **49(49)**: 9332-9335 (2010).
- [3] Lee C., Wei X., Kysar J.W., Hone J., [Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene](#), *Science*, **321(5887)**: 385 (2008).
- [4] Balandin A.A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F., Lau C.N., [Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene](#), *Nano Letters*, **8(3)**: 902-907 (2008).
- [5] Zhang Y., Zhang L., Zhang G., Li H., [Naturally Dried Graphene-Based Nanocomposite Aerogels with Exceptional Elasticity and High Electrical Conductivity](#), *ACS Applied Materials & Interfaces* (2018).
- [6] Nardecchia S., Carriazo D., Ferrer M.L., Gutierrez M.C., del Monte F., [Three Dimensional Macroporous Architectures and Aerogels Built of Carbon Nanotubes and/or Graphene: Synthesis and Applications](#), *Chemical Society Reviews*, **42(2)**: 794-830 (2013).
- [7] Sun H., Xu Z., Gao C., [Multifunctional, Ultra-Flyweight, Synergistically Assembled Carbon Aerogels](#), *Advanced Materials*, **25(18)**: 2554-2560 (2013).
- [8] Mao J., Iocozzia J., Huang J., Meng K., Lai Y., Lin Z., [Graphene Aerogels for Efficient Energy Storage and Conversion](#), *Energy & Environmental Science*, **11(4)**: 772-799 (2018).
- [9] Wu H., Wang Z.-M., Kumagai A., Endo T., [Amphiphilic Cellulose Nanofiber-Interwoven Graphene Aerogel Monolith for Dyes and Silicon Oil Removal](#), *Composites Science and Technology*, **171**: 190-198 (2019).
- [10] Szcześniak B., Choma J., Jaroniec M., [Effect of Graphene Oxide on the Adsorption Properties of Ordered Mesoporous Carbons Toward H<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>](#), *Microporous and Mesoporous Materials*, **261**: 105-110 (2018).
- [11] Xie Z., Zhu J., Bi Y., Ren H., Chen X., Yu H., [Nitrogen-Doped Porous Graphene-Based Aerogels toward Efficient Heavy Metal Ion Adsorption and Supercapacitor Applications](#), *Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, **14(1)**: 1900534 (2020).
- [12] Pan E., Jin Y., Wang Y., Zhao C., Bo X., Jia M., [Facile Synthesis of Mesoporous 3D CoO/Nitrogen-Doped Graphene Aerogel as High-Performance Anode Materials for Lithium Storage](#), *Microporous and Mesoporous Materials*, **267**: 93-99(2018).
- [13] Dong X., Wei Y., Chen S., Lin Y., Liu L., Li J., [A Linear and Large-Range Pressure Sensor Based on a Graphene/Silver Nanowires Nanobiocomposites Network and a Hierarchical Structural Sponge](#), *Composites Science and Technology*, **155**: 108-116 (2018).
- [14] Hosseini H., Kokabi M., Mousavi S.M., [BC/rGO Conductive Nanocomposite Aerogel as a Strain Sensor](#), *Polymer*, **137**: 82-96 (2018).

- [15] Wang H., Feng H., Li J., [Graphene and Graphene-like Layered Transition Metal Dichalcogenides in Energy Conversion and Storage](#), *Small*, **10(11)**: 2165-2181 (2014).
- [16] Huang W., Sun H., Shangguan H., Cao X., Xiao X., Shen F., Møhlhave K., Ci L., Si P., Zhang J., [Three-Dimensional Iron Sulfide-Carbon Interlocked Graphene Composites for High-Performance Sodium-Ion Storage](#), *Nanoscale*, **10(16)**: 7851-7859 (2018).
- [17] Pottathara Y.B., Bobnar V., Finšgar M., Grohens Y., Thomas S., Kokol V., [Cellulose Nanofibrils-Reduced Graphene Oxide Xerogels and Cryogels for Dielectric and Electrochemical Storage Applications](#), *Polymer*, **147**: 260-270 (2018).
- [18] Vrettos K., Angelopoulou P., Papavasiliou J., Avgouropoulos G., Georgakilas V., [Sulfur-Doped Graphene Aerogels Reinforced with Carbon Fibers as Electrode Materials](#), *Journal of Materials Science*, **55(23)**: 9676-9685 (2020).
- [19] Zhang X.-Y., Sun S.-H., Sun X.-J., Zhao Y.-R., Chen L., Yang Y., Lü W., Li D.-B., [Plasma-Induced, Nitrogen-Doped Graphene-Based Aerogels for High-Performance Supercapacitors](#), *Light: Science & Applications*, **5(10)**: e16130-e16130 (2016).
- [20] Chen J., Lin C., Zhang M., Jin T., Qian Y., [Constructing Nitrogen, Selenium Co-Doped Graphene Aerogel Electrode Materials for Synergistically Enhanced Capacitive Performance](#), *ChemElectroChem*, **7(15)**: 3311-3318 (2020).
- [21] Cheng Y., Zhou S., Hu P., Zhao G., Li Y., Zhang X., Han W., [Enhanced Mechanical, Thermal, and Electric Properties of Graphene Aerogels Via Supercritical Ethanol Drying and High-Temperature Thermal Reduction](#), *Scientific Reports*, **7(1)**: 1439 (2017).
- [22] Hu H., Zhao Z., Wan W., Gogotsi Y., Qiu J., [Ultralight and Highly Compressible Graphene Aerogels](#), *Advanced Materials*, **25(15)**: 2219-2223(2013).
- [23] Gong F., Liu X., Yang Y., Xia D., Wang W., Duong H.M., Papavassiliou D.V., Xu Z., Liao J., Wu M., [A Facile Approach to Tune the Electrical and Thermal Properties of Graphene Aerogels by Including Bulk MoS<sub>2</sub>](#), *Nanomaterials (Basel)*, **7(12)**: 420 (2017).
- [24] Xie Y., Xu S., Xu Z., Wu H., Deng C., Wang X., [Interface-Mediated Extremely Low Thermal Conductivity of Graphene Aerogel](#), *Carbon*, **98**: 381-390 (2016).
- [25] Yue C., Feng J., Feng J., Jiang Y., [Low-Thermal-Conductivity Nitrogen-Doped Graphene Aerogels for Thermal Insulation](#), *RSC Advances*, **6(12)**: 9396-9401(2016).
- [26] Cai W., Moore A.L., Zhu Y., Li X., Chen S., Shi L., Ruoff R.S., [Thermal Transport in Suspended and Supported Monolayer Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition](#), *Nano Letters*, **10(5)**: 1645-1651 (2010).
- [27] Yang Ping W.X.-L., Li Pei, Wang Huang, Zhang Li-Qiang, Xie Fang-Wei, [The Effect of Doped Nitrogen and Vacancy on Thermal Conductivity of Graphene Nanoribbon from Nonequilibrium Molecular Dynamics](#), *Acta Physica Sinica*, **61(7)**: 76501 (2012).

- [28] Karamitaheri H., Neophytou N., Pourfath M., Kosina H., [Study of Thermal Properties of Graphene-Based Structures Using the Force Constant Method](#), *Journal of Computational Electronics*, **11(1)**: 14-21 (2012).
- [29] Khosravian N., Samani M.K., Loh G.C., Chen G.C.K., Baillargeat D., Tay B.K., [Effects of a Grain Boundary Loop on the Thermal Conductivity of Graphene: A Molecular Dynamics Study](#), *Computational Materials Science*, **79**: 132-135 (2013).
- [30] Zhang H., Lee G., Cho K., [Thermal Transport in Graphene and Effects of Vacancy Defects](#), *Physical Review B*, **84(11)**: 115460 (2011).
- [31] Zhong Y., Zhou M., Huang F., Lin T., Wan D., [Effect of Graphene Aerogel on Thermal Behavior of Phase Change Materials for Thermal Management](#), *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **113**: 195-200 (2013).
- [32] Fan Z., Tng D.Z.Y., Lim C.X.T., Liu P., Nguyen S.T., Xiao P., Marconnet A., Lim C.Y.H., Duong H.M., [Thermal and Electrical Properties of Graphene/Carbon Nanotube Aerogels](#), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **445**: 48-53 (2014).
- [33] Fan Z., Marconnet A., Nguyen S.T., Lim C.Y.H., Duong H.M., [Effects of Heat Treatment on the Thermal Properties of Highly Nanoporous Graphene Aerogels Using the Infrared Microscopy Technique](#), *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **76**: 122-127 (2014).
- [34] Tang G., Jiang Z.-G., Li X., Zhang H.-B., Dasari A., Yu Z.-Z., [Three Dimensional Graphene Aerogels and Their Electrically Conductive Composites](#), *Carbon*, **77**: 592-599 (2014).
- [35] Jangi A., Rezaei M., Talebi S., Haghgoo M., [Novel Flyweight Three-dimensional Self-Assembled Graphene Oxide/ Octa\(Aminophenyl\) Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Hybrid Aerogels](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **40(3)**: 743-757 (2021).
- [36] Javadi A., Zheng Q., Payen F., Javadi A., Altin Y., Cai Z., Sabo R., Gong S., [Polyvinyl Alcohol-Cellulose Nanofibrils-Graphene Oxide Hybrid Organic Aerogels](#), *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5(13)**: 5969-5975 (2013).
- [37] Alhwaige A.A., Herbert M.M., Alhassan S.M., Ishida H., Qutubuddin S., Schiraldi D.A., [Laponite/Multigraphene Hybrid-Reinforced Poly\(Vinyl Alcohol\) Aerogels](#), *Polymer*, **91**: 180-186 (2016).
- [38] Qiu B., Xing M., Zhang J., [Recent Advances in Three-Dimensional Graphene Based Materials for Catalysis Applications](#), *Chemical Society Reviews*, **47(6)**: 2165-2216 (2018).
- [39] Li J., Li J., Meng H., Xie S., Zhang B., Li L., Ma H., Zhang J., Yu M., [Ultra-Light, Compressible and Fire-Resistant Graphene Aerogel as a Highly Efficient and Recyclable Absorbent for Organic Liquids](#), *Journal of Materials Chemistry A*, **2(9)**: 2934-2941 (2014).
- [40] Kim K.H., Oh Y., Islam M.F., [Graphene Coating Makes Carbon Nanotube Aerogels Superelastic and Resistant to Fatigue](#), *Nature Nanotechnology*, **7(9)**: 562-566 (2012).

- [41] Groß J., Fricke J., [Scaling of Elastic Properties in Highly Porous Nanostructured Aerogels](#), *Nanostructured Materials*, **6(5)**: 905-908 (1995).
- [42] Alhassan S.M., Qutubuddin S., Schiraldi D., [Influence of Electrolyte and Polymer Loadings on Mechanical Properties of Clay Aerogels](#), *Langmuir*, **26(14)**: 12198-12202 (2010).
- [43] Randall J.P., Meador M.A.B., Jana S.C., [Tailoring Mechanical Properties of Aerogels for Aerospace Applications](#), *ACS Applied Materials & Interfaces*, **3(3)**: 613-626 (2011).
- [44] Aegerter M.A., Leventis N., Koebel M.M., [Aerogels Handbook](#), (2011).
- [45] Han M., Xie Y., Liu J., Zhang J., Wang X., [Significantly Reducedc-Axis Thermal Diffusivity of Graphene-Based Papers](#), *Nanotechnology*, **29(26)**: 265702 (2018).
- [46] Mahanta N.K., Abramson A.R., "Thermal Conductivity of Graphene and Graphene Oxide Nanoplatelets", *13th InterSociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems*, 1-6 (2012).
- [47] Ye S., Feng J., Wu P., [Highly Elastic Graphene Oxide–Epoxy Composite Aerogels Via Simple Freeze-Drying and Subsequent Routine Curing](#), *Journal of Materials Chemistry A*, **1(10)**: 3495-3502 (2013).
- [48] Liao W.-H., Yang S.-Y., Hsiao S.-T., Wang Y.-S., Li S.-M., Ma C.-C.M., Tien H.-W., Zeng S.-J., [Effect of Octa\(Aminophenyl\) Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Functionalized Graphene Oxide on the Mechanical and Dielectric Properties of Polyimide Composites](#), *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6(18)**: 15802-15812 (2014).
- [49] Xue Y., Liu Y., Lu F., Qu J., Chen H., Dai L., [Functionalization of Graphene Oxide with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane \(POSS\) for Multifunctional Applications](#), *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(12): 1607-1612 (2012).
- [50] Namvari M., Du L., Stadler F.J., [Graphene Oxide-Based Silsesquioxane-Crosslinked Networks - Synthesis and Rheological Behavior](#), *RSC Advances*, **7(35)**: 21531-21540 (2017).
- [51] Zhang Q., Lin D., Deng B., Xu X., Nian Q., Jin S., Leedy K.D., Li H., Cheng G.J., [Flyweight, Superelastic, Electrically Conductive, and Flame-Retardant 3D Multi-Nanolayer Graphene/Ceramic Metamaterial](#), *Advanced Materials*, **29(28)**: 1605506 (2017).
- [52] Li L., Li B., Dong J., Zhang J., [Roles of Silanes and Silicones in Forming Superhydrophobic and Superoleophobic Materials](#), *Journal of Materials Chemistry A*, **4(36)**: 13677-13725 (2016).