

Non-Parametric Kinetic (NPK) Analysis of Thermal Oxidation of Carbon Aerogels

Azadeh Seifi, Ahmad Reza Bahramian*, and Alireza Sharif

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

Received: 16 October 2016, accepted: 15 March 2017

ABSTRACT

In recent years, much attention has been paid to aerogel materials (especially carbon aerogels) due to their potential uses in energy-related applications, such as thermal energy storage and thermal protection systems. These open cell carbon-based porous materials (carbon aerogels) can strongly react with oxygen at relatively low temperatures ($\sim 400^{\circ}\text{C}$). Therefore, it is necessary to evaluate the thermal performance of carbon aerogels in view of their energy-related applications at high temperatures and under thermal oxidation conditions. The objective of this paper is to study theoretically and experimentally the oxidation reaction kinetics of carbon aerogel using the non-parametric kinetic (NPK) as a powerful method. For this purpose, a non-isothermal thermogravimetric analysis, at three different heating rates, was performed on three samples each with its specific pore structure, density and specific surface area. The most significant feature of this method, in comparison with the model-free isoconversional methods, is its ability to separate the functionality of the reaction rate with the degree of conversion and temperature by the direct use of thermogravimetric data. Using this method, it was observed that the Nomen-Sempere model could provide the best fit to the data, while the temperature dependence of the rate constant was best explained by a Vogel-Fulcher relationship, where the reference temperature was the onset temperature of oxidation. Moreover, it was found from the results of this work that the assumption of the Arrhenius relation for the temperature dependence of the rate constant led to over-estimation of the apparent activation energy (up to 160 kJ/mol) that was considerably different from the values (up to 3.5 kJ/mol) predicted by the Vogel-Fulcher relationship in isoconversional methods

Keywords:

thermal oxidation,
carbon aerogel,
non-parametric kinetic
model,
nanostructure,
oxidation kinetics

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: abahramian@modares.ac.ir

Please cite this article using:

Seifi A., Bahramian A.R., and Sharif A.R., Non-Parametric Kinetic (NPK) Analysis of Thermal Oxidation of Carbon Aerogels, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 163-176, 2017.

تحلیل فرایند اکسایش گرمایی ایزوژل‌های کربنی به روش سینتیکی غیرپارامتری

آزاده سیفی، احمدرضا بهرامیان*، علیرضا شریف

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

دریافت: ۱۳۹۵/۷/۲۵، پذیرش: ۱۳۹۵/۱۱/۲۵

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی‌ام، شماره ۲،

صفحه ۱۷۶-۱۶۳، ۱۳۹۶

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/jipst.2017.1485

چکیده

در سال‌های اخیر، ایزوژل‌های کربنی توجه ویژه‌ای را به خود اختصاص داده‌اند. این دسته مواد برپایه کربن در دمای نسبتاً کم (حدود 400°C) در معرض اکسیژن اکسید می‌شوند. توسعه انجام شده در زمینه فناوری ذخیره انرژی، لزوم بررسی رفتار ایزوژل‌های کربنی در دماهای زیاد را به‌عنوان انتخابی برای این سامانه‌ها آشکار می‌کند. هدف این مقاله، تحلیل سینتیکی اکسایش ایزوژل کربنی با روش سینتیکی غیرپارامتری (non-parametric kinetic, NPK) است. بدین منظور، از داده‌های به‌دست آمده از آزمون‌های گرماوزن‌سنجی در سه سرعت گرمادهی مختلف برای سه نمونه ایزوژل با نانو ساختار متفاوت استفاده شد. روش تحلیل سینتیکی NPK از این لحاظ که امکان تعیین و جداسازی تابعیت سرعت واکنش به دما و درجه تبدیل را با استفاده مستقیم از داده‌های تجربی فراهم می‌کند، بر سایر روش‌های سینتیکی مانند روش‌های هم‌درجه (isoconversional) ارجح است. در این روش تابعیت سرعت واکنش اکسایش به درجه تبدیل به بهترین شکل توسط مدل Nomen-Semppere بیان می‌شود. همچنین، تابعیت دمایی ثابت سرعت از معادله آرنیوس، همان‌طور که در روش‌های هم‌درجه مفروض است، پیروی نکرده و مدل Vogel-Fulcher بیشترین تطبیق را با داده‌های تجربی نشان می‌دهد. دمای مرجع به‌دست آمده از تطبیق داده‌ها با این مدل برابر با دمای شروع فرایند اکسایش ایزوژل کربنی است. مشاهده شد، فرض تابعیت آرنیوسی ثابت سرعت از دما در روش‌های هم‌درجه به برآورد انرژی فعال‌سازی در مقادیر بیشتر (حداکثر 160 kJ/mol) و بسیار متفاوت از مقدار پیش‌بینی شده آن با معادله Vogel-Fulcher (حداکثر $3/5 \text{ kJ/mol}$) منجر می‌شود.

واژه‌های کلیدی

اکسایش گرمایی،

ایزوژل کربنی،

مدل سینتیکی غیرپارامتری،

نانوساختار،

سینتیک اکسایش

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

abahramian@modares.ac.ir

مقدمه

در دسته‌ای از این روش‌ها که گرماسنجی فقط در یک سرعت گرمادهی انجام می‌شود، برای هر دو تابع معادله‌ای به شکل پیش‌فرض در نظر گرفته شده و سپس ثابت‌های سینتیکی (انرژی فعال‌سازی و ضریب پیش‌نمایی) محاسبه می‌شوند. این روش به شدت مورد انتقاد است و به داده‌های نسبتاً نامعقول منجر می‌شود. در دسته‌ای دیگر که به روش‌های بدون مدل (model-free) موسوم است، معادله پیش‌فرض فقط برای تابعیت دما به شکل آرنیوس در نظر گرفته می‌شود. روش‌های هم‌درجه (isoconventional)، دسته‌ای از روش‌های بدون مدل هستند که در آن‌ها با انجام گرماسنجی در چند سرعت گرمادهی و با فرض اینکه در درجه تبدیل یکسان، سرعت واکنش فقط تابعی از دماست، ثابت‌های سینتیکی در درجه‌های تبدیل مختلف محاسبه می‌شوند. فرض تابعیت آرنیوسی سرعت واکنش از دما که اصولاً برای واکنش‌های تک‌مرحله‌ای در فاز همگن تعریف شده است، به ایجاد ثابت‌های سینتیکی ظاهری و نه حقیقی در این روش‌ها منجر می‌شود و هر برداشت و تحلیل سازوکاری با توجه به این ثابت‌ها را با محدودیت مواجه می‌سازد. استفاده از این روش‌ها فقط می‌تواند ماهیت پیچیده و چندمرحله‌ای فرایند را آشکار کند. با فرض معادله آرنیوس برای ثابت سرعت در معادله (۱) معادله (۲) به دست می‌آید:

$$\beta \frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) A \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right) \quad (2)$$

در این معادله، E_α انرژی فعال‌سازی، A ضریب پیش‌نمایی، R ثابت عمومی گازها، β سرعت گرمادهی، T دمای مطلق و $f(\alpha)$ تابع درجه تبدیل دیفرانسیلی است. با انتگرال‌گیری از معادله (۲)، تابع درجه تبدیل انتگرالی $h(\alpha)$ طبق معادله‌های (۳) و (۴) محاسبه می‌شود:

$$\int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right) \quad (3)$$

$$h(\alpha) = \frac{A}{\beta} I(E_\alpha, T) \quad (4)$$

در این معادله $I(E_\alpha, T)$ انتگرال دماست که پاسخ تحلیلی ندارد و معمولاً برای حل آن به ناچار از روش‌های تقریبی استفاده می‌شود. روش Flynn-Wall-Ozawa (FWO) روش انتگرالی هم‌درجه است که به طور متداول برای محاسبه تغییرات انرژی فعال‌سازی (E_α) با درجه تبدیل (α) در واکنش‌های فاز جامد استفاده می‌شود. این روش بر اساس تقریب Doyle انتگرال دما به معادله (۵) منجر می‌شود:

$$\ln \beta = \ln \frac{AE_\alpha}{Rh(\alpha)} - 5.331 - 1.052 \frac{E_\alpha}{RT} \quad (5)$$

ایروزل‌های کربنی دسته‌ای از مواد نانوساختار برپایه کربن هستند که به دلیل ویژگی‌های خاص خود قابلیت کاربرد در زمینه‌های مختلف مرتبط با انرژی مانند عایق‌های گرمایی [۱]، خازن‌های الکتروشیمی [۲] و ذخیره انرژی الکتریکی [۳] را دارند. این دسته از مواد در دماهای نسبتاً کم در مجاورت اکسیژن اکسید می‌شوند. بنابراین، به‌کارگیری ایروزل‌های کربنی در این سامانه‌ها در دمای زیاد مستلزم بررسی پاسخ گرمایی آن‌ها در شرایط کاربردی است. از این نظر ساختار ایروزل نقش مهمی در تعیین پاسخ گرمایی ایفا می‌کند. واکنش‌های ناهمگن در فاز جامد اغلب واکنش‌های پیچیده‌ای هستند که در چند مرحله اتفاق می‌افتند. واکنش اکسایش ایروزل کربنی در هوا، واکنش ناهمگن جامد متخلخل با اکسیژن است. در واکنش ناهمگن، مواد در بیش از یک فاز شرکت دارند و معمولاً واکنش در سطح مشترک فازها به وقوع می‌پیوندد. در این نوع واکنش‌ها، در مقایسه با واکنش‌های همگن باید به نقش فرایندهای انتقال جرم بین دو فاز در تعیین سرعت کل واکنش نیز توجه داشت [۴]. همچنین، متخلخل بودن جامد سبب می‌شود، واکنش در یک ناحیه نفوذی به جای مرز اتفاق افتد. در این حالت، نفوذ واکنش‌دهنده‌های گازی به درون ساختار متخلخل نیز به‌عنوان مرحله مهمی در تعیین سرعت کل واکنش اکسایش باید در نظر گرفته شود [۵]. به‌طور کلی، واکنش اکسایش ایروزل کربنی شامل مراحل زیر است:

- انتقال جرم اکسیژن از توده جریان گاز به سطح بیرونی جامد متخلخل،
- نفوذ اکسیژن به درون ساختار حفره‌ای ایروزل،
- جذب اکسیژن در دیواره حفره‌های ایروزل، وقوع واکنش شیمیایی و واجذب محصولات گازی،
- نفوذ محصولات گازی از درون ساختار متخلخل ایروزل و
- انتقال جرم محصولات گازی به توده جریان گاز.

روش‌های گرماسنجی و گرماوزن‌سنجی به‌طور گسترده برای بررسی پاسخ گرمای مواد و تعیین سازوکار واکنش با ارزیابی داده‌های حاصل از این روش‌ها به‌کار می‌روند. روش‌های مختلفی برای ارزیابی سینتیکی داده‌های حاصل از روش‌های گرماسنجی وجود دارند که در همه آن‌ها معادله سرعت واکنش da/dt به شکل حاصل ضرب دو تابع، یکی وابسته به دما $g(T)$ و دیگری وابسته به درجه تبدیل $f(\alpha)$ در نظر گرفته می‌شود [۶]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)g(T) \quad (1)$$

استفاده و توسعه داده شد. البته با وجود قوت این روش در تحلیل سینتیکی، به دلیل پیچیدگی‌ها و عملیات ریاضی متعدد آن چنان که شایسته باشد، مورد توجه قرار نگرفته است [۱۸]. هدف مقاله حاضر، استفاده از این روش در مطالعه فرایند اکسایش نانوساختار متخلخل ایروژل کربنی و بررسی اثر ساختار حفره‌ای بر این فرایند است. بدین منظور، نمونه‌هایی از ایروژل کربنی با میکروساختارهای متفاوت تهیه و تحت فرایند اکسایش در شرایط ناهم‌دما قرار گرفتند. داده‌های حاصل از روش گرمایزن‌سنجی به کمک روش‌های هم‌درجه و NPK ارزیابی سینتیکی شد. برای استفاده از روش NPK با توجه به اصول این روش، برنامه‌ای در نرم‌افزار Matlab نوشته شد. پس از یافتن توابع درجه تبدیل و دما به کمک این روش، از نرم‌افزار (JMP)SAS برای بررسی تطبیق مدل‌های رایج و واکنش‌های فاز جامد و تعیین مدلی استفاده شد که بیشترین تطبیق را با داده‌های تجربی داشتند.

اصول روش NPK

سرعت واکنش فرایند در فاز جامد را می‌توان به شکل ماتریس A نشان داد، به طوری که هر عضو از این ماتریس بیانگر سرعت واکنش در دما و درصد تبدیل مشخصی است و از معادله (۱) تعیین می‌شود. ردیف‌های ماتریس A مربوط به درجه‌های مختلف تبدیل و ستون‌های آن مربوط به دماهای مختلف است. بنابراین، ماتریس A می‌تواند به شکل معادله ماتریسی (۱۱) نوشته شود که در آن برداری شامل مقادیر $f(\alpha)$ و g برداری شامل مقادیر $g(T)$ است:

$$A = fg^T \quad (11)$$

الگوریتم تجزیه مقدار منفرد (SVD, singular value decomposition) امکان تعیین توابع f و g را با استفاده از ماتریس A فراهم می‌کند. طبق این الگوریتم هر ماتریس می‌تواند به شکل حاصل ضرب سه ماتریس به صورت معادله (۱۲) نوشته شود:

$$A = UWW^T \quad (12)$$

اگر A یک ماتریس $m \times n$ باشد، آنگاه U و V به ترتیب ماتریس‌های $m \times m$ و $n \times n$ هستند و W نیز یک ماتریس قطری با n عضو است. معمولاً تنها اولین عضو ماتریس W از نظر مقداری قابل توجه بوده و سایر عناصر آن در مقایسه با عضو اول بسیار کوچک است، به طوری که می‌توان از آن صرف‌نظر کرد. در این صورت ماتریس A را می‌توان از

با رسم نمودار $\ln \beta$ برحسب $1/T$ در α ثابت، خطی حاصل شده که از شیب آن انرژی فعال‌سازی محاسبه می‌شود [۷۸]. به کارگیری روش‌های تقریبی برای حل انتگرال دما در روش‌های انتگرالی هم‌دما به ایجاد خطا در تعیین انرژی فعال‌سازی منجر می‌شود. برای حل این مشکل Vyazovkin روش هم‌درجه را برای افزایش دقت محاسبه ارائه کرده که برپایه کمینه‌سازی معادله (۶) در هر مقدار α برقرار است [۹]:

$$\sum_i^n \sum_{j \neq i}^n [I(E_{\alpha}, T_{\alpha, i}) \beta_i] / [I(E_{\alpha}, T_{\alpha, j}) \beta_j] = \min \quad (6)$$

در این معادله، n معرف تعداد آزمون‌های انجام شده در سرعت‌های گرمادهی (β) مختلف و $T_{\alpha, i}$ دمای معادل درصد تبدیل α در سرعت گرمادهی β_i است. $I(E_{\alpha, T})$ نیز انتگرال دماست که برای محاسبه آن از تقریب دقیق Senum-Yang طبق معادله‌های زیر استفاده می‌شود:

$$I(E_{\alpha}, T) = \frac{E_{\alpha}}{RT} p(x) \quad (7)$$

$$x = \frac{E_{\alpha}}{RT} \quad (8)$$

$$p(x) = \frac{\exp(-x)(x^2 + 10x + 18)}{x(x^3 + 12x^2 + 36x + 24)} \quad (9)$$

انرژی فعال‌سازی در هر α برابر با مقداری است که معادله (۶) را کمینه کند.

همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، در روش‌های هم‌درجه به‌طور متداول از معادله آرنیوس برای بیان تابعیت دمایی ثابت سرعت استفاده می‌شود. در مدل اصلاح‌شده آرنیوس که به مدل Vogel-Fulcher موسوم است، پارامتر سومی به‌عنوان دمای مرجع (T_0) افزوده شده که به معادله (۱۰) برای این مدل منجر می‌شود [۱۰، ۱۱]:

$$g(T) = A \exp\left(\frac{E_{\alpha}}{R(T - T_0)}\right) \quad (10)$$

در این معادله، A ضریب پیش‌نمایی است. تابعیت دمایی سرعت واکنش در فرایندهایی که نفوذ در آن‌ها به‌عنوان عامل کنترل‌کننده دخیل است، تطبیق خوبی را با این مدل نشان می‌دهند.

NPK روشی بسیار قدرتمند در ارزیابی داده‌های گرماسنجی و گرمایزن‌سنجی به‌شمار می‌آید، زیرا بدون هیچ پیش‌فرضی از تابعیت سرعت واکنش به دما یا درجه تبدیل به تعیین مستقیم و تفکیک این توابع به کمک نتایج گرماسنجی می‌پردازد. این روش را اولین بار Serra و همکاران [۱۵-۱۲] ارائه دادند و پس از آن توسط سایر پژوهشگران [۱۶، ۱۷]

مدل STAR SW 10 ساخت شرکت Mettler Toledo سویس، دستگاه Belsorp mini ساخت ژاپن برای بررسی هم‌دمای جذب-واجذب و میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) به کار گرفته شد.

روش‌ها

تهیه ایروزل کربنی

برای ساخت نمونه‌های ایروزل کربنی با پارامترهای ساختاری مختلف، محلول‌هایی با غلظت ۳۰،۲۰ و ۴۰ wt% از رزین نوالاک حاوی عامل پخت هگزامتیلن تتراآمین (HMTA) در حلال ۲-پروپانول تهیه و مطابق با روش گزارش شده توسط ناصری و همکاران [۱۹،۲۰] به روش سل-ژل زیر فشار، پخت و در شرایط محیط خشک شدند (با نام‌گذاری به ترتیب CA20، CA30 و CA40 برای نمونه‌های با مقدار نوالاک ۲۰، ۳۰ و ۴۰٪ وزنی در سل اولیه). پس از آن، نمونه‌های ایروزل پلیمری حاصل برای تهیه ایروزل کربنی در عملیات پیرولیز با برنامه گرمایی مشخص در جریان گاز خنثی نیتروژن قرار گرفتند. عملیات پیرولیز در سرعت گرمادهی ۱۰°C/min با سه توقف ۱۵، ۳۰ و ۱۸۰ min به ترتیب در دماهای ۲۵۰، ۵۵۰ و ۸۰۰°C انجام شد و نمونه‌ها در جریان پیوسته گاز نیتروژن تارسیدن به دمای محیط سرد شدند. برای بررسی واکنش اکسایش ایروزل کربنی از نتایج آزمون گرموزن‌سنجی با برنامه دمایی مشخص استفاده شد. این آزمون به کمک دستگاه STAR SW10 انجام شد. ساختار حفره‌ای و پارامترهای ساختاری ایروزل کربنی با اندازه‌گیری هم‌دمای جذب-واجذب نیتروژن در دمای ۷۷ K به کمک دستگاه Belsorp mini تعیین شدند. آزمون SEM نیز برای مشاهده میکروساختار ایروزل کربنی و مقایسه اندازه ذرات تشکیل‌دهنده شبکه به کار گرفته شد.

نتایج و بحث

مشخصه‌های ساختاری، شکل‌شناسی و میکروساختار

در **جدول ۱** مشخصات ساختاری و خواص فیزیکی نمونه‌های ایروزل کربنی نشان داده شده است. مقادیر چگالی ظاهری (ρ_a) با اندازه‌گیری جرم و ابعاد فیزیکی نمونه‌ها به دست آمد. همچنین، با اندازه‌گیری چگالی واقعی (ρ_t) ایروزل کربنی به کمک آزمون حجم‌سنجی هلیوم (AccuPyc 1330 ساخت آمریکا) ($1/8 \text{ g/cm}^3$) و چگالی ایروزل (ρ_a) درصد تخلخل طبق معادله (۱۶) تعیین شد:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_t} \quad (16)$$

حاصل ضرب اولین ستون ماتریس $U(u)$ و اولین ستون ماتریس $V(v)$ اولین عضو ماتریس $W(w)$ به دست آورد:

$$A = uvv^T \quad (13)$$

بنابراین، بردارهای u و v به ترتیب متناسب با بردارهای f و g هستند. برای تعیین عناصر ماتریس A باید تحلیل گرموزن‌سنجی در چند سرعت گرمادهی انجام شود. اما، در عمل امکان تعیین مستقیم تمام آرایه‌های ماتریس A با استفاده از نتایج گرموزن‌سنجی با محدودیت مواجه است. بنابراین، تعدادی زیرماتریس با توجه به داده‌های گرماسنجی در چند سرعت گرمادهی تعیین شده و الگوریتم SVD به طور جداگانه روی هر یک از آن‌ها اعمال می‌شود. بنابراین اگر q زیرماتریس انتخاب شود، q بردارهای u و v به دست می‌آیند که به دلیل ماهیت الگوریتم و تفاوت مقادیر منفرد (w) برای هر یک، این بردارها ناپیوسته هستند. برای ایجاد پیوستگی باید هر بردار u در یک پارامتر مناسب (φ) ضرب و بردار نظیر آن یعنی v بر همین پارامتر تقسیم شود. برای محاسبه ضرایب انتقال، زیرماتریس‌ها طوری انتخاب می‌شوند که با یکدیگر هم‌پوشانی داشته باشند. پس از محاسبه ضرایب انتقال، بردارهای نهایی u_f و v_f طبق معادله‌های (۱۴) و (۱۵) به دست می‌آیند که متناسب با توابع نظیر خود یعنی f و g هستند:

$$u_f = (u_1 \varphi_2 u_2 \dots \varphi_q u_q) \quad (14)$$

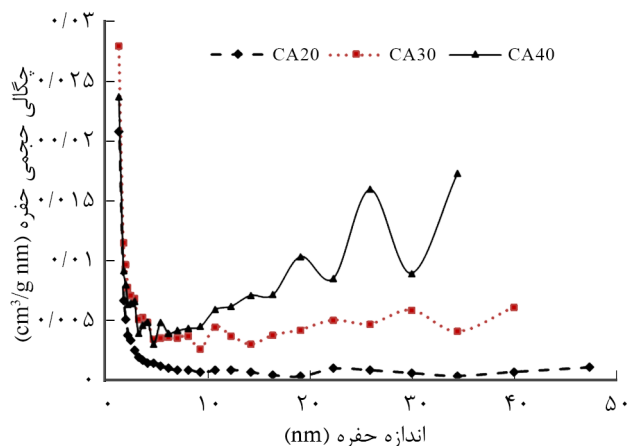
$$v_f = \left(w_1 v_1 \frac{w_2}{\varphi_2} v_2 \dots \frac{w_q}{\varphi_q} v_q \right) \quad (15)$$

در این معادله، اولین ضریب انتقال برای بردار u (φ_1) برابر یک در نظر گرفته شده است. با توجه به اصول ارائه شده از روش NPK برنامه‌ای در نرم‌افزار Matlab برای انجام مراحل گفته شده روی هر زیرماتریس و در نهایت محاسبه ضرایب انتقال و تعیین بردارهای نهایی u_f و v_f نوشته می‌شود.

تجربی

مواد و دستگاه‌ها

در این پژوهش، از رزین نوالاک با کد IP502 ساخت شرکت رزیتان ایران، عامل پخت هگزامتیلن تتراآمین (HMTA) و حلال ۲-پروپانول دکتر مجللی ایران استفاده شد. دستگاه تجزیه گرموزن‌سنجی (TGA)

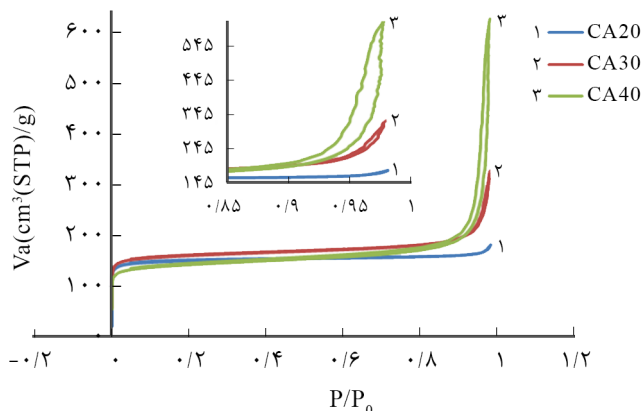


شکل ۲- توزیع اندازه حفره‌های سه نمونه ایروژل کربنی به روش BJH.

که در تصویر جانبی شکل ۱ نشان داده شده تأیید دیگری بر وجود مزوحفره‌ها در ساختار آنهاست. حجم کل میکرو و مزوحفره‌ها به کمک روش BET و حجم میکرو حفره‌ها به کمک روش t-plot نیز برای نمونه‌های مختلف در جدول ۱ گزارش شده است. همان‌طور که پیش‌تر با مقایسه شکل ظاهری هم‌دماها استنباط شده بود، بیشتر حجم کل حفره‌های گزارش شده برای نمونه CA20 را میکرو حفره‌ها تشکیل می‌دهند. این در حالی است که برای نمونه CA30 کمتر از نیمی از حجم کل را میکرو حفره‌ها و در نمونه CA40 بیشتر حجم کل را مزوحفره‌ها تشکیل می‌دهند. در شکل ۲ توزیع اندازه حفره‌های ایروژل کربنی به روش BJH نشان داده شده است.

پهن بودن نمودار توزیع برای نمونه‌های مختلف، نشانه‌ای از تنوع ابعاد حفره‌های موجود در ساختار ایروژل در محدوده ۱-۵۰ nm است. افزون بر بیشتر بودن حجم گزارش شده در هر اندازه از حفره‌ها برای نمونه CA40 حاکی از بیشتر بودن حجم کل میکرو و مزوحفره‌هاست که پیش‌تر با روش BET تأیید شده بود.

در شکل ۳ شکل‌شناسی و میکروساختار نمونه‌های ایروژل کربنی به کمک تصاویر SEM نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار ماده جامد به کار رفته در تهیه ایروژل کربنی اندازه ذرات شبکه کاهش و تعداد آنها در واحد سطح افزایش



شکل ۱- هم‌دمای جذب-واجذب نیتروژن در دمای ۷۷K برای نمونه‌های ایروژل کربنی مختلف.

همان‌طور که انتظار می‌رود، با افزایش مقدار ماده جامد در تهیه ایروژل، چگالی افزایش و درصد تخلخل کاهش می‌یابد. هم‌دماهای جذب-واجذب نیتروژن برای سه نمونه ایروژل کربنی در شکل ۱ و مشخصه‌های ساختاری محاسبه شده به کمک این هم‌دماها با استفاده از روش‌های Brunauer-Emmett-Teller (BET) و t-plot در جدول ۱ گزارش شده است. شکل ظاهری هم‌دماها به‌طور مستقیم با مشخصه‌های ساختاری ایروژل مرتبط است. هم‌دمای نمونه CA20 طبق دسته‌بندی آیوپاک [۲۱]، نوع I است. ویژگی بارز هم‌دمای نوع I، وجود سکوی افقی طولی است که تا فشار نسبی زیاد پیش می‌رود. مواد میکرومتخلخل در حالت ایده‌آل این نوع هم‌دما را نشان می‌دهند. در این حالت، پهنای کم میکرو حفره‌ها، جذب چندلایه‌ای گاز درون حفره‌های ایروژل را با محدودیت مواجه می‌کند و به ظهور سکوی افقی در هم‌دمای جذب منجر می‌شود. بنابراین، نمونه CA20، صرف‌نظر از وجود ماکرو حفره‌ها، در محدوده قابل بررسی به‌وسیله آزمون جذب-واجذب نیتروژن (ابعاد کمتر از ۵۰ nm) میکرومتخلخل است. افزایش شیب سکو در هم‌دمای نمونه‌های CA30 و CA40 حاکی از تحقق جذب چندلایه‌ای گاز و تأییدی بر وجود مزوحفره‌ها در ساختار ایروژل است. افزون بر این، مشاهده پس‌ماند (hysteresis) در هم‌دمای این دو نمونه همان‌طور

جدول ۱- مشخصه‌های ساختاری نمونه‌های ایروژل کربنی با استفاده از نتایج آزمون جذب-واجذب نیتروژن.

کد نمونه	سطح ویژه (m ² /g)	حجم میکرو-مزوحفره‌ها (cm ³ /g)	حجم میکرو حفره‌ها (cm ³ /g)	تخلخل (%)	چگالی ظاهری (g/cm ³)
CA20	۵۸۲/۳۶	۰/۲۸۱۷	۰/۲۲۹۷	۸۲/۶	۰/۳۱۳
CA30	۶۳۴/۸۸	۰/۵۰۷۲	۰/۲۱۷۹	۷۷/۳	۰/۴۰۶
CA40	۵۵۳/۹۹	۰/۹۷۰۹	۰/۱۷۰۹	۶۶/۳	۰/۶۰۵

یافته است. همچنین، با توجه به تصاویر می‌توان به کاهش حجم ماکروحفره‌ها (حفره‌های با ابعاد بیش از ۵۰ nm) با افزایش غلظت رزین اولیه در تهیه ابروزل کربنی پی‌برد.

تحلیل گرماوزن‌سنجی

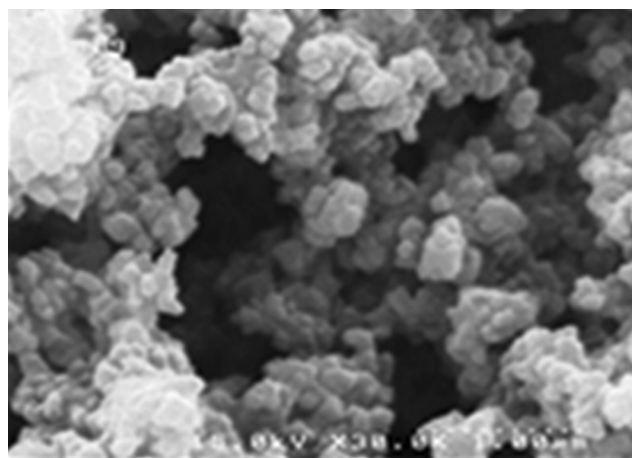
نتایج آزمون گرماوزن‌سنجی برای سه نمونه ابروزل کربنی به شکل نمودارهای درصد تبدیل (α) و سرعت واکنش برحسب دما در شکل ۴ نشان داده شده است. برای محاسبه درصد تبدیل از معادله (۱۷) استفاده شد که در آن m_0 وزن اولیه نمونه، m_t وزن نمونه در هر لحظه با پیشرفت واکنش اکسایش و m_∞ وزن باقی‌مانده نمونه در پایان آزمون گرماوزن‌سنجی است:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (17)$$

مقادیر سرعت واکنش نیز با توجه به مقادیر محاسبه شده درصد تبدیل از دیفرانسیل‌گیری به دست آمدند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش سرعت گرمادهی نمودارها به سمت دماهای زیادتر و سرعت بیشتر انتقال پیدا می‌کند. همچنین، با افزایش سرعت گرمادهی نمودارهای سرعت رفتار دوقله‌ای نشان می‌دهند که حاکی از چندمرحله‌ای بودن فرایند اکسایش ابروزل کربنی است. در سرعت گرمادهی کم به دلیل کوچک‌تر بودن بازه دمایی فرایند، وقایع در بازه دمایی مشابه اتفاق می‌افتند و نمودارهای سرعت فقط یک قله را نشان می‌دهند. اما، با افزایش سرعت گرمادهی امکان جداشدن مراحل که سینتیک متفاوت دارند، فراهم می‌شود که به ظهور رفتار دوقله‌ای در نمودارهای سرعت منجر می‌شود. پیک اول در نمودار سرعت احتمالاً مربوط به مرحله‌ای است که فرایند اکسایش تحت کنترل واکنش شیمیایی است که در این شرایط ساختاری که بیشترین سطح ویژه را دارد (CA30) بیشترین سرعت را نشان می‌دهد. پیک دوم در نمودار سرعت مربوط به مرحله‌ای است که فرایند تحت کنترل نفوذ در می‌آید. گزارش تفسیری از رفتار دوقله‌ای نمودار سرعت در فرایند اکسایش ابروزل کربنی و اثر ساختار حفره‌ای بر این رفتار و در نهایت سازوکار احتمالی واکنش در جای دیگری ارائه شده است [۲۲]. در این مقاله، نتایج حاصل از کاربرد روش NPK در بررسی سینتیکی فرایند اکسایش و تحلیل آن با روش‌های هم‌درجه مقایسه و تحلیل شده است.

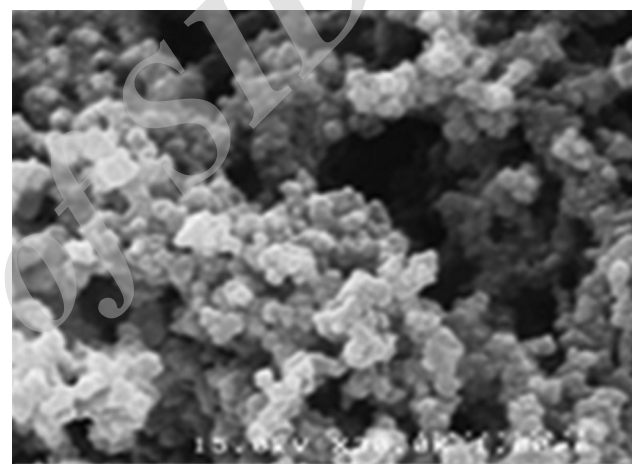
تحلیل سینتیکی فرایند اکسایش ابروزل کربنی به روش NPK

برای تحلیل سینتیکی فرایند اکسایش به کمک روش NPK ابتدا با



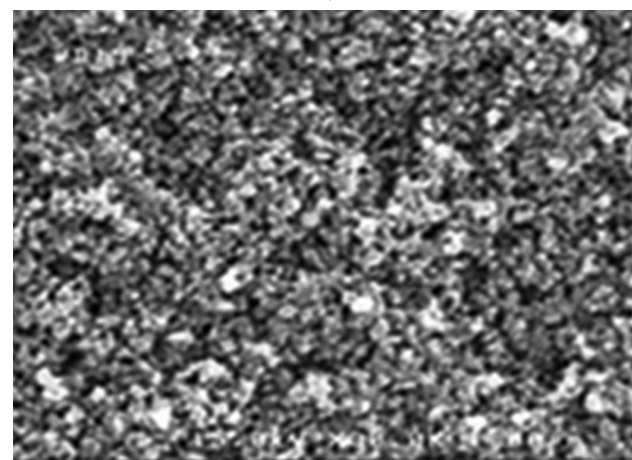
1 μm

(الف)



1 μm

(ب)



1 μm

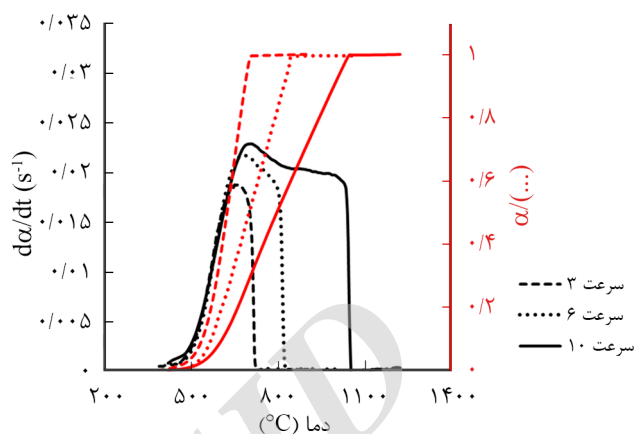
(ج)

شکل ۳- تصاویر SEM از ابروزل کربنی، (الف) نمونه CA20، (ب) نمونه CA30 و (ج) نمونه CA40.

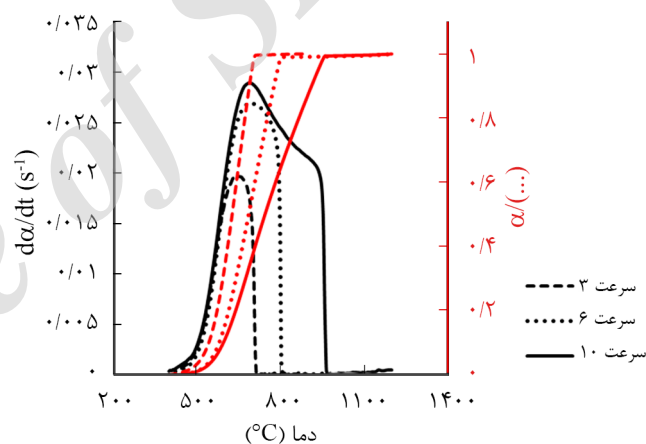
روش میان‌یابی غیرخطی استفاده شد. در شکل ۵ روش انتخاب زیرماتریس‌ها برای نمونه CA20 نشان داده شده است. پس از انتخاب زیرماتریس‌ها برای هر نمونه و کاربرد الگوریتم SVD روی هر زیرماتریس مشاهده شد، عضو اول ماتریس مقادیر منفرد (W) دو مرتبه بزرگی (order of magnitude) از عضو دوم بزرگ‌تر است. بنابراین، برای محاسبه تابع درجه تبدیل و دما تنها عضو اول از ماتریس W برای هر زیرماتریس مدنظر قرار گرفت. با استفاده از برنامه نوشته شده در نرم‌افزار Matlab، بردار نهایی u_f و v_f برای هر نمونه محاسبه شدند. در این برنامه، زیرماتریس‌ها به‌عنوان ورودی وارد شده و پس از انجام عملیات ریاضی موجود در روش NPK روی هر زیرماتریس بردارهای u_f و v_f به‌عنوان خروجی برنامه نشان داده می‌شوند.

شکل ۶-الف بردار u_f را به صورت تابعی از درجه تبدیل و شکل ۶-ب بردار v_f را به شکل تابعی از دما نشان می‌دهد. همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، بردار اول متناسب با تابع درجه تبدیل (مدل سینتیکی فرایند اکسایش ایروژل کربنی) و بردار دوم متناسب با تابعیت دمایی سرعت واکنش است. با مقایسه توابع درجه تبدیل در شکل ۶-الف برای سه نمونه با ساختار حفره‌ای متفاوت می‌توان به نقش میکروساختار در تعیین چگونگی تغییر تابع درجه تبدیل و تابع دما با پیشرفت واکنش اکسایش پی‌برد. تابع درجه تبدیل برای دو نمونه CA20 و CA40 در درجه تبدیل مشخصی از فرایند اکسایش به مقدار بیشینه می‌رسد و پس از آن کاهش می‌یابد. این در حالی است که تابع درجه تبدیل نمونه CA30 با پیشرفت واکنش به‌طور ممتد کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج آزمون گرماوزن‌سنجی در شکل ۴، نمونه CA30 با بیشترین سطح ویژه، بیشترین سرعت را در هر درجه

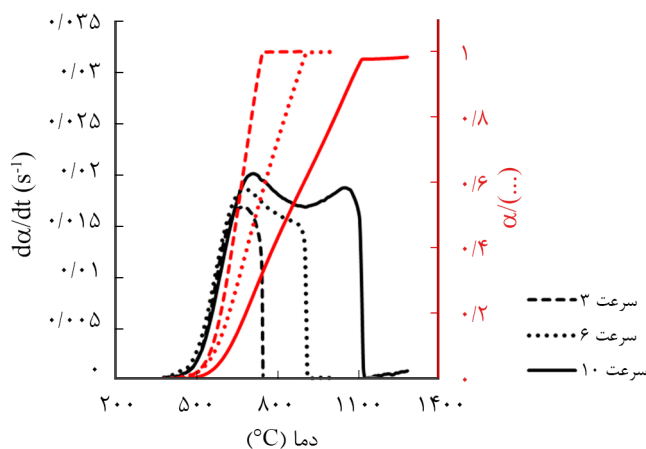
استفاده از نتایج آزمون گرماوزن‌سنجی در سه سرعت گرمادهی مختلف، زیرماتریس‌هایی برای هر نمونه تعریف شدند. برای محاسبه اعضای از زیرماتریس که در محدوده داده‌های آزمون نبودند، از



(الف)

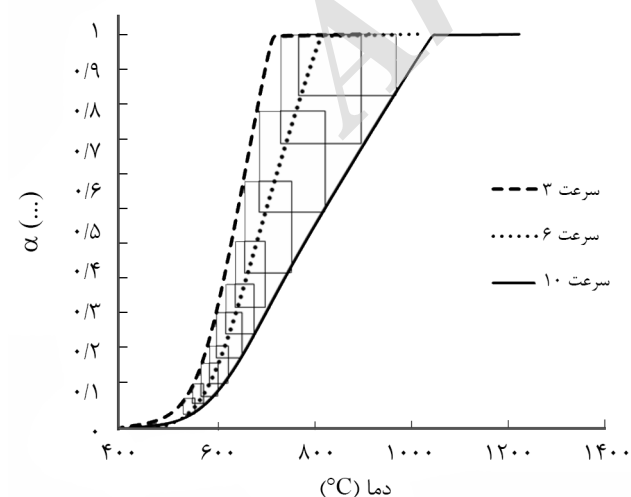


(ب)

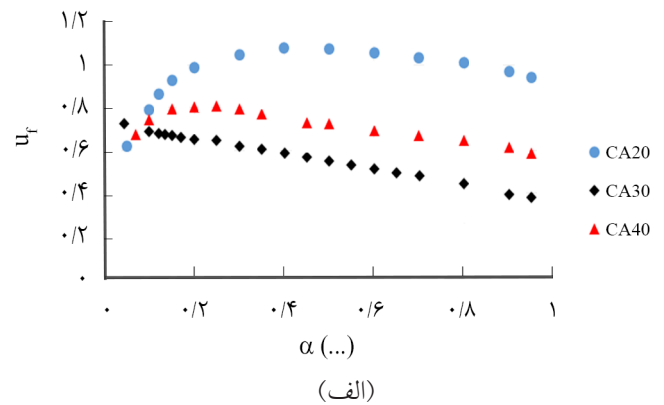
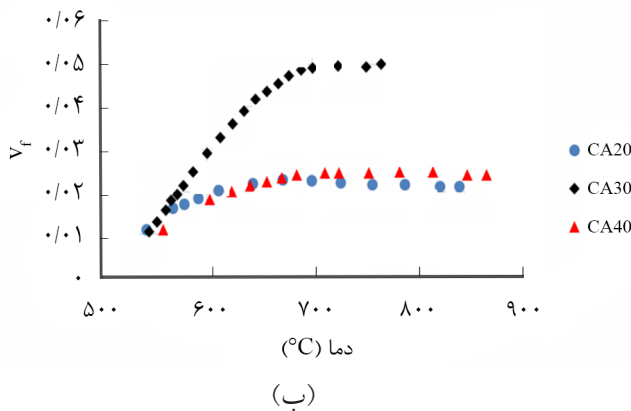


(ج)

شکل ۴- نتایج TGA در سه سرعت گرمادهی برای سه نمونه ایروژل کربنی با ساختار حفره‌ای متفاوت: (الف) CA20، (ب) CA30 و (ج) CA40.



شکل ۵- نحوه انتخاب زیرماتریس برای نمونه CA20 در روش NPK.



شکل ۶- خروجی روش NPK برای سه نمونه ایزوژل کربنی: (الف) تابع درجه تبدیل و (ب) تابع دما.

با مدل سینتیکی واکنش است. بنابراین، برای یافتن ضریب این تناسب و مدل سینتیکی، تمام مدل‌ها در پارامتر c ضرب شده‌اند. مقادیر محاسبه شده برای این پارامتر بعداً به عنوان پارامتر تصحیح برای تابع دما، $g(T)$ ، استفاده می‌شوند. شکل ۷ تابع درجه تبدیل واکنش اکسایش ایزوژل کربنی و مدل سینتیکی تطبیقی را برای سه نمونه ایزوژل با ساختار حفره‌ای متفاوت نشان می‌دهد. با توجه به این شکل و مقادیر

جدول ۲- مدل‌های پیشنهادی برای تابع درجه تبدیل در واکنش‌های فاز جامد [۲۳].

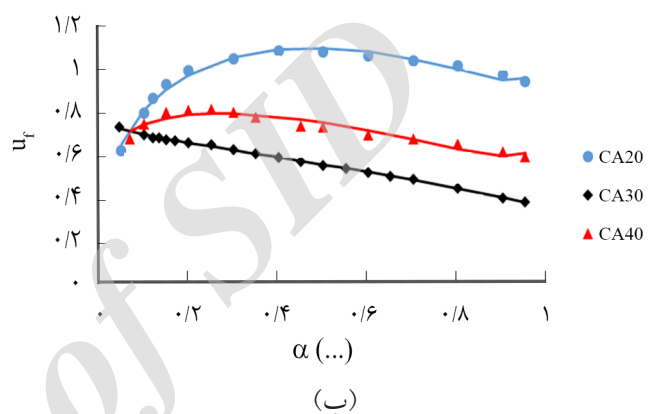
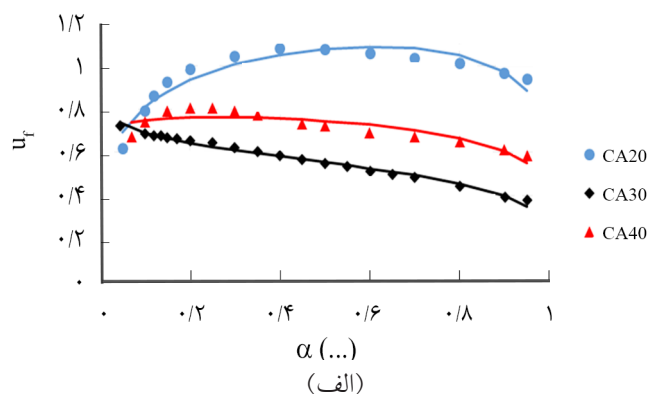
مدل	$f(\alpha)$
قانون توانی	$4\alpha^{\frac{3}{4}}, 3\alpha^{\frac{2}{3}}, 2\alpha^{\frac{1}{2}}, \frac{2}{3}\alpha^{-\frac{1}{2}}$
نفوذ تک‌بعدي	$\frac{1}{2}\alpha^{-1}$
نفوذ سه‌بعدي	$2(1-\alpha)^{\frac{2}{3}} \left[1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}} \right]^{-1}$
Foubert	$[(1-\alpha) - (1-\alpha)^n]$
Compertz	$\mu \alpha^{-\ln(\alpha)}$
Johnson-Mehl-Avrami -Erofeyev-Kolmogorov (JMAEK)	$n(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\left(\frac{n-1}{n}\right)}$
Sestak-Berggren	$\alpha^m (1-\alpha)^n (-\ln(1-\alpha))^p$
Nomen-Sempere	$\alpha^m (1-\alpha)^n$

تبدیل نسبت به دو نمونه دیگر نشان می‌دهد. با در نظر گرفتن روند کاهشی تابع درجه تبدیل با پیشرفت واکنش و معادله (۱)، علت این سرعت زیاد را باید مقادیر بیشتر ثابت سرعت برای نمونه CA30 مرتبط دانست. این موضوع در شکل ۶-ب به اثبات می‌رسد، جایی که نمونه CA30 در هر دمایی بیشترین ثابت سرعت را نسبت به دو نمونه دیگر نشان می‌دهد. از طرفی، با توجه به شکل ۶-ب کمترین ثابت سرعت در هر دمای مربوط به نمونه CA20 است که بیشترین مقدار تابع درجه تبدیل را در هر درجه تبدیل با توجه به شکل ۶-الف نشان می‌دهد. به عبارت دیگر به نظر می‌رسد، با تغییر ساختار حفره‌ای سهم دو جزء وابسته به دما (ثابت سرعت) و وابسته به درجه تبدیل (مدل واکنش) در تعیین سرعت نهایی فرایند اکسایش تغییر می‌کند. واکنش اکسایش نمونه CA30 به دلیل ساختار حفره‌ای ویژه (بیشترین سطح ویژه) حساسیت بیشتری به افزایش دما نشان می‌دهد. این در حالی است که نمونه CA20 به دلیل داشتن کمترین چگالی و بیشترین تخلخل، حساسیت زیادتری را به مقدار فاز جامد واکنش دهنده (تابع درجه تبدیل) نشان می‌دهد.

پس از محاسبه توابع درجه تبدیل و دما، گام بعدی یافتن مدلی است که بیشترین تطبیق را با این توابع نشان می‌دهد. به طور کلی، در مطالعه واکنش‌های فاز جامد مدل‌های مختلفی برای تابع درجه تبدیل پیشنهاد شده است. نمونه‌ای از پرکاربردترین مدل‌های ارائه شده برای این واکنش‌ها در جدول ۲ آمده است. پس از تعریف این مدل‌ها در نرم‌افزار JMP و تطبیق آن‌ها با توابع درجه تبدیل تعیین شده به کمک روش NPK مشاهده شد که تنها مدل Sestak-Berggren و Nomen-Sempere (همان مدل Sestak-Berggren زمانی که $p=0$) تطبیق قابل قبولی را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از تطبیق این مدل‌ها در جدول ۳ آمده است.

گفتنی است، مقادیر بردار u_p همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، متناسب

شده از تطبیق این مدل با داده‌ها ضریب هم‌بستگی بزرگ‌تری را نیز نشان می‌دهند. به‌عنوان مثال، ضریب هم‌بستگی دو پارامتر n و m حدود ۰/۹۹ هست، در حالی که همین ضریب برای مدل Nomen-Sempere حدود ۰/۷۹ است. همچنین، هنوز اسلوبی که تبیین‌کننده مدل کلی Sestak-Berggren [۲۴] باشد ارائه نشده است. بنابراین، با توجه به ضریب هم‌بستگی کمتر بین پارامترهای تطبیقی و تطبیق قابل قبول با داده‌های اصلی، مدل Nomen-Sempere به‌عنوان مدل تبیین‌کننده فرایند اکسایش ایروژل انتخاب می‌شود. در معادله Nomen-Sempere پارامتر m مرتبط با دخالت فرایندهای فیزیکی در مدل واکنش و پارامتر n نیز نشان‌دهنده پدیده‌های شیمیایی است [۲۴]. فرایند اکسایش ایروژل همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، ابتدا به دلیل نبود محدودیت‌های نفوذی تحت کنترل فرایند شیمیایی است که این موضوع برای نمونه CA30 با بیشترین سطح ویژه نمود بیشتری دارد. بنابراین همان‌طور که از جدول ۳ مشخص است، مقدار پارامتر n برای نمونه CA30 بیشترین مقدار را دارد و پس از آن برای نمونه CA20 و CA40 در جایگاه‌های دوم و سوم (مشابه با سطح ویژه) از لحاظ مقداری قرار دارد. پارامتر m که معرف پدیده‌های فیزیکی به‌ویژه نفوذ و جذب است، کمترین اثر را برای نمونه CA30 داشته (زیرا با رسیدن به مرحله تحت اثر نفوذ و جذب بیش از نیمی از ماده طبق شکل ۴-ب مصرف شده است) که با مقدار منفی خود را نشان می‌دهد. در نمونه CA40 به دلیل داشتن ساختار فشرده و چگالی بیشتر واکنش کمتر تحت تأثیر فرایندهای فیزیکی قرار می‌گیرد و پارامتر m نیز مقدار کمتری را نسبت به نمونه CA20 دارد. اکسایش نمونه CA20 به دلیل داشتن کمترین چگالی و متخلخل‌ترین ساختار، بیشتر تحت تأثیر پدیده‌های فیزیکی است، زیرا برای رسیدن به درجه تبدیل یکسان با دو نمونه دیگر واکنش در حجم بیشتری به‌وقوع می‌پیوندد که در نتیجه پدیده‌های فیزیکی مانند نفوذ و انتقال جرم نیز

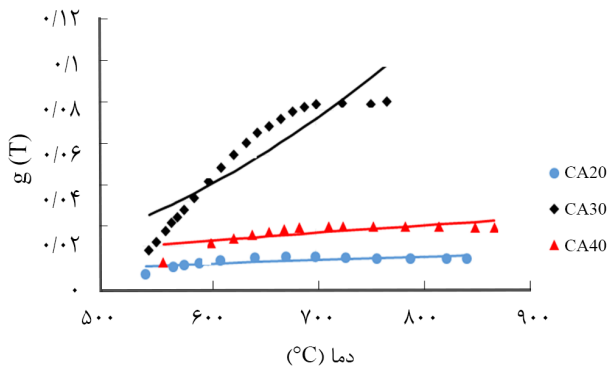


شکل ۷- مدل‌های سینتیکی تطبیقی با واکنش اکسایش ایروژل کربنی: (الف) مدل Nomen-Sempere و (ب) مدل Sestak-Berggren (نقطه‌ها نشان‌دهنده داده‌های اصلی و خطوط معرف مدل سینتیکی تطبیقی است).

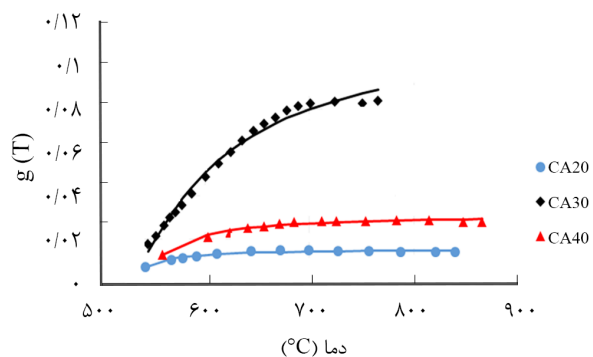
انحراف از ریشه میانگین مربعات (root mean square deviation, RSEM) گزارش شده در جدول Sestak-Berggren تطبیق بهتری را با تابع درجه تبدیل نشان می‌دهد، اما از طرفی پارامترهای محاسبه

جدول ۳- مقادیر پارامترها و RMSE برای مدل‌های سینتیکی تطبیقی.

RMSE			خطای استاندارد تقریبی			تخمین پارامتر بهترین تطبیق			پارامتر	مدل
C40	C30	C20	C40	C30	C20	C40	C30	C20		
۰/۰۲۰۳	۰/۰۰۳۲۷	۰/۰۱۷۶	۰/۵۰۳	۰/۵۵۴	۰/۳۵۴	۳/۰۴۰	۱/۴۴۳	۲/۹۲۳	m	Sestak-Berggren
			۰/۱۷۲	۰/۱۹۹	۰/۱۱۹	-۰/۸۸۳	-۰/۳۶۵	-۰/۷۶۰	n	
			۰/۴۸۲	۰/۵۳۷	۰/۳۳۸	-۲/۸۶۸	-۱/۴۶۸	-۲/۵۷۰	p	
			۰/۰۶۷	۰/۰۳۷	۰/۰۸۴	۱/۱۶۲	۰/۶۷۹	۱/۹۰۷	c	
۰/۰۳۳۷	۰/۰۱۰۸	۰/۰۳۹۹	۰/۰۲۵	۰/۰۲۴	۰/۰۱۹	۰/۰۵۰۸	-۰/۰۷۲	۰/۲۳۳	m	Nomen-Sempere
			۰/۰۲۷	۰/۰۳۴	۰/۰۱۸	۰/۱۴۵	۰/۱۷۹	۰/۱۵۰	n	
			۰/۰۴۰	۰/۰۲۹	۰/۰۴۹	۰/۸۵۴	۰/۵۹۶	۱/۴۰۹	c	



(الف)



(ب)

شکل ۸- نمودار تابعیت دمایی ثابت سرعت: مدل (الف) Vogel-Fulcher و (ب) مدل آرنیوس (نقاط معرف داده‌های حاصل از کاربرد روش NPK بر داده‌های تجربی و خطوط نشان‌دهنده مدل تطبیقی است).

ثابت سرعت از معادله آرنیوس است. فرض تابعیت آرنیوسی ثابت سرعت به دما نیز به روند کاهشی در انرژی فعال‌سازی با پیشرفت واکنش منجر می‌شود، در حالی که به کاربرد مدل Vogel-Fulcher به ظهور روند افزایشی در مقادیر انرژی فعال‌سازی با پیشرفت واکنش منجر می‌شود. با توجه به تعیین مستقیم تابع دما به کمک نتایج

سهم بیشتری را بر تعیین سازوکار واکنش دارند.

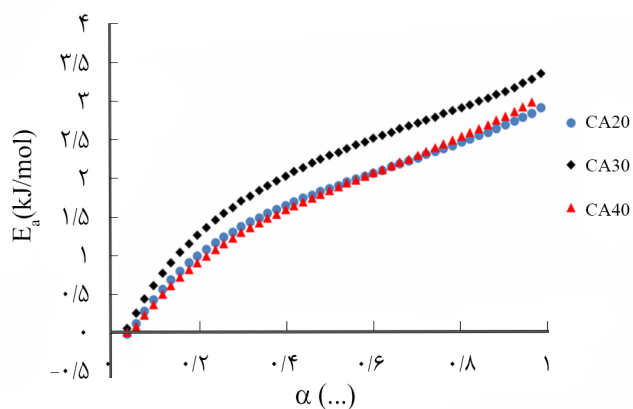
شکل ۸ مقادیر تابع دما حاصل از روش NPK و تطبیق دو مدل آرنیوس و Vogel-Fulcher را با این مقادیر برای سه نمونه ایروژل کربنی با ساختار حفره‌ای متفاوت نشان می‌دهد. باید توجه داشت، پارامتر c به دست آمده از تطبیق مدل Nomen-Semper با داده‌های حاصل از روش NPK، در اینجا به عنوان ضریب تصحیح برای تعیین تابع دما استفاده شدند. بیان این نکته ضروری است که مقادیر انرژی فعال‌سازی محاسبه شده، مستقل از انتخاب مدل سینتیکی است و نوع مدل واکنش فقط بر مقادیر ضریب پیش‌نمایی در رابطه ثابت سرعت اثرگذار است. نتایج حاصل از تطبیق این دو مدل با تابع دمایی در جدول ۴ گزارش شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مدل Vogel-Fulcher بهتر از مدل آرنیوس می‌تواند تابعیت دمایی ثابت سرعت را نشان دهد. این موضوع با توجه به مقادیر کمتر RMSE و با توجه به شکل ۸ تأیید می‌شود. مقادیر زیاد خطای استاندارد برای انرژی فعال‌سازی در مدل Vogel-Fulcher و آرنیوس نشان‌دهنده تغییرات این پارامتر با پیشرفت واکنش هست. فرض تابعیت دمایی آرنیوسی برای ثابت سرعت به تخمین مقادیر زیادتر برای انرژی فعال‌سازی منجر می‌شود.

محاسبه انرژی فعال‌سازی به کمک روش‌های هم‌درجه

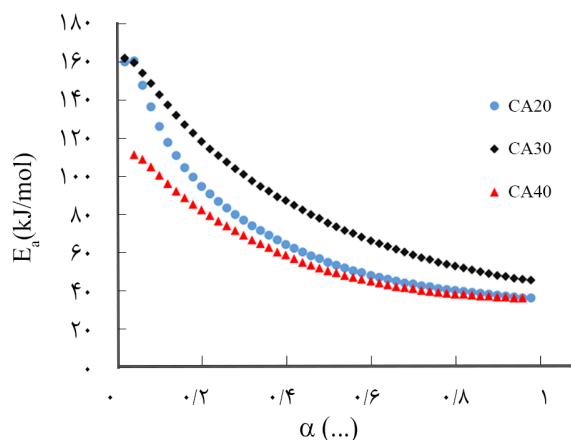
در شکل ۹ وابستگی انرژی فعال‌سازی به پیشرفت واکنش در روش هم‌درجه FWO با فرض دو تابعیت متفاوت برای دما نشان داده شده است. برای استفاده از تابعیت دمایی Vogel-Fulcher (معادله ۷) در روش‌های هم‌درجه کافی است، دمای T با دمای $T-T_0$ جایگزین شود که در آن T_0 دمای مرجع در فرایند اکسایش ایروژل کربنی است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقادیر انرژی فعال‌سازی با فرض تابعیت آرنیوسی ثابت سرعت، دو مرتبه بزرگی از مقادیر متناظر که با فرض تابعیت دمایی Vogel-Fulcher به دست آمده‌اند، بزرگ‌تر است. این اختلاف فاحش در مقادیر انرژی فعال‌سازی حاکی از پیروی نکردن

جدول ۴- مقادیر RMSE و پارامترهای حاصل از تطبیق تابع دمایی حاصل از روش NPK با دو مدل Vogel-Fulcher و آرنیوس.

RMSE * 10 ⁻³			خطای استاندارد تقریبی			تخمین پارامتر بهترین تطبیق			پارامتر	فرمول	مدل
C40	C30	C20	C40	C30	C20	C40	C30	C20			
۰/۷۷	۲/۶۴	۰/۵۷	۰/۰۰۱	۰/۰۰۴	۰/۰۰۱	۰/۰۳۱	۰/۱۲۲	۰/۰۱۶	A (s ⁻¹)	$A \exp\left(-\frac{E_a}{R(T-T_0)}\right)$	Vogel-Fulcher
			۰/۰۹۳	۰/۰۶۶	۰/۱۰۷	۰/۲۰۴	۰/۶۸۳	۰/۱۲۵	E _a (kJ/mol)		
			۱۲/۷۶۱	۴/۴۴۴	۱۷/۹۹۵	۸۰۵/۰۰۶	۷۷۹/۹۶۰	۷۹۶/۳۳۳	T ₀ (K)		
۲/۷۶	۹/۵۷	۱/۵۳	۰/۰۷۴	۲/۰۷۱	۰/۰۵۸۳	۰/۰۹۴۸	۵/۷۰۴	۰/۰۴۰۸	A (s ⁻¹)	$A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$	آرنیوس
			۶/۴۴۷	۲/۸۵۳	۱۱/۳۹۸	۱۰/۵۲۳	۳۴/۹۱۵	۸/۸۲۲	E _a (kJ/mol)		



(ب)

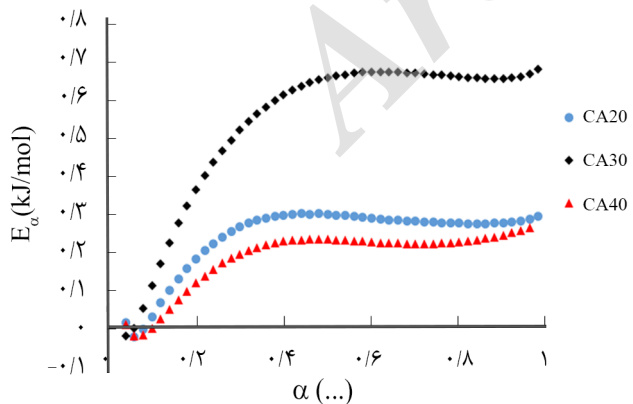


(الف)

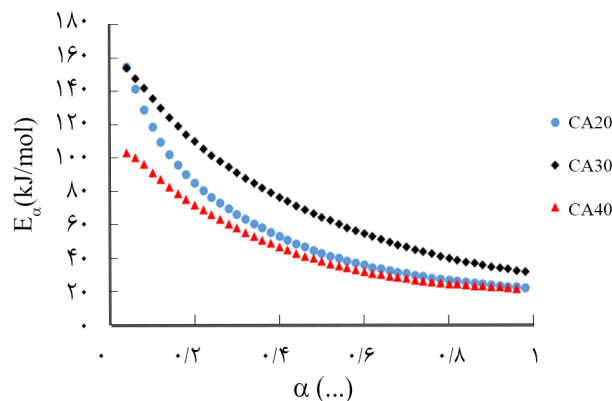
شکل ۹- وابستگی انرژی فعال‌سازی به درجه تبدیل در روش هم‌درجه FWO با فرض: (الف) تابعیت آرنیوسی و (ب) تابعیت Vogel-Fulcher ثابت سرعت اکسایش به دما.

مقادیر پیش‌بینی شده توسط این روش مطمئن‌تر است. همان‌طور که مشهود است، روند تغییرات انرژی فعال‌سازی با درجه تبدیل در این روش با فرض تابعیت دمایی Vogel (شکل ۱۰-ب) تشابه بیشتری با توابع دمایی حاصل از روش NPK برای سه نمونه ایروژل با ساختار حفره‌ای متفاوت (شکل ۸-الف) دارد. این موضوع تأییدی بر صحت فرض تابعیت دمایی ثابت سرعت طبق مدل Vogel-Fulcher است. همان‌طور که از شکل ۹-ب و ۱۰-ب مشاهده می‌شود، استفاده از تابعیت دمایی Vogel-Fulcher در روش‌های هم‌درجه و روش NPK به تعیین مقادیر انرژی فعال‌سازی در محدوده مشابه منجر می‌شود. این در حالی است که محدوده انرژی فعال‌سازی تعیین شده با استفاده از تابعیت دمایی آرنیوسی در روش هم‌درجه تفاوت چشمگیری با

آزمون گرماوزن‌سنجی در روش NPK می‌توان به صحت تابعیت دمایی ثابت سرعت طبق مدل Vogel-Fulcher اطمینان داشت. مقادیر انرژی فعال‌سازی در هر درجه تبدیل با استفاده از روش هم‌درجه Vyazovkin و با فرض دو تابعیت دمایی آرنیوسی و Vogel-Fulcher نیز به ترتیب در شکل ۱۰-الف و ۱۰-ب برای سه نمونه نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، با فرض تابعیت آرنیوسی، هر دو روش Vyazovkin (شکل ۱۰-الف) و FWO (شکل ۹-الف) نتایج تقریباً مشابهی را برای تغییرات انرژی فعال‌سازی با پیشرفت واکنش نشان می‌دهند. این در حالی است که فرض تابعیت Vogel-Fulcher در این دو روش نتایج متفاوتی (شکل ۹-ب و شکل ۱۰-ب) را ایجاد می‌کنند که با توجه به دقیق‌تر بودن روش هم‌درجه Vyazovkin



(ب)



(الف)

شکل ۱۰- وابستگی انرژی فعال‌سازی به درجه تبدیل در روش هم‌درجه Vyazovkin با فرض: (الف) تابعیت آرنیوسی و (ب) تابعیت Vogel-Fulcher ثابت سرعت اکسایش به دما.

پیچیده‌ای پیشرفت می‌کند. فرایندهای مختلفی در تعیین سرعت کلی دخالت دارند که سهم هر یک با پیشرفت واکنش تغییر پیدا می‌کند. استفاده از روش NPK در تحلیل سینتیکی فرایند اکسایش نشان می‌دهد، بهترین مدل توصیف‌کننده واکنش، مدل دو پارامتری Nomen-Sempere است. همچنین مشخص شد، تابعیت دمایی ثابت سرعت به بهترین شکل با مدل Vogel-Fulcher تبیین می‌شود. فرض تابعیت دمایی آرنیوس در روش‌های هم‌درجه به تخمین انرژی فعال‌سازی در مقادیری بیشتر از مقادیر پیش‌بینی شده با روش NPK به‌کمک مدل Vogel-Fulcher منجر می‌شود.

روش NPK دارد. تغییر در انرژی فعال‌سازی با پیشرفت واکنش با به‌کاربردن مدل Vogel-Fulcher در روش‌های هم‌درجه حاکی از پیچیدگی فرایند اکسایش ایروژل کربنی و ماهیت چندمرحله‌ای بودن آن است. در حقیقت، فرایندهایی در واکنش اکسایش ایروژل دخیل هستند که سهم هریک در تعیین سرعت کل و انرژی فعال‌سازی با پیشرفت واکنش تغییر پیدا می‌کند.

نتیجه‌گیری

فرایند اکسایش ایروژل کربنی فرایند چندمرحله‌ای است که با اسلوب

مراجع

- 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.
- Probstle H., Wiener M., and Fricke J., Carbon Aerogels for Electrochemical Double Layer Capacitors, *J. Porous Mater.*, **10**, 213-222, 2003.
- 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, *Energ. Env. Sci.*, **4**, 656-667, 2011.
- Gavhane K.A., Chemical Reaction Engineering II, Nirali Prakashan, Chapt. 1, 2009.
- Szekely J., *Gas-Solid Reactions*, Academic, Chapt. 4, 1976.
- Burnham A.K., Computational Aspects of Kinetic Analysis.: Part D: The ICTAC Kinetics Project-Multi-Thermal-History Model-Fitting Methods and Their Relation to Isoconversional Methods, *Thermochimica Acta*, **355**, 165-170, 2000.
- Ozawa T., A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **38**, 1881-1886, 1965.
- Flynn J.H. and Wall L.A., A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Lett.*, **4**, 323-328, 1966.
- Vyazovkin S., Advanced Isoconversional Method, *J. Therm. Anal.*, **49**, 1493-1499, 1997.
- Fulcher G.S., Analysis of Recent Measurements of the Viscosity of Glasses, *J. Am. Ceram. Soc.*, **8**, 339-355, 1925.
- Vogel H., The Law of the Relation Between The Viscosity of Liquids and the Temperature, *Physikalische Zeitschrift*, **22**, 645-646, 1921.
- Serra R., Nomen R., and Sempere J., The Non-Parametric Kinetics a New Method for the Kinetic Study of Thermoanalytical Data, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **52**, 933-943, 1998.
- Serra R., Sempere J., and Nomen R., A New Method for the Kinetic Study of Thermoanalytical Data: The Non-Parametric Kinetics Method, *Thermochimica Acta*, **316**, 37-45, 1998.
- Sempere J., Nomen R., Serra R., and Soravilla J., The NPK Method: An Innovative Approach for Kinetic Analysis of Data from Thermal Analysis and Calorimetry, *Thermochimica Acta*, **388**, 407-414, 2002.
- Sempere J., Nomen R., and Serra R., Progress in Non-Parametric Kinetics, *J. Thermal. Anal. Calorim.*, **56**, 843-848, 1999.
- Vlase T., Vlase G., Birta N., and Docu N., Comparative Results of Kinetic Data Obtained with Different Methods for Complex Decomposition Steps, *J. Thermal. Anal. Calorim.*, **88**, 631-635, 2007.
- Vlase T., Vlase G., Docu N., and Bolcu C., Processing of Non-Isothermal TG Data, *J. Thermal. Anal. Calorim.*, **80**, 59-64, 2005.
- Sewry J.D. and Brown M.E., Model-free Kinetic Analysis, *Thermochimica Acta*, **390**, 217-225, 2002.
- Naseri I., Kazemi A., Bahramian A.R., and Kashani M.R., Polymerization of Phenol Formaldehyde in Solvent-Saturated Vapor and Study on the Microstructure and Mechanical Properties of Novolac Aerogel Product, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **26**, 427-435, 2014.

20. Naseri I., Kazemi A., Bahramian A.R., and Razzaghi Kashani M., Preparation of Organic and Carbon Xerogels Using High-Temperature-Pressure Sol-Gel Polymerization, *Mater. Design*, **61**, 35-40, 2014.
21. Meyer K. and Klobes P., Comparison Between Different Presentations of Pore Size Distribution in Porous Materials, *Fresen. J. Anal. Chem.*, **363**, 174-178, 1999.
22. Seifi A., Bahramian A.R., and Sharif A., Correlation Between Structure and Oxidation Behavior of Carbon Aerogels, *J. Energ. Storage*, **7**, 195-203, 2016.
23. Khawam A. and Flanagan D.R., Solid-state Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals, *J. Phys. Chem. B.*, **110**, 17315-17328, 2006.
24. Šesták J. and Berggren G., Study of the Kinetics of the Mechanism of Solid-State Reactions at Increasing Temperatures, *Thermochimica Acta*, **3**, 1-12, 1971.

Archive of SID