

Thermal Protection Performance of Carbon Aerogels Filled with Magnesium Chloride Hexahydrate as a Phase Change Material

Ali Kazemi, Iman Naseri, and Ahmad Reza Bahramian*

Polymer Engineering Department, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University,
P.O. Box: 14115-114, Tehran, Iran

Received 9 June 2013, accepted 22 September 2013

ABSTRACT

Carbon aerogels are comprised of a class of low density open-cell foams with large void space, nanometer pore size and composed of sparsely semi-colloidal nanometer sized particles forming an open porous structure. Phase change materials are those with high heat of fusion that could absorb and release a large amount of energy at the time of phase transition. These materials are mostly used as thermal energy storage materials but in addition they could serve as an obstacle for passage of heat during phase changes and this has led to their use in thermal protection systems. In this study, the effect of magnesium chloride hexahydrate, as a phase change material (melting point 115°C), on thermal properties of carbon aerogels is investigated. Thermal performance tests are designed and used for comparing the temperature-time behavior of the samples. DSC is applied to obtain the latent heat of melting of the phase change materials and the SEM tests are used to analyze the microstructure and morphology of carbon aerogels. The results show that the low percentage of phase change materials in carbon aerogels does not have any significant positive effect on carbon aerogels thermal properties. However, these properties are improved by increasing the percentage of phase change materials. With high percentage of phase change materials, a sample surface at 300°C would display an opposite surface with a significant drop in temperature increases, while at 115-200°C, with carbon aerogels, having no phase change materials, there is a severe reduction in the rate of temperature increase of the sample.

Keywords:

phase change materials,
carbon aerogel,
thermal properties,
latent heat of fusion,
novolac aerogel

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: abahramian@modares.ac.ir

کارایی حفاظت گرمایی ابروژل‌های کربنی پرشده با ماده تغییر فاز منیزیم کلرید هگزا هیدرات

علی کاظمی، ایمان ناصری، احمدرضا بهرامیان*

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۱۴-۱۴۱۱۵

دریافت: ۹۲/۳/۱۹، پذیرش: ۹۲/۶/۳۱

چکیده

ابروژل‌های کربنی نوع ویژه‌ای از اسفنج‌های سلول باز با چگالی کم، تخلخل پیوسته و اندازه حفره‌های نانومتری هستند که از زمینه ذرات شبه‌کلوئیدی به هم پیوسته در ابعاد نانومتری تشکیل شده‌اند. مواد تغییر فاز نیز موادی با گرمای نهان ذوب زیادند که هنگام تغییر فاز قابلیت جذب و آزادسازی مقادیر زیادی انرژی گرمایی را دارند. این مواد هنگام تغییر فاز همانند حائلی در برابر عبور گرما عمل کرده و از انتقال آن جلوگیری می‌کنند. این عامل سبب استفاده از این مواد در کاربردهای حفاظت گرمایی شده است. در این پژوهش، برای بهبود خواص گرمایی ابروژل‌های کربنی اثر اضافه کردن ماده تغییر فاز منیزیم کلرید هگزا هیدرات (دمای ذوب $115/7^{\circ}\text{C}$) مطالعه شده است. از آزمون عملکرد گرمایی و نیز آزمون‌های DSC و SEM به ترتیب برای مقایسه رفتار دما - زمان ابروژل‌های ساخته شده، تعیین گرمای نهان ذوب ماده تغییر فاز، مشاهده ریزساختار و بررسی اندازه حفره‌ها در نمونه‌های ساخته شده، استفاده شده است. بررسی نتایج به دست آمده نشان داد، استفاده از مواد تغییر فاز در درصد‌های کم اثر چندانی بر بهبود خواص گرمایی ابروژل کربنی ندارند، این در حالی است که با افزایش درصد ماده تغییر فاز، خواص گرمایی ابروژل بهبود می‌یابد. در آزمون عملکرد گرمایی در شرایطی که فقط یک سطح نمونه در دمای 300°C قرار داده می‌شود، مشاهده می‌شود که در نمونه‌های پرشده با درصد زیادی از مواد تغییر فاز، سرعت افزایش دمای سطح دیگر به شدت کاهش یافته و در محدوده دمایی 115°C تا 200°C کاهش شیب قابل ملاحظه‌ای در افزایش دمای نمونه نسبت به نمونه‌های ابروژل کربنی بدون ماده تغییر فاز، اتفاق می‌افتد.

واژه‌های کلیدی

مواد تغییر فاز،
ابروژل کربنی،
خواص گرمایی،
گرمای نهان ذوب،
ابروژل نووالاک

مقدمه

ایروژل‌های کربنی نوع ویژه‌ای از اسفنج‌های سلول باز با چگالی کم، تخلخل پیوسته و اندازه حفره‌های نانومتری هستند که از زمینه ذرات شبه‌کلوئیدی به هم پیوسته در ابعاد نانومتری تشکیل شده‌اند [۴-۱]. خواص منحصر به فرد ایروژل‌های کربنی به‌ویژه پایداری گرمایی عالی، حفظ ساختار در دماهای زیاد (تا 2000°C در خلأ) و تخلخل زیاد، این مواد را در کاربردهای گرمایی مورد توجه قرار داده است. با توجه به خواص گفته شده، ایروژل‌های کربنی در بسیاری از کاربردهایی که در آنها ضخامت و وزن عایق محدود است، مانند در وسایل پیشرفته صنعتی، صنایع هوا فضا و وسایل فراصوت مورد توجه قرار گرفته‌اند [۵،۶]. برای اولین بار Pekala در ۱۹۸۰ با پلیمرشدن تراکمی زوروسینول و فرمالدهید در مجاورت کاتالیزور بازی هیدروژل آلی را سنتز کرده و با خشک‌کردن به‌وسیله کربن دی‌اکسید ابربحرانی ایروژل زوروسینول - فرمالدهید را تهیه کرد. سپس، با کربنی‌کردن ایروژل آلی پلیمری در محیط خنثی موفق به تهیه ایروژل کربنی شد [۷،۸].

از طرف دیگر، مواد تغییر فاز موادی هستند که هنگام تغییر فاز خود مقدار زیادی انرژی را جذب یا آزاد می‌کنند. سازوکار حفاظت گرمایی در این مواد بدین ترتیب است که انرژی رسیده به عایق‌های ساخته شده از این مواد به شکل انرژی نهان ذوب در انتقال فاز ذخیره می‌شود. بنابراین استفاده از این مواد، تنها فناوری است که بدون مصرف هیچ نوع انرژی، افزایش دما را متوقف می‌کند. ذخیره‌سازی گرمای نهان هنگامی رخ می‌دهد که ماده دچار تغییر فاز می‌شود [۹،۱۰]. پدیده جذب گرمای نهان یا ذوب ماده تغییر فاز به‌طور مؤثری سبب تأخیر در افزایش دمای سطح مقابل شار گرمایی در محدوده تغییر فاز می‌شود [۱۰]. تغییر فاز به شکل جامد - جامد، جامد - مایع، جامد - گاز و مایع - گاز انجام می‌شود. در تغییر فاز جامد - جامد، گرما با تغییر ماده از یک حالت بلوری به حالت دیگر آزاد یا ذخیره می‌شود. این تغییر فاز دارای ظرفیت گرمایی کمتر و تغییر حجم کمتری نسبت به تغییر فاز جامد - مایع است، ولی از لحاظ شرایط نگهداری و استفاده نسبت به سایر حالت‌ها مشکلات کمتری دارد [۱۱].

مواد تغییر فاز به سه گروه اصلی آلی، غیرآلی و ترکیبی دسته‌بندی می‌شوند. هرکدام از گروه‌های مختلف مواد تغییر فاز محدوده دمای ذوب و گرمای نهان ذوب متفاوتی دارند. مواد تغییر فاز آلی شامل موم‌های پارافینی، اسیدهای چرب و پلیمرها (مثل پلی‌اتیلن گلیکول و پلی‌اتیلن شبکه‌ای شده) هستند. مواد تغییر فاز غیرآلی شامل نمک‌های آبدار، فلزات و نمک‌ها هستند. مواد تغییر فاز آلی در مقایسه با مواد غیرآلی خواص انتقال گرمای ضعیف‌تر، چگالی کمتر و احتمال

آتش‌گیری بیشتری دارند [۹،۱۲]. در پژوهش‌های متعددی اثر مواد تغییر فاز بر کارکرد گرمایی مواد متخلخل بررسی شده است. از جمله، Mesalhy و همکاران اثر اندازه حفره‌ها و خواص گرمایی محیط متخلخل پرشده با ماده تغییر فاز را به شکل عددی و تجربی بررسی کردند. آنها از زمینه اسفنج‌های کربنی با درصد حفره و خواص گرمایی مختلف به عنوان محیط متخلخل برای افزودن موم پارافینی به عنوان ماده تغییر فاز استفاده کردند. خواص گرمایی زمینه کامپوزیتی را با استفاده از محفظه سیلندری که از بالا تحت اعمال شار گرمایی بود، بررسی کردند. شیب منحنی دما - زمان در کامپوزیت مزبور در محدوده دمایی 60°C تا 70°C (دمای ذوب ماده تغییر فاز) کاهش یافت. از این پژوهش می‌توان نتیجه گرفت، اندازه حفره‌ها و رسانایی گرمایی زمینه کامپوزیت اثر بسزایی بر کارکرد گرمایی آن دارد و درصد تخلخل بیشتر، کارایی گرمایی زمینه کامپوزیتی را بیشتر می‌کند [۱۰].

Lafdi و همکاران اثر سطح انرژی اسفنج کربن را بر انتقال گرمای کامپوزیت موم پارافین و اسفنج کربن بررسی کردند. آنها اسفنج کربن را با استفاده از کربن دی‌اکسید فعال کرده، مقدار انرژی سطحی آن را مقایسه کردند. این پژوهشگران مدلی نظری برای تعیین جرم پارافین جذب شده در نمونه‌های اسفنج کربن اولیه و اسفنج کربن فعال شده بر اساس ترشوندگی به‌دست آوردند. نتایج پژوهش‌های آنها نشان داد، اسفنج کربن فعال، مقدار موم پارافین بیشتری جذب می‌کند که سبب بهبود انتقال گرما در نمونه‌های فعال‌شده می‌شود. همچنین، سرعت ذخیره‌سازی انرژی کلی برای نمونه‌های کامپوزیت موم و اسفنج کربن فعال نسبت به نمونه‌های اولیه در انتقال گرمای مشابه بیشتر از ۱۸٪ مشاهده شده است. سطح انرژی اسفنج کربن در کارایی گرمایی کامپوزیت موم پارافینی و اسفنج کربن اثر بسزایی دارد [۱۳].

Jin-liang و همکاران خواص گرمایی - فیزیکی اسفنج گرافیتی با چگالی و رسانایی گرمایی زیاد و کامپوزیت پارافینی آن را بررسی کردند. اسفنج گرافیت را از قیر فاز میانی و میکروآنه‌های کربن میانی تهیه کردند. نتایج این پژوهش نشان داد، دما و فشار اسفنجی شدن بر میکروساختار و خواص گرمایی - فیزیکی اسفنج اثر بسزایی دارد. همچنین رسانایی گرمایی اسفنج گرافیت، رسانایی گرمایی کامپوزیت اسفنج گرافیتی - پارافین را مشخص می‌سازد. آنها رسانایی گرمایی کامپوزیت پارافین و گرافیت ($182/75 \text{ W/m.K}$) در چگالی $1/37 \text{ g/cm}^3$) را بیشتر از از چاه‌های گرمایی مرسوم همانند مس - تنگستن (180 W/m.K در چگالی 18 g/cm^3) گزارش کردند. آنها دریافتند، گرمای نهان کامپوزیت نیز رابطه‌ای خطی با درصد پارافین درون اسفنج گرافیتی دارد. این کامپوزیت با نفوذ گرمایی زیاد، چگالی کم و گرمای نهان زیاد به عنوان چاه گرمایی گزینه مناسبی برای

خنک کردن وسایل الکترونیکی است [۱۴].

تجربی

Sarier و Onder خواص گرمایی اسفنج پلی‌یورتان را با افزودن مستقیم دو موم پارافینی n- هگزادکان و n- اکتادکان حین پلیمر شدن بررسی کردند. نتایج پژوهش‌های آنها به وسیله آزمون‌های گرماسنجی پویشی تفاضلی، طیف‌سنجی زیرقرمز به روش FTIR، میکروسکوپ الکترونی پویشی نشان داد که عملکرد گرمایی این اسفنج‌ها در برابر تغییرات دمایی به عنوان عایق گرمایی بهبود یافته است [۱۵].

Frank و Fedden سرد و گرم شدن اسفنج کربن گرافیتی پرشده با ماده تغییر فاز را بررسی کردند. آنها دریافتند، اسفنج کربن انتقال گرمایی سریع به ماده تغییر فاز را مهیا می‌سازد، درحالی که ماده تغییر فاز این گرما را برای آزادسازی بعدی ذخیره می‌کند. نتایج این پژوهش نشان داد، اسفنج کربن با چگالی زیاد دارای سرعت گرم و سرد شدن سریع‌تری است [۱۶].

مواد

رزین نووالاک IP-502 با عامل پخت هگزامتیلن‌ترامین ساخت شرکت رزیتان (ایران) برای تهیه ابروژل استفاده شد. نمک آبدار منیزیم کلرید هگزا هیدرات ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) ساخت شرکت قطران شیمی (ایران) با دمای ذوب $115^\circ C$ به عنوان ماده تغییر فاز استفاده شد. برای حل رزین نووالاک و ساخت محلول، حلال ۲- پروپانول (C_3H_8O) با دمای جوش $83^\circ C - 82$ و چگالی $0.786 - 0.785$ g/cm³ به کار گرفته شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

تهیه نمونه‌ها

محلول‌هایی حاوی ۲۰، ۳۰ و ۴۰٪ وزنی از رزین نووالاک در حلال ۲- پروپانول تهیه شدند. برای تهیه محلول‌های مزبور ابتدا رزین و حلال بر حسب غلظت مدنظر به مقدار مناسب توزین شدند. سپس، برای زمان‌های ۳۰، ۶۰، ۶۰ و ۱۲۰ min به ترتیب در سرعت‌های ۹۰۰، ۶۰۰ و ۱۰۰۰ rpm با استفاده از همزن مکانیکی همزده شدند. محلول‌های تهیه شده درون قالب ریخته شده و درون اتوکلاوی که حاوی حدود ۵۰ g حلال ۲- پروپانول بود، قرار داده شدند. برای محاسبه مقدار حلال مورد نیاز از معادله حالت Peng-Robinson استفاده شد.

برای حصول اطمینان از وجود حلال کافی برای اشباع محیط اتوکلاو از بخار حلال و برقراری تعادل بین فازهای مایع و بخار، حلال در اتوکلاو به مقدار ۲۰٪ بیشتر از مقدار به دست آمده از معادله حالت استفاده شد. در واقع، قالب در حمامی از حلال درون اتوکلاو قرار داده شد. پس از بستن و درزبندی اتوکلاو، دمای آن تا $170^\circ C$ افزایش یافت و به مدت ۵ h در این دما نگه داشته شد. برای ساخت ابروژل‌های کربنی، ابتدا ابروژل‌های نووالاک کاملاً خشک شدند. بدین ترتیب که برای خارج کردن حلال درون حفره‌های ژل، ابروژل‌ها پس از بیرون آوردن از قالب به مدت ۲۴ h در دمای محیط و سپس به مدت ۲۴ h نیز در گرم‌خانه با دماهای ۹۰ و $120^\circ C$ قرار داده شدند و حلال از درون حفره‌های ژل خارج شد. سپس، نمونه‌ها مطابق با چرخه دمایی شکل ۱ در کوره با جو گاز نیتروژن پیرولیز شدند.

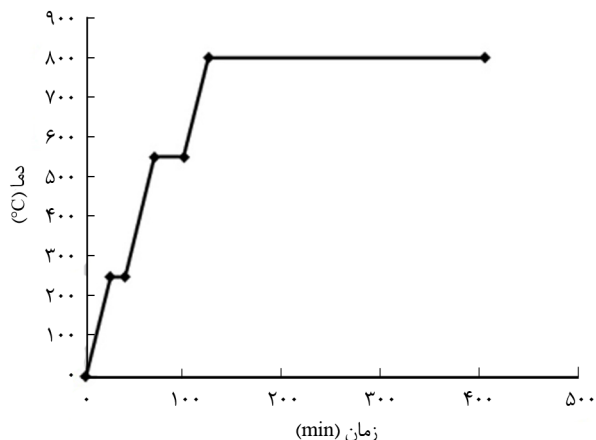
در ادامه محلول ۴۰٪ نمک منیزیم کلرید هگزا هیدرات در آب تهیه شد. سپس، با همزن مکانیکی به مدت ۳ h با سرعت ۸۰۰ rpm مخلوط شد تا نمک به طور کامل در آب حل شود. ابروژل‌های کربنی درون محلول نمکی فرو برده شدند و پس از آن، مطابق برنامه دمایی جدول ۱ آب درون ابروژل‌ها خشک شدند. با توجه به زمان فرو بردن ابروژل‌های

همان‌طور که بیان شد، کنترل دما و انتقال گرما در بسیاری از فرایندهای صنعتی همچون کاربردهای نظامی و هوافضایی، سامانه‌های سرمایشی و گرمایشی ساختمانی، خنک‌سازی قطعات الکترونیکی و ابزارهای ارتباطی که حفاظت گرمایی در آنها مهم است، مسئله‌ای ضروری است. تا کنون مواد تغییر فاز بیشتر به اسفنج‌هایی با رسانایی گرمایی زیاد برای به دست آوردن چاه گرمایی مناسب افزوده شده‌اند [۱۰]. در واقع نوآوری اصلی در این پژوهش، ترکیب ساختارهای ابروژل با رسانایی کم با مواد تغییر فاز با ظرفیت گرمایی ویژه زیاد برای بهبود خواص گرمایی ابروژل‌های کربنی است. فرض بر این است که کاهش نفوذپذیری گرمایی و بهبود حفاظت گرمایی در این ساختار با رسانایی گرمایی کم ابروژل‌ها و ظرفیت گرمایی ویژه زیاد مواد تغییر فاز امکان‌پذیر است.

با توجه به اینکه ابروژل‌های کربنی رسانایی گرمایی بسیار کم و ضریب اتلاف زیادی دارند و مواد تغییر فاز دارای ظرفیت گرمایی زیادی هستند، اهمیت کار انجام شده استفاده از ترکیب این دو برای ساخت عایق با سازوکار جلوگیری یا تأخیر در افزایش دمای سطح نمونه است. علت انتخاب ابروژل کربنی با توجه به مطالب اشاره شده، تخلخل زیاد، رسانایی گرمایی کم و پایداری گرمایی مطلوب، مساحت سطح زیاد و قابلیت جذب زیاد آن است. در این پژوهش، برای ساخت ابروژل کربنی از رزین نووالاک به دلیل در دسترس بودن و قیمت بسیار ارزان نسبت به مونومر رزورسینول استفاده شد. همچنین، نمک منیزیم کلرید هگزا هیدرات با توجه به معیارهایی همچون گرمای نهان ذوب و رسانایی گرمایی زیاد ناشی از گرادیان دمای کم برای جذب انرژی، ارزانی و در دسترس بودن به عنوان ماده تغییر فاز به کار گرفته شد [۱۷، ۱۸].

جدول ۱- برنامه دمایی خشک کردن ایروزل.

زمان (min)	دما (°C)
۳۰	۵۰
۳۰	۶۰
۶۰	۷۵
۶۰	۸۵
۶۰	۹۵



شکل ۱- برنامه گرمایی ایروزل‌های نووالاک.

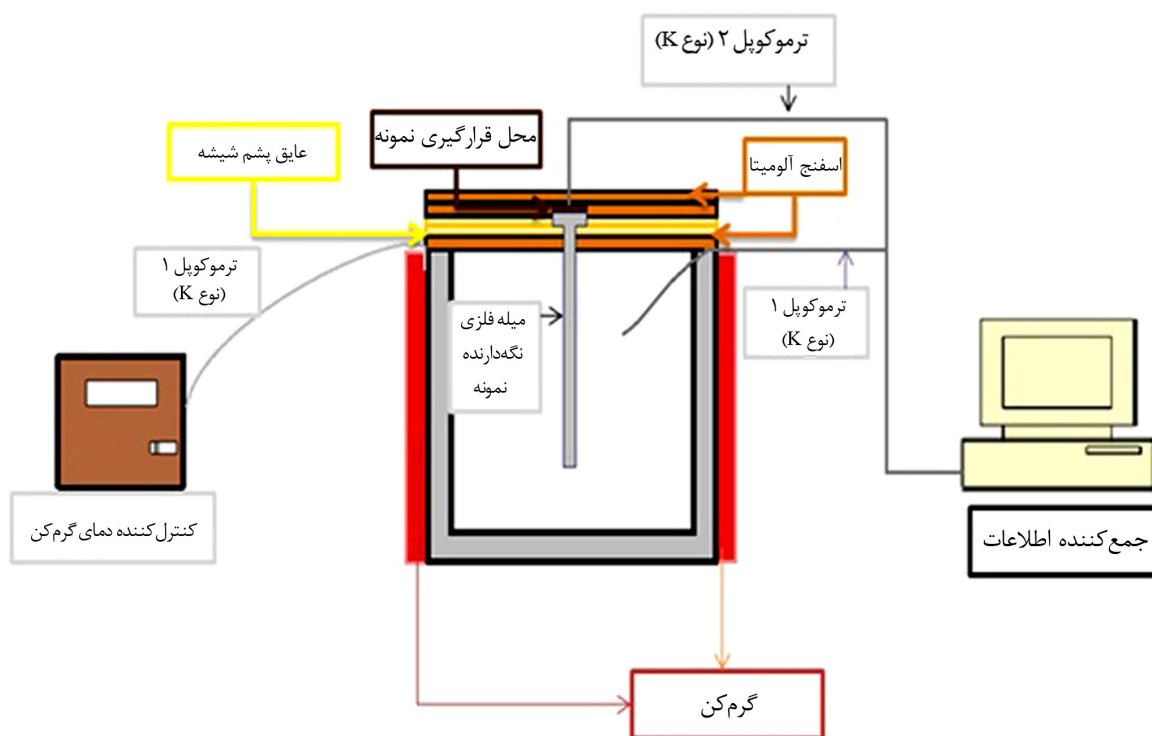
($0/1^{\circ}\text{C}$) با زمان ثبت شد. نمایی از دستگاه آزمون عملکردی در شکل ۲ نشان داده شده است. آزمون گرمایی برای مقایسه رفتار گرمایی نمونه‌های تهیه شده، بررسی اثر درصد وزنی ماده تغییر فاز بر رفتار گرمایی و حفاظت گرمایی نمونه‌ها انجام شد. نمونه‌های این آزمون، ایروزل‌های کربنی استوانه‌ای به قطر ۲۵ mm و ارتفاع ۹ mm است. تصاویری از نمونه‌های تهیه شده در شکل ۳ نشان داده شده است. در جدول ۲ مشخصات نمونه‌های تهیه شده برای این آزمون آمده است.

همچنین، برای به دست آوردن دمای ذوب و ظرفیت گرمایی ویژه نمونه‌ها و دمای پخت رزین نووالاک آزمون DSC با دستگاه NETZSCH DSC (آلمان) روی نمونه‌ها انجام شد. آزمون FE-SEM برای بررسی ریزساختار و شکل‌شناسی ایروزل‌های کربنی با

کربنی درون محلول نمکی، درصدهای مختلفی از نمک ایروزل کربنی را پر کردند.

آزمون نفوذ گرمایی

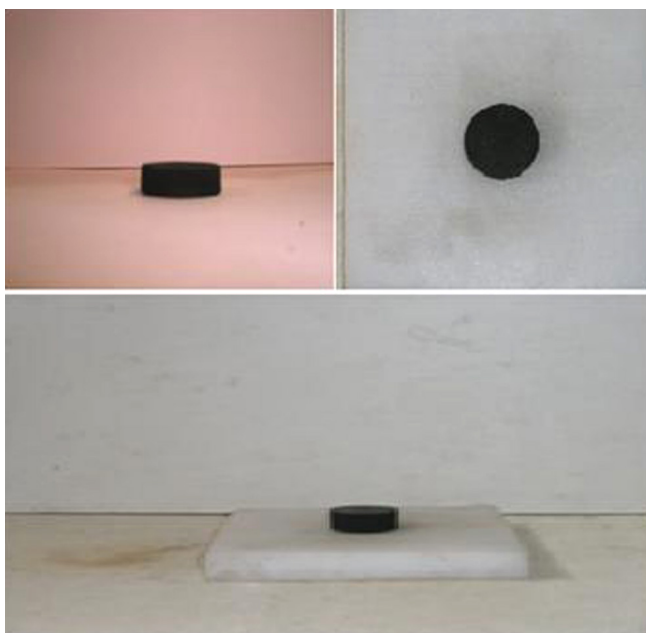
برای مقایسه مقدار عبور گرما از نمونه‌های تهیه شده، آزمون عملکردی بدین ترتیب طراحی شد که یک سطح نمونه در تماس با صفحه فلزی با دمای ثابت 300°C قرار گرفت و تغییرات دمای مرکز سطح نمونه دیگر (با استفاده از ترموکوپل Type K, Nickel-Chromium با دقت



شکل ۲- نمایی از دستگاه آزمون گرمایی.

جدول ۲- نمونه‌های تهیه شده برای آزمون عملکرد گرمایی.

نام نمونه	درصد رزین نووالاک در محلول نووالاک اولیه	درصد ماده تغییر فاز
C20	۲۰	۰
C30	۳۰	۰
C40	۴۰	۰
C20-P65	۲۰	۶۵
C20-P55	۲۰	۵۵
C20-P26	۲۰	۲۶
C20-P11	۲۰	۱۱



شکل ۳- نمونه‌های تهیه شده برای آزمون گرمایی.

نووالاک ۲۰، ۳۰ و ۴۰٪ وزنی تهیه شدند. پس از پیرولیز ایروژل‌های نووالاک، ایروژل‌های کربنی تهیه شدند. برای بررسی خواص فیزیکی ایروژل‌های تهیه شده ابتدا چگالی ایروژل‌ها محاسبه شد. سپس، با استفاده از آزمون چگالی سنجی هلیم چگالی واقعی ایروژل‌ها (قسمت جامد ایروژل‌ها) به دست آمد. چگالی واقعی ایروژل‌ها برای به دست آوردن درصد تخلخل آنها ضروری است. از این آزمون چگالی متوسط واقعی ایروژل نووالاک برابر 0.99 g/cm^3 و چگالی واقعی ایروژل کربنی 1.38 g/cm^3 به دست آمد.

در جدول ۳ خواص ایروژل‌های نووالاک آمده است. در این جدول درصد تخلخل با استفاده از معادله (۱) محاسبه شده است:

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_r}\right) \times 100 \quad (1)$$

در این معادله، ρ_a چگالی ظاهری، ρ_r چگالی واقعی و ε درصد تخلخل ایروژل است.

پیش ماده ۲۰، ۳۰ و ۴۰٪ رزین نووالاک و نیز بررسی شکل شناسی ماده تغییر فاز درون ایروژل کربنی انجام شد. برای انجام این آزمون از دستگاه S-4160 ساخت شرکت Hitachi ژاپن استفاده شد. برای تعیین چگالی واقعی ایروژل‌های کربنی و به دست آوردن درصد تخلخل آنها آزمون چگالی سنجی هلیم، دستگاه Micromeritics Accupye 1330 ساخت آمریکا به کار گرفته شد. دمای آزمون گرمایی ایروژل‌های کربنی به کمک آزمون TGA با سرعت گرمادهی 10°C/min در محیط هوا از 600°C معین شد.

چگالی واقعی ایروژل‌های نووالاک و کربن و درصد تخلخل آنها براساس آزمون چگالی سنجی هلیم با دستگاه Micromeritics Accupye 1330 (آمریکا) معین شد. برای این آزمون، ابتدا نمونه‌ها با استفاده از هاون کاملاً به حالت پودر درآمدند. سپس، برای خارج شدن مواد فرار از درون حفره‌ها، پودرهای تهیه شده درون گرم‌خانه خلأ قرار داده شدند.

نتایج و بحث

بررسی ریزساختار و شکل شناسی نمونه‌ها

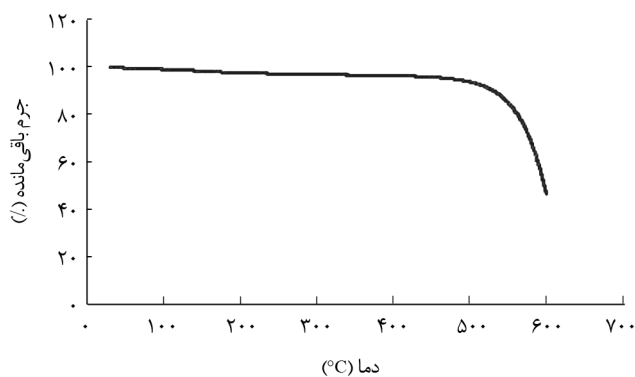
در این پژوهش، ابتدا ایروژل‌های نووالاک با پیش ماده‌های محلول رزین

جدول ۳- خواص فیزیکی ایروژل‌های کربنی و نووالاک.

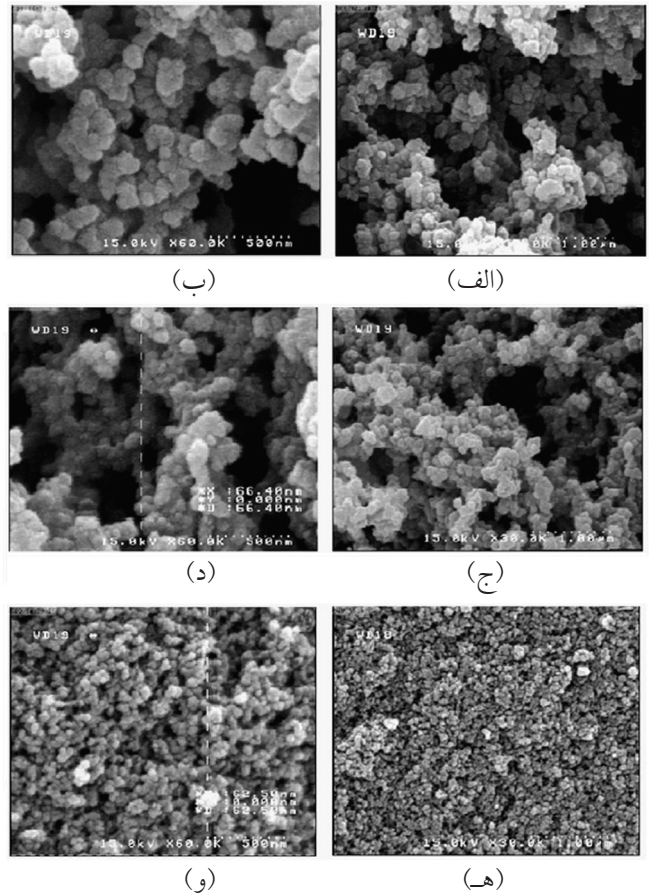
تخلخل ایروژل (%)		چگالی ایروژل (g/cm^3)		درصد رزین نووالاک
کربنی	فنولی	کربنی	فنولی	
87.7 ± 0.5	77.9 ± 1.9	0.22 ± 0.01	0.19 ± 0.01	۲۰
78.3 ± 0.5	69.4 ± 1.5	0.39 ± 0.01	0.305 ± 0.015	۳۰
66.5 ± 1	45.3 ± 1.5	0.605 ± 0.015	0.545 ± 0.015	۴۰

حائز اهمیت است. برای انتخاب دمای مناسب برای انجام آزمون و بررسی عملکرد عایق، از آزمون TGA با سرعت گرمادهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ استفاده شد. در شکل ۵ نتایج حاصل از آزمون TGA نشان داده شده است. بر اساس این شکل، تغییرات وزن ایروزل کربنی با افزایش دما را می‌توان به سه بخش تقسیم کرد. ابتدا کاهش وزن ناچیزی تا دمای حدود 100°C روی می‌دهد که علت آن احتمالاً رطوبت و آب جذب شده به وسیله ایروزل است. با افزایش دما تا 500°C مرحله دوم کاهش وزن روی می‌دهد که متناظر با حدود $7\% - 6\%$ کاهش وزن است. با افزایش دما از 500°C به بعد سرعت کاهش وزن بسیار سریع شده، به نحوی که در بازه دمایی $500 - 600^{\circ}\text{C}$ حدود 43% کاهش وزن مشاهده می‌شود. در واقع، بخش اصلی واکنش‌های اکسایش ایروزل کربنی در این محدوده دمایی اتفاق می‌افتد. بر اساس مطالب بیان شده می‌توان نتیجه گرفت، محدوده دمایی مناسب برای انجام آزمون بررسی عملکرد عایقی در محیط هوا در محدوده دمایی $100 - 500^{\circ}\text{C}$ است. در این پژوهش، بر اساس محدودیت‌های دستگاهی دمای 300°C به عنوان دمای مناسب برای انجام آزمون بررسی عملکرد عایق انتخاب شد.

پس از مشخص شدن شرایط مناسب برای آزمون گرمایی، نمونه‌هایی با غلظت 20% ، 30% و 40% از رزین نووالاک ساخته شدند و رفتار نفوذ گرما در آنها بررسی شده است. در شکل ۶ نتایج این آزمون نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، غلظت رزین در محلول اولیه پارامتر بسیار مهمی است که به شدت عملکرد عایق ایروزل کربنی را تحت تأثیر قرار می‌دهد، به طوری که با افزایش غلظت رزین عملکرد عایق با افزایش نفوذ گرما به شدت افت می‌کند. در واقع، با افزایش غلظت رزین در عین حال که شیب ناحیه خطی اولیه بیشتر شد، دمای تعادلی نهایی نیز به شدت افزایش یافته است. برای توجیه رفتار مشاهده شده باید در نظر داشت، رسانندگی گرمایی



شکل ۵- نتایج آزمون TGA ایروزل کربنی در محیط هوا.



شکل ۴- تصاویر FE-SEM از ایروزل کربنی با محلول: (الف) و (ب) 20% رزین نووالاک، (ج) و (د) 30% و (ه) و (و) 40% در مقیاس‌های $1\ \mu\text{m}$ (طرف راست) و $500\ \text{nm}$ (طرف چپ).

همان‌طور که در جدول ۳ مشخص است، با افزایش درصد رزین محلول نووالاک، چگالی ایروزل‌های آلی و کربنی افزایش و درصد تخلخل ایروزل‌ها کاهش می‌یابد (این نتایج با تکرار در ۱۰ نمونه به دست آمده‌اند).

در شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی برخی نمونه‌ها نشان داده شده است. با توجه به این شکل ایروزل‌های کربنی از ذرات کلوئیدی به هم پیوسته تشکیل شده‌اند. در این تصاویر با افزایش غلظت رزین نووالاک در پیش ماده، تخلخل ایروزل‌های کربنی کاهش یافته است و ابعاد حفره‌ها نیز در حد نانومتری کوچک شده‌اند. از طرف دیگر، با افزایش غلظت رزین و کاهش تخلخل، چگالی این ایروزل‌ها افزایش یافته است که نشان‌دهنده مطابقت تصاویر شکل ۴ با نتایج جدول ۳ است.

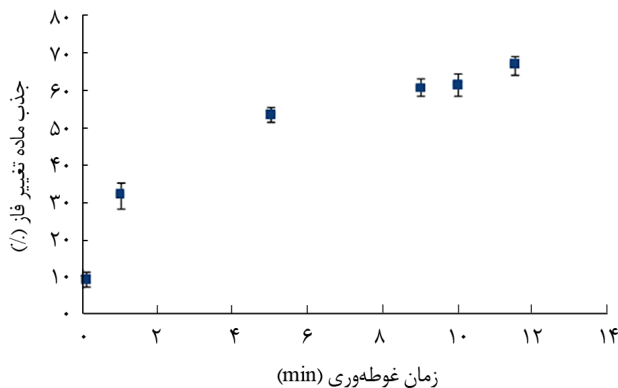
آزمون عملکرد عایق در محیط هوا و در مجاورت اکسیژن انجام می‌شود. بنابراین، انتخاب دمای مناسب برای انجام این آزمون بسیار

$$\lambda_r = \frac{16n^2\sigma_B}{3\rho e(T)} \quad (V)$$

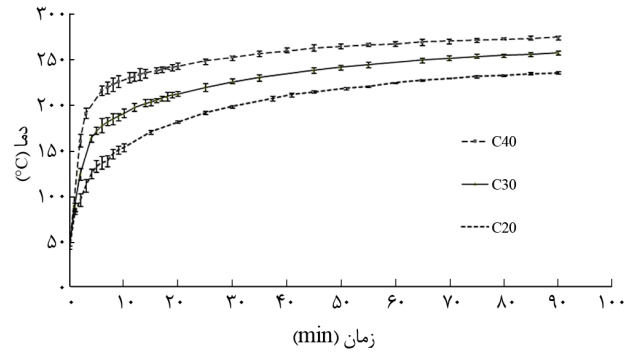
در این معادله، n ضریب شکست نور ماده، σ_B ثابت استفان - بولتزمن و e ضریب خاموشی ویژه است.

بر اساس معادله‌های داده شده چگالی ایروژل و اندازه حفره‌های آن مهم‌ترین پارامترهای ساختاری هستند که رسانندگی گرمایی مؤثر ایروژل کربنی را تحت تأثیر قرار می‌دهند. با افزایش غلظت رزین در محلول اولیه از یک سو بنا بر جدول ۳ چگالی افزایش و از سوی دیگر اندازه حفره‌های ایروژل کربن به شدت کاهش می‌یابند. افزایش چگالی بنابر معادله‌های مزبور به ترتیب موجب افزایش انتقال گرما با سازوکار رسانش از فاز جامد و کاهش انتقال گرما با سازوکار رسانش از فاز گاز و تابش می‌شود. از سوی دیگر، کاهش اندازه حفره ایروژل با افزایش غلظت رزین نیز منجر به کاهش انتقال گرما با سازوکار رسانش از فاز گاز می‌شود. با توجه به مطالب بیان شده و مشاهده رفتار مشاهده شده در شکل ۶ مبنی بر افزایش انتقال گرما با افزایش غلظت رزین می‌توان نتیجه گرفت، در ایروژل‌های کربن انتقال گرما به طور عمده با سازوکار رسانش از فاز جامد انجام می‌شود. بنابراین، می‌توان انتقال گرما از راه رسانش به وسیله فاز جامد را به عنوان سازوکار غالب انتقال گرما معرفی کرد. در اینجا مشخص شد که ایروژل کربنی ۲۰٪ دارای بهترین کارایی عایق کاری است. انتخاب ایروژل مناسب برای اضافه کردن ماده تغییر فاز با توجه به شرط‌های زیر انجام شده است:

اضافه شدن ماده تغییر فاز به ایروژل کربنی به حالت محلول انجام می‌شود. بنابراین درصد تخلخل را به عنوان معیاری برای جذب محلول نمکی (ماده تغییر فاز) باید در نظر گرفت، در نتیجه ایروژل انتخابی باید درصد تخلخل زیادی داشته باشد. نفوذپذیری گرمایی



شکل ۷- درصد جذب ماده تغییر فاز بر حسب زمان غوطه‌وری ایروژل کربنی درون محلول نمکی.



شکل ۶- اثر غلظت رزین بر عملکرد عایقی ایروژل‌های کربنی.

مؤثر در ایروژل‌های کربنی از سه بخش اصلی تشکیل شده است [۱۹]:

$$\lambda_e = \lambda_s + \lambda_g + \lambda_r \quad (2)$$

در این معادله، λ_s رسانندگی گرمایی فاز جامد، λ_g رسانندگی گرمایی فاز گاز و λ_r سهم انتقال گرما با سازوکار تابش است. مطالعات زیادی درباره سازوکارهای انتقال گرما در مواد متخلخل و ارتباط آنها با پارامترهای موادی و ساختاری انجام گرفته‌اند و معادله‌های (۳) و (۴) برای λ_s ، λ_g و λ_r پیشنهاد شده‌اند:

$$\lambda_s = \frac{1}{3} C_v \rho v_{ph} I_{ph} \quad (3)$$

که در آن، C_v ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت، λ چگالی، v_{ph} سرعت متوسط فونون و I_{ph} طول آزاد متوسط فونون است.

$$\lambda_g = \frac{\pi \lambda_{g,0}}{(1 + 2\beta Kn)} \quad (4)$$

در این معادله، π تخلخل ایروژل، $\lambda_{g,0}$ رسانندگی گرمایی گاز آزاد، β ثابت در برگیرنده اثر برهم‌کنش مولکول‌های گاز و دیواره حفره و K عدد نادسن است که از معادله (۵) محاسبه می‌شود:

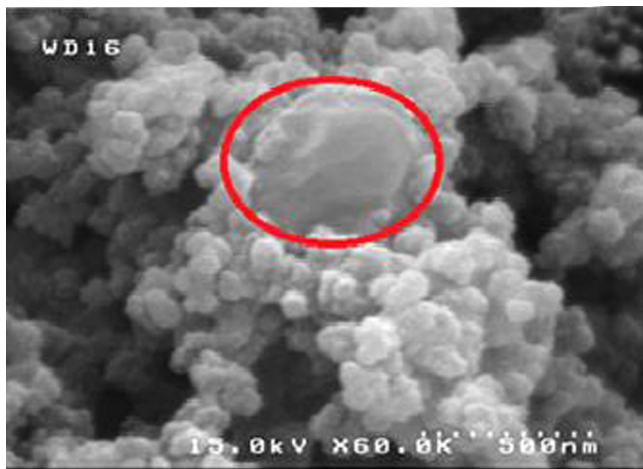
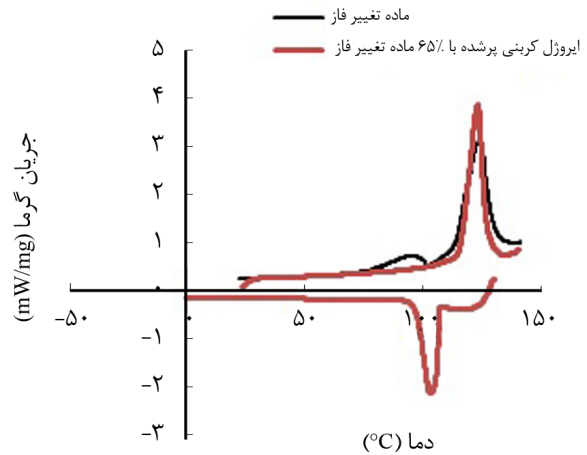
$$K_n = \frac{lg}{D} \quad (5)$$

lg طول آزاد متوسط مولکول گاز و D اندازه حفره‌های ایروژل است. با قراردادن معادله (۵) در معادله (۴) خواهیم داشت:

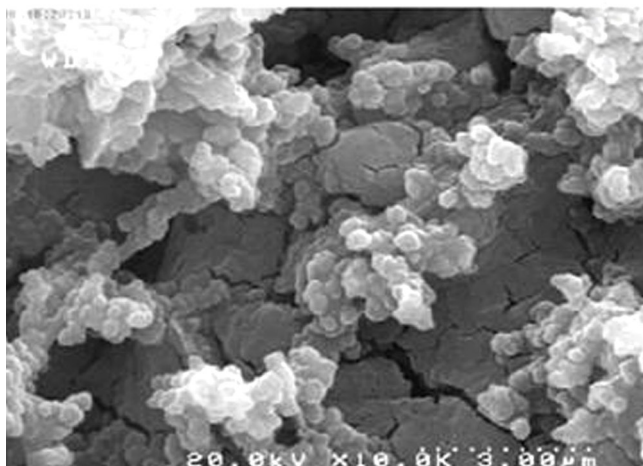
$$\lambda_g = \frac{\pi \lambda_{g,0}}{(1 + 2\beta \frac{lg}{D})} \quad (6)$$

در نهایت برای محاسبه سهم سازوکار تابش از معادله (۷) استفاده می‌شود:

ماده تغییر فاز، دمای شروع پیک گرماگیر ذوب 115°C و دمای شروع پیک بلوری شدن 107°C است. محدوده پیک گرماگیر از 115°C تا 129°C و آنتالپی ذوب آن $137/5 \text{ J/g}$ ، محدوده پیک گرمایی بلورینگی از 108°C تا 97°C و سطح منحنی آن $111/7 \text{ J/g}$ است. در این منحنی، جابه‌جایی دمای ذوب و بلورینگی ماده تغییر فاز به پدیده سرد شدن سریع این ماده مربوط بوده که ناشی از خواص هسته‌زایی ضعیف آن است. همچنین، اختلاف آنتالپی‌های ذوب و بلوری شدن ماده تغییر فاز ناشی از ذوب نامتجانس نمک آب‌دار است. یعنی ماده تغییر فاز هنگام ذوب شامل یک فاز آبی اشباع و یک فاز جامد است، یعنی درصد کمی از نمک آب‌دار به نمک با تعداد مول‌های کمتری آب یا نمک بدون آب تبدیل می‌شود. همچنین، این آزمون به دلیل مقایسه مقدار جذب انرژی ماده تغییر فاز و ایروزل کربنی پرشده با 65% ماده تغییر فاز فقط در یک مرحله رفت در محدوده دمایی 0°C



(الف)



(ب)

شکل ۹- تصویر FE-SEM ایروزل کربنی پرشده با ماده تغییر فاز در مقیاس‌های: (الف) 500 nm و (ب) 3 nm .

کم از دیگر معیارهای انتخاب این ایروزل هستند. با توجه به اینکه در بین ایروزل‌های تهیه شده درصد تخلخل ایروزل کربن 20% بیشترین مقدار است و نفوذ گرمایی کمتری نشان داده، این ایروزل به عنوان ایروزل بهینه برای اضافه کردن مواد تغییر فاز انتخاب شده است. برای مشخص کردن زمان لازم غوطه‌وری ایروزل برای به دست آوردن درصد ماده تغییر فاز مناسب درون ایروزل کربنی، درصد جذب ماده تغییر فاز با توجه به مدت غوطه‌وری ایروزل کربنی درون محلول نمکی به دست آمده است. نتایج این اندازه‌گیری در شکل ۷ نشان داده شده است. هرچه مدت فروردن ایروزل کربنی در محلول نمکی بیشتر باشد، درصد جذب ماده تغییر فاز بیشتر می‌شود، اما پس از 4 min شدت جذب ماده تغییر فاز بر حسب مدت زمان فروردن ایروزل کربنی به مقدار 50% تا 70% می‌رسد. درصد جذب ماده تغییر فاز در ایروزل کربنی با استفاده از معادله (۸) به دست آمده است:

$$\text{PCM absorption (\%)} = W - W_0 / W \quad (8)$$

در این معادله، W و W_0 به ترتیب وزن اولیه و وزن پس از جذب آب ایروزل کربنی است.

دما و گرمای نهان ذوب پارامترهای مهم ماده تغییر فازند که بر حفاظت گرمایی اثر زیادی دارند. این پارامترها از نتایج آزمون DSC به دست می‌آیند. نتایج این آزمون برای گرم و سرد شدن نمک منیزیم کلرید هگزا هیدرات و ایروزل کربنی پرشده با 65% ماده تغییر فاز در شکل ۸ آمده است. آزمون در محیط هوا و سرعت گرمادهی در $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ انجام شده است. دمای ذوب و دمای بلوری شدن ماده تغییر فاز با شروع پیک‌های DSC معین شده‌اند. در مرحله گرم شدن

این موضوع در واقع پرشدن حفره‌های ایروژل کربنی به وسیله ماده تغییر فاز و افزایش سهم رسانایی جامد است. وجود نمک آب‌دار در فاز جامد در داخل حفره‌های ایروژل پیش از رسیدن به دمای ذوب سبب افزایش رسانایی گرمایی ایروژل کربنی به دلیل رسانایی گرمایی زیاد نمک در حالت جامد (باتوجه به مقالات ۵ W/m.K) [۱۵] شده است.

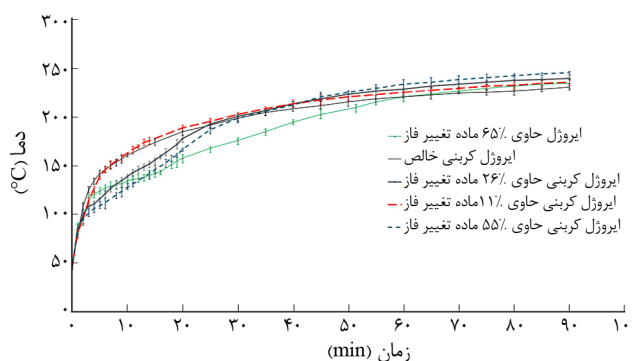
با توجه به شکل ۱۰ ایروژل کربنی پرشده با ۱۱٪ ماده تغییر فاز تفاوت مشهودی در خواص نفوذ گرمایی ایروژل خالص نشان نمی‌دهد، اما افزایش درصد ماده تغییر فاز سبب بهبود خواص نفوذ گرمایی ایروژل کربنی می‌شود. به‌طور مثال، زمان لازم برای رسیدن به دمای ۲۰۰°C برای ایروژل کربنی خالص و ایروژل کربن پرشده با ۶۵٪ ماده تغییر فاز به ترتیب ۳۱ و ۴۳ min است. بدین ترتیب ۶۵٪ ماده تغییر فاز باعث تأخیر ۱۳ دقیقه‌ای در افزایش دمای نمونه می‌شود.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، برای بهبود خواص گرمایی ایروژل‌های کربنی، اثر اضافه‌کردن ماده تغییر فاز منیزیم کلرید هگزا هیدرات (دمای ذوب ۱۱۵°C) به آنها بررسی شده است. با توجه به خواص فیزیکی و گرمایی ایروژل‌های کربن خالص، ایروژل کربنی با کمترین چگالی، برای افزودن مواد تغییر فاز انتخاب شد. علت این انتخاب، جذب بیشتر مواد تغییر فاز این ایروژل بر اساس مقدار تخلخل و خواص گرمایی بهتر آن بود. برای مقایسه رفتار گرمایی نمونه‌های تهیه شده و بررسی اثر درصد وزنی ماده تغییر فاز بر رفتار گرمایی نمونه‌ها، آزمون گرمایی روی نمونه‌ها انجام شد. نتایج نشان داد، درصد‌های کم ماده تغییر فاز (۱۱٪) اثر چندانی بر بهبود خواص گرمایی ایروژل کربن نداشت. اما، با افزایش درصد ماده تغییر فاز خواص گرمایی ایروژل‌ها به‌طور چشمگیری افزایش یافت، به‌طوری که ۶۵٪ ماده تغییر فاز سبب تأخیر ۱۳ دقیقه‌ای در افزایش دمای نمونه ایروژل کربن پرشده نسبت به ایروژل خالص شد.

مراجع

1. Biener J., Stadermann M., Suss M., Worsley M.A., Biener M.M., Rose K.A., and Baumann T.F., Advanced Carbon Aerogels for Energy Applications, *Energy Env. Sci.*, **4**, 656-



شکل ۱۰- نتایج آزمون گرمایی روی نمونه‌ها.

تا ۱۵۰°C با سرعت گرم‌کردن ۱۰°C/min انجام شد. در این منحنی دو پیک گرماگیر مشاهده شد. پیک گرماگیر اول در محدوده دمایی ۸۰°C تا ۱۰۶°C که می‌تواند ناشی از حلال باقی‌مانده درون ایروژل کربنی باشد. پیک دوم در محدوده ۱۱۳°C تا ۱۳۵°C مربوط به ذوب ماده تغییر فاز درون ایروژل کربنی است. آنتالپی ذوب ایروژل کربنی پرشده ۱۲۲ J/g به‌دست آمده است.

تصاویر ایروژل‌های کربنی پرشده با ماده تغییر فاز در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشخص است، نمک درون حفره‌های ایروژل را پر کرده و در برخی نواحی دارای پراکندگی یکنواختی است، تفاوت ساختار نمک با ساختار کلئیدی ایروژل کاملاً مشخص است.

آزمون ارزیابی نفوذ گرمایی روی نمونه‌های حاوی ۱۱، ۲۶، ۵۵ و ۶۵٪ وزنی نمک منیزیم کلرید هگزا هیدرات انجام شد. شکل ۱۰ نمودار دما - زمان این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، افزایش درصد وزنی ماده تغییر فاز سبب بهبود مقاومت نمونه‌ها در برابر عبور گرما می‌شود که علت آن طولانی‌تر شدن زمان ذوب در نتیجه این افزایش است. همچنین مشاهده می‌شود، ماده تغییر فاز شیب اولیه افزایش دما در این نمونه‌ها را تغییر می‌دهد. شیب اولیه افزایش دما برای نمونه ایروژل کربنی خالص در بازه زمانی $\Delta t = 60$ ثانیه اول برابر ۰/۵۶۶ و برای نمونه‌های پرشده با ۱۱، ۲۶، ۵۵ و ۶۵٪ ماده تغییر فاز به ترتیب برابر ۰/۶۱، ۰/۶۳، ۰/۶۶ و ۰/۷۱ است. علت

667, 2011.

2. Carlson G., Lewis D., McKinley K., Richardson J., and Tillotson T., Aerogel Commercialization: Technology Markets

- and Costs. *J. Non-Crystal. Solid.*, **186**, 372-379, 1995.
3. Saliger R., Bock V., Petricevic R., Tillotson T., Geis S., and Fricke J., Carbon Aerogels from Dilute Catalysis of Resorcinol with Formaldehyde, *J. Non-Crystal. Solid.*, **221**, 144-150, 1997.
 4. Aegerter M.A., Leventis N., and Koebel M., *Aerogels Handbook (Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies)*, Springer, New York, 818-828, 2011.
 5. Czakkel O., *Metal Doped Carbon Gels*, PhD Thesis, Budapest University of Technology and Economics, 2009.
 6. Feng J., Feng J., Jiang Y., and Zhang C., Ultralow Density Carbon Aerogels with Low Thermal Conductivity up to 2000°C, *Mater. Lett.*, **65**, 3454-3456, 2011.
 7. Pekala R.W., Alviso C.T., Kong F.M., and Hulsey S.S., Aerogels Derived from Multifunctional Organic Monomers, *Non-Crystal. Solid.*, **145**, 90-98, 1992.
 8. Tao Y., Endo M., and Kaneko K., A Review of Synthesis and Nanopore Structures of Organic Polymer Aerogels and Carbon Aerogels, *Recent Patent. Chem. Eng.*, **1**, 192-200, 2008.
 9. Ahmadi L.S., Bahramian A.R., and Kokabi M., Thermal Protection Performance of Phase Changing Material Based on Polyethylene Glycol, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **25**, 193-202, 2012.
 10. Mesalhy O., Lafdi K., and Elgafy A., Carbon Foam Matrices Saturated with PCM for Thermal Protection Purposes, *Carbon*, **44**, 2080-2088, 2006.
 11. Sharma A., Tyagi V.V., Chen C.R., and Buddhi D., Review on Thermal Energy Storage with Phase Change Materials and Applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **13**, 318-345, 2009.
 12. Pasupathya A., Velraj R., and Seeniraj R.V., Phase Change Material-Based Building Architecture for Thermal Management in Residential and Commercial Establishments, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **12**, 39-64, 2008.
 13. Lafdi K., Mesalhy O., and Shaikh S., The Effect of Surface Energy on the Heat Transfer Enhancement of Paraffin Wax/Carbon Foam Composites, *Carbon*, **45**, 2188-2194, 2007.
 14. Jin-liang S., Quan-gui G., Ya-juan Z., Xiao-qing G., Zhi-hai F., Zhen F., Jing-li S., and Lang L., Thermophysical Properties of High-density Graphite Foams and Their Paraffin Composites, *New Carbon Mater.*, **27**, 27-34, 2012.
 15. Sarier N. and Onder E., Thermal Characteristics of Polyurethane Foams Incorporated with Phase Change Materials, *Thermochimica Acta*, **454**, 90-98, 2007.
 16. Fedden A.D. and Franke M.E., Graphitized Carbon Foam with Phase Change Material for Thermal Energy Storage, *9th AIAA/ASME Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference*, 2006.
 17. Pilar R., Svoboda L., Honcova P., and Oravova L., Study of Magnesium Chloride Hexahydrate as Heat Storage Material, *Thermochimica Acta*, **46**, 81-86, 2012.
 18. El-Sebaï A.A., Al-Amir S., Al-Marzouki F.M., Faidah Adel S., Al-Ghamdi A.A., and Al-Heniti S., Fast Thermal Cycling of Acetanilide and Magnesium Chloride Hexahydrate for Indoor Solar Cooking, *Energy Conversion Manag.*, **50**, 3104-3111, 2009.
 19. Wiener M., Reichenauer G., Braxmeier S., Hemberger F., and Ebert H.P., Carbon Aerogel-Based High-Temperature Thermal Insulation, *Int. J. Thermophys.*, **30**, 1372-1385, 2009.