



تاثیر نانوذرات ایتريا بر پایداری ساختاری آئروژل سیلیکا در دمای بالا

مجتبی ابراهیمی

دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد دانشگاه صنعتی مالک اشتر

غلامرضا گردانی

دانشیار مجتمع علم مواد و مواد پیشرفته الکترومغناطیس دانشگاه صنعتی مالک اشتر

چکیده

در این تحقیق به بررسی اثر نانوذرات ایتريا (Y_2O_3) بر پایداری ساختاری آئروژل‌های سیلیکا در دماهای بالا پرداخته شده است. یکی از مهمترین دلایل افت عملکرد حرارتی آئروژل‌های سیلیکا فروپاشی ساختاری آنها در دمای بالا است. دو نمونه از طریق روش سل-ژل سنتز و تحت خشک کردن محیطی قرار گرفت: آئروژل سیلیکا خالص و نانوکامپوزیت حاوی ۱۰ درصد حجمی نانوذرات ایتريا. نانوذرات ایتريا بصورت فیزیکی به ساختار آئروژل سیلیکا اضافه شدند. تکنیک‌های مشخصه‌یابی مختلفی از جمله پراش پرتو ایکس، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوری، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی، ایزوترم‌های جذب-واحدی نیتروژن، تجزیه و تحلیل مساحت سطح (BET)، توزیع اندازه منافذ (BJH) و اندازه‌گیری انقباض خطی در دماهای بالا انجام شد. تصاویر FESEM توزیع یکنواخت نانوذرات ایتريا را در زمینه آئروژل سیلیکا نشان داد. نتایج XRD و FTIR ترکیب موفقیت آمیز نانوذرات ایتريا را در زمینه آئروژل سیلیکا تایید کردند. نانوکامپوزیت با ۱۰ درصد حجمی ایتريا با جلوگیری از کاهش سطح ویژه به میزان ۴۰/۸۱ درصد و جلوگیری ۳۱/۲۸ درصدی در کاهش حجم منافذ نسبت به آئروژل سیلیکا در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد پایداری ساختاری بهتری را نشان داد. علاوه بر این، این نانوکامپوزیت ۱۱/۵ درصد انقباض خطی کمتری را در محدوده دمایی ۶۰۰-۱۲۰۰ درجه سانتی گراد نسبت به آئروژل سیلیکا نشان داد. این یافته‌ها نشان می‌دهد که نانوپودر ایتريا به طور قابل توجهی پایداری ساختاری آئروژل‌های سیلیکا را افزایش می‌دهد و آنها را برای کاربردهای در دمای بالا مناسب‌تر می‌کند.

واژگان کلیدی: آئروژل سیلیکا، پایداری ساختاری، سل ژل، نانوکامپوزیت، نانوذرات ایتريا

۱- مقدمه

آئروژل‌ها به دلیل سبکی، سطح ویژه و تخلخل بالا، پتانسیل قابل توجهی در طیف وسیعی از کاربردهای مهندسی دارند. در این بین، آئروژل‌های سیلیکا دارای ویژگی‌های منحصر به فردی است. این مواد دارای خواص ویژه مانند مساحت سطح مخصوص زیاد ۵۰۰ تا ۱۲۰۰ متر مربع بر گرم)، تخلخل بالا (بیش از ۹۰٪)، چگالی بسیار کم (۰/۰۰۳ گرم بر سانتی‌متر مکعب)، ضریب شکست کم (۱/۰۵~)، ثابت دی الکتریک بسیار پایین (۱-۲)، هدایت حرارتی بسیار پایین (۰/۰۰۵ W/m²K) هستند که از مزایای آن محسوب می‌شود. از طرفی شکنندگی و ترد بودن سیلیکا آئروژل‌ها و خواص مکانیکی ضعیف، مانند استحکام فشاری، استحکام کششی بسیار پایین و همچنین عدم حفظ رفتار حرارتی مناسب خود در دماهای بالا از معایب این مواد در زمینه کاربردی آن‌ها است (Almeida et al, 2020) و (Chen et al, 2020).

ویژگی‌های منحصر به فرد آئروژل‌های سیلیکا استفاده از آن‌ها را در کاربردهای مختلف امکان‌پذیر می‌سازد: عایق حرارتی، عایق صدا، الکترونیک، دستگاه‌های انرژی (مانند جداکننده‌های باتری لیتیومی)، حامل‌های مواد، کاتالیزورها، حسگرها، مصالح ساختمانی و حتی اکتشاف فضا برای کارهایی مانند جمع‌آوری غبار ستاره‌ای. با این حال، خواص عایق حرارتی آن‌ها در دماهای بالا بر اساس دو مکانیزم به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. اول اینکه بدلیل شفاف بودن آئروژل‌های سیلیکا خالص، این مواد گذردهی تابش مادون قرمز (با طول موج بین ۲ تا ۸ میکرومتر) بالایی دارند که اساساً کاربرد آن‌ها را در دمای بالا محدود می‌کند که این یک مشکل ذاتی است و به این معنی است که آئروژل توانایی ضعیفی در مقابله با انتقال حرارت تشعشعی دارد و این مواد با افزایش سریع انتقال حرارت در دمای بالا مواجه خواهند شد (Li et al, 2021). دومین مکانیزم، فروپاشی ساختاری در دمای بالای ۷۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد است که به طور فاجعه‌باری کاربرد آئروژل سیلیکا را در دماهای بسیار بالا محدود می‌کند. دلیل اصلی فروپاشی ساختاری آئروژل سیلیکا به این دلیل است که در دماهای بالا (۸۰۰-۹۰۰ درجه سانتیگراد)، گروه‌های آلی سطحی به تدریج تجزیه می‌شوند و مواد فرار و گروه‌های هیدروکسیل سیلیکون (Si-OH) تولید می‌کنند. متعاقباً، گروه‌های Si-OH با یک واکنش کم‌آبی با یکدیگر متراکم می‌شوند تا ذرات سیلیس بزرگ‌تری تولید کنند (Si-O-Si)، که توسعه ترک‌ها و فروپاشی شبکه سیلیسی نانومتخلخل را در سیلیکا آئروژل‌ها تسهیل می‌کند. در همین حال، ذرات سیلیس ثانویه تحت دمای بالا شروع به ذوب و تف جوشی می‌کنند که منجر به تولید منافذ درشت می‌شود. در نتیجه، شبکه‌های سیلیسی سه بعدی نانومتخلخل اصلی از بین می‌روند و تغییرات پیچیده‌ای در ساختار منافذ و تکامل اسکلت رخ داده و انقباض حجمی سیلیکا آئروژل‌ها به سرعت افزایش می‌یابد (Li et al, 2023).

یکی از مؤثرترین روش‌ها برای افزایش پایداری ساختاری آئروژل‌های سیلیسی، ساخت کامپوزیت‌های آئروژل است. با ترکیب مواد افزودنی مختلف، این کامپوزیت‌ها خواص مطلوب آئروژل‌ها را حفظ می‌کنند و در عین حال پایداری و رفتار حرارتی آن‌ها را بهبود می‌بخشند. نانوذرات سرامیکی به دلیل پایداری حرارتی ذاتی و مزایای ساختاری، به‌ویژه به عنوان افزودنی‌های آئروژل‌های سیلیکا امیدوارکننده هستند. نانوذرات اکسید ایتريوم (ایتريا) به ویژه به دلیل خواص دی الکتریک، پایداری حرارتی و نقطه ذوب بالا قابل توجه هستند. افزودن تقویت‌کننده‌های در مقیاس میکرونی یا بزرگ‌تر به آئروژل‌های سیلیسی می‌تواند باعث ایجاد ترک شود و یکپارچگی ساختاری آئروژل‌ها را تضعیف کند. بنابراین، نانوذرات صفر بعدی، مانند نانوپودرها، برای افزایش پایداری حرارتی و ساختاری آئروژل‌های سیلیکا بدون به خطر انداختن یکپارچگی آن‌ها ترجیح داده می‌شوند (Aegerter et al., 2014). افزودن تقویت‌کننده‌ها، مانند پودر یا الیاف (به عنوان مثال، سلولز، شیشه، سرامیک)، می‌تواند خواص مکانیکی و عایق حرارتی آئروژل‌های سیلیسی را افزایش دهد.



تحقیقات قبلی روش‌های مختلفی را برای افزایش پایداری حرارتی و خواص عایق بودن آئروژل‌های سیلیکا بررسی کرده‌اند. پاندا و همکاران اثر غلظت مولی و روش‌های خشک کردن را بر سنتز آئروژل سیلیکات بررسی کرد و دریافت که نمونه‌های خشک شده به صورت فوق بحرانی بالاترین پایداری حرارتی و کمترین کاهش وزن را از خود نشان دادند، در حالی که نمونه‌های فوق بحرانی و خشک انجماد در دماهای بالا انقباض حجم کمتری را در مقایسه با نمونه‌های خشک شده در فشار محیط نشان دادند (Panda et al, 2024). لون و همکاران افزایش عایق حرارتی آئروژل سیلیکا را از طریق عملیات حرارتی مورد مطالعه قرار داد و کشف کرد که گرمایش در دمای کمتر از ۶۰۰ درجه سانتیگراد ساختار متخلخل را حفظ می‌کند، رسانایی حرارتی بهینه آئروژل سیلیکا با عملیات حرارتی در دمای ۲۵۰ تا ۳۰۰ درجه سانتیگراد به دلیل ساختار بهینه و تجزیه در اثر حرارت گروه‌های سطحی به دست می‌آید (Lun et al, 2022). وو و همکاران آئروژل‌های سیلیکا تقویت شده با آلومینا را توسعه دادند و نشان دادند که آئروژل سیلیکا حاوی ۴ درصد مولی آلومینا، کمترین رسانایی حرارتی و بالاترین پایداری حرارتی را در ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد با ساختار منافذ و توزیع اندازه ثابت منافذ در مقایسه با آئروژل سیلیکا خالص و همچنین نانوکامپوزیت آئروژل سیلیکا و درصد‌های مولی مختلف آلومینا دارد (Wu et al, 2021). ما و همکاران یک آئروژل سیلیکا اصلاح شده با آلومینا برای بهبود پایداری حرارتی و استحکام مکانیکی ایجاد تولید کردند که پایداری حرارتی بهتری را نشان داد و ساختار متخلخل را تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد در مقایسه با آئروژل سیلیکا خالص حفظ کرد (Ma et al, 2017).

هدف این تحقیق سنتز آئروژل سیلیکا و نانوکامپوزیت آئروژل سیلیکا تقویت شده با ۱۰ درصد حجمی نانوذرات ایتریا (Y_2O_3) بصورت فیزیکی با استفاده از روش سل-ژل و خشک کردن محیطی، برای بررسی پایداری ساختاری آن‌ها در دماهای بالا است. این مطالعه از پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) برای تجزیه و تحلیل ترکیب و توزیع نانوذرات ایتریا و برهم‌کنش آن‌ها با زمینه آئروژل سیلیکا استفاده می‌کند. پایداری سازه با اندازه گیری سطح ویژه، حجم منافذ و انقباض خطی تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد ارزیابی می‌شود. فرضیه‌ها این است که نانوذرات ایتریا پایداری ساختاری را بهبود می‌بخشد، سطح ویژه و حجم منافذ را در دماهای پایین کاهش می‌دهد، ساختار آئروژل را در دماهای بالا حفظ می‌کند و انقباض خطی را کاهش می‌دهد. هدف این تحقیق نشان دادن عملکرد حرارتی و ساختاری تقویت‌شده آئروژل‌های سیلیکا با ایتریا برای کاربردهای در دمای بالا است.

۲- روش تحقیق

در این مطالعه از تترااتیل ارتوسیلیکات ($SiO_4C_8H_{20}$, TEOS, ۹۹٪، مرک)، متانول (CH_3OH , MeOH, ۹۹٪، مرک)، و آب دیونیزه به عنوان پیش‌سازهای اولیه استفاده شد. اسید اگزالیک ($C_2H_2O_4$, ۹۹٪، مرک) و هیدروکسید آمونیوم (NH_4OH , ۲۵٪، مرک) برای تنظیم pH استفاده شد. تری متیل کلروسیلان (C_3H_9ClSi , TMCS, ۹۹٪، Titrachem) و هگزان (C_6H_{14} , ۹۶٪، مرک) به عنوان اصلاح کننده سطح بهره گرفته شده است. از نانوپودر ایتریا (Y_2O_3 , ۹۹٪، سیگما آلدریج، > 50 نانومتر، ۳۰ متر مربع بر گرم) برای ایجاد نانوکامپوزیت استفاده شد. سنتز آئروژل‌های سیلیکا و نانوکامپوزیت‌های آنها با استفاده از روش سل-ژل دو مرحله‌ای انجام شد. در ابتدا، هیدرولیز با مخلوط کردن TEOS و متانول با آب دیونیزه و اسید اگزالیک برای تنظیم pH روی ۲ انجام شد و سپس یک واکنش هیدرولیز در دمای محیط به مدت ۱۸۰ دقیقه انجام شد. واکنش تراکم با افزودن متانول و هیدروکسید آمونیوم، تنظیم pH روی ۸ و هم زدن مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه و سپس ژل شدن به مدت شش ساعت و پیرسازی ژل در متانول به مدت ۲۴ ساعت انجام شد.

اصلاح سطح آبروژل با استفاده از TMCS به مدت هشت ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد انجام شد. فرآیند خشک کردن شامل افزایش تدریجی دما برای کنترل کشش سطحی و به حداقل رساندن شوک دما بود که شامل شش ساعت در دمای اتاق، یک ساعت در ۵۰ درجه سانتی گراد و دو ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد است. برای سنتز کامپوزیت‌های سیلیکا آبروژل و نانوذرات ایتریا، نانوذرات ایتریا با هم زدن اولتراسونیک به مدت ۳۰ دقیقه و به دنبال آن هم زدن مداوم تا همگن شدن، در محلول سل ادغام شدند. مراحل بعدی، از جمله ژل شدن، پیرسازی، اصلاح سطح و خشک کردن، با مراحل سنتز سیلیکا آبروژل خالص یکسان بود. جدول ۱، نمونه‌های سنتز شده و شرایط سنتز آن‌ها را مشخص می‌کند.

جدول ۱- نمونه‌های سنتز شده و شرایط سنتز آن‌ها

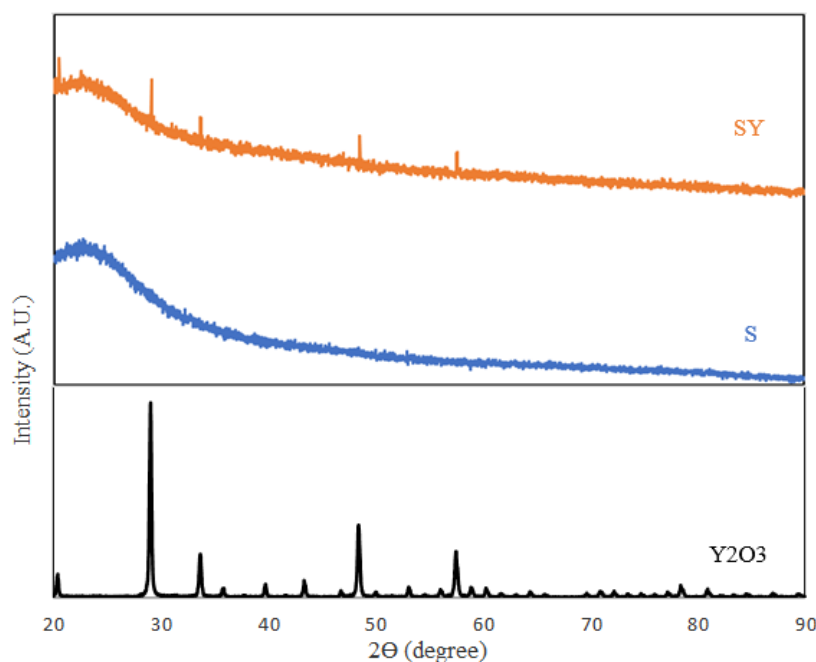
شرایط خشک کردن	درصد حجمی ایتریا	درصد جرمی ایتریا	pH مرحله تراکم	pH مرحله هیدرولیز	نمونه
محیطی	۰	۰	۸	۲	S
محیطی	۱۰	۲۴	۸	۲	SY

تکنیک‌های مشخصه‌یابی مختلف برای تایید سنتز و ارزیابی خواص نمونه‌ها استفاده شد. پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) برای تایید اختلاط نانوذرات ایتریا استفاده شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) تصاویر دقیقی از توزیع نانوذرات ارائه کرد. سطح ویژه، اندازه حفرات و میزان تخلخل با آزمون BET، BJH و آزمون جذب و دفع نیتروژن بررسی شد. به منظور بررسی ساختار و فروپاشی ساختاری نمونه‌ها در دماهای بالا، انقباض خطی نمونه‌ها نیز بررسی شد. داده‌های حاصل از این تکنیک‌های مشخصه‌یابی با استفاده از روش‌های کمی و کیفی، با تجزیه و تحلیل مقایسه‌ای برای ارزیابی تفاوت‌ها در پایداری ساختاری بین سیلیکا آبروژل خالص و نانوکامپوزیت، بررسی شدند.

۳- یافته‌ها

۳-۱- بررسی الگوی پراش پرتو ایکس

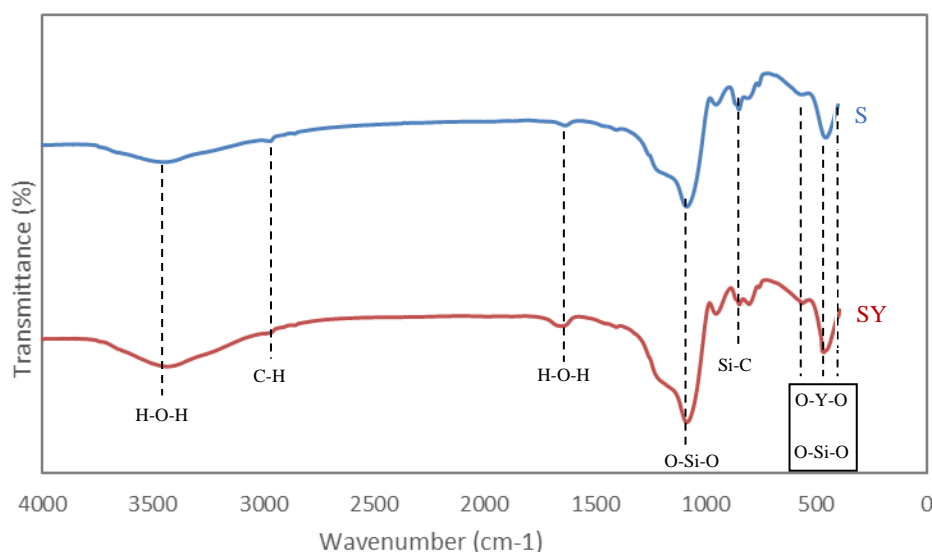
الگوهای پراش اشعه ایکس آبروژل سیلیکا، نانوذرات ایتریا و کامپوزیت آن‌ها در شکل ۱ مورد بررسی قرار گرفت. الگوی پراش اشعه ایکس نانوذرات ایتریا، همانطور که در شکل نشان داده شده است، مطابق با کد مرجع ۹۰۱۴-۹۰۰-۹۶، با پیک‌های مشخصه در زوایای حدود ۲۱، ۲۹، ۳۳، ۴۸ و ۵۷ درجه است. الگوهای پراش اشعه ایکس آبروژل سیلیکا و نانوکامپوزیت‌های آن حاوی مقادیر متفاوتی از نانوذرات ایتریا مقایسه شده است. ماهیت آمورف آبروژل سیلیکا با یک پیک وسیع بین ۲۰ درجه و ۹۰ درجه، مطابق با کد مرجع ۱۱۶۱-۰۳۳-۰۰ نشان داده می‌شود. پیک وسیع نشان می‌دهد که آبروژل بی‌شکل است و هیچ فاز کریستالی مشاهده نمی‌شود. نتایج پراش پرتو ایکس کامپوزیت نشان می‌دهد که پیک وسیع در زاویه ۲۰ تا ۹۰ درجه، ساختار آمورف آبروژل سیلیکا را تایید می‌کند، در حالی که قله‌های متمایز نانوذرات ایتریا در این پیک گسترده مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده ادغام آن‌ها در زمینه آبروژل سیلیکا است. عرض و شدت کم قله‌ها نشان دهنده پراکندگی یکنواخت نانوذرات در کامپوزیت است.



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس نانوپودر ایتریا، آنروژل سیلیکا و نانوکامپوزیت SY.

۲-۳- بررسی آزمون طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)

آزمایش طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) اطلاعات ارزشمندی در مورد ساختار شیمیایی و ویژگی‌های سطح نمونه‌ها ارائه می‌دهد. طیف ایتروژل سیلیکا و کامپوزیت‌های آن حاوی مقادیر مختلفی از نانوذرات ایتریا مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. در شکل ۲، نتایج FTIR برای ایتروژل سیلیکا خالص و کامپوزیت تقویت شده با ۱۰ درصد حجمی نانوذرات ایتریا نشان داده شده است. پیک‌های جذب کلیدی شامل ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن Si-O-Si در 1084 cm^{-1} ، 806 cm^{-1} ، 760 cm^{-1} ، نوار خمشی O-Si-O در 455 cm^{-1} ، و پیوند Si-O ارتعاشات کششی در 953 cm^{-1} ، گروه‌های هیدروکسیل سطحی با قله‌های وسیع در حدود 3434 cm^{-1} و 1628 cm^{-1} نشان داده می‌شوند. حضور ارتعاشات Si-C و گروه‌های عاملی C-H از گروه‌های متیل CH₃، مشاهده شده در قله‌های 1400 cm^{-1} ، 849 cm^{-1} ، 2855 cm^{-1} و 2963 cm^{-1} ، اصلاح سطح موفقیت آمیز را تایید می‌کند. با افزایش حضور نانوذرات ایتریا، پیک‌های مربوط به پیوند O-Y-O در 400 cm^{-1} و 560 cm^{-1} و پیوند Y-O-Y در 460 cm^{-1} ، برجسته‌تر می‌شوند که نشان دهنده حضور آنها در زمینه سیلیکا است در حالی که حالت‌های ارتعاشی جدید مرتبط با ایتریا را معرفی می‌کند، را نشان می‌دهد. تغییرات جزئی و تغییرات در شدت پیک، برهمکنش‌های بین اجزای نانوکامپوزیت را برجسته می‌کند. پیوند شیمیایی بین نانوذرات ایتریا و ذرات سیلیکا برقرار نمی‌شود و نانوذرات ایتریا به صورت فیزیکی به زمینه آنروژل سیلیکا اضافه می‌شوند.



شکل ۲- نتایج آزمون طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز برای نمونه S، SY.

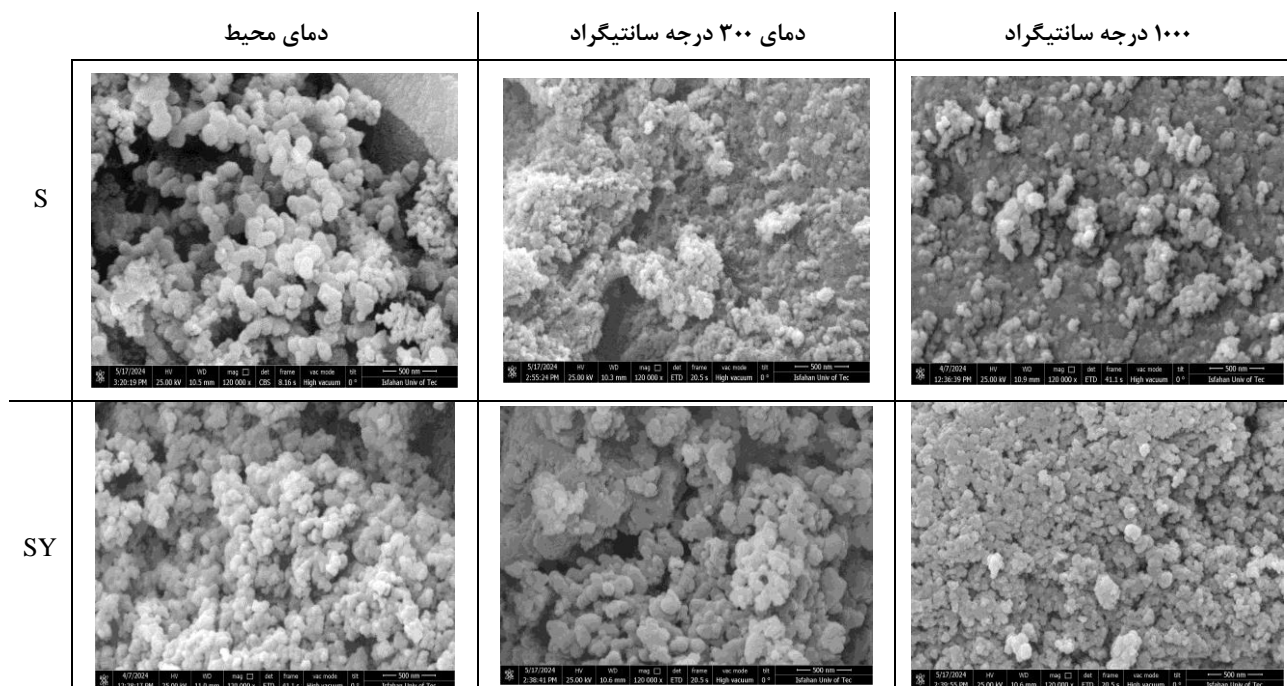
۳-۳- بررسی مورفولوژی

مورفولوژی مربوط به آئروژل سیلیکا و کامپوزیت آئروژل سیلیکا و نانوذرات ایتریا به وسیله تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی در این قسمت بررسی می‌شود. برای بررسی مورفولوژی سطح، تخلخل و اندازه ذرات آئروژل سیلیکا، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. شکل ۳ این تصاویر را هم برای نمونه سیلیکا آئروژل و هم برای نانوکامپوزیت سیلیکا آئروژل حاوی ۱۰ درصد حجمی نانوذرات ایتریا در دمای محیط و پس از قرار گرفتن در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد و ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت با بزرگنمایی ۱۲۰ هزار برابر نشان می‌دهد. این تصاویر نشان می‌دهد که ذرات سیلیس یک شبکه متخلخل سه بعدی با سطوح حفره‌ای، غیر یکنواخت و منافذ متعدد را تشکیل می‌دهند. ذرات ثانویه آئروژل سیلیکا در ذرات اولیه با ابعاد نانومتری جمع می‌شوند و حفره‌های پر از هوا ایجاد می‌کنند. پراکندگی غیر یکنواخت این منافذ به سطح pH در طول سنتز نسبت داده می‌شود که بر واکنش‌های هیدرولیز و تراکم تأثیر می‌گذارد (Aminoroaya et al, 2022). غلظت ناکافی هیدروکسید آمونیوم منجر به هیدرولیز ناقص، تشکیل شبکه سیلیکا غیر یکنواخت با سوراخ‌های کوچک، افزایش تنش مویرگی در طول خشک شدن و کاهش تخلخل می‌شود (Latifi et al, 2018).

تصاویر FESEM همچنین پراکندگی نانوذرات ایتریا را در آئروژل سیلیکا نشان می‌دهد. نانوذرات ایتریا به عنوان پرکننده‌های ساختاری محبوس شده در زمینه سیلیکا آئروژل دیده می‌شوند که نشان‌دهنده یکنواختی خوب به دلیل اعمال امواج اولتراسونیک است. علیرغم عدم وجود پیوند شیمیایی، نانوذرات به خوبی در آئروژل ادغام می‌شوند و به ایجاد یک شبکه سه بعدی کمک می‌کنند. نانوذرات ایتریا ذرات سیلیکا را در برخی مناطق می‌پوشانند و چسبندگی مناسبی را نشان می‌دهند که توسط نیروهای بین مولکولی حفظ می‌شود. با قرار گرفتن در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد و ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، آئروژل سیلیکا تخلخل کاهش یافته و تجمع ذرات یا آگلومره شدن افزایش می‌یابد که به طور قابل توجهی بر ساختار آن تأثیر می‌گذارد. با این حال، نانوکامپوزیت یکپارچگی ساختاری بهتری را در دماهای بالا حفظ می‌کند، به لطف ماهیت نسوز نانوذرات



ایتريا، اگرچه مقداری دانه‌بندی و چسبندگی ذرات مشاهده می‌شود. این پایداری ساختاری در دماهای بالا با نتایج آزمایش BET مطابقت دارد و کارایی نانوذرات ایتريا را در حفظ ساختار آئروژل سیلیکادر دمای بالا برجسته می‌کند.



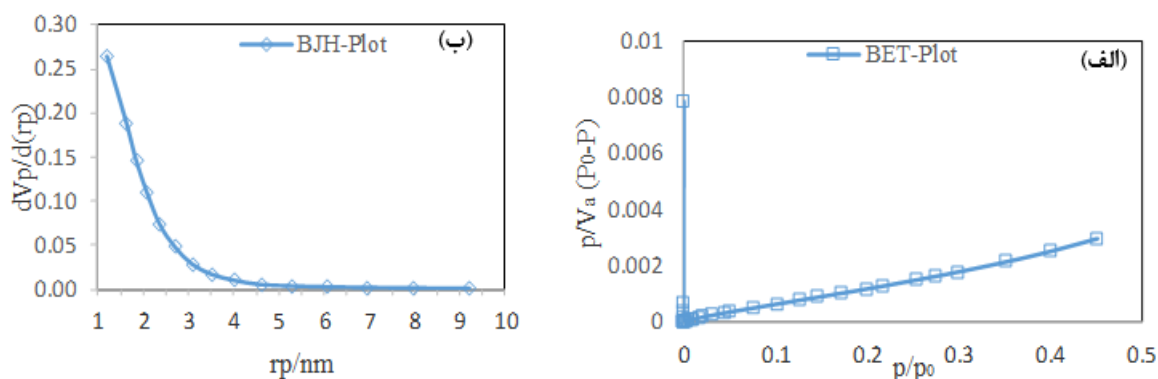
شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی FESEM برای نمونه S و SY در دماهای محیط، ۳۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد.

۳-۴- آزمون تعیین سطح ویژه BET

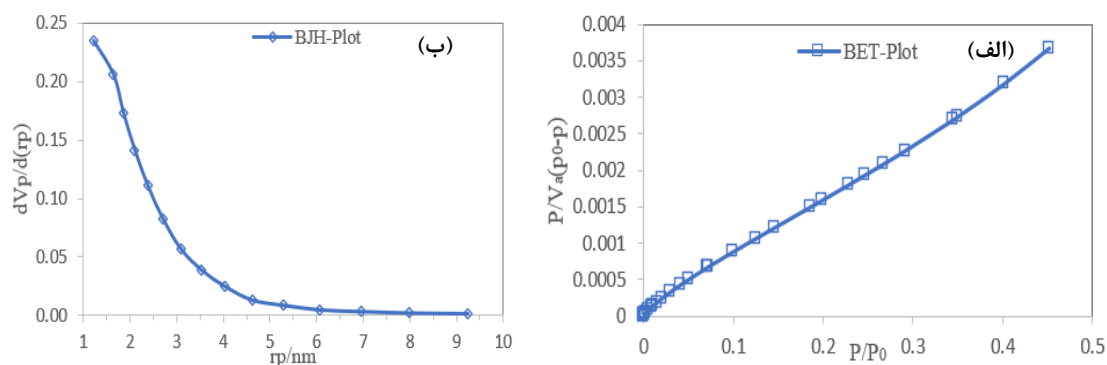
به منظور بررسی سطح ویژه، قطر و حجم منافذ در نمونه‌های سیلیکا آئروژل و نانوکامپوزیت، آزمایش‌های سطح ویژه انجام شد. ایزوترم‌های جذب و دفع برای نمونه‌های S (آئروژل سیلیکا خالص) و SY (نانوکامپوزیت)، همراه با نمودارهای اصلی BET و BJH، مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. نتایج آزمون BET و BJH برای نمونه S و SY در دمای محیط به ترتیب در شکل ۴ و ۵ نشان داده شده است. نمودار BET برای هر دو نمونه روند صعودی را نشان می‌دهد، که نشان دهنده سطح ویژه بالا با منافذ زیاد، مشخصه آئروژل‌ها است. نوع منحنی نشان دهنده وجود ریز منافذ (کمتر از ۲ نانومتر) و مزوپورها (۲-۵۰ نانومتر) است. نمودار BJH یک منحنی صاف و صعودی را نشان می‌دهد که حول قطر حفره کمتر از ۲ نانومتر به اوج می‌رسد که نشان دهنده تخلخل قابل توجه است. نمونه S در مقایسه با نمونه SY که تعداد منافذ بیشتری با قطر بیش از ۲ نانومتر داشت، حفره‌های ریز متخلخل بیشتری را نشان داد. حضور نانوذرات ایتريا در نمونه SY، ساختار منافذ را تغییر داده و منافذ ریز را به دلیل تشکیل یک شبکه سه بعدی و جلوگیری از انقباض در طول خشک شدن در مقایسه با آئروژل سیلیکا خالص کاهش داد. جدول ۲ مقادیر مساحت سطح ویژه، متوسط قطر منافذ و حجم منفذ را نشان می‌دهد. آئروژل سیلیکا خالص (S) دارای سطح ویژه و حجم منافذ کل بالاتری نسبت به نانوکامپوزیت (SY) بود، زیرا نانوذرات ایتريا فضاهای خالی و مساحت سطح ویژه را در نانوکامپوزیت کاهش دادند. میانگین قطر منافذ در سیلیکا آئروژل خالص کمتر از نانوکامپوزیت بود که به



مراحل تراکم و خشک شدن در سنتز نسبت داده شد. نانوذرات ایتریا به عنوان یک هسته اولیه عمل می کند، شبکه ای پایدار را تشکیل می دهد و از فروپاشی منافذ در طول خشک شدن جلوگیری می کند و در نتیجه منافذ بزرگتری ایجاد می کند.



شکل ۴- (الف) منحنی BET (ب) منحنی BJH نمونه S در دمای محیط.



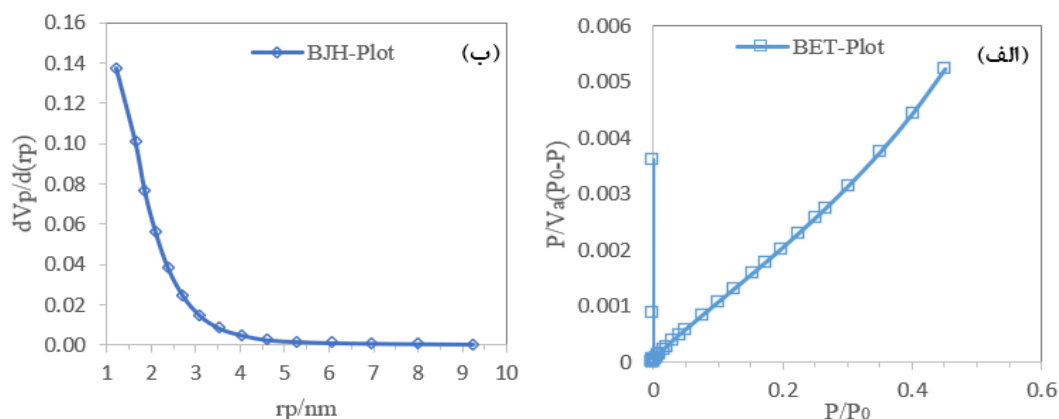
شکل ۵- (الف) منحنی BET (ب) منحنی BJH نمونه SY در دمای محیط.

جدول ۲- نتایج به دست آمده از آنالیز BET و BJH نمونه آئروژل سیلیکا (S) و نمونه SY در دمای محیط

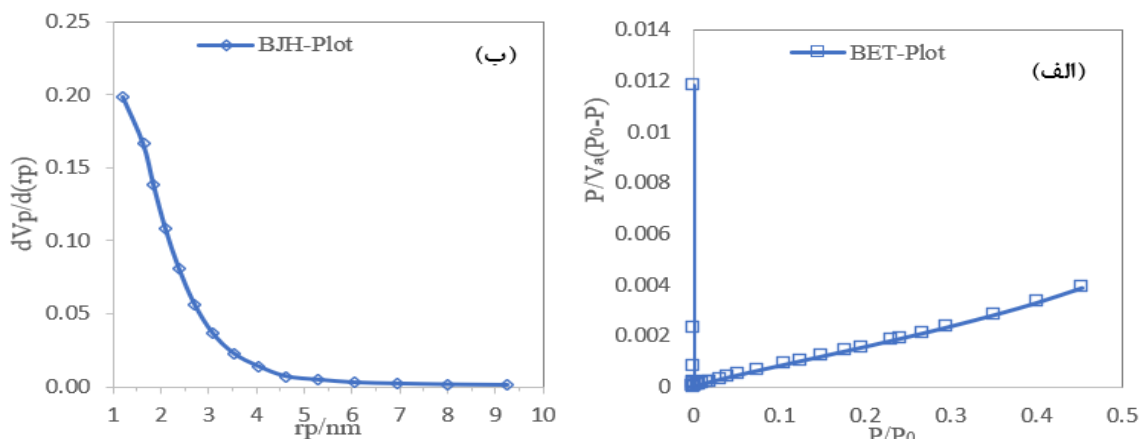
نمونه	مساحت سطح ویژه (m^2/gr)	میانگین قطر حفره ها (nm)	حجم کل حفره ها (cm^3/gr)
S	۷۵۲/۲۳	۲/۷۲	۰/۵۱۲۱
SY	۵۶۴/۲۰	۳/۴۱	۰/۴۸۲۲

برای بررسی حضور نانوذرات ایتریا بر سطح ویژه، حجم حفرات و میانگین قطر حفرات بر ساختار آئروژل سیلیکا در دماهای بالا، نمونه S و SY در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت قرار گرفتند. نمودار BET و BJH آئروژل سیلیکا یا همان نمونه S و نمونه SY بعد از قرار گرفتن در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت به ترتیب در شکل ۶ و ۷ نشان داده شده است. با توجه به شکل ها هر دو نمونه رفتار کلی یکسانی با نمودار قبل از قرار گرفتن در دمای ۱۰۰۰ درجه

دارند. مقادیر مساحت سطح، میانگین قطر حفرات و حجم حفرات به دست آمده در جدول ۳ آورده شده است. با توجه به جدول مشاهده می‌شود که آئروژل سیلیکا خالص با قرار گرفتن در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت کاهش بیشتر از ۴۰ درصدی را در مساحت سطح ویژه و حجم کل حفرات تجربه می‌کند یا به عبارتی دیگر آئروژل سیلیکا خالص دچار فروپاشی بیشتر از ۴۰ درصدی در ساختار خود می‌شود که عدد بسیار بالایی است و این فروپاشی باعث می‌شود که در دمای مذکور عملکرد حرارتی آئروژل سیلیکا خالص به شدت افت کند و کارایی لازم را نداشته باشد، زیرا با این فروپاشی گسترده در ساختار، هدایت حرارتی جامد و در نتیجه آن انتقال حرارت کلی به شدت افزایش می‌یابد. اما با اضافه کردن نانوذرات ایتریا به ساختار آئروژل سیلیکا خالص، کاهش در مساحت سطح ویژه و حجم حفرات به ترتیب به ۱/۴۴ درصد و ۱۳/۱۴ درصد تنزل پیدا میکند که عددی بسیار پایین است و نشان‌دهنده این است که ساختار و اسکلت به خوبی توانسته است خودش را حفظ کند و همین موضوع باعث می‌شود که نانوکامپوزیت بتواند در دماهای بالا نیز رفتار حرارتی خوب خود را داشته باشد. به عبارتی دیگر، حضور نانوذرات ایتریا در ساختار آئروژل سیلیکا باعث جلوگیری بیشتر از ۴۰ درصدی در کاهش مساحت سطح ویژه و بیشتر از ۳۰ درصدی در کاهش حجم کل حفره‌ها می‌شود. این اعداد به خوبی تاثیر نانوذرات ایتریا در حفظ ساختار و اسکلت آئروژل سیلیکا خالص و پایداری آن در دماهای بالا را نشان می‌دهد. با توجه به اینکه میزان کاهش قطر میانگین حفرات در نانوکامپوزیت بیشتر از آئروژل سیلیکا خالص است ولی در نمونه SY همچنان میانگین قطر حفرات بیشتر از نمونه سیلیکا خالص است. کاهش بیشتر میانگین قطر حفرات در نانوکامپوزیت را می‌توان به حضور بیشتر منافذ ناپایدار نسبت داد که به این معنی است درجه حرارت بالا منافذ ناپایدار را تخریب کرده و باعث یکنواخت شدن اندازه منافذ خواهد شد.



شکل ۶- (الف) منحنی BET (ب) منحنی BJH نمونه S بعد از قرار گرفتن در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت.



شکل ۷- (الف) منحنی BET (ب) منحنی BJH نمونه SY بعد از قرار گرفتن در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت.

جدول ۳- نتایج به دست آمده از آنالیز BET و BJH نمونه آئروژل سیلیکا (S) و نمونه SY بعد از قرار گرفتن در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت

نمونه	مساحت سطح ویژه (m ² /gr)	کاهش مساحت سطح ویژه (%) [*]	میانگین قطر حفره ها (nm)	کاهش میانگین قطر حفرات (%) [*]	حجم کل حفره ها (cm ³ /gr)	کاهش حجم کل حفرات (%) [*]
S	۴۳۴/۳۹	٪ ۴۲/۲۵	۲/۶۲	٪ ۳/۶۷	۰/۲۸۴۶	٪ ۴۴/۴۲
SY	۵۵۶/۰۷	٪ ۱/۴۴	۳/۰۱	٪ ۱۱/۷۳	۰/۴۱۸۸	٪ ۱۳/۱۴

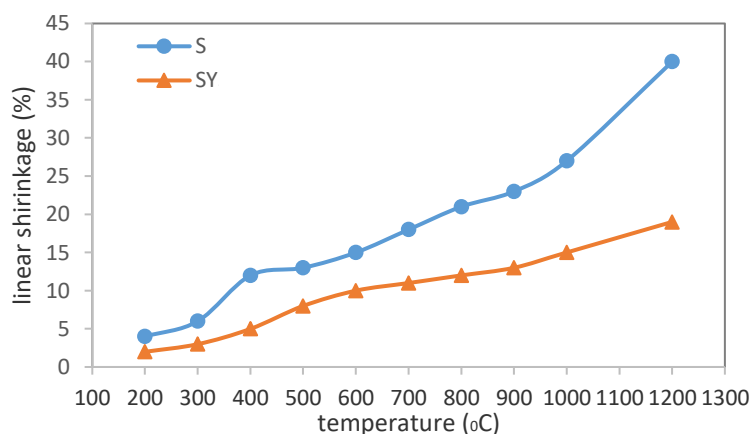
*نسبت به نمونه قبل از قرار گرفتن در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت (مبنای محاسبات جدول ۲ می باشد).

۳-۵- انقباض خطی آئروژل سیلیکا خالص و نانوکامپوزیت

به منظور بررسی پایداری ساختار و اسکلت آئروژل، انقباض خطی برای نمونه S و SY در دماهای مختلف اندازه گیری شد. ابتدا چگالی نمونه ها قبل از انجام هر گونه فرآیندی روی آن ها، اندازه گیری شد و سپس نمونه ها در دمای مورد نظر به مدت دو ساعت قرار گرفتند و دوباره چگالی نمونه ها بعد از قرار گرفتن در دمای مورد نظر اندازه گیری شد و میزان انقباض خطی نمونه ها در دمای مختلف بدست آمد. شکل ۸ نمودار انقباض خطی نمونه های S و SY در دماهای مختلف را نشان می دهد. با توجه به شکل ۸ به وضوح مشخص است که میزان انقباض خطی یا به عبارتی دیگر میزان انقباض نانوکامپوزیت در دماهای مختلف کمتر از آئروژل سیلیکا خالص است. هر چه دما افزایش پیدا کند میزان اختلاف انقباض خطی این دو نمونه بیشتر میشود. شیب افزایش انقباض خطی در آئروژل سیلیکا خالص از دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد به بعد شدت بیشتری می گیرد و نشان می دهد که فروپاشی ساختاری در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد به بعد شدت بیشتری به خودش می گیرد. البته افزایش ناگهانی انقباض خطی آئروژل سیلیکا خالص از دمای ۳۰۰ به ۴۰۰ درجه سانتی گراد میتواند نمایانگر این موضوع باشد که از دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد به بعد ساختار آئروژل دچار فروپاشی بسیار زیادی می شود و شروع عدم کارایی آئروژل سیلیکا به عنوان عایق حرارتی از دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد به بعد است. حضور نانوذرات ایترا در ساختار آئروژل سیلیکا خالص باعث



بهبود میانگین ۱۱/۵ درصد در میزان انقباض خطی از دمای ۶۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و بهبود میانگین ۴/۵ درصدی از دمای ۲۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌شود.



شکل ۸- نمودار انقباض خطی برای نمونه‌های S و SY در دماهای مختلف.

۴- بحث و نتیجه‌گیری

یافته‌های این مطالعه نشان می‌دهد که ادغام نانوذرات ایتریا به طور قابل توجهی پایداری ساختاری و در نتیجه پایداری حرارتی آئروژل‌های سیلیکا را در دماهای بالا افزایش می‌دهد. الگوهای پراش اشعه ایکس ماهیت آمورف آئروژل سیلیکا را تایید می‌کند و با حضور نانوذرات ایتریا در زمینه آئروژل سیلیکا، پیک‌های مربوط به ایتریا نشان داده می‌شود. نتایج طیف‌سنجی FTIR از این یافته‌ها پشتیبانی می‌کند و حضور تمام پیوندهای ضروری مربوط به هر دو نانوذرات سیلیکا-آئروژل و ایتریا را آشکار می‌کند. تجزیه و تحلیل مورفولوژیکی از طریق FESEM توزیع خوبی از نانوذرات را در زمینه آئروژل نشان می‌دهد که به بهبود یکپارچگی ساختاری کمک می‌کند. در مقایسه با مطالعات قبلی، مانند مطالعات وو و همکاران (۲۰۲۰) و ما و همکاران (۲۰۱۷) که روندهای مشابهی را در تقویت آئروژل سیلیکا با نانوذرات گزارش کردند، نتایج ما افزایش قابل توجهی را در پایداری ساختاری و حفظ سطح ویژه، به ویژه در دماهای بالا نشان می‌دهد. این نشان دهنده تعامل مناسبی بین نانوذرات ایتریا و زمینه آئروژل سیلیکا در نانوکامپوزیت سنتز شده است.

در نتیجه، افزودن نانوذرات ایتریا به آئروژل سیلیکا به طور قابل توجهی پایداری ساختاری آن را بهبود می‌بخشد، سطح ویژه و کاهش حجم منافذ را در دماهای بالا کاهش می‌دهد و از فروپاشی ساختاری و انقباض خطی جلوگیری می‌کند. این پیشرفت‌ها پتانسیل آئروژل‌های سیلیکا تقویت‌شده با نانوذرات ایتریا را برای کاربردهای در دمای بالا برجسته می‌کند.

۵- منابع

- Aegerter, M. A., Leventis, N., & Koebel, M. M. (Eds.). (2011). **Aerogels handbook**. Springer Science & Business Media.
- Latifi, F., Talebi, Z., Khalili, H., & Zarrebini, M. (2018). Effect of processing parameters and pore structure of nanostructured silica aerogel on the physical properties of aerogel blankets. **Materials Research Express*, 5*(5), 055020.
- Chen, Y. X., Hendrix, Y., Schollbach, K., & Brouwers, H. J. H. (2020). A silica aerogel synthesized from olivine and its application as a photocatalytic support. **Construction and Building Materials*, 248*, 118709.
- Almeida, C. M. R., Ghica, M. E., & Duraes, L. (2020). An overview on alumina-silica-based aerogels. **Advances in Colloid and Interface Science*, 282*, 102189.
- Li, C., Chen, Z., Dong, W., Lin, L., Zhu, X., Liu, Q., Zhang, Y., ... (2021). A review of silicon-based aerogel thermal insulation materials: Performance optimization through composition and microstructure. **Journal of Non-Crystalline Solids*, 553*, 120517.
- Li, Z., Wang, Y., Wu, X., Liu, Q., Li, M., Shi, L., & Cheng, X. (2023). Surface chemistry, skeleton structure and thermal safety of methylsilyl modified silica aerogels by heat treatment in an argon atmosphere. **Journal of Non-Crystalline Solids*, 611*, 122335.
- Wu, Y., Wang, X., Liu, L., Zhang, Z., & Shen, J. (2021). Alumina-doped silica aerogels for high-temperature thermal insulation. **Gels*, 7*(3), 122.
- Ma, J., Ye, F., Yang, C., Ding, J., Lin, S., Zhang, B., & Liu, Q. (2017). Heat-resistant, strong alumina-modified silica aerogel fabricated by impregnating silicon oxycarbide aerogel with boehmite sol. **Materials & Design*, 131*, 226-231.
- Panda, D., Sahu, A. K., & Gangawane, K. M. (2024). Effect of molar concentration and drying methodologies on monodispersed silica sol for synthesis of silica aerogels with temperature-resistant characteristics. **Materials Science and Engineering: B*, 299*, 117062.
- Lun, Z., Gong, L., Zhang, Z., Deng, Y., Zhou, Y., Pan, Y., & Cheng, X. (2022). Improvement of the thermal insulation performance of silica aerogel by proper heat treatment: microporous structures changes and pyrolysis mechanism. **Gels*, 8*(3), 141.
- Aminoroaya, A., Bagheri, R., Khorasani, S. N., Talebi, Z., Derakhshanfar, P., & Esmaeely Neisiany, R. (2022). Mesoporous silica aerogel reinforced dental composite: Effects of microstructure and surface modification. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 125*, 104947.



The effect of yttria nanoparticles on the structural stability of silica aerogel at high temperature

Mojtaba Ebrahimi

**Master's student of materials engineering at
Malek**

Gholamreza Gordani

**Associate Professor of Materials Science Complex
and Advanced Materials of Electromagnetism
Malek Ashtar University of Technology**

Abstrac

This study examines the effect of yttria nanoparticles (Y_2O_3) on the structural stability of silica aerogels at high temperatures. Structural collapse at high temperature is a major factor in the reduced thermal performance of silica aerogels. Two samples were synthesized via the sol-gel method and subjected to ambient drying: pure silica aerogel and a nanocomposite containing 10% by volume of yttria nanoparticles. Various characterization techniques, including X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, field emission scanning electron microscopy, nitrogen adsorption-desorption isotherms, BET surface area analysis, BJH pore size distribution, and high-temperature linear shrinkage measurement, were performed. FESEM images showed uniform distribution of yttria nanoparticles in silica aerogel, while XRD and FTIR results confirmed successful incorporation. The nanocomposite exhibited superior structural stability, preventing a 40.81% reduction in specific surface area and a 31.28% reduction in pore volume at 1000°C compared to pure silica aerogel. Additionally, it demonstrated 11.5% less linear shrinkage between 600-1200°C. These findings indicate that yttria nanopowder significantly enhances the structural stability of silica aerogels, making them more suitable for high-temperature applications. This research provides valuable insights into the development of advanced materials for thermal insulation and other high-temperature applications, showcasing the potential of yttria-doped silica aerogels to maintain performance under extreme conditions.



Keywords: “Silica aerogel, structural stability, sol-gel, nanocomposite, yttria nanoparticles”