

سنتز ایروژل‌های آلی و عوامل مؤثر بر ساختار آنها

مهناز شاه‌زمانی^۱، محمود معصومی^۲، روح‌اله باقری^{۳*}

۱- دانشجوی دکتری مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی اصفهان

۲- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

۳- استاد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

تاریخ دریافت: ۹۲/۰۵/۱۲ تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۳/۲۰

پیام نگار: bagheri@cc.iut.ac.ir

چکیده

با گسترش کاربرد ایروژل‌ها در صنعت، اهمیت استفاده از ایروژل‌های پایه آلی و لزوم آشنایی با آنها هر چه بیشتر احساس می‌شود. در این مقاله، تلاش می‌شود مطالعات و پژوهش‌های انجام شده به‌منظور سنتز ایروژل‌های بسپاری و کربنی بررسی شود. به این ترتیب، پس از بررسی فرایند سنتز ایروژل‌های رزورسینول فرمالدهید، پلی‌یورتانی، سلولزی و کربنی، درباره تأثیر شرایط سنتز و عوامل مؤثر بر ساختار و خواص آنها بحث می‌شود. این عوامل، مواردی مانند دما، pH محیط، غلظت کاتالیزورها و غلظت عوامل واکنشگر را در بر می‌گیرد.

کلیدواژه‌ها: ایروژل آلی، فرایند سل-ژل، ایروژل بسپاری آلی، ایروژل کربنی

۱. مقدمه

ایروژل‌ها براساس فرایند سل-ژل تولید می‌شوند. به طوری که ابتدا شبکه‌ای سه‌بعدی حاوی حلال، به روش سل-ژل، ایجاد و سپس این حلال به یکی از روش‌های فوق‌بحرانی^۱، انجمادی^۲ و تبخیر^۳ از ساختار ژل خارج می‌شود. ژل مرطوب به دست‌آمده را می‌توان در مابقی مشخص تحت نام پیرسازی^۴ قرار داد و سپس شستشو کرد. فرایند خشک کردن نیز چنان انجام می‌شود که بافت متخلخل ژل خشک شده تخریب نشود و تغییر حجم محسوسی نسبت به ژل مرطوب اولیه مشاهده نشود. فرایند کامل سل-ژل در نمودار شکل (۱) نشان داده شده است [۸-۵].

ایروژل‌ها گروه ویژه‌ای از فوم‌های سلول‌بازند که اندازه ذرات و حفره‌های ریزساختار آنها در مقیاس نانو به‌شمار می‌آید. این گروه از مواد به علت درصد تخلخل بالا (تا ۹۸٪ حجمی)، از چگالی بسیار پایین و مساحت سطح بالایی برخوردارند [۱]. خواص گرمایی، صوتی، نوری و الکتریکی ناشی از نانساختار ایروژل‌ها، امکان کاربرد آنها را در صنایع مختلف فراهم می‌آورد [۳-۱]. این مواد به‌منظور کاربرد در عایق‌های گرمایی و صوتی، نگهدارنده‌های کاتالیست، الکترودها، سامانه‌های رهایش دارو و بسیاری موارد دیگر گزینه‌ای مناسب به‌شمار می‌روند [۴].

1. Supercritical Drying
2. Freeze Drying
3. Evaporation
4. Aging

* اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی شیمی

عوامل تأثیرگذار بر ساختار و خواص نهایی هر کدام از آنها بررسی شود.

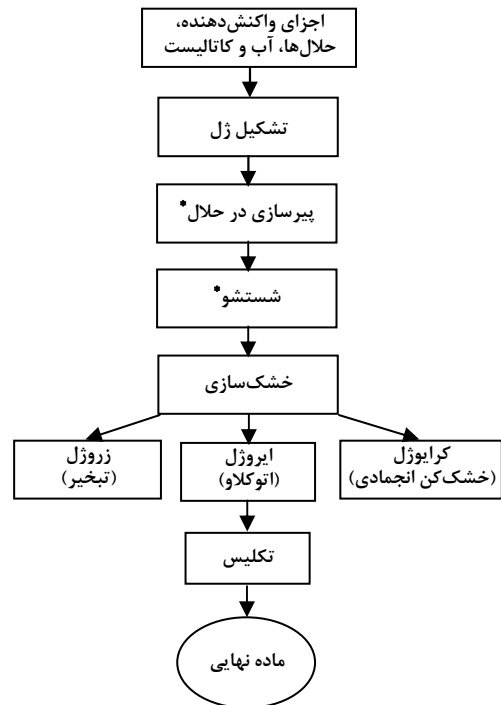
۲. ابروزل‌های پلیمری

مواد^۳ آلی بسیار ساده‌تر از ترکیبات سیلیکا با یکدیگر واکنش می‌دهند و بسپارهای آلی با پیوندهای کووالانسی قوی تشکیل می‌دهند. بنابراین امکان ایجاد گروه جدیدی از ابروزل‌های یکپارچه با ذراتی در اندازه‌های مختلف (کمتر از میکرومتر تا چندصد میکرومتر) با بهره‌گیری از روش سل-ژل-امولسیون فراهم می‌آید [۵، ۱۳]. ژل حاصل از بسپارش سل-ژل معمولاً با استفاده از روش فوق‌بحرانی خشک می‌شود تا حلال درون شبکه آن بدون جمع‌شدگی^۴ و رمبیدن^۵ ساختار خارج شود [۱۰].

نخستین گروه ابروزل‌های آلی خالص را پکالا و همکارانش معرفی کردند. تا مدتها، ابروزل‌های برپایه رزورسینول فرمالدهید (RF) که او سنتز کرد، به عنوان ابروزل‌های آلی شناخته می‌شدند. اما درحال حاضر ابروزل‌های آلی نه تنها از رزین‌های خانواده فرمالدهید، مانند فنل-فرمالدهید [۱۴]، ملامین-فرمالدهید [۱۵]، کرزول-فرمالدهید [۱۶] و فنل-فورفورال [۱۷-۱۹] تولید می‌شوند، بلکه امکان تولید آنها برپایه انواع بسپارهای گوناگونی چون پلی‌ایمید [۲۰، ۲۱]، پلی (اکریل‌آمید)، پلی (اکریلونیتریل)، پلی‌اکریلات [۲۲]، پلی‌استایرن [۲۳] و پلی‌یورتان [۲۴] و غیره نیز وجود دارد [۲، ۵].

گروه دیگر از ابروزل‌های آلی، طبیعی و برپایه زیست‌توده^۶ استوارند. آنها معمولاً از بسپارهای سلولزی [۲۵]، نیتروسولوز و نیز ابروزل‌های سنتز شده از آلژینات [۲۶]، نشاسته [۲۷]، پپتید [۲۸]، کیتین [۲۹]، کیتوسان [۳۰، ۳۱] تشکیل می‌شوند.

در میان مطالعات و پژوهش‌های انجام شده در مورد ابروزل‌های پلیمری، دامنه‌دارترین توجه به خانواده ابروزل‌های رزورسینول-فرمالدهید، پلی‌یورتان و ابروزل‌های سلولزی مبذول شده است که در ادامه به سنتز و عوامل مؤثر بر ساختار این ابروزل‌ها و نیز ابروزل‌های کربنی پرداخته می‌شود.



شکل ۱. مراحل کامل فرایند سل-ژل

(* مرحله پیرسازی و شستشو اختیاری است) [۵].

ابروزل‌ها معمولاً بر پایه ماهیت شیمیایی خود دسته‌بندی و نامگذاری می‌شوند. گروهی از ابروزل‌ها که ساختار آنها از ترکیبهای آلی تشکیل شده است، ابروزل‌های آلی نام دارند و شامل ابروزل‌های بسپاری و ابروزل‌های کربنی‌اند. این گروه از ابروزل‌ها اولین بار توسط کیستلر^۱ و بر پایه سلولوز، نیتروسولوز، ژلاتین، آگار و آلبومین تخم مرغ سنتز و ساخته شد [۲]. پس از آن پکالا^۲ و همکارانش در سال ۱۹۸۹ از طریق پیرولیز ابروزل‌های بسپاری بر پایه رزورسینول فرمالدهید، در محیط خنثی، موفق به تولید ابروزل‌های کربنی شدند [۹، ۱۰]. ابروزل‌های بسپاری نسبت به ابروزل‌های معدنی بخصوص سیلیکا ابروزل‌ها استحکام بیشتری دارند [۱۱]. ابروزل‌های کربنی نیز علاوه بر مساحت زیاد و ساختار نانومتخلخل به دلیل برخورداری از رسانایی الکتریکی بسیار، مورد توجه قرار گرفته‌اند. آنها معمولاً در مخازن سوخت هیدروژنی، کاتالیست‌ها، ابرخازن‌ها، آند باتری‌های لیتیومی قابل شارژ، به کار می‌روند [۴، ۱۰، ۱۲].

با توجه به اهمیت کاربرد ابروزل‌های بسپاری آلی در زمینه‌های مختلف، در این مقاله تلاش می‌شود با مروری بر پژوهش‌های صورت گرفته، پس از بیان روش سنتز تعدادی از ابروزل‌های آلی،

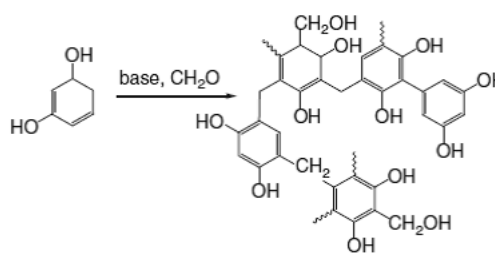
3. Precursor
4. Shrinkage
5. Collapse
6. Biomass-Based Aerogel

1. Kistler
2. Pekala

۱.۲. ابروژل‌های رزورسینول-فرمالدهید

ایروژل رزورسینول-فرمالدهید (RF)، نخستین بار از بسپارش تراکمی رزورسینول با فرمالدهید در محیطی آبی و با حضور کاتالیست بازی سدیم کربنات سنتز شد. ژل‌های مرطوب آن نیز با استفاده از کربن‌دی‌اکسید فوق بحرانی خشک شدند. سپس، مطالعات دیگری مبنی بر سنتز ابروژل‌های RF با هردو کاتالیت بازی و اسیدی گزارش شد [۵،۸،۹]. فرایند شیمی فیزیکی تشکیل ژل مرطوب RF بسیار شبیه به فرایند تشکیل ژل‌های معدنی است. رزورسینول با اینکه دقیقاً مانند فنل سه مکان فعال بر روی حلقه آروماتیک خود دارد، اما حدود ۱۰ تا ۱۵ مرتبه فعالتر از آن عمل می‌کند. بنابراین، امکان واکنش آن با فرمالدهید در دماهای پایین‌تر نیز وجود دارد [۲].

سنتز ابروژل‌های رزورسینول فرمالدهید - در سنتز ابروژل‌های RF، ابتدا رزورسینول با فرمالدهید واکنش داده و رزورسینول هیدروکسی‌متیله تولید می‌شود (یا متیل‌سازی) و سپس گروه‌های متیلن هیدروکسی به منظور تشکیل خوشه‌های نانومتری از طریق آبگیری با هم متراکم می‌شوند. به این ترتیب، با ادامه این واکنش اتصالات عرضی ایجاد و ژل تشکیل می‌شود. عواملی مانند دما، pH، و غلظت واکنشگرها بر فرایند تشکیل این خوشه‌ها در فرایند سل-ژل بسیار مؤثرند. ساختار شیمیایی شبکه بعد از تشکیل ژل در شکل (۲) دیده می‌شود.



شکل ۲. سازوکار کلی تشکیل ژل RF در حضور کاتالست بازی [۳۲]

فرایند تولید این ابروژل‌ها در حضور کاتالیست بازی معمولاً در چهار مرحله انجام می‌گیرد. در مرحله اول، تشکیل ژل رخ می‌دهد. به این ترتیب که پس از انحلال مقدار معینی از رزورسینول و

کاتالیست در آب، فرمالدهید اضافه می‌شود. سپس، مخلوط در ظرف واکنش در دمای مناسب به مدت معین قرار می‌گیرد تا ژل تشکیل شود. پس از تشکیل ژل، مرحله پیرسازی^۲ انجام می‌شود. در این مرحله ژل حاصل، از قالب خارج شده و سپس در حلالی آلی مانند متانول/استون به منظور افزایش چگالی اتصالات عرضی قرار داده می‌شود. پس از پیرسازی، ژل مرطوب چندین مرتبه با حلال‌های جدید متانول/استون به منظور خارج‌سازی آب اضافی و کاتالیست شسته می‌شود تا مرحله خشک‌کردن به سهولت انجام شود. قبل از خشک کردن در کربن‌دی‌اکسید فوق بحرانی، ژل مرطوب که حفره‌های آن از حلال آلی پر شده، در اتوکلاو قرارداده می‌شود و حلال آن پس از چندین مرحله شستشو با CO₂ مایع جایگزین می‌شود. سپس، دما و فشار CO₂ افزایش می‌یابد و در پایان CO₂ فوق بحرانی به آرامی تخلیه می‌شود.

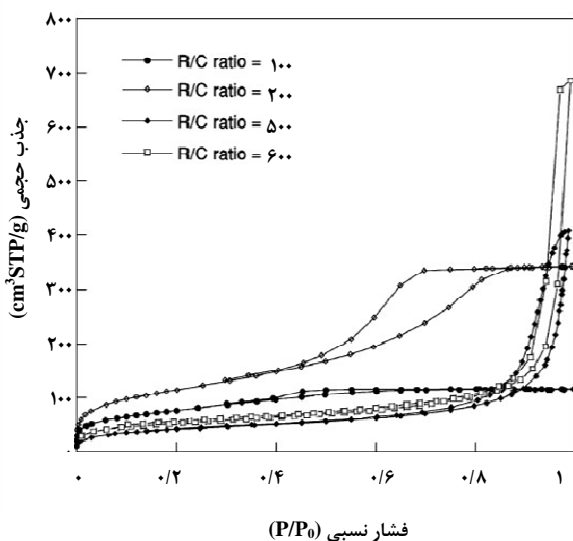
عوامل مؤثر بر ساختار. مطالعات نشان می‌دهد که تغییر شرایط واکنش در ابروژل‌های RF ریخت‌شناسی متفاوتی در ابعاد نانو ایجاد می‌کند. در ابروژل‌هایی که توسط پکالا به روش کاتالیست بازی ساخته شد، اثر عوامل فرایندی مانند غلظت تکپار، کاتالیست و pH محلول بر ساختار و خواصی مانند چگالی، مساحت سطح، اندازه ذرات و توزیع اندازه حفره‌ها به‌طور گسترده بررسی شده است. نسبت رزورسینول به کاتالیست نیز به عنوان عاملی مهم و تأثیرگذار بر ساختار نهایی ابروژل بیان می‌شود. pH سل^۳ نیز ساختار نهایی حفره‌ها و زمان تشکیل ژل را به شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد.

در سنتز ابروژل‌های RF براساس خواصی که از ماده انتظار می‌رود، معمولاً انتخاب دو نسبت رزورسینول به کاتالیست (R/C) و نیز نسبت رزورسینول به آب (R/W) بسیار مهم‌اند. نسبت R/C بر چگالی، مساحت سطح و خواص مکانیکی دلالت می‌کند و نسبت R/W، تخلخل و توزیع اندازه حفره‌های ابروژل‌های RF را تحت تأثیر قرار می‌دهد. اگر مقدار کاتالیست بالا و یا نسبت R/C پایین (≈۵۰) باشد. ذراتی در ابعاد ۳ nm تا ۵ nm تشکیل می‌شود که به صورت لیفی شکل^۴ ظاهر می‌شوند که به آنها ابروژل‌های RF بسیاری گفته می‌شود. در صورتی که مقدار کاتالیست کم باشد (R/C≈۲۰۰)، قطر ذرات بین ۱۱ تا ۱۴ نانومتر و به صورت رشته‌ای از دانه‌های مرواریدند^۵ که اصطلاحاً به آنها ابروژل‌های RF کلونیدی می‌گویند.

2. Aging
3. Sol
4. Fibrous Appearance
5. String of Pearls

1. Cluster

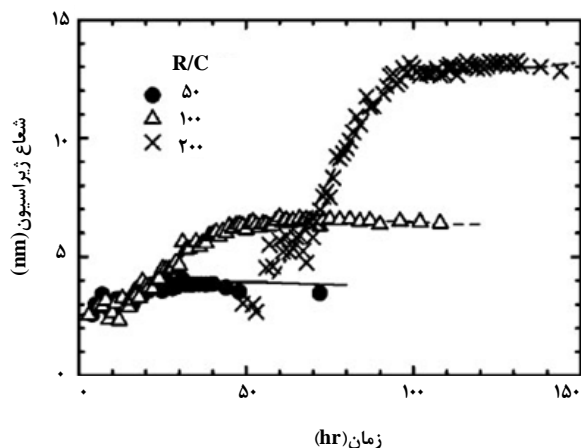
ساختار بین‌ذره‌ای و درون‌ذره‌ای ژل تحت تأثیر قرار می‌گیرد [۳۸]. در شکل (۴) همدماهای جذب و واجذب نیتروژن در ژل‌های رزورسینول فرمالدهید را مشاهده می‌کنید. در این شکل مشاهده می‌شود که با افزایش نسبت R/C حجم N_2 جذب‌شده افزایش می‌یابد. در واقع، اندازه و تعداد خوشه‌های RF تشکیل شده در خلال تشکیل ژل به نسبت R/C وابسته است. در غلظت‌های زیاد کاتالیست (یا نسبت‌های R/C کم) تشکیل ذرات کوچک منجر به ساختار میکروحفره و غلظت‌های کم کاتالیست، به ساختار مزوحفره در ایروزل‌های RF می‌انجامد [۳۹]. تغییر نسبت R/W بر مساحت سطوح تأثیری ندارد، اما مقدار حداکثر توزیع اندازه حفره‌ها با کاهش نسبت R/W، در مقدار R/C ثابت، افزایش می‌یابد [۴۰]. در حالی که در R/W ثابت، توزیع اندازه حفره‌ها با افزایش نسبت R/C افزایش می‌یابد [۴۱].



شکل ۴. همدماهای جذب و واجذب N_2 در ۷۷ K برای ژل‌های رزورسینول فرمالدهید در نسبت‌های R/C متفاوت [۳۹]

به منظور بررسی اثر pH سل بر خواص فیزیکی نهایی ایروزل‌های RF بررسی‌های فراوانی صورت گرفته است، به طوری که عنوان می‌شود که با افزایش مقدار pH، مساحت سطح افزایش می‌یابد [۳۴-۴۲، ۴۴]. در pH‌های بالاتر تشکیل مشتقات هیدروکسی متیلن رزورسینول افزایش می‌یابد و سامانه به سمت تولید خوشه‌های پرشاخه^۳ پیش می‌رود. ساختارهای پرشاخه و

ایروزل‌های RF بسیاری برخلاف ایروزل‌های کلئیدی مساحت سطح زیاد و مدول تراکمی بالایی از خود بروز می‌دهند. این دو نوع ایروزل در اثر خشک‌شدن در شرایط فوق بحرانی، جمع‌شدگی‌های متفاوتی بروز می‌دهند که به ایجاد چگالیهای متفاوت در آنها منجر می‌شود. ایروزل‌های بسیاری چگالی بالاتری را نشان می‌دهند و با نزدیک شدن به ایروزل‌های کلئیدی چگالی آنها کاهش می‌یابد [۳۳].

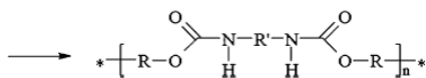
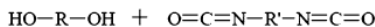


شکل ۳. تغییر شعاع ژیراسیون برحسب زمان در محلول RF با کاتالیست K_2CO_3 در نسبت‌های کاتالیستی مختلف، [۳۴]

مشخصه حفره‌ها در ایروزل‌های RF نیز با تغییر نوع و نسبت کاتالیست تغییر می‌کند. هوریکاوا^۱ و همکارانش در خلال بسپارش و در نسبت‌های R/C متفاوت، اثر کاتالیست‌های مختلف بر شعاع ژیراسیون را مطالعه کردند. این بررسی با بهره‌گیری از پراش پرتو ایکس در زاویه کم صورت گرفت. شکل (۳) تغییرات اندازه شعاع ژیراسیون ذرات با سپری شدن زمان را نشان می‌دهد که با افزایش نسبت R/C، شعاع ژیراسیون اندازه ذرات اولیه افزایش می‌یابد. شکل ذرات نیز با تغییر مقدار کاتالیست، از حالت کروی به قرصی (تخت) شکل تغییر می‌کند [۳۴، ۳۵]. تامون^۲ و همکارانش نشان داده‌اند که در ضمن این بسپارش تراکمی، ذرات شبکه‌ای تشکیل می‌شود و از به هم پیوستن آنها بعد از تشکیل ژل، ساختاری حلقوی از ذرات به وجود می‌آید که در هر حلقه بین ۲۰ تا ۵۰ ذره وجود دارد [۳۶]. نسبت R/C در کنترل اندازه این ذرات و در پی آن اندازه حفره‌ها در ساختار نهایی ژل نقش مهمی ایفا می‌کند [۳۷]. با اضافه کردن حلال‌های مختلف به یاخته RF، زمان تشکیل ژل و

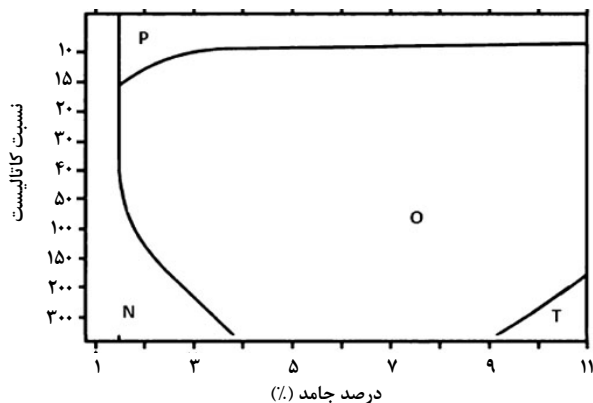
3. HighlyBbranched Cluster

1. Horikawa
2. Tamon



شکل ۵. واکنش کلی بسپارش تراکمی پلی‌ال با ایزوسیانات

بیسمنس و همکارانش [۲۴،۴۶،۴۷]، از طریق یک ایزوسیانات بسپاری آروماتیک در دی‌کلرومتان و در حضور کاتالیست، ژلی را سنتز کردند و به مطالعه اثر دمای تشکیل ژل، زمان پخت، غلظت جامد موجود در سل و نسبت کاتالیست بر خواص ایزوژل نهایی پرداختند. آنان تأثیر نسبت کاتالیست (که به صورت نسبت وزنی ایزوسیانات به کاتالیست تعریف می‌شود) و درصد جامد سل (غلظت سل) را بر خواص ظاهری و چگالی ایزوژل‌های پلی‌یورتان بررسی کردند. این ایزوژل‌ها براساس تغییر نسبت کاتالیست و غلظت سل به صورت پودری، مات و یا شفاف ظاهر می‌شوند. در مواردی نیز حتی ژل تشکیل نمی‌شود. در شکل (۶) این آثار را به صورت نموداری مشاهده می‌کنید.



شکل ۶. اثر نسبت کاتالیست و درصد جامد بر خواص ظاهری ایزوژل پلی‌یورتان (P: پودر، O: مات، T: شفاف، N: بدون تشکیل ژل) و چگالی برحسب (g/cm^3) ، [۴۶]

چگالی ایزوژل‌های سبک‌وزن و نانوساختاری که به روش CO_2 فوق بحرانی توسط بیسمنس و همکارانش سنتز شدند، نسبت به نمونه‌های خشک‌شده در فشار محیط [۴۵] کمتر بود و رسانایی حرارتی پایین‌تری بروز دادند. بنابر گزارش‌های مشابه، چگالی ایزوژل‌های خشک‌شده به روش فوق‌بحرانی معمولاً بین

شبکه‌ای‌شده، پایداری کمتری دارند و سامانه به سمت تولید ذرات بسپاری کوچکتر و پیوسته‌تر^۱ می‌رود. از سوی دیگر، در pH های پایین‌تر، با کاهش آنیون‌های رزورسینول، مشتقات متیلن هیدروکسی کمتر تولید می‌شوند. بنابراین، سامانه‌ای کم‌شاخه پدید می‌آید که در ناحیه هسته‌زایی به مدت طولانی‌تری می‌ماند و در نتیجه ذرات بزرگتری تولید می‌شود.

به‌طور کلی، در ایزوژل‌های RF معمولاً دونوع حفره وجود دارد: ۱. حفره‌های بین ذرات بسپاری که به بزرگ‌حفره‌ها و میان‌حفره‌ها مربوط می‌شود؛ ۲. حفرات داخل ذرات که ریزحفره‌ها را شامل می‌شود. اندازه میان‌حفره‌ها به pH بستگی شدیدی دارد. با کاهش pH، اندازه ذرات و حفره‌های بین ذرات افزایش می‌یابد. در pH های بالا، اتصالات عرضی بین ذرات نقش مهمی در توزیع اندازه حفرات ایفاء می‌کند. افزایش به‌هم‌پیوستگی ذرات اندازه میان‌حفره‌ها را کاهش می‌دهد [۴۳].

۲.۲ ایزوژل‌های پلی‌یورتان

نخستین گروه از ایزوژل‌های پلی‌یورتانی را در سال ۱۹۹۰ تابور^۲ [۴۵]، بیسمنس^۳ و همکارانشان [۴۶] سنتز کردند. ژل مرطوب پلی‌یورتان نیز در نتیجه بسپارش تراکمی پلی‌ال‌ها با پلی‌ایزوسیانات‌های چندعاملی بدست می‌آید و پس از خشک‌کردن به روش فوق بحرانی، ایزوژل پلی‌یورتانی حاصل می‌شود.

سنتز ایزوژل پلی‌یورتان. واکنش‌های شیمیایی در فرایند سل-ژل به ایجاد گروه‌های یورتانی $\text{O}-(\text{CO})-\text{NH}$ و تشکیل شبکه سه‌بعدی پلی‌یورتان منجر می‌شود (شکل (۵)). سرعت روند واکنش آنها به نوع الکل‌ها بستگی دارد، به‌طوری که سرعت مشارکت الکل‌های نوع اول ۱۰ برابر سرعت مشارکت الکل‌های نوع دوم است. این واکنش‌ها در حلال‌های آلی، و در حضور کاتالیست‌هایی مانند نمک‌های فلزی و آمین‌های سه‌گانه صورت می‌گیرد. با تغییر نوع کاتالیست سازوکار بسپارش تغییر می‌کند [۲،۴۷].

در سنتز این ایزوژل‌ها، به دلیل فعالیت گسترده ایزوسیانات، احتمال حضور محصولات فرعی ناشی از واکنش‌های جانبی بسیار زیاد است. بنابراین، برقراری این واکنش‌های جانبی به هنگام سنتز باید در نظر گرفته شود [۲،۴۷].

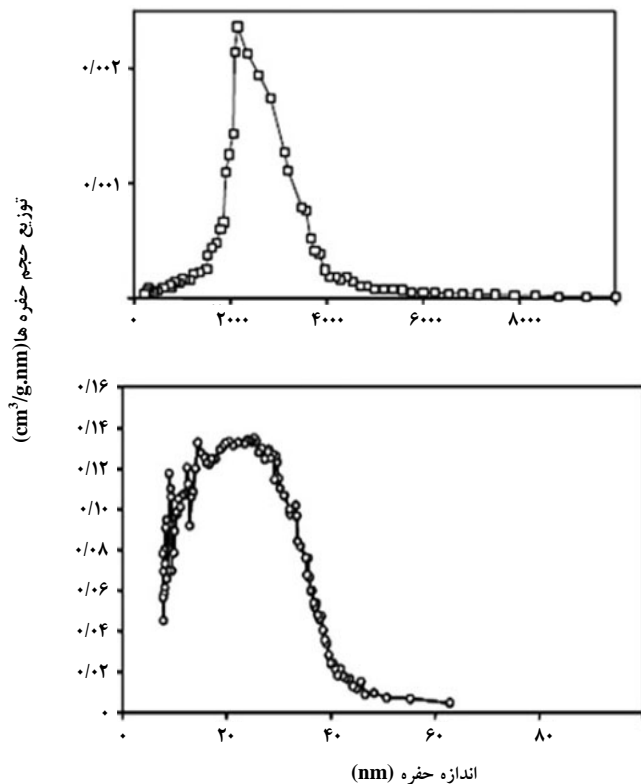
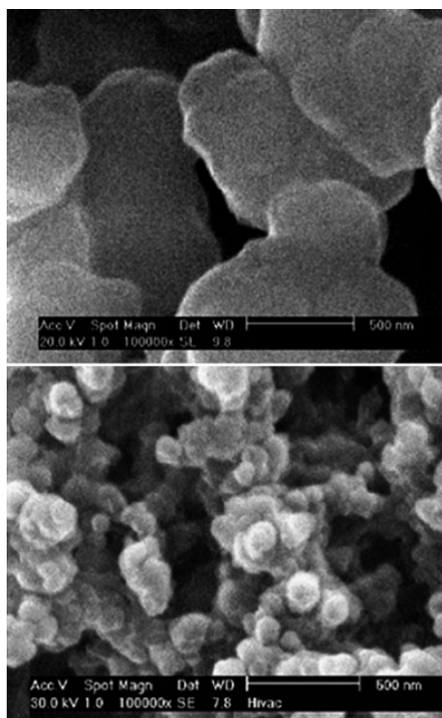
1. Interconnected
2. Tabor
3. Biesmans

مشاهده می‌شود [۵۰].

بخشی از پژوهش‌های انجام شده بر روی ابروزل‌های پلی‌یورتان به هیبریدها و مواد ترکیبی استوار بر پایه سیلیکا مربوط می‌شود. این مطالعات بیشتر به منظور بهبود بخشی خواص مکانیکی ابروزل‌های سیلیکا با حفظ خواص مطلوب آن، مانند رسانایی گرمایی پایین آغاز شد. اغلب این مطالعات را لونتیس^۱ و همکارانش انجام داده‌اند. به طوری که نخستین بار با بهره‌گیری از واکنش گروه‌های $\equiv\text{Si-OH}$ سطح سیلیکا با NCO ایزوسیانات و با پیشرفت فرایند شبکه‌ای شدن در اثر تشکیل ژل با آب باقیمانده بر روی سیلیکا پیوندهای بین ذره‌ای پلی‌اوره به دست آمد. بر اثر این فرایند، با افزایش چگالی سیلیکا ابروزل اولیه، خواص مکانیکی نیز به طور چشمگیری افزایش یافت، در صورتی که اجزای سیلیکا با گروه‌های آمینی عامل‌دار شود، افزایش استحکام بیشتری حاصل خواهد شد [۵۱، ۵۲].

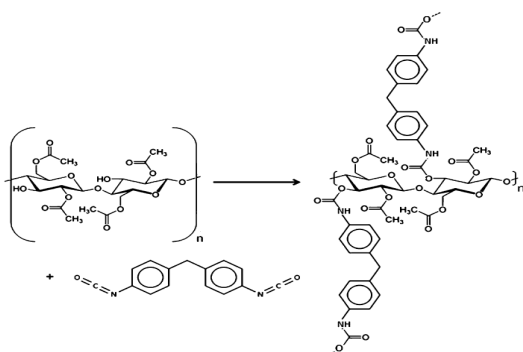
0.05 g/cm^3 تا 0.15 g/cm^3 است و حداقل رسانایی گرمایی آنها در دمای محیط 0.18 W/m K عنوان می‌شود [۴۹].

عوامل مؤثر بر ساختار. به تدریج، با بهبود روش‌ها و سنتز نمونه‌های جدیدتر، مشخصات ساختاری ابروزل‌های بدست آمده نیز بررسی شد. پلی‌ال‌های تکپاری، در مخلوطی از حلال‌های دی‌متیل سولفوکساید و اتیل استات، در حضور کاتالیست با CO_2 فوق بحرانی خشک شدند [۵۰]. تصاویر SEM، کروی بودن ذرات این ابروزل را بروز می‌دهد. علاوه بر آن، بررسی‌های ساختاری حاکی از آن است که محیط واکنش می‌تواند بر خواص نهایی و نیز رسانایی گرمایی ابروزل مؤثر باشد. بنابراین با توجه ویژه به عوامل مختلف، می‌توان رسانایی گرمایی را بهبود بخشید. در شکل (۷) اثر حلال تشکیل ژل، به عنوان عاملی مؤثر بر اندازه ذرات و قطر حفره‌ها



شکل ۷. تصاویر SEM (چپ) و منحنی توزیع اندازه حفره‌ها (راست) دو نمونه ابروزل از مواد مشابه و با نسبت‌های حلال متفاوت (اتیل استات و دی‌متیل سولفوکساید) را مشاهده می‌کنید؛ منحنی‌های بالایی با نسبت $\text{DMSO} < 0.3$ منحنی‌های پایینی با نسبت $\text{DMSO} > 0.3$ هستند [۵۰].

حجم اولیه خود باز می‌گردد. در سنتز ایروزل‌های سلولزی، بهره‌گیری از حلالی سازگار با اجزای واکنش به منظور بهبود حلالیت در حلال‌های آلی بسیار مهم است. در این راستا، گروه‌های هیدروکسیل سلولز به جای گروه‌های شیمیایی دیگر می‌چسبند [۲، ۵۷].



شکل ۸. اتصال یورتانی ایجاد شده بر اثر بسپارش تراکمی سلولز استات و دی‌ایزوسیانات [۲]

عوامل مؤثر بر ساختار ایروزل‌های سلولزی. در میان مطالعات صورت گرفته روی این دسته ایروزل‌ها، بررسی تأثیر عواملی چون تغییر غلظت واکنشگرها و چگالی و تراکم پیوندهای عرضی بر ساختار آنها که به تغییر چگالی و توزیع اندازه حفره‌ها می‌انجامد، نیز مشاهده می‌شود [۵۷]. فیشر^۴ ثابت می‌کند که افزایش چگالی پیوندهای عرضی که با نسبت مولی واحدهای تکراری سلولزی به ایزوسیانات (C/T) سنجیده می‌شود، حتی اگر تأثیر خاصی بر سطح ویژه نداشته باشد، به افزایش چگالی و کاهش اندازه حفره‌ها منجر می‌شود. مطابق شکل (۹)، منحنی توزیع اندازه حفره‌های آن به سمت میان حفره بودن جابه‌جا می‌شود. با افزایش چگالی پیوندهای اتصالات عرضی ($C/T < 2/8$) عوامل سل-ژل (درجه بسپارش و غلظت سلولز استات) هرچه باشد، خواص ساختاری ثابت می‌ماند و اندازه حفره‌ها تغییری نمی‌کند [۲].

۳. ایروزل‌های کربنی

از پیرولیز ایروزل‌های آلی در محیط خنثی، ایروزل‌های کربنی به‌دست می‌آیند. امکان تولید این ایروزل‌ها از سیستم‌های پلی‌یورتان [۵۹]، اکریلونیتریل، فنلیک-فورفورال، ملامین فرمالدهید و رزورسینول فرمالدهید وجود دارد [۶۰، ۶۱].

گزارشهای دیگر از تولید ایروزل‌های هیبریدی سیلیکا/پلی‌یورتان از طریق: ۱. تشکیل ژل تک مرحله‌ای (اختلاط مستقیم اجزای سیلیکا با ایزوسیاناتها در شرایط تشکیل ژل همزمان)، و ۲. بهره‌گیری از سیلیکاهای نانوساختار خشک‌شده^۱، مانند پراکنده کردن سیلیکاهای پیروژنیک^۲ و سیلانهای عامل‌دار به عنوان عوامل جفت‌کننده در محلول‌های ایزوسیانات حکایت می‌کند [۵۳-۵۱، ۱۱].

۳.۲ ایروزل‌های سلولزی

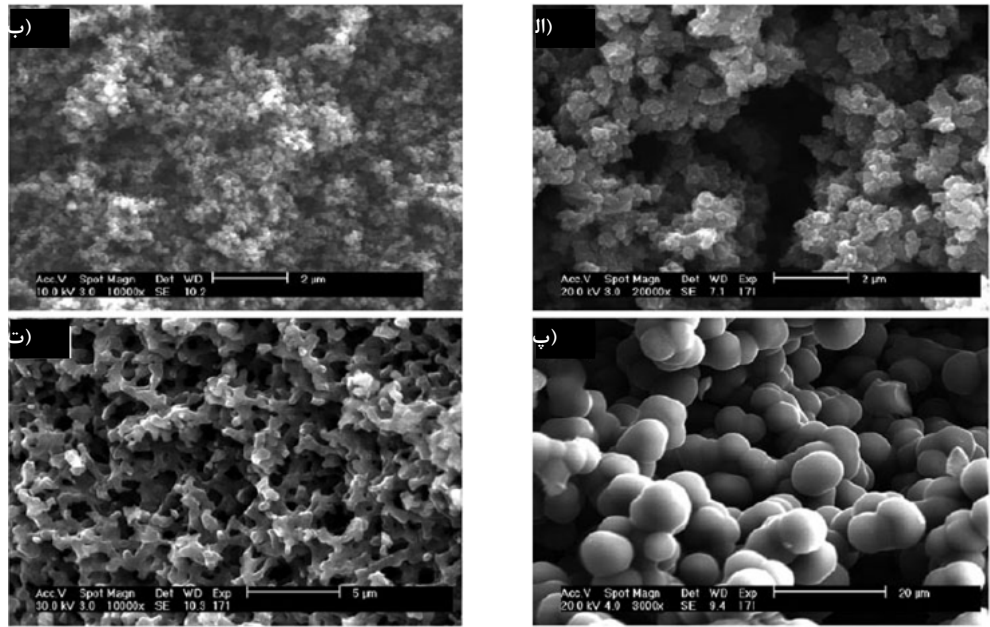
ایروزل‌های سلولزی که جزء ایروزل‌های مبتنی بر زیست‌توده به‌شمار می‌آیند، به دو دسته تقسیم می‌شوند: یک دسته از آنها از خشک کردن ژل‌های فیزیکی (ژل‌هایی که از احیای سلولز به‌دست می‌آید)، و دسته دیگر از خشک کردن ژل‌های شیمیایی (ناشی مشتقات سلولزی) حاصل می‌شود. در گروه اول، سلولز بدون اینکه تخریب و یا به ماده‌ای دیگر تبدیل شود، به لیفچه‌های اصلی و یا حتی زنجیره بسپاری تشکیل‌دهنده‌اش تبدیل و سپس به صورت ژلی متخلخل و سلول با چگالی کم احیاء^۳ و به منظور تشکیل ساختاری سه‌بعدی خشک می‌شود. از این ایروزل‌ها در ساخت قطعات یکپارچه و الیاف و رشته‌های ایروزل سلولزی بهره می‌گیرند. از روش‌ها و تکنیک‌های مختلفی به منظور تولید ایروزل‌هایی با کیفیت بالا سود جسته‌اند [۵۶-۵۴].

دسته دوم، به دلیل تشابه شیمیایی، معمولاً با ایروزل‌های یورتانی طبقه‌بندی می‌شود. واکنش‌هایی که در سنتز آن اتفاق می‌افتد، شبیه پلی‌یورتان است، فقط با این تفاوت که به جای بزرگ‌مولکول پلی‌ال از تکپار آن استفاده می‌شود. مطالعات انجام شده در این زمینه بیشتر براساس شبکه‌ای کردن مشتقات سلولزی با ایزوسیانات استوار است که به تولید سلولز استات کربامات‌ها منجر می‌شود. در شکل (۸) نموداری از واکنش شیمیایی تشکیل سلولز استات را مشاهده می‌کند.

در ژل‌های سلولزی، پس از خشک شدن در شرایط محیطی و در شرایط فوق بحرانی، کاهش حجم و جمع‌شدگی محسوسی مشاهده می‌شود که مقدار آن در شرایط فوق بحرانی به مراتب کمتر است. البته، این کاهش حجم برگشت‌پذیر است و در حضور حلال به

1. Already-Dried
2. Pyrogenic
3. Regeneration

4. Fischer



شکل ۹. تصویر SEM ابروژل‌های کربنی با نسبت‌های رزورسینول به کاتالیست (R/C) و غلظت‌های جرمی RF مختلف. (الف) (R/C=1000, RF=30%(w/w); (ب) (R/C=1000, RF=40%(w/w); (پ) (R/C=1500, RF=30%(w/w); (ت) (R/C=1500, RF=40%(w/w) [۵۸]

جرم حدود ۵۰٪ است [۶۶]. ساختار ابروژل‌های کربنی مانند ساختار ابروژل‌های آلی ناشی از RF با تغییر نسبت رزورسینول به کاتالیست و غلظت جرمی رزورسینول - فرمالدهید تغییر می‌کند که نمونه‌ای از این تغییر ساختار در شکل (۹) مشاهده می‌شود [۵۸، ۶۷].

عوامل مؤثر بر ساختار. دو عامل فرایندی که بر ریزساختار ابروژل‌های کربنی تأثیر مستقیم دارد، عبارتند از: خشک‌کردن و کربنی کردن؛ از روش‌های مختلفی به منظور خارج‌سازی حلال تشکیل ژل بهره می‌گیرند که بر خواص ابروژل‌های آلی RF اثر می‌گذارد. از میان این روش‌ها، روش خشک‌کردن در فشار محیط به منظور سهولت استفاده و قابلیت تجاری سازی بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. بنابراین، در ابروژل‌های RF، تلاش می‌شود تا با کاهش کشش سطحی مایعات و افزایش نسبت رزورسینول به کاتالیست، فرایند خارج‌کردن حلال با کمترین جمع‌شدگی در فشار محیط انجام شود. با افزایش اندازه ذرات و قوی‌تر شدن پیوند بین ذرات، خواص مکانیکی ساختار ژل بهبود می‌یابد و خشک‌کردن ژل در فشار محیط به‌طور موفقیت آمیزی انجام می‌شود [۶۳، ۶۸، ۶۹].

از آنجا که ابروژل‌های کربنی رسانای الکتریکی‌اند، بیشتر به عنوان الکترود در ابرخازن‌ها، واحدهای یونش‌زدایی و پیل‌های سوختی بررسی شده‌اند [۶۲]. اینها، به دلیل سطح مخصوص بالای خود، نسبت به خازنهای معمولی توانایی ذخیره انرژی الکتریکی بیشتری دارند. علاوه بر آن، در یک مقدار تخلخل ویژه می‌توان به روش‌های الکترولیتی، به منظور به‌دام انداختن مقدار بالایی از ترکیبات یونی، مانند سدیم کلرید یا دیگر آلاینده‌های آبی نیز از آنها بهره گرفت [۶۳]. خواص گرمایی آنها نیز مطالعه و بررسی شده است.

ابروژل‌های رزورسینول فرمالدهید از مواد اصلی مورد نیاز برای تهیه ابروژل‌های کربنی رسانای الکتریسیته محسوب می‌شوند. از پیرولیز آنها در دمای ۶۰۰°C تا ۲۱۰۰°C در محیط خنثی، ابروژل‌های کربنی به‌دست می‌آید که علاوه بر خواص ذاتی ابروژل، مانند چگالی کم و میان‌حفره بودن، رسانای الکتریکی نیز هستند و گزینه مناسبی برای کاربرد در ذخیره‌سازی هیدروژن، پیل سوختی و آند باتری‌های لیتیومی یا الکترودهای ابرخازن‌ها به‌شمار می‌روند. [۶۴، ۶۵] در حین پیرولیز، کاهش حجم و افت جرم صورت می‌گیرد. این جمع‌شدگی نمونه معمولاً حدود ۲۰٪ تا ۳۰٪ و کاهش

1. Carbonization

۴. نتیجه‌گیری کلی

در این مقاله به مطالعه سنتز و فرایند تولید ابروژل‌های آلی شامل ابروژل‌های رزورسینول-فرمالدهید، پلی‌یورتان، سلولزی و کربنی پرداخته شد. در ابروژل‌های رزورسینول فرمالدهید، شرایط سنتز بر خواصی مانند مساحت سطح، حجم و توزیع اندازه حفره‌ها مؤثر است. بنابراین، با تغییر شرایط فرایندی و کنترل مناسب تشکیل ژل، در این گروه از ابروژل‌ها طیف وسیعی از مواد نانو ساختار با ویژگی‌های خاص به وجود می‌آید. از میان این عوامل، نوع و غلظت کاتالیست و pH سل از مهم‌ترین عوامل در تعیین خواص نهایی آنها به‌شمار می‌رود. مطالعات اخیر در مورد ابروژل‌های پلی‌یورتان نشان می‌دهد که امکان سنتز مواد میان‌متخلخل و سبک از آنها به منظور بهره‌بردن در نارساها گرمایی وجود دارد. پژوهش‌های انجام شده در ارتباط با ابروژل‌های سلولزی که از لحاظ شیمیایی بسیار شبیه به ابروژل‌های پلی‌یورتانی‌اند، هنوز در مرحله بهبود خواص است. در این جهت، لازم است مطالعات بیشتری به منظور کنترل میزان جمع‌شدگی آنها پس از خشک‌کردن انجام شود. بهبود ناهمگنی ساختار این ابروژل‌ها نیز از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است به طوری که بتوان با پایین نگه‌داشتن چگالی ابروژل، مساحت سطح آن را افزایش داد. ابروژل‌های کربنی نیز با توجه به کاربرد وسیع آنها در زمینه‌های مختلف، از نظر فرایند، تعیین ساختار و کاربرد به‌طور وسیعی توسعه یافته‌اند و در سالهای اخیر توجه زیادی به روش خشک‌کردن این ابروژل‌ها به منظور بهبود و تجاری‌سازی آنها صورت گرفته‌است. گروهی از ابروژل‌های معدنی مانند سیلیکا ابروژل‌ها که به منظور افزایش استحکام با بسپار ترکیب می‌شوند، در گروه مواد ترکیبی سل-ژل/پلیمر قرار می‌گیرند. این گروه از ابروژل‌ها اخیراً حجم زیادی از تحقیقات را به خود اختصاص داده است که پرداختن به جزئیات آن مقاله مستقلی را می‌طلبد.

مراجع

- [1] Hrubesh, L. W., Poco, J. F., "Thin aerogel films for optical, thermal, acoustic and electronic applications". Journal of Non-Crystalline Solids, 188 (1-2), 46-53, (1995).
- [2] Aegerter, M. A., Leventis, N., Koebel, M. M., "Aerogels Handbook: Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies", 1st Ed., Springer, New York, (2011).
- [3] Fricke, J., "Aerogels – highly tenuous solids with fascinating properties". J Non-Cryst Solids, 100(1-3), 169-173, (1988).
- [4] Hrubesh, L. W., "Aerogel applications", J Non-Cryst Solids, 225, 335-334, (1998).
- [5] Pierre, A. C., Pajonk, G. M., "Chemistry of aerogels and their applications", Chem.Rev, 102, 4243-4265, (2002).
- [6] Sakka, S., "Handbook of Sol-gel science: processing characterization and applications, Vol. I: sol-gel processing", 1st Ed., Springer US, (2005).
- [7] Ishizaki, K., Komarneni, K., Nanko, M., "Porous Materials, process technology and applications", 1st Ed., Springer US, (1998).
- [8] Brinker, C. J., Scherrer, G. W., "Sol-gel science, the physics and chemistry of Sol-gel processing", Academic press, Elsevier, London, (1990).
- [9] Pekala, R. W., "Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde", J. Mater. Sci., 24, 3221-3227, (1989).
- [10] Tao, Y., Endo, M., Kaneko, K., "A Review of Synthesis and Nanopore Structures of Organic Polymer Aerogels and Carbon Aerogels", Patents on Chemical Engineering, 01/2010, 1(3), 192-200, (2010).
- [11] Capadona, L. A., Meador, M. A. B., Alunni, A., Fabrizio, E. F., Vassiliras, E., Leventis, N., "Flexible, low-density polymer crosslinked silica aerogels. Polymer", 47(16), 5754-5761, (2006).
- [12] Fricke, J., Tillotson, T., "Aerogel: production, characterization, and applications", Thin solid films, 297, 212-223, (1997).
- [13] Lee, H. J., Song, J. H., Kim, J. H., "Synthesis of resorcinol/formaldehyde gel particles by the sol-emulsion-gel technique", Materials Letters, 37(4-5), 197-200, (1998).
- [14] Wu, D., Fu, R., Sun, Z., Yu, Z., "Low-density organic and carbon aerogels from the sol-gel polymerization of phenol with formaldehyde", J of Non-Cryst Solids, 351(10-11), 915-921, (2005).
- [15] Ruben, G. C., Pekala R. W., "High-resolution transmission electron microscopy of the nanostructure of melamine-formaldehyde aerogels", J Non-Cryst Solids, 186, 219-231, (1995).
- [16] Li, W., Guo, Sh., "Preparation of low-density carbon aerogels from cresol mixture with formaldehyde", Carbon, 38, 1520-1523, (2000).
- [17] Pekala, R. W., Alviso, C. T., Lu, X., Gross, J., Fricke, J. "New organic aerogels based upon a phenolic-furfural reaction", J Non-Cryst Solid, 188, 34-40, (1995).
- [18] Lee, K. N., Lee, H. J., Lee, J. Y., "Direct Formation of Phenolic/Furfural Aerogel Microspheres in Supercritical CO₂", Journal of Dispersion Science and Technology, 22(1), 79-87, (2001).
- [19] Lee, K. M., Lee, H. J., Kim, J. H., "Synthesis of phenolic/furfural gel microspheres in supercritical CO₂", Journal of Supercritical Fluids, 17(1), 73-80, (2000).
- [20] Meador, M. A. B., Ngyuyen, B. N., Guo, H., Vivod H., He, Z., Mallow E., Silva, R., "Improvements to the Synthesis of Polyimide Aerogels", National Aeronautics and Space Administration: NASA Glenn Research Center, online at www.nasa.org.
- [21] Leventis, N., "Polyimide Aerogels by Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP)", Chemistry of Materials, 23(8), 2250-2261, (2011).

- [22] Boday, D. J., Defriend, K. A., Wilson Jr, K. V., Coder, D., Loy, D. A., "Formation of Polycyanoacrylate-Silica Nanocomposites by Chemical Vapor Deposition of Cyanoacrylates on Aerogels", *Chemistry of Materials*, 20(9), 2845-2847, (2008).
- [23] Christophe, D., Daniel, Ch., Giudice, S., Guerra, G., "Syndiotactic Polystyrene Aerogels with α , γ , and ϵ Crystalline Phases", *Chem. Mater.*, 21, 1028-1034, (2009).
- [24] Biesmans, G., Mertens, A., Duffors, L., Woignier, T., Phalippou, J., "Polyurethane based organic aerogels and their transformation into carbon aerogels", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225, 64-68, (1998).
- [25] Fischer, F., Rigaccie A., Pirard, R., Berthon-Fabry, S., Achard, P., "Cellulose-based aerogels", *Polymer*, 2006, 47: p. 7636-7635, (2006).
- [26] Escudero, R. R., Di Renzo, F., Quignard F., "Alginate aerogels as adsorbents of polar molecules from liquid hydrocarbons: hexanol as probe molecule", *Carbohydrate Polymers*, 75, 52-57, (2009).
- [27] Miao, Z., Ding, K., Wu, T., Liu, Z., Han, B., An, G., Miao, S., Yang, G., "Fabrication of 3D-networks of nativestarch and their application to produce porous inorganic oxide networks through a supercritical route", *Microporous and Mesoporous Materials*, 111, 104-109, (2008).
- [28] Scanlon, S., Agelli, A., Boden, N., Koopmans, R. J., Brydson, R., Rayner, C. M., "Peptide aerogels comprising self-assembling nanofibrils", *Micro & Nano Letters*, 2(2), 24-29, (2007).
- [29] Tsiptsias, C., Michailof, C., Staurooulos, G., Panayiotou, C., "Chitin and carbon aerogels from chitin alcogels", *Carbohydrate Polymers*, 76, 535-540, (2009).
- [30] Singh J., Dutta, P. K., Dutta, J., Hunt, A. J., Macquarrie, D. J., Clark, J. H., "Preparation and properties of highly soluble chitosan-L-glutamic acid aerogel derivative", *Carbohydrate Polymers*, 76, 188-195, (2009).
- [31] Mehling, T., Smirnova, I., Guenther, U., Neubert, R. H. H., "Polysaccharide-based aerogels as drug carriers", *J Non-cryst. solids*, 355, 2472-2479, (2009).
- [32] Durairaj, R., "Resorcinol: Chemistry, Technology and Applications", 1st Ed., Springer, Germany, 1-748, (2005).
- [33] Fung, A. W. P., Reynolds, G. A. M, Wang, Z. H., Dresselhaus, M. S, Dresselhaus, G., Pekala, W., "Relationship between particle size and magnetoresistance in carbon aerogels prepared under different catalyst conditions", *J. Non-Cryst. Solids*, 186, 200-208, (1995).
- [34] Horikawa, T., Hayashi, J., Muroyama, K., (a) Controllability of pore characteristics of resorcinol-formaldehyde carbon aerogel, (b) Size control and characterization of spherical carbon aerogel particles from resorcinol-formaldehyde resin", *Carbon*, 42, 1625-1633, 169-175, (2004).
- [35] Pahl, R., Bonse, U., Pekala, R. W., Kinney, J. H., "SAXS investigations on organic aerogels", *J Appl Crystallogr*, 24, 771-776, (1991).
- [36] Tamon, H., Ishizaka, H., Mikami, M., Okazaki, M., "Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde", *Carbon*, 35, 791-796, (1997).
- [37] Saliger, R., Bock, V., Petricevic, R., Tillotson, T., Geis, S., Fricke, J., "Carbon aerogels from dilute catalysis of resorcinol with formaldehyde", *J Non-Cryst Solids*, 221(2-3), 144-150, (1997).
- [38] Fairen-Jimenez, D., Carrasco, M. F., Moreno-Castilla C., "Inter- and Intra-Primary-Particle Structure of Monolithic Carbon Aerogels Obtained with Varying Solvents", *Langmuir*, 24(6), 2820-2825, (2008).
- [39] Mirzaeian, M., Hall, P. J., "The control of porosity at nano scale in resorcinol formaldehyde carbon aerogels", *J Mater Sci.*, 44, 2705-2713, (2009).
- [40] Tamon, H., Ishizaka, H., "Porous characterization of carbon aerogels", *Carbon*, 36, 1397-1399, (1998).
- [41] Yamamoto, Y., Nishimura, T., Suzuki, T., Tamon, H., "Control of mesoporosity of carbon gels prepared by sol-gel polycondensation and freeze drying", *J Non-Cryst Solids*, 288, 46-55, (2000).
- [42] Pekala, R. W., Shaefer, D. W., "Structure of organic aerogels 1. Morphology and scaling", *Macromolecules*, 26(20), 5487-8493, (1993).
- [43] Job N., Pirard, R., Marien, J., Pirard, J. P., "Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol-gel process", *Carbon*, 42, 619-628, (2004).
- [44] Feng, Y., Miao, L., Tanemura, M., Tanemura, S., Suzuki, K., "Effects of further adding of catalysts on nanostructures of carbon aerogel", *Mater Sci Eng B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 148(1-3), 273-276, (2008).
- [45] Tabor R. L., "Microporous isocyanate-based polymer compositions and method of preparation", *US 5478867*, (1995).
- [46] Biesmans, G., Randal, D., Francais, E., Perrut, M., "Polyurethane-based organic aerogels' thermal performance" *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225, 36-40, (1998).
- [47] Dieterich, D., Uhlig, K., "Polyurethanes", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, (2000).
- [48] Biesmans, G., Randall, D., Francais, E., Perrut, M., "The development of polyurethane based organic aerogels and their thermal properties", Perrut & Subra (eds), *Proceedings of the 5th meeting on supercritical fluids*, 1, 5-12, (1998).
- [49] Biesmans G., "Polyisocyanate based aerogel", *Us patent, US5990184 A*, (1999).
- [50] Rigacci, A., Mare'chal, J. C., Repoux, M., Moreno, M., Achard, P., "Elaboration of aerogels and xerogels of polyurethane for thermal insulation", *J Non-Cryst Solids*, 35, 372-378, (2004).
- [51] Zhang, G., Dass, A., Rawashdeh, A. M., Thomas, J. S., Council, J. A., Leventis, J. S., "Isocyanate-crosslinked silica aerogel monoliths: preparation and characterization". *J. Non-Cryst. Sol.*, 350, 152-164, (2004).
- [52] Leventis, N., Mulik, S., Wang, X., Dass, A., Patil, V. U, Leventis, C. S., Lu, H., Churo, G, Capecelatro, A., "Polymer nano-encapsulation of templated mesoporous silica monoliths with improved mechanical properties", *J Non-Cryst Solids*, 354(2-9), 632-644, (2008).
- [53] Yim, T. J., Kim, S. Y., Yoo, K. P., "Fabrication and thermophysical characterization of nano-porous silica-polyurethane hybrid aerogel by sol-gel processing and supercritical solvent drying technique", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 19(1), 159-166, (2002).

- [54] Innerlohinger, J., Weber, H. K., Kraft, G., "Aerocellulose: aerogels and aerogel-like materials made from cellulose", *Macromol. Symp*, 244(1), 126-135, (2006).
- [55] Jin, H., Nishiyama, Y., Wada, M., Kuga, S., "Nanofibrillar cellulose aerogels", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 240(1-3), 63-67, (2004).
- [56] Gavillon, R., Budtova, T., "Aerocellulose: new highly porous cellulose prepared from cellulose-NaOH aqueous solution", *Biomacromolecules*, 9(1), 269-277, (2008).
- [57] Tan, C., Fung, B. M., Newman, J. A, Vu, C., "Organic aerogels with very high impact strength", *Advanced Materials*, 13(9), 644-646, (2001).
- [58] Lu, X., Caps, R., Fricke, J., Alviso, C. T., Pekala, R. W., "Correlation between structure and thermal-conductivity", *J Non-Cryst Solids*, 188(3), 226-234, (1995).
- [59] Biesmans, G., Martens, A., Duffours, L., Woignier, T., Phalippou, J., "Polyurethane based organic aerogels and their transformation into carbon aerogels", *J Non-Cryst Solids*, 225, 64-68, (1998).
- [60] Pekala, R. W., "Synthetic control of molecular structure in organic aerogels", *MRS Online Proceedings Library*, 171, 285-291, (1990).
- [61] Alviso, C. T., Pekala, R. W., Gross, J., Lu, X., Caps, R., Fricke, J., "Resorcinol-Formaldehyde and Carbon Aerogel Microspheres", *MRS Online Proceedings Library*, 431, (1996).
- [62] Pekala, R. W., Farmer, J. C., Alviso, C. T., Tran, T. D., Mayer, S. T., Miller, J. M., Dunn, B., "Carbon aerogels for electrochemical applications", *J Non-Cryst Solids*, 225, 74-80, (1998).
- [63] Fricke, J., Emmerling, A., "Aerogels – Recent progress in production techniques and novel applications", *J. Sol-Gel Sci Technol*, 13(1-3), 299-303, (1998).
- [64] Petricevic, R., Gloor, M., Fricke, J., "Planar fibre reinforced carbon aerogels for application in PEM fuel cells", *Carbon*, 39(6), 857-867, (2001).
- [65] Fabry, S. B., Langohr, D., Achard, P., Charrier, D., Djurado, D., Dolle, F. E., "Anisotropic high-surface-area carbon aerogels", *J Non-Cryst Solids*, 350, 136-144, (2004).
- [66] Yamashita, J., Ojima, T., Shioya, M., Hatori, H., Yamada, Y., "Organic and carbon aerogels derived from poly (vinyl chloride)", *Carbon*, 41, 285-294, (2003).
- [67] Wang, J., Zhang, S. Q., Shen, J., Guo, Y. Z., Attia, S. M., Zhou, B., Lai, Z. Q., Zheng, G. Z., Gui, Y. Z., "Electrical transport properties of carbon aerogels", *J Porous Mater*, 8(2), 167-170, (2001).
- [68] Wang, J., Gloor, M., Petricevic, R., Saliger, R., Proebstle, H., Fricke, J., "Carbon cloth reinforced carbon aerogel films derived from resorcinol formaldehyde", *J Porous Mat*, 8(2), 159-165, (2001).
- [69] Guo, Y., Shen, J., Wang, Z., "Carbon aerogels dried at ambient conditions", *New Carbon Material*, 16(3) , 55-57, (2001).