

ساخت آئروژل گرافن به روش قالب یخی در فشار محیط و بررسی ویژگی‌های آن

منصور فرید*[†]، محدثه مددی جابری، مرتضی زرگر شوشتری، سیده سعادت شجاعی نژاد

استاد فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

چکیده: آئروژل‌های گرافن، ساختار سه بعدی گرافن فوق سبک با چگالی در بازه 10 mg/cm^3 با ویژگی‌های الکتریکی یگانه و قابلیت فشرده‌سازی بالا هستند. برای تولید آن‌ها، نخست هیدروژل گرافن ساخته می‌شود و سپس مایع درون هیدروژل با هوا جایگزین می‌شود به طوری که حجم و ساختار ژل دچار تغییر نشود. در این پژوهش، آئروژل گرافن به روش خشک کردن در فشار محیط بدون نیاز به وسایل خلاسازی با چگالی $10/6 \text{ mg/cm}^3$ تهیه شد و مرحله‌های گوناگون تهیه، بهینه شد. دیده شد که برای تهیه آئروژل گرافن با تخلخل بیش‌تر و چگالی کم‌تر، مناسب است تا غلظت اولیه گرافن اکسید 4 mg/mL ، زمان ژل شدن ۷ ساعت و زمان انجام قالب یخی ۴۸ ساعت انتخاب شود. هم‌چنین دیده شد که آئروژل‌های تهیه شده با چگالی کم‌تر دارای ویژگی فشرده‌سازی بیش‌تری هستند. با افزایش تنش اعمالی بر نمونه‌ها، میزان رسانش الکتریکی آن‌ها افزایش و مقاومت الکتریکی آن‌ها کاهش می‌یافت. هم‌چنین رسانش گرمایی آن‌ها $0/029 \text{ W/m.K}$ اندازه‌گیری شد که در حد یک عایق گرمایی خوب است. میزان جذب گازوئیل، نفت، روغن خوراکی و اتانول توسط آئروژل گرافن به ترتیب $88/5$ ، $59/6$ ، $42/6$ و $55/2 \text{ g/g}$ اندازه‌گیری شد. در مورد جذب متیلن‌بلو دیده شد که بیش‌ترین جذب در ۱۵ دقیقه اول رخ می‌دهد و می‌توان از آئروژل گرافن به عنوان جاذب متیلن‌بلو و رنگ‌هایی با ساختار همانند از آب و پساب‌های صنعتی استفاده کرد.

واژگان کلیدی: آئروژل گرافن، خشک کردن قالب یخی، ظرفیت جذب، رسانش الکتریکی، رسانش گرمایی

KEYWORDS: Graphene aerogel; Freeze casting drying; Adsorption coefficient; Electrical conduction; Thermal conduction

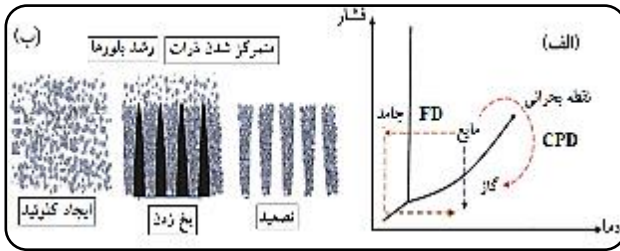
مقدمه

کربن در یک ساختار شش گوشه لانه زنبوری تشکیل شده است [۴]. آئروژل گرافن، یکی از ساختارهای سه‌بعدی گرافن می‌باشد که برای ساخت آن سه مرحله زیر انجام می‌شود: ساخت گرافن اکسید از پودر گرافیت به روش اصلاح شده هامرز، ساخت هیدروژل گرافن به روش احیای شیمیایی [۵، ۶] و سرانجام خشک کردن به یکی از

آئروژل یک شبکه نانوساختار به هم پیوسته با تخلخل بالای ۵۰٪، اسفنج‌گونه، جامد و درون متخلخل و دارای ویژگی‌هایی مانند چگالی پایین در بازه $0/00016$ تا $0/5 \text{ g/cm}^3$ و بزرگ‌ترین مساحت سطح ویژه به بزرگی $3200 \text{ m}^2/\text{g}$ در بین مواد غیر پودری هستند [۳-۱]. گرافن یک صفحه مسطح دو بعدی است که از مجموعه اتم‌های

*E-mail: farbod_m@scu.ac.ir

* عهده‌دار مکاتبات



شکل ۱- (الف) روش‌های گذار بین فاز مایع-گاز و روند خشک کردن‌های فوق بحرانی و انجمادی. (ب) مرحله‌های انجام قالب یخی [۱۰]

و چروکیدگی حین تبخیر مایع صورت نمی‌گیرد. شکل (۱-ب) مرحله‌های انجام فرایند قالب یخی را نمایش می‌دهد [۱۰]. در این پژوهش آنروژل گرافن به روش کم‌هزینه خشک کردن در فشار محیط به‌واسطه فرایند قالب یخی تهیه و پارامترهای مناسب مرحله‌های تهیه آن بهینه شده است. همچنین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن از قبیل ویژگی‌های مکانیکی، الکتریکی و گرمایی و میزان جذب مواد پایه نفتی آن اندازه‌گیری شد.

بخش تجربی

مواد اولیه

برای ساخت آنروژل گرافن به روش خشک کردن در فشار محیط، پودر گرافیت، سولفوریک اسید غلیظ و سدیم نترات ساخت شرکت مرک آلمان، پتاسیم پرمنگنات ساخت شرکت سامچون کره جنوبی، هیدروژن پراکسید و هیدروکلریک اسید مورد استفاده قرار گرفتند.

دستگاه‌های مورد استفاده

در این پژوهش به منظور ساخت آنروژل گرافن افزون بر وسیله‌های معمول آزمایشگاهی از سانتریفیوژ (مدل D-78532 Tuttlingen)، حمام فراصوت (مدل الما بسامد ۳۷ کیلو هرتز)، آون ساخت شرکت شیماز و سرانجام به منظور انجام فرایند قالب یخی از یک فریز معمولی با دمای 20°C و یک وسیله که طرح‌واره‌ای از آن در شکل ۲ قابل دیدن است، استفاده شد. طبق شکل، وسیله باید از اطراف و قسمت بالایی عایق گرمایی باشد، به طوری که تنها از سمت پایین توسط یک قطعه فلزی سرد شود تا فرایند سردسازی تک‌سویه قالب یخی به‌طور کامل انجام شود. در این پژوهش به بررسی زمان سردسازی و روزنه‌های تشکیل شده در راستای این سردسازی پرداخته می‌شود.

روش‌های خشک کردن نقطه بحرانی (CPD)^۱ خشک کردن انجمادی (FD)^۲ و خشک کردن در فشار محیط (APD)^۳ [۷، ۸]. طبق نمودار P-θ (شکل (۱-الف))، در خشک کردن‌های معمولی (مانند خشک کردن میوه) فرایند تبخیر مایع درون ژل از سمت مرز مشترک مایع-گاز صورت می‌گیرد. در این مسیر فشار موینگی سیال درون ژل در زمان تبخیر، بر دیواره‌های ظریف هیدروژل نیرو وارد کرده و باعث چروکیدگی آن شده و حجم به شدت کاهش می‌یابد. در روش خشک‌سازی انجمادی، هیدروژل نخست در فشار محیط سرد شده و جامد می‌شود و سپس با کاهش فشار و عبور از نقطه سه‌گانه و سپس گرم کردن در فشار پایین، مایع جامد شده درون هیدروژل تصعید شده و نیرویی به دیواره‌های هیدروژل وارد نشده و ژل بدون هیچ‌گونه چروکیدگی خشک می‌شود. در روش خشک کردن نقطه بحرانی می‌توان با افزایش فشار و دما و عبور از نقطه بحرانی، مایع درون هیدروژل را بدون چروکیدگی ژل تبخیر کرد. روش قالب یخی یک روش انجمادسازی برای تولید مواد متخلخل در فشار محیط، بدون نیاز به دستگاه‌های ویژه است. با توجه به فرمول لاپلاس (معادله (۱)) که بیانگر فشار موینگی سیال درون ژل بر دیواره‌های ظریف هیدروژل است [۹]، می‌توان روش خشک کردن در فشار محیط با استفاده از قالب‌ریزی یخی را توضیح داد. در معادله لاپلاس p فشار موینگی، θ زاویه تماس، γ کشش سطحی سیال و r شعاع روزنه‌های تولید شده درون هیدروژل می‌باشد [۹]. برای کاهش فشار موینگی و جلوگیری از فروریزش، چروک شدن و کاهش حجم هیدروژل طی فرایند منجمدسازی، می‌توان اندازه روزنه‌ها را کنترل کرد به طوری که با افزایش قطر روزنه‌ها و بزرگ شدن شعاع آن‌ها فشار موینگی کاهش یابد و باعث جلوگیری از فروریزش آن شود. انجام این فرایند به وسیله انجمادسازی یک‌سویه^۴ امکان‌پذیر است و این اتفاقی است که در روش قالب یخی صورت می‌گیرد.

$$p = \frac{-2\gamma\cos\theta}{r} \quad (1)$$

در فرایند منجمد شدن یک‌سویه سوسپانسیون یا محلول کلوئیدی، با رشد آرام بلورهای یخ، ذره‌های کلوئیدی در کنار هم متمرکز و فشرده می‌شوند و روزنه‌های بزرگی از یخ تشکیل می‌شود و ذره‌های کلوئیدی بین بلورهای یخ متمرکز خواهند شد. بدین وسیله شعاع روزنه‌های یخ بزرگ شده و فشار موینگی کاهش می‌یابد.

(۱) Critical point drying

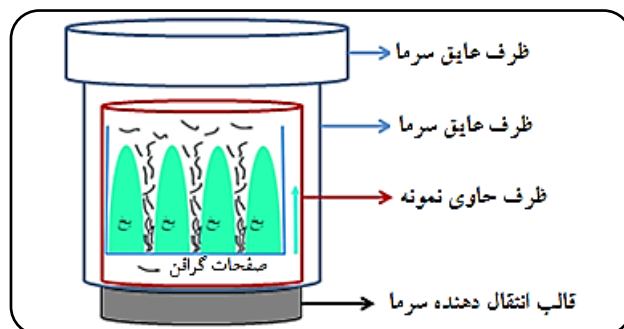
(۳) Ambient pressure drying

(۲) Freeze drying

(۴) Unidirectional freezing



شکل ۳ - سامانه اندازه‌گیری ویژگی‌های مکانیکی آتروژل‌ها



شکل ۲ - طرح‌واره‌ای از دستگاه مورد استفاده در این پژوهش برای انجام فرایند قالب یخی

روش‌های مشخصه‌یابی و تحلیل

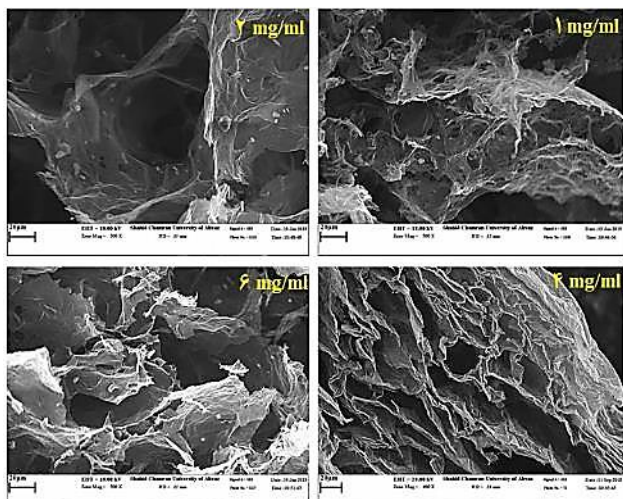
به منظور مشخصه‌یابی نمونه‌های تهیه شده از دستگاه پراش پرتو ایکس (مدل AW-XD300)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل SEM- Leo 1455 VP) و برای تعیین رسانش گرمایی نمونه‌ها از دستگاه تحلیل گر گرمایی (KD2-Pro Thermal Analyzer, USA) استفاده شد. همچنین برای محاسبه چگالی و تخلخل آتروژل گرافن از دو معادله $\rho = \frac{m}{V}$ و $\varepsilon = 1 - \frac{\rho}{\rho_0}$ (که در معادله دوم، ρ چگالی آتروژل و محاسبه شده از معادله اول و ρ_0 چگالی گرافیت با مقدار ثابت $2/2 \text{ g/cm}^3$ است) استفاده شد [۱۱]. تعیین اندازه متوسط روزنه‌های نوعی با استفاده از تصویرهای SEM و نرم‌افزار Digimizer انجام گرفت. اندازه‌گیری رسانش الکتریکی تحت فشار، با استفاده از یک مدار ساده الکتریکی شامل یک منبع تغذیه برای ایجاد اختلاف پتانسیل، آمپر متر، سیم و تعدادی وزنه برای اعمال تنش صورت پذیرفت. اندازه‌گیری ویژگی‌های مکانیکی با استفاده از سامانه موجود در شکل ۳ انجام شد. در این سامانه، آتروژل گرافن درون استوانه‌ای قرار می‌گیرد و تنش لازم با قراردادن وزنه‌های گوناگون از ۲ تا ۲۰۰ گرم بر روی آتروژل، تأمین و میزان کرنش (فشرده‌گی و تغییر طول) با استفاده از خط‌کش اندازه‌گیری می‌شود. به منظور اندازه‌گیری ظرفیت جذب مواد پایه روغنی، آتروژل گرافن را در گازوئیل، نفت، روغن خوراکی و اتانول غرق و جرم نمونه پیش و پس از جذب روغن اندازه‌گیری می‌شود و با استفاده از معادله $Q = \frac{W_1 - W_0}{W_0}$ ظرفیت جذب نمونه، محاسبه می‌شود در این معادله، W_0 مقدار جرم نمونه پیش از جذب و W_1 مقدار جرم نمونه پس از جذب روغن می‌باشد [۱۲]. برای بررسی جذب رنگ متیلن‌بلو، نمونه در درون محلول رنگ غرق شده و در زمان‌های مشخص نمونه از رنگ خارج شده و با کمک دستگاه UV-Vis غلظت رنگ باقی‌مانده اندازه‌گیری شد.

تهیه گرافن اکسید و هیدروژل گرافن

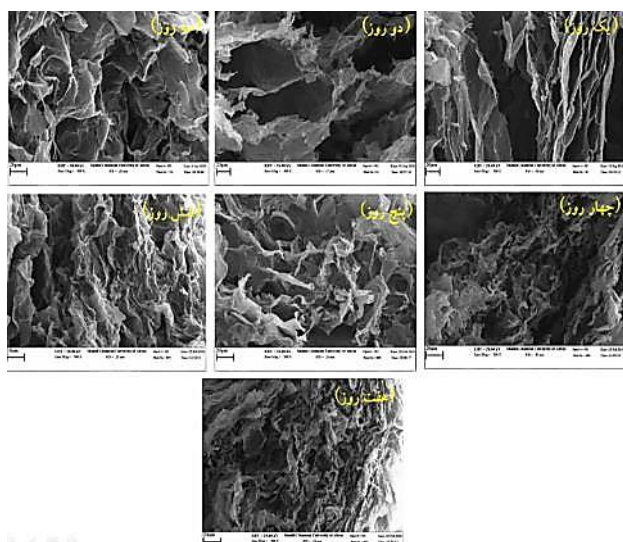
در این پژوهش برای ساخت آتروژل گرافن، نخست گرافیت اکسید با استفاده از پودر گرافیت و روش اصلاح شده هامرز تهیه شد [۱۳]. به منظور تهیه گرافن اکسید، محلولی از اکسید گرافیت خشک‌شده با غلظت‌های ۱، ۲، ۴ و ۶ mg/mL در آب یون‌زدایی شده تهیه و با استفاده از فراصوت به طور یکنواخت پخش شد. این عمل باعث ورقه‌ای شدن گرافیت اکسید و تبدیل آن به گرافن اکسید می‌شد. به منظور تشکیل هیدروژل گرافن، پس از تهیه محلول گرافن اکسید با افزودن اسکوربیک اسید به عنوان عامل احیاء کننده، محلول اکسیدگرافن به آن با میزان گرمای 95°C منتقل شد که پس از مدت زمان مشخصی به هیدروژل گرافن تبدیل شد. در شکل (۴-الف)، تصویری از هیدروژل گرافن قابل دیدن است.

انجام فرایند قالب یخی و ساخت آتروژل گرافن

در این مرحله، هیدروژل تشکیل شده به دستگاه فرایند قالب یخی و در فریزر با دمای -20°C منتقل شد و در این دما در زمان‌های گوناگون نگهداری شد. پس از انجام این فرایند، برای احیای بیش‌تر هیدروژل گرافن، فرآورده قالب یخی شده در آن قرار گرفت.



شکل ۵ - تصویرهای SEM نمونه‌های آنروژل گرافن ساخته شده با غلظت‌های اولیه ۱، ۲، ۴ و ۶ mg/mL از گرافن اکسید



شکل ۶ - تصویرهای SEM نمونه‌های آنروژل گرافنی که هیدروژل آن‌ها به مدت یک تا هفت روز تحت فرایند قالب یخی بوده‌اند

متفاوت فرایند قالب یخی و بررسی ساختار و برخی ویژگی‌های آن‌ها که در شکل ۶ و جدول ۲ آورده شده است، این نتیجه به دست آمد که آنروژل به دست آمده از فرایند ۴۸ ساعت قالب یخی دارای چگالی کم‌تر و تخلخل بیش‌تر است و دلخواه‌ترین زمان برای انجام فرایند قالب یخی می‌باشد. زمان‌های گوناگون و آهنگ سرد کردن متفاوت هیدروژل، باعث تغییر در قطر روزنه‌های یخی شکل گرفته درون هیدروژل می‌شود. قطر روزنه نیز بر اساس معادله لاپلاس (معادله (۱)) نیروی موینگی را تغییر می‌دهد و اگر قطر کم باشد نیرو زیاد شده و باعث فروریزش هیدروژل می‌شود. به نظر می‌رسد

جدول ۱ - غلظت‌های گوناگون گرافن اکسید در ساخت آنروژل گرافن و ویژگی‌های آنروژل‌های گرافن تهیه شده

غلظت محلول گرافن اکسید اولیه (mg/mL)	چگالی آنروژل گرافن (mg/cm ³)	تخلخل (%)	اندازه متوسط روزنه های نوعی (μm)
۱	۱۹/۰۱	۹۹/۱۳	۱۳/۶۵ ± ۰/۰۳
۲	۱۵/۱۸	۹۹/۳۱	۵۱/۳۱ ± ۰/۰۳
۴	۱۰/۶۰	۹۹/۵۱	۵۳/۵۹ ± ۰/۰۳
۶	۱۶/۲۳	۹۹/۲۶	۶۸/۹۵ ± ۰/۰۳

سرانجام به منظور خشک شدن، هیدروژل نهایی در فشار و دمای محیط، به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ °C قرار گرفت. در شکل (۴-ب)، تصویری از آنروژل گرافن تهیه شده قابل دیدن است.

نتیجه‌ها و بحث

در روند ساخت آنروژل گرافن، دستیابی به غلظت دلخواه محلول گرافن اکسید، مدت زمان دلخواه قرارگیری تحت فرایند قالب یخی و مدت زمان دلخواه گرمادهی در آن در زمره اقدام‌های مهم و کلیدی محسوب می‌شود. بنابراین در این پژوهش پس از تهیه چهار غلظت ۱، ۲، ۴ و ۶ mg/mL از محلول گرافن اکسید و ساخت آنروژل‌های آن‌ها و سرانجام بررسی ریخت‌شناسی و برخی ویژگی‌های ساختاری آن‌ها که در شکل ۵ و جدول ۱ آورده شده است، این نتیجه به دست آمد که آنروژل به دست آمده از گرافن اکسید اولیه با غلظت ۴ mg/mL، دارای تخلخل بیش‌تر و چگالی کم‌تر است که دلخواه‌ترین غلظت محلول گرافن اکسید برای تهیه آنروژل گرافن متخلخل و سبک می‌باشد [۹]. شایان ذکر است که یکی از پارامترها در ساخت آنروژل‌ها افزون بر چگالی و تخلخل پایداری، حفظ شکل هیدروژل پس از خشک شدن و تبدیل به آنروژل است. میزان غلظت اولیه گرافن اکسید می‌تواند ضخامت دیواره‌های روزنه‌های شکل گرفته درون آنروژل دیده شده را تغییر دهد و آنروژلی با استحکام مکانیکی متفاوت ایجاد کند. در این غلظت دیده شد که شکل ظاهری هیدروژل و آنروژل تغییری نداشته‌اند.

پس از تعیین غلظت دلخواه برای ساخت آنروژل گرافن، به بررسی اثر مدت زمان قرارگیری هیدروژل تحت فرایند قالب یخی بر روی ساختار آنروژل گرافن نهایی و تعیین زمان دلخواه آن پرداخته شد. بدین منظور هفت نمونه هیدروژل گرافن با غلظت ۴ mg/mL تهیه و در فریزر قرار گرفت و به مدت یک هفته، هر روز یکی از هیدروژل‌ها از فریزر برداشته شد. سرانجام با دستیابی به هفت آنروژل با زمان‌های

جدول ۳ - ویژگی‌های آنروژل‌های گرافنی که در مرحله ساخت هیدروژل‌های آن‌ها، مدت زمان گرمادهی ژل شدن متفاوت بوده است

اندازه متوسط روزنه‌های نوعی (μm)	تخلخل (%)	چگالی آنروژل گرافن (mg/cm^3)	مدت زمان گرمادهی (ساعت)
$16/69 \pm 0/03$	۹۸/۸۵	۲۶/۵۴	۲
$41/09 \pm 0/03$	۹۹/۴۰	۱۳/۰۵	۵
$43/56 \pm 0/03$	۹۹/۵۱	۱۰/۶۳	۷

محلول گرافن اکسید به مدت ۷ ساعت دارای چگالی کم‌تر و تخلخل بیش‌تر می‌باشد و در نتیجه دلخواه‌ترین زمان برای ساخت هیدروژل ۷ ساعت مشخص شد.

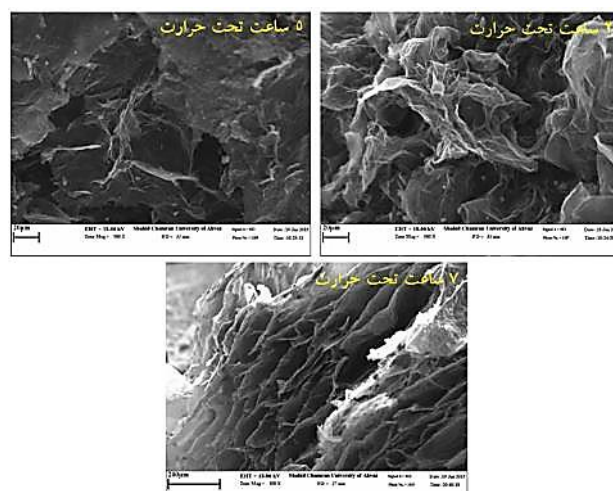
الگوی پراش پرتو ایکس آنروژل گرافن و ویژگی‌های مکانیکی آن

پس از ساخت آنروژل گرافن با دلخواه‌ترین شرایط، برخی ویژگی‌های فیزیکی آن‌ها اندازه‌گیری و تحلیل شد. در شکل ۸، به ترتیب (الف) الگوی پراش پرتو ایکس یک نمونه آنروژل گرافن ساخته شده و (ب) منحنی‌های تنش-کرنش سه نمونه آنروژل گرافن با چگالی‌های گوناگون $7/5$ ، $11/22$ و $14/77 \text{ mg}/\text{cm}^3$ اندازه‌گیری شده‌اند، قابل دیدن است. در این اندازه‌گیری تنش‌های گوناگون برای ایجاد کرنش‌های یکسان در هر نمونه (یعنی تغییر طول یکسان هر نمونه در بازه ۱۰ تا ۹۰ درصد) اندازه‌گیری می‌شد. طبق شکل ۸-الف دو قله مشخصه گرافن اکسید و گرافن اکسید احیاء شده در الگوی پراش پرتو ایکس آنروژل گرافن به ترتیب در زاویه‌های $2\theta = 9^\circ$ و $2\theta = 24/3^\circ$ قابل دیدن است که با نتیجه‌های دیگر پژوهش‌ها مطابقت دارد [۱۲].

در شکل ۸-ب، دیده می‌شود که برای ایجاد کرنش‌های متفاوت صفر تا ۹۰٪ در مسیر بارگذاری، آنروژل گرافن با چگالی $7/5 \text{ mg}/\text{cm}^3$ نسبت به دو آنروژل دیگر، با اعمال تنش‌های کم‌تر به کرنش‌های (مانند کرنش ۲۰٪) آنروژل‌های دیگر رسیده است در حالی که آنروژل گرافن با چگالی $14/77 \text{ mg}/\text{cm}^3$ با اعمال فشار بیش‌تر به همان مقدار کرنش می‌رسد. شایان ذکر است که این نمونه‌ها توانسته‌اند وزنه‌های ۲۰۰ تا ۲۴۰ گرمی را که به تقریب ۶۰۰۰ تا ۸۰۰۰ برابر جرم‌شان است را تحمل کنند. همچنین در مورد مسیر تخلیه (بار برداری) این نکته وجود دارد که در نمونه‌های با چگالی کم‌تر پس از رسیدن به مقدار بیشینه کرنش خود، با برداشتن وزنه‌ها و کاهش تنش موجود بر روی آن‌ها حدوداً تا $2/5 \text{ kPa}$ هنوز در حالت فشرگی بودند ولی پس از این مقدار با سرعت زیادی به حالت اولیه خود بازگشتند. این قضیه در مورد نمونه با چگالی بالاتر نیز وجود دارد با این تفاوت

جدول ۲ - ویژگی‌های آنروژل‌های گرافنی که هیدروژل آن‌ها در زمان‌های متفاوت فرایند قالب یخی بوده‌اند

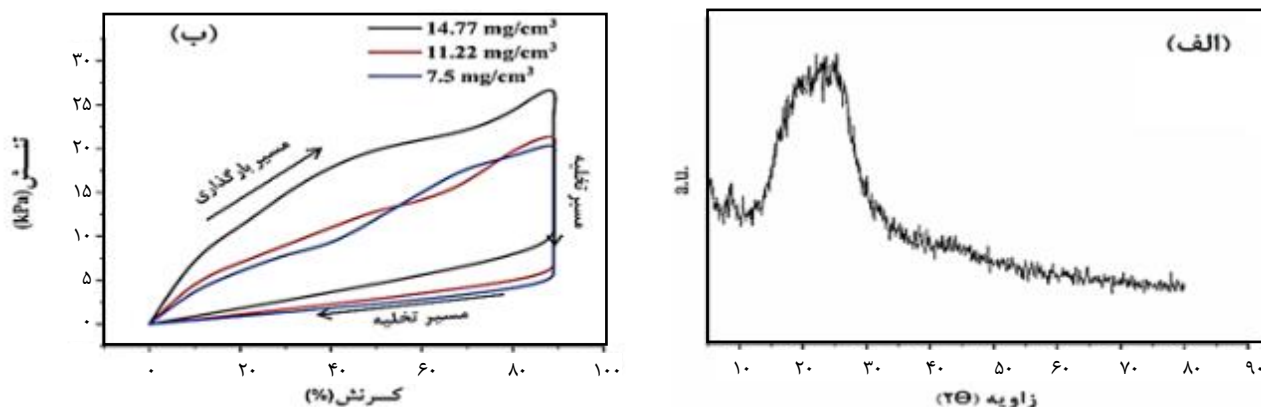
اندازه متوسط روزنه های نوعی (μm)	تخلخل (%)	چگالی آنروژل گرافن (mg/cm^3)	مدت زمان انجام فرایند قالب یخی (روز)
$66/58 \pm 0/03$	۹۹/۱۷	۱۸/۱۹	۱
$53/59 \pm 0/03$	۹۹/۵۱	۱۰/۶۰	۲
$39/37 \pm 0/03$	۹۹/۴۲	۱۲/۵۹	۳
$27/64 \pm 0/03$	۹۹/۴۰	۱۳/۰۶	۴
$18/16 \pm 0/03$	۹۹/۳۰	۱۵/۳۴	۵
$17/61 \pm 0/03$	۹۹/۱۹	۱۷/۷۲	۶
$16/53 \pm 0/03$	۹۹/۰۴	۲۱/۰۳	۷



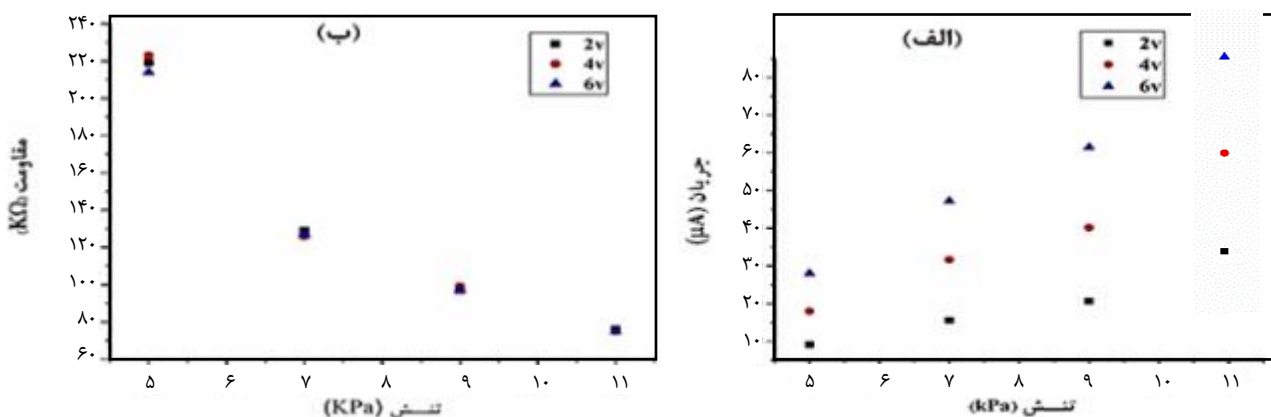
شکل ۷ - تصویرهای SEM آنروژل‌های گرافنی که در مرحله ساخت هیدروژل‌های آن‌ها، مدت زمان گرمادهی ۲، ۵ و ۷ ساعت بوده است.

که زمان ۴۸ ساعت برای ایجاد روزنه‌های مناسب دلخواه بوده است. زمان‌های بیش‌تر باعث تغییر ساختار یخ درون روزنه‌ها شده که بر قطر روزنه‌ها تاثیر دارد.

پس از تعیین غلظت و مدت زمان قالب یخی دلخواه برای ساخت آنروژل گرافن، به منظور آسان‌سازی فرایند تشکیل هیدروژل گرافن، به بررسی مدت زمان گرمادهی محلول گرافن اکسید برای تشکیل هیدروژل پرداخته شد. بدین منظور سه محلول گرافن اکسید با غلظت دلخواه ($4 \text{ mg}/\text{mL}$) تهیه شد و برای تشکیل هیدروژل به مدت ۲، ۵ و ۷ ساعت تحت میزان گرمای 95°C قرار گرفتند و پس از انجام فرایند قالب یخی و دست‌یابی به سه نمونه آنروژل گرافن با زمان‌های متفاوت گرمادهی و بررسی ساختار و برخی ویژگی‌های آن‌ها که در شکل ۷ و جدول ۳ آورده شده است، این نتیجه به دست آمد که آنروژل گرافن تهیه شده از فرایند گرمادهی



شکل ۸ - (الف) الگوی پراش پرتو ایکس آنروژل گرافن. (ب) منحنی‌های تنش- کرنش سه نمونه آنروژل با چگالی‌های متفاوت



شکل ۹ - (الف) تغییرهای جریان و (ب) مقاومت الکتریکی در پی اعمال تنش در آنروژل گرافن و اعمال اختلاف پتانسیل‌های گوناگون

عبوری و تغییرهای مقاومت الکتریکی با استفاده از معادله $V=RI$ اندازه‌گیری شدند. شکل (۹-الف) نشان دهنده نمودار تغییر جریان در اثر اعمال تنش در ولتاژهای ثابت ۲، ۴ و ۶ ولت می‌باشد. همچنین شکل (۹-ب) نمودار تغییرهای مقاومت الکتریکی در اثر اعمال تنش در آنروژل گرافن را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۹، برای آنروژل‌های ساخته شده، یک ولتاژ آستانه به تقریب ۲ ولتی وجود دارد که در کمتر از آن جریان الکتریکی برقرار نمی‌شود و با اعمال تنش، جریان الکتریکی به تقریب به طور خطی افزایش می‌یابد که به معنی کاهش مقاومت الکتریکی، شاید به خاطر اتصال، نزدیک شدن و چسبندگی دیواره روزه‌ها به یکدیگر است. شکل (۹-ب) در واقع تأییدی بر این مشاهده می‌باشد.

رسانش گرمایی آنروژل گرافن

شکل ۱۰ سامانه اندازه‌گیری رسانش گرمایی آنروژل گرافن در این پژوهش را نشان می‌دهد.

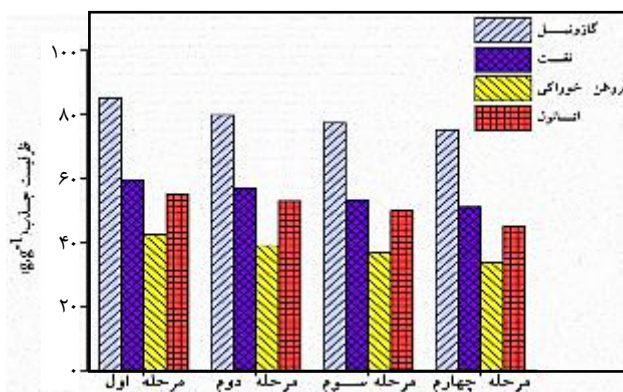
که نقطه بازگشت نمونه به حالت اولیه خود پس از تقریباً ۷/۵ kPa اتفاق افتاد. ولی به طور کلی بازگشت هر سه نمونه به حالت اولیه‌شان با شیب به تقریب برابری رخ داد. چرخه بارگذاری-تخلیه در نمونه‌های با چگالی کمتر نسبت به نمونه‌های با چگالی بیشتر، اندکی پایین‌تر است و سرانجام می‌توان گفت هرچه چرخه بارگذاری-تخلیه مربوط به یک نمونه دارای مساحت بیشتر تری باشد، انعطاف‌پذیری کمتری نیز دارد. مقدار کرنش به دست آمده در آنروژل گرافن قابل مقایسه با مقدار کرنش ۹۰ درصدی گزارش شده در پژوهش‌های دیگر می‌باشد [۱۴].

رسانش الکتریکی آنروژل گرافن

برای بررسی رسانش الکتریکی آنروژل‌های گرافن به یک نمونه آنروژل گرافن استوانه‌ای، با اندازه $2/5 \times 1/5 \text{ cm}^2$ (ارتفاع \times قطر) اتصال‌های الکتریکی متصل شد و مداری با حضور یک آمپر متر و چند وزنه برای اعمال تنش، تشکیل و با اعمال سه اختلاف پتانسیل الکتریکی ۲، ۴ و ۶ ولت به آن‌ها، مقدار جریان‌های

جدول ۴ - ظرفیت جذب گازوئیل توسط آئروژل گرافن خشک شده به روش خشک کردن در فشار محیط به جرم اولیه ۰/۵ mg

مرحله	جرم پس از جذب (mg)	جرم پس از تخلیه (mg)	ظرفیت جذب (g/g)
اول	۴۳۱	۵	۸۵/۲
دوم	۴۰۴	۵	۷۹/۸
سوم	۳۹۲	۵	۷۷/۴
چهارم	۳۸۰	۴	۷۵/۲



شکل ۱۲ - ظرفیت جذب نمونه آئروژل گرافن خشک شده به روش خشک کردن در فشار محیط، طی ۴ مرحله

میزان جذب مواد متفاوت توسط آئروژل گرافن، یکسان نیست که این مسئله می‌تواند به علت تفاوت در ترکیب‌های مواد مورد استفاده، چگالی آن‌ها و یا میزان چسبندگی آن‌ها به آئروژل باشد. همچنین دیده می‌شود که در هر بار تخلیه و جذب دوباره، ظرفیت جذب تنها اندکی کاهش یافته است. این تغییر کم بیانگر قابلیت استفاده از این مواد به دفعه‌های بالا است که کاربرد صنعتی آن‌ها را افزایش می‌دهد. در سایر پژوهش‌ها این مقادارها به تقریب ۲ برابر مقادارهای محاسبه شده در این پژوهش گزارش شده‌اند [۱۲، ۱۶، ۱۷].

جذب رنگ توسط آئروژل گرافن

در این پژوهش برای بررسی جذب رنگ توسط آئروژل گرافن، از رنگ متیلن‌بلو (با غلظت ۱۰ mg/L) استفاده شد. در این آزمون، مقدار ۱۰ mg از آئروژل برای همگن‌سازی با ۱۰۰ mL از رنگ در تاریکی قرار گرفته و پس از زمان‌های گوناگون که نمونه‌ها در رنگ غوطه‌ور بودند طیف UV-vis رنگ باقیمانده در بازه‌های زمانی گوناگون اندازه‌گیری شد. منحنی UV-vis مربوط به رنگ متیلن‌بلو باقی‌مانده، در شکل (۱۳-الف) و همچنین نمودار C/C₀ بر حسب زمان، در شکل (۱۳-ب) آورده شده است. در این شکل MB، طیف



شکل ۱۰ - اندازه‌گیری رسانش گرمایی آئروژل گرافن (الف) سامانه اندازه‌گیری با دستگاه KD2 pro. (ب) مقدار رسانش گرمایی آئروژل گرافن



شکل ۱۱ - (الف) تخلیه روغن جذب شده به واسطه آتش زدن آئروژل‌ها. (ب) نمونه پس از تخلیه

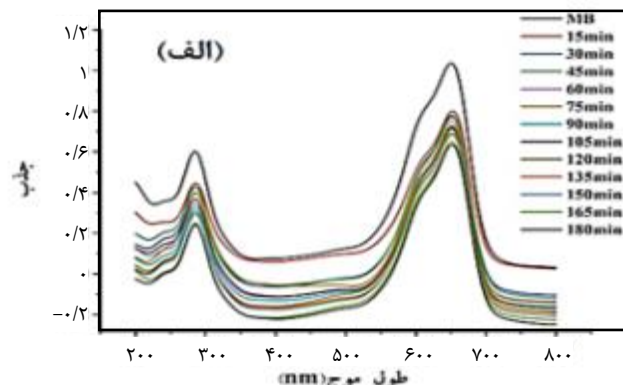
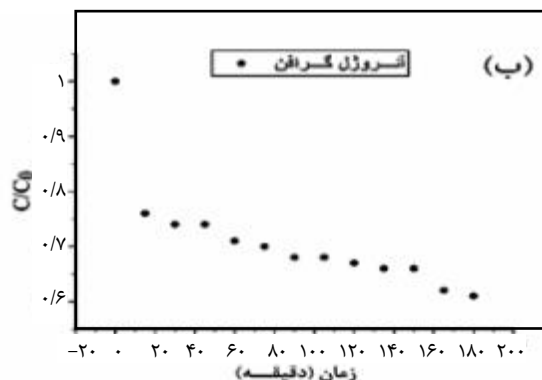
مقدار رسانش گرمایی آئروژل گرافن تولید شده به روش خشک کردن در دما و فشار محیط، 0.29 W/m.K با خطای 0.05 اندازه‌گیری شد. با مقایسه مقدار اندازه‌گیری شده با مقادارهای گزارش شده 0.66 W/m.K - 0.36 W/m.K [۱۵] دیده می‌شود که یکم مقدار اندازه‌گیری شده تطابق خوبی با مقادارهای گزارش شده دارد، دوم مقدار رسانش گرمایی کم‌تر نمونه‌های ما بیانگر تخلخل بیشتر در آن‌ها می‌باشد. همچنین مقدار کم، رسانش گرمایی آن‌ها را به عنوان یک عایق گرمایی مناسب معرفی می‌کند.

جذب روغن توسط آئروژل گرافن

با استفاده از معادله ذکر شده برای محاسبه Q و طبق جدول ۴، برای نمونه ظرفیت جذب گازوئیل توسط نمونه‌ای با جرم اولیه ۵ mg محاسبه شده است. برای بررسی قابلیت استفاده مجدد از آئروژل‌ها، پس از هر بار جذب، آن‌ها را از روش فشردن و سپس آتش زدن تخلیه و دوباره ظرفیت جذب آن‌ها اندازه‌گیری می‌شد. به این ترتیب تا چهار مرحله، میزان جذب نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. شکل ۱۱ تصویری از تخلیه نمونه‌ها، با فشردن و سپس آتش‌زدن را نشان می‌دهد.

شکل ۱۲ نمودار ظرفیت جذب روغن توسط آئروژل ساخته شده به روش خشک کردن در فشار محیط را نشان می‌دهد.

در شکل ۱۲، میزان جذب گازوئیل، نفت، روغن خوراکی و اتانول اندازه‌گیری شده در ۴ مرحله، ترسیم شده است. دیده می‌شود که



شکل ۱۳ - (الف) نمودار UV-Vis جذب رنگ متیلن بلو توسط آئروژل گرافن. (ب) نمودار C/C_0 جذب رنگ توسط آئروژل گرافن

در فرایند قالب یخی قرار گیرد و سپس به طور معمول و درون آون خشک شود. همچنین دیده شد که آئروژل‌های تهیه شده با چگالی کم‌تر دارای ویژگی فشرده‌سازی بیش‌تری هستند. میزان رسانش الکتریکی نمونه‌ها، وابسته به تنش وارد شده به آن‌ها بود و با افزایش تنش اعمالی، میزان رسانش الکتریکی آن‌ها افزایش و مقاومت الکتریکی آن‌ها کاهش می‌یافت. همچنین رسانش گرمایی آن‌ها 0.29 W/m.K اندازه‌گیری شد که به معنی عایق گرمایی خوب بودن آن‌ها است. میزان جذب گازوئیل، نفت، روغن خوراکی و اتانول توسط آئروژل گرافن به ترتیب $88/5$ ، $59/6$ ، $42/6$ و $55/2 \text{ g/g}$ اندازه‌گیری شد. در خصوص جذب متیلن بلو دیده شد که بیش‌ترین جذب تا ۱۵ دقیقه اول رخ می‌دهد و می‌توان از آئروژل گرافن به عنوان جاذب متیلن بلو و رنگ‌های با ساختار همانند استفاده کرد.

قدردانی

از دانشگاه شهید چمران اهواز به خاطر حمایت مالی از این کار تشکر و قدردانی می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۶/۱۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۰/۰۲

UV-vis رنگ متیلن بلو پیش از اضافه کردن آئروژل‌ها، C_0 شدت قله اصلی MB (میزان غلظت اولیه) و C شدت قله‌ها (میزان غلظت) رنگ باقیمانده پس از گذشت زمان‌های گوناگون است. در نتیجه می‌توان از آئروژل گرافن به‌عنوان جاذب متیلن بلو و رنگ‌های با ساختار همانند از آب و پساب‌های صنعتی استفاده کرد.

طبق تصویر ۱۳، دیده می‌شود که بیش‌ترین میزان جذب رنگ متیلن بلو در شرایط تاریکی برای آئروژل گرافن در ۱۵ دقیقه اول به میزان ۲۵ درصد، رخ می‌دهد و پس از آن میزان جذب به آهستگی صورت می‌گیرد و افزایش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش آئروژل گرافن به روش ساده خشک کردن در فشار محیط به واسطه فرایند قالب یخی تهیه شد و شرایط مناسب مرحله‌های گوناگون مورد بررسی قرار گرفت. دیده شد که برای تهیه آئروژل گرافن با تخلخل بیش‌تر و چگالی کم‌تر مناسب است تا غلظت اولیه گرافن اکسید 4 mg/mL انتخاب شود. پس از پخش یکنواخت آن در آب یون‌زدایی شده با افزودن مقدار مناسب آسکوربیک اسید به مدت ۷ ساعت در دمای 95°C قرار گیرد تا هیدروژل تهیه شود. هیدروژل به‌دست آمده به مدت ۴۸ ساعت

مراجع

[1] Aegerter M.A., Leventis N., Koebel M.M., "Aerogels handbook", Springer Science & Business Media (2011).

[۲] بختیاری دوست ا.، احتشامی ع.ا.، رخشان ق.، کرمی ا.، ساخت سیلیکاژل دانسیته پایین با استفاده از مایع‌های

فوق بحرانی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴) ۳۲: ۱ تا ۱۶ (۱۳۹۲).

- [3] Sun H., Xu Z., Gao C., [Multifunctional, Ultra- Flyweight, Synergistically Assembled Carbon Aerogels](#), *Adv. Mat.*, **25**: 2554-2560 (2013).
- [4] Pierre A.C., Pajonk G.M., [Chemistry of Aerogels and their Applications](#), *Chem. Rev.*, **102**: 4243-4266 (2002).
- [5] Tajiki A., Abdouss M., [Synthesis and Characterization of Graphene Oxide Nano-Sheets for Effective Removal of Copper Phthalocyanine from Aqueous Media](#). *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **36(4)**: 1-9 (2017).
- [6] Bryning M.B., Milkie D.E, Islam M.F., Hough L.A., Kikkawa J.M., Yodh A.G., [Carbon Nanotube Aerogels](#), *Adv. Mater.*, **19**: 661-664 (2007).
- [7] Worsley M.A., Pauzauskie P.J., Kucheyev S.O., Zaug J.M., Hamza A.V., Satcher J.H., Baumann T.F., [Properties of Single-Walled Carbon Nanotube-based Aerogels as a Function of Nanotube Loading](#), *Acta Mater.*, **57**: 5131-5136 (2009).
- [8] Job N., They A., Pirard R., Marien J., Kocon L., Rouzard J.N., Beguin F., Pirard J.P., [Carbon Aerogels, Cryogels and Xerogels: Influence of the Drying Method on the Textural Properties of Porous Carbon Materials](#), *Carbon.*, **43**: 2481-2494 (2005).
- [9] Huang X., Zeng Z., Fan Z., Li J., Zhang H., [Ambient Pressure Dried Graphene Aerogels with Superelasticity and Multifunctionality](#), *Adv. Mater.*, **24**: 5979-6604 (2012).
- [10] Deville S., [Ice-Templating, Freeze Casting: Beyond Materials Processing](#), *J Mater Res.*, **28**: 2202-2219 (2013).
- [11] Liu Y., Qian W., Zhang Q., Cao A., Li Z., Zhou W., Ma Y., Wei F., [Hierarchical Agglomerates of Carbon Nanotubes as High-Pressure Cushions](#), *Nano let.*, **8**: 1323-1327 (2008).
- [12] Wang C., Yang S., Ma Q., Jia X., Ma P.-C., [Preparation of Carbon Nanotubes/Graphene Hybrid Aerogel and its Application for the Adsorption of Organic Compounds](#), *Carbon*, **118**: 765-771 (2017).
- [13] Sui Z., Zhang X., Lei Y., Luo Y., [Easy and Green Synthesis of Reduced Graphite Oxide-Based Hydrogels](#), *Carbon*, **49(13)**: 4314-4321 (2011).
- [14] Lv P., Tan X.-W., Yu K.-H., Zheng R.-L., Zheng J.-J., Wei W., [Super-Elastic Graphene/Carbon Nanotube Aerogel: A Novel Thermal Interface Material with Highly Thermal Transport Properties](#), *Carbon*, **99**: 222-228 (2016).
- [15] 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**: 1439-1450 (2017).
- [16] Zhao D., Yu L., Liu D., [Ultralight Graphene/Carbon Nanotubes Aerogels with Compressibility and Oil Absorption Properties](#), *Materials*, **11**: 641-642 (2018).
- [17] Hu H., Zhao Z., Gogotsi Y., Qiu J., [Compressible Carbon Nanotube-Graphene Hybrid Aerogels with Superhydrophobicity and Superoleophilicity for Oil Sorption](#). *Environ, Sci. Technol. Lett.*, **1**: 214-220 (2014).