

# ساخت یک دستگاه خشک کن کربن دی اکسید فوق بحرانی و تولید آئروژل اکسید نیکل (II) با استفاده از آن

الهه بابایی، امین بازیاری\*\*

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

**چکیده:** در این پژوهش برای تولید انواع آئروژل‌ها یک دستگاه خشک کن کربن دی اکسید فوق بحرانی ساده طراحی و ساخته شد. مهم‌ترین برتری دستگاه ساخته شده خودکار بودن سامانه گرمایش و سرمایش آن است که باعث کنترل بهتر شرایط عملیاتی فرایند خشک کردن و تولید نانو مواد با تخلخل بیش تر می‌شود. دستگاه ساخته شده قابلیت عملکرد در بازه دمایی  $5^{\circ}\text{C}$  تا  $90^{\circ}\text{C}$  و فشاری بیش از  $140\text{ bar}$  را دارد. به منظور بررسی عملکرد دستگاه ساخته شده، ژل اکسید نیکل (II) به روش سل-ژل سنتز و با استفاده از روش خشک کردن کربن دی اکسید فوق بحرانی خشک شد. آئروژل تهیه شده در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  و به مدت ۲ ساعت کلسینه شد. مشخصه‌های فیزیکی و شیمیایی آئروژل اکسید نیکل با استفاده از آنالیزهای مشخصه‌یابی پراش پرتو ایکس (XRD)، جذب و واجذب نیتروژن (BET) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که آئروژل اکسید نیکل دارای یک ساختار متخلخل باز است و از نانوذره‌های کروی شکل تشکیل شده است. آئروژل سنتز شده از سطح ویژه  $\text{m}^2/\text{g}$   $167$ ، حجم روزه‌ها  $\text{cm}^3/\text{g}$   $0/61$ ، میانگین قطر روزه‌ها  $14/6\text{ nm}$  و متوسط اندازه بلورک  $4/6\text{ nm}$  برخوردار است. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که خشک کردن اکسید نیکل نانو ساختار با استفاده از دستگاه خشک کن کربن دی اکسید فوق بحرانی ساخته شده، منجر به حفظ بهتر ساختار متخلخل آن می‌شود.

**واژگان کلیدی:** خشک کن فوق بحرانی، کربن دی اکسید فوق بحرانی، آئروژل، اکسید نیکل، نانو ذره.

**KEYWORDS:** Supercritical Dryer, Supercritical Carbon Dioxide, Aerogel, Nickel Oxide, Nanoparticle.

## مقدمه

انواع گوناگونی از کاربردها مانند کاتالیست‌ها، دی‌الکترونیک‌ها، حس‌گرها، عایق‌های گرمایی و صوتی و غیره مورد توجه قرار گیرند. به طور کلی بازه کاربردهای این نانو مواد شامل معماری، محیط‌زیست، انرژی، صنعت خودروسازی، هوافضا و غیره می‌باشد [۲]. به علاوه آئروژل‌ها می‌توانند به عنوان یک جاذب مؤثر برای جذب کربن دی اکسید در اتمسفر و صنعت مورد استفاده قرار گیرند. آئروژل‌ها از روش سل-ژل سنتز می‌شوند و نخست به صورت ژل

آئروژل‌ها مواد نانو ساختاری سه بعدی، متخلخل، سبک با سطح ویژه بالا و دیگر ویژگی‌های منحصر به فرد هستند. واژه آئروژل مربوط به نوعی ماده خاص نیست و دلالت بر نوع ساختار مواد دارد که از روش تولید آن ناشی می‌شود. از این رو تنوع مواد و کاربرد آئروژل‌ها بسیار زیاد است [۱]. ویژگی‌های منحصر به فرد آئروژل‌ها، از جمله سطح ویژه بالا، چگالی پایین و هدایت گرمایی کم که به علت ساختار متخلخل آن‌ها است، باعث می‌شود که این مواد برای

\*عهده‌دار مکاتبات

+ E-mail: abazyari@iust.ac.ir

فشار وارد فاز گازی می‌شود. افزایش دما و فشار بیش از نقطه بحرانی یک مایع یا گاز، منجر به انتقال آن به فاز فوق‌بحرانی می‌شود. در این حالت دانسیته مایع به علت افزایش دما کاهش و دانسیته گاز به علت افزایش فشار افزایش می‌یابد و در پایان دانسیته دو فاز با هم برابر می‌شود، به همین دلیل در نقطه بحرانی هیچ تفاوتی بین فاز مایع و گاز وجود ندارد. در حالت فوق‌بحرانی مولکول‌های موجود در سیال با سرعت از یکدیگر عبور می‌کنند و به هم نمی‌چسبند، از این رو کشش سطحی در سیال فوق‌بحرانی نزدیک به صفر است؛ بنابراین در روش خشک کردن فوق‌بحرانی نیز فشار مویینگی ایجاد نمی‌شود. عدم وجود کشش سطحی و فشار مویینگی در روش باعث می‌شود تا ژل با جمع شدگی و بسیار کمی خشک شود و ساختار ژل به تقریب سالم بماند [۵]. خشک کردن فوق‌بحرانی می‌تواند با کاهش کشش سطحی سیال درون روزه‌های ژل در زمان خارج شدن آن، باعث ایجاد ویژگی‌های یگانه‌ای در ویژگی‌های نوری، الکتریکی، شیمیایی و فیزیکی آن‌ها شود و کاربرد آن‌ها را نیز گسترش دهد [۶]. یک برتری چشمگیر در روش خشک کردن فوق‌بحرانی این است که حلال مورد استفاده در فرایند سل-ژل می‌تواند از طیف گسترده‌ای از حلال‌ها انتخاب شود [۷]. برای استفاده از روش خشک کردن فوق‌بحرانی، به دستگاه خشک کن فوق‌بحرانی نیاز است. دستگاه خشک کن فوق‌بحرانی توسط دکتر داگ اسمیت<sup>۲</sup> در دانشگاه نیومکزیکو در اوایل دهه ۱۹۹۰ میلادی کشف شد. دو فرایند دما بالا و دما پایین برای روش خشک کردن فوق‌بحرانی وجود دارد. فرایند دما بالا عبارت است از استفاده از حلال موجود درون روزه‌های ژل در فرایند خشک کردن فوق‌بحرانی، بدون انجام مرحله تعویض حلال. در این فرایند مایع درون روزه‌های ژل که به‌طور معمول حلال‌های آلی مورد استفاده در سنتز ژل‌ها هستند (مانند: اتانول، متانول و استون و غیره)، در فرایند خشک کردن مورد استفاده قرار می‌گیرند. نقطه بحرانی رایج‌ترین حلال‌های آلی بالاتر از  $200^{\circ}\text{C}$  است و فشار بحرانی آن‌ها در بازه ۴۰-۸۰ bar است. می‌توان با گرم کردن ژل خیس پوشانده شده با حلال در دستگاه خشک کن، شرایط فوق‌بحرانی را ایجاد کرد اما به علت بالا بودن دما به ساخت دستگاه خشک کن فوق‌بحرانی با تجهیزهای پیچیده و گران قیمت نیاز است. نکته چشمگیر در فرایند دما بالا این است که اگر مایع درون روزه‌های ژل متشکل از اجزای گوناگونی باشد، وضعیت پیچیده‌تر خواهد شد، زیرا

خیس هستند. از بین بردن حلال درون روزه‌های ژل بدون فروپاشی ساختار متخلخل ژل و جلوگیری از جمع شدن و ترک خوردن آن، یک چالش اساسی در تهیه آن‌هاست. خشک کردن مهم‌ترین مرحله در بین مرحله‌های تولید آن‌ها محسوب می‌شود، زیرا بر ویژگی‌ها و کاربرد آن‌ها تأثیر مستقیم دارد [۳]. در آن‌ها به دلیل وجود روزه‌های با قطر نانومتری و فشار مویینگی بالا در زمان خروج مایع درون روزه‌های ژل، امکان تخریب کامل ساختار وجود دارد. به‌طور معمول از روش‌هایی که برای خشک کردن آن‌ها استفاده می‌شود می‌توان به: ۱- خشک کردن در فشار محیط، ۲- خشک کردن انجمادی و ۳- خشک کردن در شرایط فوق‌بحرانی اشاره کرد. در روش خشک کردن در فشار محیط که روش معمول خشک کردن است، ماده‌ای به نام زروژل<sup>۱</sup> تولید می‌شود. این روش خشک کردن مشکل‌هایی همچون از بین رفتن شفافیت، کاهش سطح ویژه، بسته شدن روزه‌های باز، افزایش چگالی، کاهش ویژگی‌های عایق گرمایی و صوتی، ترک خوردن دیواره‌های ژل و تخریب ساختار را به همراه دارد. دلیل این پدیده‌ها بالا بودن فشار مویینگی در زمان خروج حلال از روزه‌های ژل خیس است. روش خشک کردن انجمادی با کاهش دما، زیر دمای تبلور حلال موجود در روزه‌های ژل صورت می‌گیرد. سپس حلال با کاهش فشار در دمای ثابت، تصعید شده و به صورت بخار خارج می‌شود. در این روش نیز انبساط حلال موجود در روزه‌های ژل باعث ایجاد تنش‌هایی می‌شود که منجر به تخریب دیواره روزه‌ها، کوچک شدن ژل، کاهش سطح ویژه، کاهش میزان تخلخل و افزایش اندازه روزه‌ها می‌شود. این پدیده این واقعیت را توضیح می‌دهد که بیش‌تر فراورده‌های تولید شده با روش خشک کردن انجمادی، پودری هستند و تولید ژل یکپارچه در این روش دشوار است [۴]. روش خشک کردن فوق‌بحرانی قدیمی‌ترین و مرسوم‌ترین روش برای تهیه آن‌هاست. اولین آن‌ها نیز توسط کیستلر<sup>۲</sup> در سال ۱۹۳۱ میلادی، در کالیفرنیا به همین روش ساخته شد. خشک کردن فوق‌بحرانی ژل مهم‌ترین مرحله تولید آن‌ها محسوب می‌شود، زیرا امکان حفظ روزه‌ها و ساختار سه‌بعدی ژل را فراهم می‌کند. این روش به انواع خاصی از ژل‌ها محدود نمی‌شود. در روش خشک کردن فوق‌بحرانی سیالی که به صورت مایع در ژل وجود دارد، با افزایش دما و فشار به سیال فوق‌بحرانی تبدیل می‌شود و سپس با ثابت نگه داشتن دما و کاهش

(۱) Xerogel

(۲) Kistler

(۳) Doug Smith

آئروژل اکسید نیکل فعالیت خوبی نسبت به اکسایش ترکیب‌های آلی از خود نشان می‌دهد. به علاوه آئروژل اکسید نیکل می‌تواند در ابر خازن‌ها کاربرد داشته باشد [۱۲، ۱۳].

ویژگی‌های ویژه و کاربردهای گسترده آئروژل‌ها در زمینه‌های گوناگون، اهمیت آن‌ها را در بخش پژوهشی و در مقیاس صنعتی به مراتب بیش از پیش کرده است. مهم‌ترین مرحله تولید آئروژل‌ها که ویژگی‌های نهایی آن‌ها را تعیین می‌کند، مرحله خشک کردن است. بهترین روش خشک کردن آئروژل‌ها که منجر به حفظ ساختار متخلخل و ایجاد ویژگی‌های کاربردی در آن‌ها می‌شود، روش خشک کردن فوق‌بحرانی است. برای استفاده از این روش خشک کردن به دستگاه خشک کن فوق‌بحرانی نیاز است. با توجه به این که تا پیش از این، دستگاه خشک کن فوق‌بحرانی در کشور تولید نشده است، انجام پژوهش‌ها در زمینه آئروژل‌ها همواره با موانع جدی روبرو بوده و در بسیاری موارد امکان‌پذیر نبوده است؛ بنابراین با هدف رفع این موانع طراحی و ساخت یک دستگاه خشک کن کربن دی‌اکسید فوق‌بحرانی ساده، سازگار با محیط‌زیست، مقرون به صرفه از نظر هزینه و مصرف انرژی برای تهیه آئروژل‌ها انجام شد. قابل به ذکر است که در پژوهش‌هایی همانند انتقال دی‌اکسید کربن مایع از مخزن آن (کپسول) به محفظه حاوی نمونه با استفاده از پمپ‌های گران قیمت صورت گرفته است [۱۴]، اما در دستگاه ساخته شده ایجاد اختلاف دما بین محفظه و کپسول منجر به حفظ کربن دی‌اکسید مایع در محفظه خشک کن می‌شود. به منظور بررسی عملکرد دستگاه ساخته شده، اکسید نیکل نانوساختار با روش سل-ژل سنتز و در دستگاه خشک کن کربن دی‌اکسید فوق‌بحرانی خشک شد.

### بخش تجربی

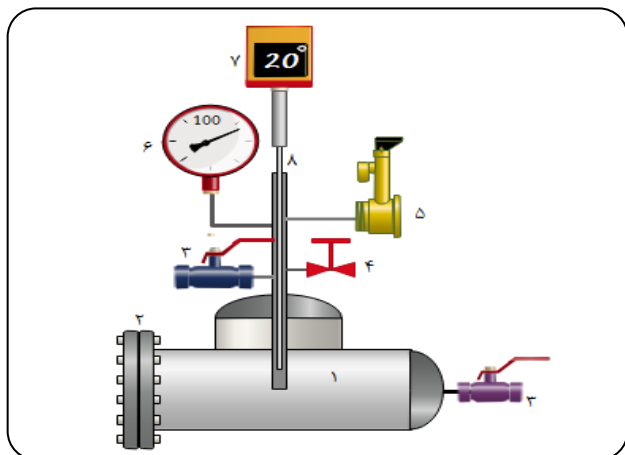
#### سنتز ژل اکسید نیکل

برای سنتز آئروژل اکسید نیکل (II) از پیش ماده نیکل کلرید شش آبه ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )، اتانول مطلق (خلوص ۹۹٪) و پروپیلن اکسید (اپوکسید) ساخت شرکت مرک آلمان استفاده شد. به منظور سنتز آئروژل اکسید نیکل به روش سل-ژل، نخست مقدار  $0.37 \text{ g}$  ( $1/56 \text{ mmol}$ ) نمک نیکل کلرید شش آبه در  $2/5 \text{ ml}$  اتانول مطلق، حل شد و مشاهده شد که پس از انجام واکنش الکل‌یز یک محلول همگن، پایدار، شفاف و سبز روشن ایجاد شد. سپس مقدار  $1 \text{ g}$  ( $17 \text{ mmol}$ ) پروپیلن اکسید به عنوان اپوکسید، به صورت قطره قطره به محلول افزوده شد. پس از گذشت حدود ۳۰ دقیقه ژل

در این حالت مخلوط باید به حالت فوق‌بحرانی برسد. به علت بالا بودن دمای نقطه بحرانی حلال‌های آلی، در صورت انتشار تصادفی و کنترل نشده آن‌ها، خطر آتش‌سوزی وجود دارد. به علاوه دمای بالای فرایند ممکن است به مواد حساس به گرما مانند داروها آسیب رساند [۹، ۸]. در سال ۲۰۰۳ میلادی پژوهشگران دریافتند که کربن دی‌اکسید فوق‌بحرانی به دلیل سازگاری با محیط‌زیست، غیر سمی و غیر قابل اشتعال بودن برای استفاده در فرایند خشک کردن فوق‌بحرانی گزینه کم‌خطر و بسیار مناسبی است. استفاده از سیال کربن دی‌اکسید فوق‌بحرانی با دمای بحرانی پایین ( $31^\circ \text{C}$ )، تولید آئروژل‌های خاصی که به دما حساس هستند، مانند: آئروژل‌های پلیمری و زیستی (مانند داروها) را پژوهش کرد [۱۰]. با توجه به دمای پایین نقطه بحرانی سیال کربن دی‌اکسید، هزینه تجهیزهای دستگاه خشک کن و مصرف انرژی نیز کمتر خواهد شد. به علاوه زمان خشک شدن ژل کوتاه‌تر خواهد شد، زیرا در مدت زمان کم‌تری دستگاه به دمای مورد استفاده در فرایند خشک کردن می‌رسد و سپس در زمان کوتاه‌تری خنک می‌شود. از این رو اگر مایع درون ژل با یک سیال ایده‌آل مانند کربن دی‌اکسید که افزون‌بر دمای پایین نقطه بحرانی، از نظر ایمنی و پایداری شیمیایی، برتر از حلال‌های آلی است تعویض شود، فرایند خشک کردن فوق‌بحرانی در دمای پایین و با ایمنی بیش‌تر انجام می‌شود. به روش خشک کردن کربن دی‌اکسید فوق‌بحرانی، فرایند دما پایین نیز گفته می‌شود [۲].

در روش خشک کردن کربن دی‌اکسید فوق‌بحرانی (دما پایین) کم‌ترین دما و فشاری که در آن نمونه‌های آئروژل بدون ترک به تولید می‌شوند، ۳۵ درجه سلسیوس و ۸۵ بار است. استفاده از دمای بالاتر باعث ایجاد فشار بیش‌تر در دستگاه می‌شود، بنابراین به تجهیزها گران‌تر و پیچیده‌تر نیاز است. از سوی هرچه فشار درون دستگاه بالاتر باشد، زمان مورد نیاز برای کاهش فشار افزایش می‌یابد؛ بنابراین برای هر درجه گرما انتخاب شده، فرایند خشک کردن آئروژل در کم‌ترین فشار عملیاتی مربوط به آن دما، مقرون به صرفه خواهد بود. قابل ذکر است که میزان فشار تأثیر چشمگیری بر ساختار آئروژل‌ها ندارد [۱۱].

یک ساختار بسیار متخلخل متشکل از نانوذره‌های اکسید نیکل مانند آئروژل اکسید نیکل می‌تواند یک کاتالیست ایده‌آل باشد. آئروژل اکسید نیکل (II) یک نیمه رسانا است و با تخلخل و سطح ویژه بالا می‌تواند پایداری الکتروشیمیایی خوبی از خود نشان دهد. آئروژل اکسید نیکل به عنوان کاتالیست و یا بهبود دهنده کاتالیست در واکنش‌های گوناگونی مورد استفاده قرار می‌گیرد. به طور کلی



شکل ۲ - شمایی از دستگاه خشک کن کربن دی‌اکسید فوق‌بحرانی

می‌کند بلکه باعث افزایش ایمنی می‌شود. برای ایجاد اختلاف دما بین سیلندر  $\text{CO}_2$  و دستگاه چندین روش وجود دارد، به عنوان نمونه: گرم کردن سیلندر  $\text{CO}_2$  یکی از روش‌های ایجاد اختلاف فشار برای افزایش حجم سیال کربن دی‌اکسید ورودی است؛ اما از نظر ایمنی و مصرف انرژی روش مناسبی نیست. بهترین روش سرد کردن دستگاه خشک کن فوق‌بحرانی است. از این رو یک سامانه گرمایش و سرمایش به‌طور کامل خودکار و با دقت دمایی  $0.1^\circ\text{C}$  درجه سلسیوس برای دستگاه خشک کن فوق‌بحرانی طراحی شد. استفاده از این سامانه در کنترل بهتر دمای دستگاه، ایمنی بیشتر، جلوگیری از جمع شدن ژل در دماهای بالا و تولید آئروژل‌های حساس به دما مانند داروها، بسیار مؤثر است. فشار دستگاه زیر نظر اپراتور کنترل می‌شود. دستگاه ساخته شده قابلیت عملکرد در بازه دمایی  $5^\circ\text{C}$  تا  $90^\circ\text{C}$  و فشاری بیش از  $140\text{ bar}$  را دارد. این در حالی است که فرایند خشک کردن کربن دی‌اکسید فوق‌بحرانی در بیش‌ترین دمای  $70^\circ\text{C}$  و بیش‌ترین فشار  $110\text{ bar}$  انجام می‌شود. از این رو دستگاه ساخته شده از ایمنی بسیار خوبی برخوردار است. قابل ذکر است که در دستگاه خشک کن ساخته شده فشار توسط اپراتور و به صورت دستی کنترل می‌شود، از این رو با به کارگیری یک سامانه کنترل فشار خودکار، افزون‌بر افزایش ایمنی، نیاز کم‌تری به نظارت مستقیم اپراتور برای کنترل فشار خواهد بود. برای ساخت دستگاه خشک کن از ساده‌ترین و در دسترس‌ترین تجهیزات استفاده شده است. در شکل ۱ یک تصویر از دستگاه خشک کن کربن دی‌اکسید فوق‌بحرانی ساخته شده و در شکل ۲ شمایی از آن نشان داده شده است. در جدول ۱ نیز نام، ویژگی‌ها و کاربرد تجهیزهای به کار رفته در دستگاه که در شکل ۲ نیز شماره گذاری شده، آمده است.

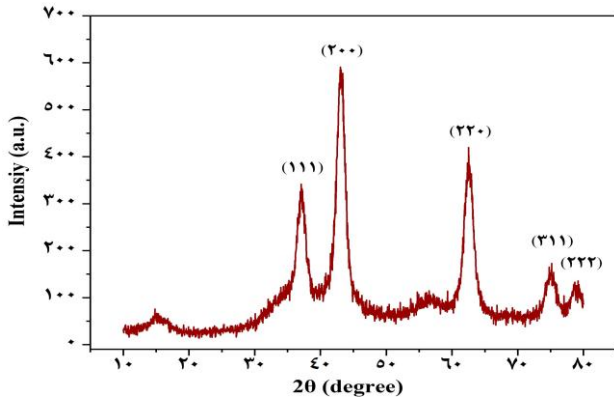


شکل ۱ - تصویری از دستگاه خشک کن کربن دی‌اکسید فوق‌بحرانی

یکپارچه و سبز روشن تشکیل شد. به منظور افزایش استحکام و بهبود ویژگی‌های مکانیکی آئروژل اکسید نیکل، ژل خیس به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار گرفت [۱۲].

### خشک کردن کربن دی‌اکسید فوق‌بحرانی

به منظور خشک کردن مواد نانوساختار با حفظ ساختار متخلخل نیاز به دستگاه خشک کن فوق‌بحرانی است. از این رو یک دستگاه خشک کن فوق‌بحرانی ساده، سازگار با محیط‌زیست، کم هزینه و ایمن طراحی و ساخته شد. سعی بر این بود که با به کارگیری یک فرایند خشک کردن ساده و با استفاده از سیال کربن دی‌اکسید که خود به خود پیش فشار لازم را ایجاد می‌کند، بتوان با گرما دادن ساده و بدون مرحله‌های اضافی، سیال را به حالت فوق‌بحرانی تبدیل کرد. در فرایند خشک کردن کربن دی‌اکسید فوق‌بحرانی حلال موجود در روزنه‌های ژل با کربن دی‌اکسید مایع تبادل می‌شود و روزنه‌های ژل با کربن دی‌اکسید مایع پر می‌شود. از آن جایی که کربن دی‌اکسید در شرایط محیط به صورت مایع وجود ندارد، برای این که بتوان عملیات تعویض حلال ژل در کربن دی‌اکسید مایع را انجام داد، باید از کربن دی‌اکسید در فشاری که می‌تواند به صورت فاز مایع باشد، یعنی در فشاری بیش از  $58\text{ bar}$  در شرایط محیطی استفاده شود. فشار فرایند اساساً توسط حجم سیال کربن دی‌اکسید مایع وارد شده از سیلندر به دستگاه خشک کن فوق‌بحرانی تعیین می‌شود [۱۱]. در این دستگاه انتقال دی‌اکسید کربن مایع از سیلندر دارای آن به محفظه حاوی نمونه بدون استفاده از پمپ‌های گران قیمت و تنها با ایجاد اختلاف دما بین محفظه و کپسول انجام می‌شود. این امر، نه تنها کنترل پذیری فرایند خشک کردن را دو چندان



شکل ۴ - طیف پراش پرتو ایکس آنروژل اکسید نیکل کلسینه شده در دمای °C ۳۰۰ و به مدت ۲ ساعت

برای آنالیزهای XRD مدل Ultima IV ساخت شرکت ژاپنی Rigaku، آنالیز BET مدل Mini II ساخت شرکت ژاپنی Belsorp و آنالیز FESEM مدل Mira III ساخت شرکت Tescan در جمهوری چک بود.

در آنالیز جذب و واجذب نیتروژن برای اندازه گیری صحیح سطح ویژه، به حذف مواد جذب شده توسط نمونه و رطوبت زدایی از آن نیاز است. از این رو آنروژل اکسید نیکل در خلأ و به مدت ۳ ساعت و در دمای °C ۲۰۰ گاز زدایی شد.

## نتیجه‌ها و بحث

### آنالیز پراش پرتو ایکس

طیف پراش پرتو ایکس آنروژل اکسید نیکل کلسینه شده در دمای °C ۳۰۰ در شکل ۴ نشان داده شده است. پیک‌های مشخص شده با ۲θ های ۳۷/۲، ۴۳/۳، ۶۲/۸، ۷۵/۲، ۷۹/۴ با شماره ۰۴-۰۸۳۵-۰۴ مطابقت دارد که نشان‌دهنده ساختار مکعبی اکسید نیکل خالص است [۱۵]. این پیک‌ها به ترتیب صفحه‌های اتمی (۲۲۲)، (۳۱۱)، (۲۲۰)، (۲۰۰)، (۱۱۱) را نشان می‌دهند؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که آنروژل اکسید نیکل ستر شده دارای فاز بلوری و ساختار بلوری اکسید نیکل خالص است. میانگین اندازه بلورک آنروژل اکسید نیکل با استفاده از معادله (۱) که معادله شرر نام دارد، مقدار ۴/۶ nm محاسبه شد که نشان می‌دهد آنروژل کلسینه شده در دمای °C ۳۰۰ نانوساختار بوده و دارای درجه بلورینگی کم است.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

در معادله شرر D متوسط اندازه بلورک (برحسب نانومتر)، λ طول موج پرتو ایکس، K ثابت شرر که به طور معمول برابر ۰/۹ در نظر گرفته می‌شود، β پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه آن (بر حسب رادیان) و θ زاویه پیک (بر حسب درجه) است [۱۸-۱۶].

جدول ۱ - نام، ویژگی‌ها و کاربرد تجهیزهای شماره گذاری شده در شکل ۲

بخش	نام و ویژگی‌های تجهیز	کاربرد
۱	محفظه، استنلس استیل ۳۱۶، کلاس ۳۰۰۰	محل انجام فرایند خشک کردن
۲	فلنج اسلیپون، استنلس استیل ۳۰۴، کلاس ۳۰۰۰	درب دستگاه
۳	شیر تویی، استنلس استیل ۳۱۶، psi ۳۰۰۰	ورود کربن دی اکسید مایع و خروج یخ خشک کربن دی اکسید
۴	شیر سوزنی، استنلس استیل ۳۱۶، psi ۳۰۰۰	کنترل فشار درون دستگاه به صورت دستی
۵	شیر اطمینان، استنلس استیل ۳۱۶، psi ۳۰۰۰	کنترل فشار به صورت خودکار (کالیبره شده در فشار ۱۳۵ bar)
۶	گیج فشار (مانومتر)، استنلس استیل ۳۱۶	نمایشگر فشار
۷	کنترلر دما PID	نمایشگر دما
۸	سنسور دما	اندازه‌گیری دمای درون دستگاه



شکل ۳ - تصویری از آنروژل اکسید نیکل پیش از کلسینه شدن

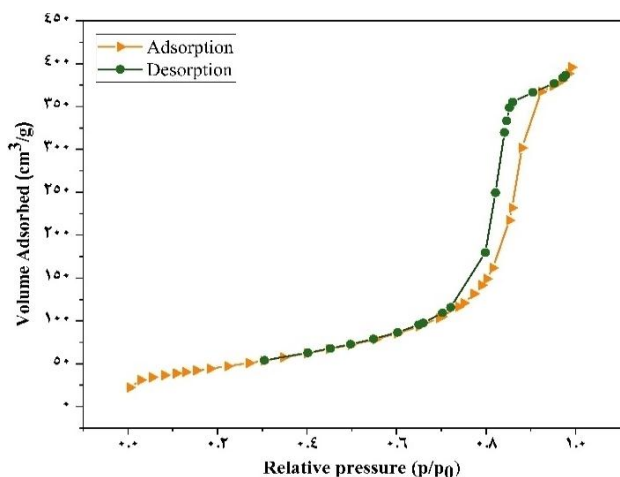
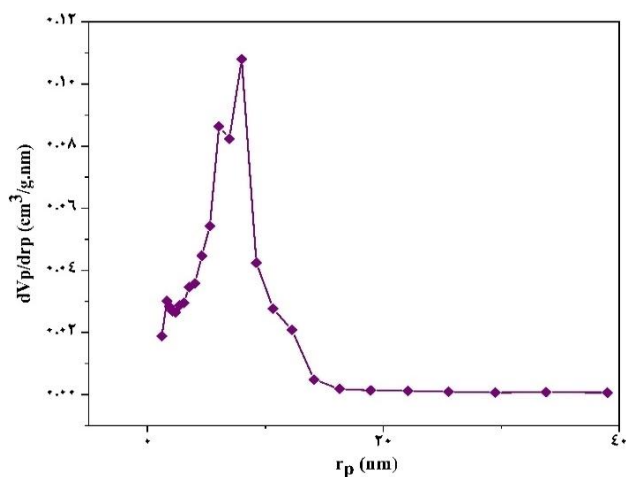
در ابتدای فرایند خشک کردن فوق بحرانی، حلال مایع موجود در منافذ ژل خیس با دی اکسید کربن مایع تعویض شد. مرحله تعویض حلال در مدت ۳ روز انجام و در این مدت دی اکسید کربن مایع ۳ بار تعویض شد. سپس با استفاده از سیستم گرمایش اتوماتیک طراحی شده، دمای دستگاه خشک کن تا °C ۵۰ افزایش یافت. فشار نیز به دنبال افزایش دما به بیش از ۱۱۰ bar رسید. ژل اکسید نیکل به مدت ۳ ساعت در شرایط فوق بحرانی نگه داشته شد. سپس فشار درون خشک کن فوق بحرانی با سرعت حدود ۱۰ bar/min کاهش یافت. در آخر آنروژل اکسید نیکل تهیه شده در دمای °C ۳۰۰ و به مدت ۲ ساعت کلسینه شد. شکل ۳ تصویری از آنروژل اکسید نیکل را پیش از فرایند کلسینه را نشان می‌دهد.

### آنالیزهای مشخصه‌یابی

مشخصه‌های ساختاری، فیزیکی و شیمیایی آنروژل اکسید نیکل (II) ساخته شده با استفاده از آنالیزهای مشخصه‌یابی پراش پرتو ایکس (XRD)، جذب و واجذب نیتروژن (BET&BJH) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) مورد بررسی قرار گرفت. دستگاه‌های مورد استفاده

جدول ۲ - مشخصه‌های ساختاری اکسید نیکل نانو ساختار

نمونه	دمای کلسیناسیون (به مدت ۲ ساعت)	سطح ویژه ( $m^2/g$ )	حجم روزنه‌ها ( $cm^3/g$ )	میانگین قطر روزنه‌ها (nm)	میانگین اندازه بلورک (nm)	مرجع
آئروژل اکسید نیکل	$300^\circ C$	۱۶۷	۰/۶۱	۱۴/۶	۴/۶	این پژوهش
آئروژل اکسید نیکل	$300^\circ C$	۶۸	۰/۱۸۷	گزارش نشده	۸	[۱۹]
زروژل اکسید نیکل	$350^\circ C$	۳۰/۶	گزارش نشده	۱۸/۱	۹/۳	[۲۰]

شکل ۶ - نمودار جذب و واجذب نیتروژن آئروژل اکسید نیکل کلسینه شده در دما  $300^\circ C$  و به مدت ۲ ساعتشکل ۵ - توزیع اندازه روزنه‌های آئروژل اکسید نیکل کلسینه شده در دما  $300^\circ C$  و به مدت ۲ ساعت

آئروژل اکسید نیکل ارایه شده است. با توجه به شکل، آئروژل سنتز شده از نانوذره‌های کروی شکل، به هم پیوسته و تا حدی ادغام شده تشکیل شده است.

در شکل ۶ نمودار جذب و واجذب نیتروژن آئروژل اکسید نیکل آمده است. بر اساس طبقه‌بندی ایوپاک ایزوترم آئروژل سنتز شده، ایزوترم نوع IV است که نشان دهنده ساختار مزوروزنه نمونه است. به علاوه حلقه هیستریزس ایجاد شده از نوع H1 است، این نوع حلقه پسماند نشان دهنده وجود روزنه‌های استوانه‌ای شکل در ساختار آئروژل اکسید نیکل است [۱۸].

با توجه به نتیجه‌ها آنالیزهای XRD و FESEM بلورک‌های آئروژل اکسید نیکل با میانگین اندازه  $4/6$  nm بر اثر پدیده زینتریگ به یکدیگر می‌پیوندند و نانوذره‌های با اندازه‌های مشخص شده در شکل ۷ را تشکیل می‌دهند. در شکل روزنه‌های با اندازه‌ها گوناگون دیده می‌شود که روزنه‌های باز هستند. در روش خشک شدن فوق‌بحرانی به دلیل جریان داشتن سیال فوق‌بحرانی درون روزنه‌ها تا انتهای مرحله‌ها خشک شدن، روزنه‌ها باز زیادی در ساختار باقی می‌ماند که کاربرد آئروژل‌های اکسید فلزی را به عنوان پایه کاتالیست و جاذب افزایش می‌دهد.

### آنالیز جذب و واجذب نیتروژن

داده‌های به دست آمده از آنالیز BET و مشخصه‌های ساختاری آئروژل اکسید نیکل سنتز شده در جدول ۲ آمده است. افزون بر مقایسه داده‌های به دست آمده، نتیجه‌های آنالیز BET دو پژوهش دیگر در جدول ۲ ارایه شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود آئروژل اکسید نیکل تولید شده دارای سطح ویژه بالایی ( $167 m^2/g$ ) است. نتیجه‌های جدول ۲ نشان داد استفاده از دستگاه خشک کن کربن دی‌اکسید فوق‌بحرانی ساخته شده منجر به حفظ بهتر ساختار متخلخل اکسید نیکل شده است.

شکل ۵ نشان دهنده نمودار توزیع اندازه روزنه‌های آئروژل اکسید نیکل است که توسط آنالیز BJH به دست آمده است. همان‌گونه که دیده می‌شود بیش‌ترین توزیع اندازه روزنه‌های آئروژل اکسید نیکل کلسینه شده در دمای  $300^\circ C$  در بازه  $16$  nm متمرکز شده است؛ بنابراین آئروژل سنتز شده دارای ساختار مزوپور و همگن است.

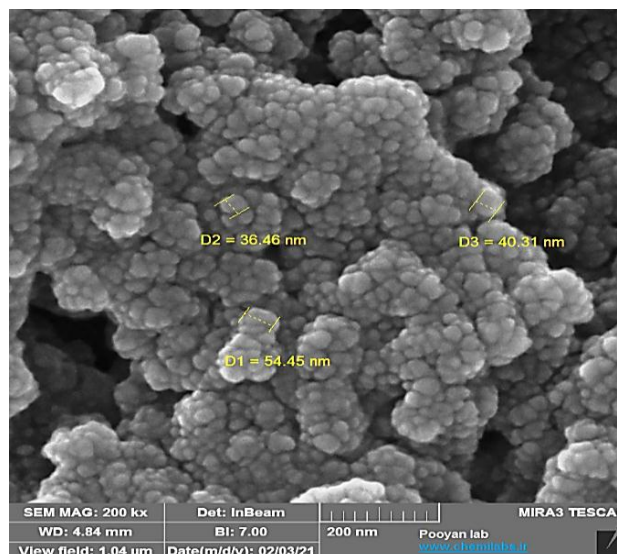
### آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی

در شکل ۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی با بزرگ‌نمایی  $200$  nm برای بررسی ریخت‌شناسی و اندازه ذره‌های



اکسید نیکل (II) با استفاده از نمک کلرید نیکل، اتانول (حلال) و اکسید پروپیلن (اپوکسید) و از روش سل-ژل تهیه شد. ژل به دست آمده در دستگاه خشک کن کربن دی‌اکسید فوق‌بحرانی ساخته شده، خشک شد. سپس آئروژل تولید شده در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  و به مدت ۲ ساعت کلسینه شد. مشخصه‌ها ساختاری و شیمیایی آئروژل اکسید نیکل با استفاده از آنالیزهای مشخصه‌یابی پراش پرتو ایکس (XRD)، جذب و واجذب نیتروژن (BET&BJH) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که اکسید نیکل سنتز شده دارای ساختار مزوپور است و از نانوذره‌های کروی شکل و به هم پیوسته، تشکیل شده است. آئروژل تولید شده دارای سطح ویژه  $167\text{ m}^2/\text{g}$ ، حجم روزه‌ها  $\text{cm}^3/\text{g}$  و میانگین قطر روزه‌ها  $14/6\text{ nm}$  است. الگوهای پراش پرتو ایکس نشان داد که فاز مکعبی اکسید نیکل خالص در آئروژل تولید شده به طور کامل تشکیل شده است. با استفاده از معادله شرر، میانگین اندازه بلورک آئروژل  $4/6\text{ nm}$  محاسبه شد که نشان دهنده درجه تبلور کم آئروژل ساخته شده، است. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که خشک کردن اکسید نیکل نانوساختار با استفاده از دستگاه خشک کن کربن دی‌اکسید فوق‌بحرانی ساخته شده، منجر به حفظ بهتر ساختار متخلخل آن می‌شود. قابل ذکر است که با به کارگیری یک سامانه کنترل فشار خودکار، افزون بر افزایش ایمنی، نیاز کم‌تری به نظارت مستقیم اپراتور برای کنترل فشار خواهد بود. به علاوه می‌توان با طراحی و ساخت یک دستگاه تقطیر برای جداسازی گاز کربن دی‌اکسید از حلال، مصرف گاز را تا حد زیادی کاهش داد و گام مهمی در برای ساخت دستگاه خشک کن کربن دی‌اکسید فوق‌بحرانی در مقیاس صنعتی برداشت.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۳/۲۴؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۷/۱۹



شکل ۷ - تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از آئروژل اکسید نیکل

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش به منظور حفظ ساختار متخلخل نانو مواد و تولید فراورده با سطح ویژه بالا به نام آئروژل، یک دستگاه خشک کن کربن دی‌اکسید فوق‌بحرانی ساده، سازگار با محیط‌زیست و مقرون‌به‌صرفه از نظر مصرف انرژی و هزینه طراحی و ساخته شد. در این دستگاه انتقال دی‌اکسید کربن مایع از سیلندر به محفظه خشک کن حاوی نمونه بدون استفاده از پمپ‌های گران قیمت و تنها با ایجاد اختلاف دما بین محفظه و کپسول انجام می‌شود. این امر، نه تنها کنترل پذیری فرایند خشک کردن را دو چندان می‌کند بلکه باعث افزایش ایمنی و کاهش هزینه ساخت می‌شود. دستگاه ساخته شده قابلیت عملکرد در بازه دمایی  $5^{\circ}\text{C}$  تا  $90^{\circ}\text{C}$  و فشار بیش از  $140\text{ bar}$  را دارد. همچنین سامانه گرمایش و سرمایش خودکار دستگاه خشک کن با دقت دمایی  $0/1^{\circ}\text{C}$  عمل می‌کند. به منظور بررسی عملکرد دستگاه ساخته شده، مواد نانوساختار مبتنی بر

## مراجع

- [1] Moral M., Rueda M., Mato R., Martín Á., [View Cell Investigation of Silica Aerogels during Supercritical Drying: Analysis of Size Variation and Mass Transfer Mechanisms](#), *Supercritical Fluids*, **92**: 24-30 (2014).
- [2] Mißfeldt F., Gurikov P., Loßberg W., Weinrich D., Lied F., Fricke M., Smirnova I., [Continuous Supercritical Drying of Aerogel Particles: Proof of Concept](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **59**: 11284-11295 (2020).

- [3] Stergar J., Maver1U., [Review of Aerogel-Based Materials in Biomedical Applications](#), *Sol-Gel Science and Technology*, **77**: 738-752 (2016).
- [4] Ziegler C., Wolf A., Liu W., Herrmann A., Gaponik N., Eychmgller A., [Modern Inorganic Aerogels](#), *Angew.Chem. Int. Ed*, **56**: 13200-13221 (2017).
- [5] Kawagishi K., Saito H., Furukawa H., Horie K., [Superior Nanoporous Polyimides via Supercritical CO<sub>2</sub> Drying of Jungle-Gym-Type Polyimide Gels](#), *Macromol. Rapid Commun*, **28**: 96-100 (2007).
- [6] García-González C., Camino-Reya M., Alnaiefb M., Zetzla C., Smirnovaa I., [Supercritical Drying of Aerogels using CO<sub>2</sub>: Effect of Extraction Time on the End Material Textural Properties](#), *Supercritical Fluids*, **66**: 297-306 (2012).
- [7] Ganesan K., Budtova T., Ratke L., Gurikov P., Baudron V., Preibisch I., Niemeyer P., Smirnova I., Milow B., [Review on the Production of Polysaccharide Aerogel Particles](#), *Materials*, **11(11)**: 2144 (2018).
- [8] Barrios J., Calderon E., [Nanomaterials in Advanced, High-Performance Aerogel Composites: A Review](#), *Polymers*, **11(4)**: 726 (2019).
- [9] Smirnova I., Gurikov P., [Aerogels in Chemical Engineering : Strategies Toward Tailor-Made Aerogels](#), *Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, **8**: 307-334 (2017).
- [10] Sui R., Charpentier P., [Synthesis of Metal Oxide Nanostructures by Direct Sol–Gel Chemistry in Supercritical Fluids](#), *Chem. Rev.*, **112**: 3057-3082 (2012).
- [11] Bommel M., Haan A., [Drying of Silica Gels With Supercritical Carbon Dioxide](#), *Materials Science*, **29**: 943-948 (1994).
- [12] Gash A., Satcher J., Simpson J., [Monolithic Nickel \(II\)-Based Aerogels Using an Organic Epoxide: The Importance of the Counterion](#), *Non-Crystalline Solids*, **350**: 145-151 (2004).
- [13] Wu M., Gao J., Zhang S., Chen A., [Synthesis and Characterization of Aerogel-Like Mesoporous Nickel Oxide for Electrochemical Supercapacitors](#), *Porous Mater*, **13**: 407-412 (2006).
- [14] Haitao L., "Supercritical Carbon Dioxide Aided Preparation of Nickel Oxide/Alumina Aerogel Catalyst", Annual Accountability Report, Graduate Theses and Dissertations, 32 (2005).
- [15] Dissertations D., Hana Y., Yanga H., Shena C., Zhoua X., Wanga F., [Synthesis and Size Control of NiO Nanoparticles by Water-in-Oil Microemulsion](#), *Powder Technology*, **147**: 113-116 (2004).
- [16] Kazemi H., Shahhosseini S., Bazyari A., Amiri M., "A study on the effects of textural properties of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support on CO<sub>2</sub> capture capacity of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ", *J. Process Safety and Environmental Protection*, **138**: 176-185 (2020).
- [17] Arvaneh R., Fard A. A., Bazyari A., Alavi S. M., Abnavi F. J., "Effects of Ce, La, Cu, and Fe promoters on Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts in steam reforming of propane", *J. Korean Journal of Chemical Engineering*, **36**: 1033-1041 (2019).
- [18] Azizzadeh Fard, A., Bazyari, A., Alavi, S. M., Aghamiri, A. R., "The effects of cobalt and cerium promoters on hydrogen production performance of alumina-supported nickel catalysts in propane steam reforming", *J. Chemical Technology & Biotechnology*, **95**: 3241-3251 (2020).
- [19] Zhang Z., Gao Q., Gao H., Shi Z., Wu J., Zhi M., [Nickel Oxide Aerogel for High Performance Supercapacitor Electrodes](#), *RSC Adv.*, **6**: 11262 (2016).
- [20] Dhas S., Maldar P., Patil M., Nagare A., Waikar M., Sonkawade R., [Synthesis of NiO Nanoparticles for Supercapacitor Application as an Efficient Electrode Material](#), *Vacuum*, **181**: 109646 (2020).