

## واژه‌های کلیدی:

ترکیبات متخلخل  
سلسله‌مراتبی کربن،  
پلیمر شدن تراکمی،  
رژین‌های فنولی،  
جاذب CO<sub>2</sub>،  
گازهای گلخانه‌ای

# شبکه‌های پلیمری در ترکیبات متخلخل سلسله‌مراتبی کربن: سنتز، ویژگی‌ها و کاربردها

زیبا شیرینی<sup>۱</sup>، فاطمه رفیع منزلت<sup>۱\*</sup>

<sup>۱</sup> اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده شیمی، گروه شیمی-پلیمر

<sup>۲</sup> اصفهان، دانشگاه اصفهان، گروه پژوهشی فناوری پلیمر

## چکیده ...

ترکیبات متخلخل دارای انواع متفاوتی از حفره‌ها در محدوده‌ی میکرو، مزو یا ماکرو هستند که هر یک از این حفرات نقش ویژه‌ای را ایفا می‌کنند. در میان این ترکیبات، ترکیبات متخلخل کربنی به‌عنوان پلیمرهای مشبک بر پایه‌ی کربن، به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردشان از جمله: پایداری مکانیکی، شیمیایی و گرمایی و قیمت مناسبی که دارند، سهم ویژه‌ای را به خود اختصاص داده‌اند. دو روش اصلی برای تهیه‌ی ترکیبات متخلخل کربن وجود دارند: (۱) روش قالب (Template Method) (۲) روش گرماکافت/فعال‌سازی (Pyrolysis/Activation Method). روش قالب به دلیل استفاده از قالب و حذف آن، وقت گیر و پرهزینه است و روش گرماکافت/فعال‌سازی به‌طور گسترده برای تهیه‌ی ترکیبات متخلخل کربنی از انواع پلیمرها، ضایعات و زیست‌توده‌ها در حضور فعال‌کننده‌های فیزیکی و شیمیایی استفاده می‌شود. جایگزینی هترواتم‌ها از جمله: S، O، B و N در ترکیبات کربن منجر به افزایش کارایی و توسعه‌ی کاربردهای آن‌ها می‌شود؛ به‌طور مثال استفاده از ترکیبات متخلخل کربن دوپه‌شده با نیتروژن به‌عنوان الکتروود در سل‌های ابررسانا، کارایی ذخیره انرژی و در جاذب‌ها کارایی جاذب CO<sub>2</sub> را افزایش می‌دهد. ترکیبات کربن متخلخل به‌علت ویژگی‌های بی‌همتایشان به‌ویژه مساحت سطح زیاد، وزن کم و ظرفیت جاذب بالا در ذخیره هیدروژن، حذف آلودگی‌ها، الکتروودها و بستر کاتالیزورها استفاده می‌شوند.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

frafiemanzelat@chem.ui.ac.ir

## ۱ مقدمه

عملکردی، HPC کارایی بسیار بالایی در کاربردهای مختلف از جمله ذخیره انرژی، کاتالیزور و جذب دارد. اثبات شده است در بسیاری از کاربردهای بررسی شده برای کربن مثل جاذب‌ها، صافی‌ها یا الکترودها، ساختارهای سلسله مراتبی موثرتر از ترکیبات غیرسلسله‌مراتبی هستند [۲،۴].

## ۲ روش‌های سنتز

روش‌های متفاوتی برای تهیه‌ی ترکیبات متخلخل سلسله‌مراتبی کربن توسط محققین ارائه شده است که سه دسته اصلی آن‌ها عبارتند از: (۱) روش‌های قالب (۲) گرماکافت/فعال‌سازی (۳) روش‌های بدون قالب [۲،۵].

### ۲-۱ روش‌های قالب

در میان روش‌های مختلف ترکیبات کربن متخلخل، روش‌های مختلف قالب بسیار معروف هستند و به‌صورت گسترده استفاده شده‌اند. روش قالب راهی کارآمد برای تهیه ترکیبات متخلخل کربن با ساختارهای قابل‌تنظیم و متخلخل است. در روش قالب‌گیری برای ایجاد تخلخل از قالب‌هایی که در نهایت حذف می‌شوند، استفاده می‌شود. براساس قالبی که استفاده می‌شود، روش قالب به سه دسته تقسیم‌بندی می‌شود:

(۱) روش‌های قالب سخت (Hard Template Methods)

(۲) روش‌های قالب نرم (Soft Template Methods)

(۳) روش‌های قالب دوگانه (Dual Templating Methods) [۵]

در این روش‌ها ترکیبات سیلیکا، زیست‌قالب‌ها، هیدروکسیدها، کربنات‌ها، باکتری‌ها و ترکیبات پلیمری به‌عنوان قالب عمل می‌کنند و با کربن‌دارکردن تک‌مرحله‌ای قالب آلی همراه هستند. این روش‌ها محدودیت‌های خاص خود را دارند؛ یکی از این محدودیت‌ها کاهش کنترل روی توزیع اندازه حفرات و تخلخل است، بنابراین روش قالب سخت، به قالب‌های فداشونده احتیاج دارد و ساختار حفره نهایی توسط ساختار حفره‌ی قالب محدود شده است [۵،۶].

### ۲-۱-۱ روش‌های قالب سخت (Hard Template Methods)

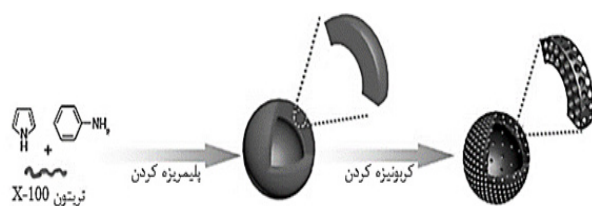
مونولیت متخلخل سلسله‌مراتبی کربن می‌تواند از طریق پلیمرشدن یا فرایند سل-ژل مواد پلیمری مختلف مانند: ژل رزورسینول-فرمالدهید، پلیمر ساکاروز و فورفوریل‌الکل همراه با کپی قالب و به دنبال آن کربن‌کردن تحت اتمسفر نیتروژن تهیه شود. بنابراین ساختارهای متخلخل و شکل ماکروسکوپی مونولیت‌های کربن با مورفولوژی این قالب‌ها تعیین می‌شود. این روش سنتزی، ریخته‌گری نانو (Nanocasting) نیز نامیده

از خاصیت متخلخل ترکیبات کربن به‌عنوان مزیت در گذشته‌های دور استفاده شده است. مدرک هندی قدیمی روش صاف کردن آب را با استفاده از مخلوط چارکال (Charcoal)، شن و ماسه ثبت کرده است. تولید تجاری کربن فعال از اوایل قرن ۲۰ آغاز شد و از آن زمان تاکنون از ترکیبات متخلخل کربن به‌طور گسترده در صنعت و زندگی روزمره در زمینه‌های مختلفی مانند: تسهیل واکنش‌های الکتروشیمیایی، تولید باتری، ذخیره انرژی و تصفیه گاز و آب استفاده شده است [۱].

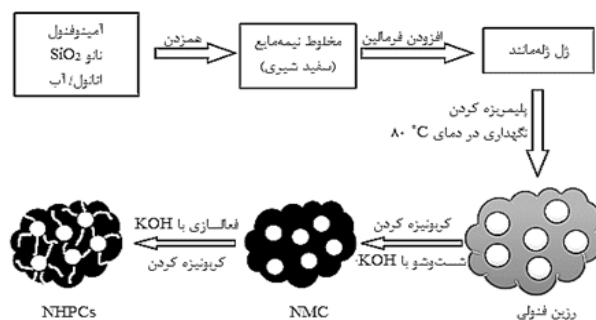
جذاب‌ترین مزیت ترکیبات متخلخل کربنی مساحت سطح ویژه بالا ((Specific Surface Areas) SSA)) و حجم حفره ((Pore Volume) PV)) آن‌هاست که هر دو مورد، مواضع فراوانی را برای واکنش سطحی، حفظ مولکول و پراکندگی مراکز فعال فراهم می‌کنند. منافذ ترکیبات متخلخل از نظر اندازه به سه دسته تقسیم می‌شوند: الف)  $2 < \text{nm}$  میکروحفرات (ب)  $2 - 50 \text{ nm}$  مزو-حفرات (پ)  $> 50 \text{ nm}$  ماکروحفرات [۲].

همه‌ی این منافذ در محدوده‌ی نانو قرار می‌گیرند. انواع مختلف حفره، عملکردهای مختلفی دارند؛ میکروحفرات مساحت سطح ویژه‌ی بزرگ فراهم می‌کنند، مزو-حفرات به‌خاطر مقاومت کم در برابر انتقال، انتقال جرم را افزایش می‌دهند و ماکروحفرات به‌عنوان ذخایر یا مخازن واکنشگرها عمل می‌کنند و مسیرهای انتقال جرم را کوتاه می‌کنند. تحقیقات نشان می‌دهد که مساحت سطح بالا به تنهایی برای پیش‌بینی عملکرد ترکیبات متخلخل کربنی کافی نیست، دلیل این امر این است که منافذ باریک و داخلی برای امکان دسترسی واکنش‌دهنده‌ها غیرممکن یا به لحاظ جنبشی دشوار است. غیرقابل دسترس بودن بخشی از میکروحفرات مشکل اصلی برای توسعه ترکیبات متخلخل کربن برای کاربردهای با کارایی بالاست [۳].

امروزه ترکیبات متخلخل سلسله‌مراتبی کربن (Hierarchical Porous Carbon) که با نام اختصاری HPC شناخته می‌شوند، به‌دلیل ساختار و توانایی جالبی که دارند، توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده‌اند. ساختار سه‌بعدی ترکیبات HPC شامل ترکیبی از حفره‌های میکرو و مزو در طول مونولیت متخلخل ماکرو هستند. به عبارت دیگر این ترکیبات شامل منافذ به‌هم‌پیوسته‌ای از هر دو یا سه نوع حفره هستند که منجر به خواص بی‌همتای HPC مانند: سامانه‌ی حفره ریز و کاملاً مشخص، کارایی انتقال جرم عالی از طریق حفره‌های بزرگ‌تر و میزان مراکز جذب بالا در حفره‌های کوچک‌تر شده است. منافذ سلسله‌مراتبی مرتبط می‌توانند قابلیت دسترسی واکنش‌دهنده‌ها به میکروحفرات را افزایش دهند و سرعت واکنش را تسریع کنند. به‌علت هم‌افزایی



شکل ۲ طرحی از تهیه‌ی نانوکوره‌های توخالی کربن سنتز شده با روش قالب نرم [۹].



شکل ۱ طرحی از تهیه ترکیبات کربن متخلخل سلسله‌مراتبی دوپه شده با نیتروژن با استفاده از نانوذرات  $\text{SiO}_2$  [۶].

قطعه‌ای نیاز دارد. روش قالب نرم معمولاً شامل استفاده از مواد سطح فعال P123 و F127 به‌عنوان قالب نرم است که طی کربن کردن در دمای بالا این قالب‌ها تجزیه می‌شوند و جای خالی آن‌ها حفرات تشکیل می‌شوند [۸]. در روش قالب نرم، شرایط آزمایش بایستی بسیار دقیق در غلظت پایین پیش‌ماده‌ی کربن تنظیم شود که مانع از تولید انبوه ترکیبات متخلخل کربن به این روش می‌شود [۲]. در مورد قالب‌های نرم، ماهیت تخلخل به وسیله‌ی توزیع اندازه میسل‌های سطح‌فعال مشخص می‌شود که پراکندگی یکسان در اندازه و شکل (Monodispersity) بالا دارد و در نتیجه برای تولید ساختارهای سلسله‌مراتبی قابل استفاده نیستند. کربن‌های مزو-حفره بسیار منظم از طریق استفاده از کوپلیمرهای قطعه‌ای (مانند P123، F127، PS-P4VP و ...)، معمولاً با استفاده از رزورسینول به‌عنوان منبع کربن به‌دست آمده است. سو (Xu) و همکارانش نانوکوره‌های توخالی کربن (HCNs) را با استفاده از کربن کردن کوپلیمر آنیلین و پیرول سنتز شده در حضور میسل‌های تریتون (Triton X-100) تهیه کردند (شکل ۲) [۹].

در مقایسه با روش‌های قالب سخت، روش‌های قالب نرم راحت‌تر هستند، زیرا مولکول‌های آلی قالب‌های نرم می‌توانند به‌طور خودبه‌خود میسل‌های مرتب شده را تشکیل دهند و در طول کربن کردن تجزیه یا تخییر شوند، بنابراین از سنتز و حذف قالب جلوگیری می‌شود. متأسفانه، بیشتر زیست‌توده‌ها یا ضایعات، نامحلول یا بی‌اثر هستند و نمی‌توانند کلونیدهای پایدار با یک سطح‌فعال تشکیل دهند. علاوه‌براین، سطح‌فعال‌ها گران هستند و در این روش قابل استفاده مجدد نیستند. وجود این اشکالات، استفاده از روش قالب نرم را محدود می‌کند. متأسفانه استفاده بی‌رویه از کوپلیمرها به‌عنوان عامل هدایت‌کننده‌ی ساختار (Structure Directing Agent) باعث نگرانی کلی در مورد سبز بودن رویکرد ساختاری چنین موادی شده است. بازیابی کوپلیمرها بعد از پلیمر شدن تراکمی (به‌عنوان مثال از طریق استخراج) و استفاده‌ی مجدد از آن‌ها می‌تواند گزینه‌ای باشد،

می‌شود که شامل آغشته‌سازی قالب به منبع کربن مناسب، کربن کردن پیش‌ماده‌ی پلیمری کربن و متعاقباً حذف قالب است؛ کربن‌های حاصل، المثنای معکوس قالب (Replica) هستند. در این روش از ترکیب‌های سخت معدنی مانند انواع سیلیکا (مونولیت متخلخل سلسله‌مراتبی سیلیکا، سوسپانسیون دانه‌های سیلیکا، سیلیکا پودری و غیره)، زئولیت و اکسیدهای معدنی (مانند  $\text{ZnO}$  و  $\text{MgO}$  و ...) و پلیمرها به‌عنوان قالب‌های سخت پیش‌ساخته برای قالب‌گیری کربن متخلخل استفاده می‌شود که متعاقباً تحت اتمسفر غیراکسند کربن می‌شود و پس از انحلال الگوی سخت، کپی معکوس کربن به دست می‌آید. زمانی که بتوان قالب‌های منظم تهیه کرد، با این روش ساختارهای متخلخل بسیار منظم حاصل می‌شود. این فرایند سنتز به مراحل چندگانه نیاز دارد که بسیار دشوار است و معمولاً به علت سنتز پیچیده و فرایند حذف قالب و استفاده از واکنشگرهای خورنده و سمی (مانند HF) برای تولید در مقیاس انبوه محدودیت دارد و مورد انتقاد قرار گرفته است [۵،۷]. ژو (Zhou) و همکارانش ترکیبات HPC دوپه شده با نیتروژن (NHPC) را با روش دومرحله‌ای متشکل از فرایند قالب سخت و عملیات فعال‌سازی با KOH تهیه کردند (شکل ۱). ابتدا رزین فنولی در حضور نانو  $\text{SiO}_2$  (به‌عنوان قالب سخت) تهیه شد و سپس در اتمسفر  $\text{N}_2$  در دمای  $600^\circ\text{C}$  پیش‌کربن شد و بعد از شست‌وشوی کربن حاصل با آب و KOH، ترکیب حاصل با KOH مخلوط شد و کربن شدن نهایی انجام گرفت تا ترکیب NHPC حاصل شود [۶].

## ۲-۱-۲ روش‌های قالب نرم (Soft Template Methods)

اگر بخواهیم ساختار متخلخل ترکیبات کربن را کنترل کنیم، این فرایند به حضور برخی مواد افزودنی به‌عنوان مثال: کوپلیمرهای

گرماکافت و فعال‌سازی روشی اساسی است که به طور گسترده برای تهیه‌ی HPC از ضایعات و زیست‌توده‌ها استفاده شده است؛ پلیمرهای طبیعی مانند سلولز، لیگنین، چرم و ... در این نوع فرایندها نقش عمده‌ای دارند. به طور مثال سونگ (Cuong) و همکارانش ترکیبات HPC را با استفاده از بایوچار گیاه برنج از طریق فعال‌سازی شیمیایی (KOH) و فیزیکی (CO<sub>2</sub>) تهیه کردند (شکل ۴) [۱۴].

عوامل فعال‌کننده‌ای که استفاده می‌شوند می‌تواند تا حدی ترکیبات کربنی را اکسید و گاز تولیدکنند تا تخلخل ایجاد شود و گروه‌های عاملی سطحی را تغییر دهند. منافذی که با فعال‌سازی تنظیم می‌شوند، معمولاً به عنوان میکرو و حفره‌ها و مزو حفره‌های کوچک شناخته می‌شوند. برای به دست آوردن HPC، ترکیبات کربن بایستی دارای ساختار پیش مهندسی متشکل از مزو حفره‌های فراوان یا ماکرو حفره‌ها باشد. اندام‌واره‌ی زیستی و بافت‌های آن‌ها معمولاً به صورت ذاتی ساختارهای سلسله‌مراتبی منظمی دارند. در طی گرماکافت، کربن باقی‌مانده و ترکیبات معدنی می‌توانند اسکلت اصلی خود را حفظ کنند، درحالی که آب و ترکیبات فرار آزاد می‌شوند. بنابراین منافذ تشکیل شده و سپس بسته به ساختار طبیعی، شبکه‌های پیچیده حاصل از اتصال کانال‌های متخلخل می‌توانند طی گرماکافت ساده حاصل شوند. منافذ ناشی از گرماکافت عمدتاً ماکرو حفرات و مزو حفراتی هستند که می‌توانند مکان‌های واکنش فراوانی برای عامل فعال فراهم کنند. بنابراین ماکرو و تخلخل و مساحت سطح ویژه‌ی بالا می‌تواند از طریق اثر شراکتی (تعاونی) فعال‌سازی

اما اغلب این امر توسط نفوذ مواد با وزن مولکولی نسبتاً بالا از طریق حفره‌های کوچک یا مورفولوژی پیچیده منافذ غیرممکن می‌شود؛ این عدم بازیابی، هم از نظر اقتصادی و هم از نظر تولید زباله بعد از کربن‌کردن اثرات مضر دارد [۱۰، ۱۱].

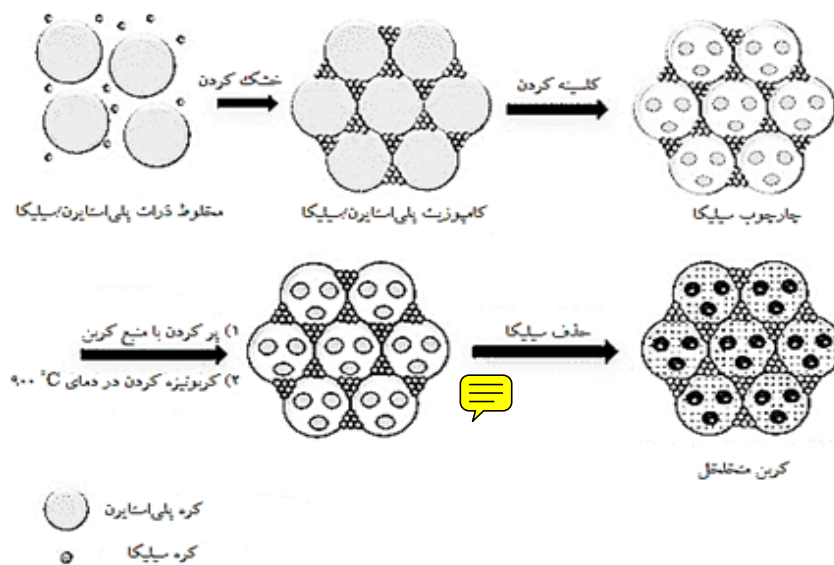
کاندو (Kundu) و همکارانش نانوکوره‌های HPC را از طریق فرایند هیدروترمال با استفاده از کوپلیمرهای قطعه‌ای سه‌تایی مختلف مانند: F108، F127 و L64 به عنوان قالب نرم سنتز کردند؛ بدین منظور رزین‌های فنولی در حضور محلول آبی کوپلیمرهای قطعه‌ای سه‌تایی سنتز شد و سرانجام تحت فرایند کربن‌شدن در دمای بالا قرار گرفت [۱۱].

## ۲-۱-۳ روش‌های قالب دوگانه (Dual Templating Methods)

در این روش هم‌زمان از دو نوع قالب سخت و نرم استفاده می‌شود و با توجه به قالب‌های استفاده شده دو نوع تخلخل خواهیم داشت (شکل ۳). لوچنیکو (Luchnikov) و همکارانش روش قالب دوگانه را با استفاده از یخ و سطح فعال (پلورونیک F127) گزارش کردند [۱۲]. در این روش با انتخاب نوع سطح فعال‌ها، ویژگی تخلخل با توجه به کاربرد مورد نظر تنظیم می‌شود. بر اساس نوع قالب‌هایی که استفاده می‌شود این روش به سه دسته‌بندی تقسیم می‌شود:

قالب‌گیری سخت-نرم (۲) قالب‌گیری نرم-نرم (۳) قالب‌گیری سخت-سخت [۵]

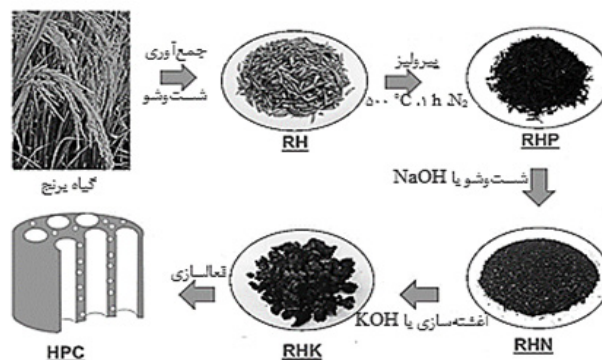
## ۲-۲ روش گرماکافت/فعال‌سازی



را کاتالیز کنند و بازده زغال‌زیستی را افزایش دهند. افزایش دمای گرماکافت، سرعت حرارت‌دهی (Heating Rate) و زمان اقامت، بازده زغال‌زیستی را کاهش می‌دهد و محتوای کربن ثابت شده و خاکستر را افزایش می‌دهد، زیرا مواد فرار بیشتری آزاد می‌شود. آزاد شدن ترکیبات فرار می‌تواند در زغال‌زیستی حفره ایجاد کند؛ اما آزادسازی بیش از حد می‌تواند منجر به فروریختگی دیواره‌ی حفره‌ها شود؛ به همین دلیل است که با افزایش دما، سرعت حرارت‌دهی و زمان اقامت، مساحت سطح ویژه ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد [۱۷-۱۵]. به عنوان مثال سونگ در تحقیقات خود متوجه شد که افزایش نسبت KOH/زغال‌زیستی منجر به ایجاد مزوحفرات بیشتری می‌شود و تا حدی SSA افزایش می‌یابد ولی از نسبتی به بعد مساحت سطح ثابت می‌ماند. همچنین مشخص شد که با کنترل دما، نسبت KOH/زغال‌زیستی و زمان فعال‌سازی می‌توان نسبت مزوحفرات به میکروحفرات را کنترل کرد [۱۴]. در پژوهش دیگری مشخص شد که در تهیه‌ی HPC از چرم ضایعاتی از طریق گرماکافت/فعال‌سازی در حضور KOH، با افزایش دمای فعال‌سازی از  $600^{\circ}\text{C}$  به  $800^{\circ}\text{C}$ ، PV، SSA و نسبت مزوحفرات افزایش می‌یابد؛ اما وقتی دمای کوره به  $900^{\circ}\text{C}$  افزایش می‌یابد، SSA و PV کاهش و به علت ادغام حفرات، نسبت مزوحفرات افزایش می‌یابد [۱۷].

## ۲-۲-۲ عوامل فعال‌ساز و سازوکار فعال‌سازی

طی فرایند فعال‌سازی، ترکیبات کربنی در حضور عوامل فعال‌کننده اکسید می‌شوند و گاز ایجاد می‌شود. براساس عامل فعال‌کننده، روش‌های فعال‌سازی می‌تواند به دو دسته تقسیم شود: (۱) فعال‌سازی فیزیکی (۲) فعال‌سازی شیمیایی. فعال‌سازی فیزیکی تحت اتمسفر اکسیدکننده و مولد گاز در دمای بالا در حضور هوا،  $\text{CO}_2$ ،  $\text{O}_2$  یا بخار اتفاق می‌افتد. فعال‌سازی شیمیایی با استفاده از ترکیبات شیمیایی خورنده به عنوان عامل فعال‌کننده مانند  $\text{ZnCl}_2$ ،  $\text{KOH}$ ،  $\text{H}_3\text{PO}_4$  انجام می‌شود [۱۹]. فعال‌سازی فیزیکی با  $\text{O}_2$  یا هوا، به علت فراوانی هوا و بازده بالای انرژی واکنش‌های گرمای کربن با  $\text{O}_2$ ، اقتصادی‌ترین روش فعال‌سازی است. با این وجود، اگر فرایند به خوبی کنترل نشود تأثیر اکسید شدن قوی و واکنش گرمازا می‌تواند منجر به احتراق زغال‌زیستی شود؛ لذا فعال‌سازی  $\text{O}_2$  در دمای نسبتاً پایین ( $500^{\circ}\text{C}$ ) انجام می‌شود. به علت تأثیر اکسید کردن ضعیف‌تر  $\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{CO}_2$ ، فعال‌ترین اتم‌های کربن می‌تواند به صورت گزینشی گازی شوند. برای فعال‌سازی شیمیایی، عامل فعال‌کننده قبل از آزمایش در



شکل ۴ روش تهیه‌ی HPC از زغال‌زیستی پوسته‌ی برنج [۱۴].

به دست آید. گاهی اوقات با حرارت دادن مخلوط مواد اولیه و عامل فعال‌کننده، همزمان گرماکافت و فعال‌سازی انجام می‌شود. گرماکافت و فعال‌سازی اغلب در تهیه‌ی HPC از زیست‌توده با ساختار ذاتاً سلسله‌مراتبی منظم بیشتر از ترکیبات دیگر استفاده شده است که در ادامه به توضیح این مراحل پرداخته می‌شود. روش‌های تهیه‌ی ترکیبات متخلخل کربن از طریق کربن‌کردن گرمایی کربوهیدرات‌ها (پلیمرهای طبیعی) اگرچه فرایند پایدار است، ولی مرحله‌ی خشک کردن آزاد (Free Drying) غیرقابل اجتناب است تا حفره‌های سلسله‌مراتبی حفظ شوند که این روش را زمان‌بر می‌کند [۱۴، ۱۵].

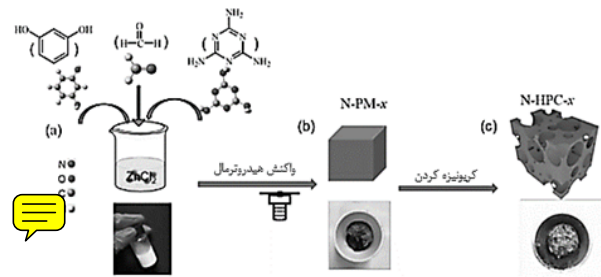
## ۲-۲-۱ گرماکافت زیست‌توده

اجزای آلی در زیست‌توده معمولاً پلیمرهای طبیعی سلولز، لیگنین و همی سلولز هستند که در طول گرماکافت به ترکیبات فرار و زغال‌زیستی (Biochar) تبدیل می‌شوند. ترکیبات فرار را بسته به نقطه جوششان می‌توان به روغن زیستی (Bio Oil) مایع و گازهای غیرقابل تراکم طبقه‌بندی کرد. واکنش‌های شیمیایی در طی گرماکافت خیلی پیچیده هستند. معرفی دقیق سازوکار و سینتیک گرماکافت زیست‌توده توسط لی و همکارانش ارائه شده است [۱۵]. به طور مختصر، ابتدا سلولز و همی سلولز از طریق شکست پیوند گلوکوزیدی و نوآرایی به ترکیبات حدواسط تبدیل می‌شوند. سپس حدواسط‌ها می‌توانند آروماتیک شوند و به زغال‌زیستی پلیمری شوند یا در اثر تجزیه‌ی بیشتر به گازها و روغن زیستی تبدیل شوند. خواص زغال‌زیستی عمدتاً تحت تأثیر مواد اولیه، دمای گرماکافت، سرعت حرارت‌دهی و زمان اقامت است. تحقیقاتی که نشان می‌دهد حذف ترکیبات معدنی با اسیدشویی یا آب‌شویی بازده زغال‌زیستی را کاهش می‌دهد، اثبات می‌کند که مواد معدنی می‌توانند تجزیه‌ی زیست‌توده

از جمله عوامل موثر در اندازه و تعداد حفرات و مساحت سطح آن‌ها، مقدار عامل فعال‌ساز، دما و زمان هستند. دو فرایند در روش گرماکافت/فعال‌سازی درگیر هستند: (۱) فرایند گرماکافت برای تهیه‌ی شبکه‌های ماکروحفرات با SSA بالا و حجم PV پایین (۲) فرایند فعال‌سازی زغال‌زیستی به دست آمده با روش‌های فیزیکی یا شیمیایی که برای توسعه‌ی میکروحفرات و مزوحفرات کوچک و بهبود SSA و PV است. ساختار و ویژگی‌های HPC به دست آمده به شدت به فرایند تهیه‌ی آن وابسته است. اثرات فعال‌سازی را می‌توان به چهار دسته طبقه‌بندی کرد:

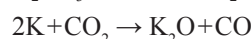
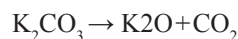
(۱) ایجاد حفرات (۲) بزرگ شدن حفرات (۳) ادغام حفرات (۴) فروپاشی حفرات

ایجاد حفره، میکروحفرات جدید ایجاد می‌کند، بنابراین SSA کلی و PV میکروحفرات افزایش می‌یابد، درحالی‌که SSA مزوحفرات تغییر نمی‌کند و میزان مزوحفرات کاهش می‌یابد. بزرگ شدن حفرات و ادغام حفرات، میکروحفرات را به مزوحفرات تبدیل می‌کند، در نتیجه SSA میکروحفرات کاهش می‌یابد و SSA مزوحفرات و میزان آن‌ها افزایش می‌یابد. تفاوت بین دو اثر این است که بزرگ شدن حفرات، حفره‌ها را بزرگ‌تر می‌کند، درحالی‌که ادغام حفرات، مواد فیزیکی بین منافذ مجاور را می‌شکند و آن‌ها را در یکی ادغام می‌کند. طی بزرگ شدن حفرات، تعداد کلی حفرات ثابت می‌ماند اما منافذ بزرگ می‌شوند، بنابراین SSA و PV افزایش می‌یابد. طی ادغام حفرات، شکست مواد ساختاری فیزیکی SSA را کاهش می‌دهد اما PV حفره هنوز هم افزایش می‌یابد. اثر فروپاشی حفرات، ساختار متخلخل را می‌شکند، حفره‌ها را مسدود می‌کند و بنابراین تمامی شاخص‌ها را کاهش می‌دهد [۱۵-۱۸]. زمانی که مقدار عامل فعال‌کننده افزایش می‌یابد، هر چهار نوع اثر در درجات متفاوتی تقویت می‌شوند. اثرات ایجاد و بزرگ شدن حفرات طی فعال‌سازی در مقدار کم (دوز کم) عامل فعال‌کننده غالب هستند. در نتیجه SSA و PV افزایش می‌یابد، درحالی‌که تغییرات نسبت مزوحفرات به قدرت نسبی تأثیرات ایجاد و بزرگ شدن حفرات بستگی دارد. زمانی که مقدار عامل فعال‌کننده بیش از حد باشد، اثر ایجاد منافذ زیاد می‌شود و واکنش فعال‌سازی می‌تواند باعث ادغام منافذ و یا حتی فروپاشی آن شود. در این مورد SSA کاهش می‌یابد، در حالی‌که PV و نسبت مزوحفرات می‌تواند افزایش (مربوط به ادغام حفرات) یا کاهش (مربوط به فروپاشی حفرات) یابد. نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که در مقدار بهینه KOH، تولید میکروحفرات و مزوحفرات از طریق اثر ایجاد حفره و بزرگ شدن آن ارتقا می‌یابد، درحالی‌که KOH اضافی منجر به ادغام و



شکل ۵ طرحی از تهیه‌ی ترکیبات HPC با استفاده از رزین‌های فنولی در حضور عامل فعال‌ساز شیمیایی ZnCl<sub>2</sub> [۱۹].

دمای بالا تحت اتمسفر بی‌اثر با ترکیبات کربن مخلوط می‌شود. KOH موثرترین عامل فعال‌کننده است که به طور گسترده استفاده می‌شود. سازوکار فعال‌سازی KOH در واکنش‌های زیر آورده شده است.



ابتدا KOH در دمای °C ۳۶۰ ذوب می‌شود، بنابراین واکنش‌های بعدی در فصل مشترک جامد-مایع را ارتقا می‌دهد. در کنار تأثیر حکاکی (Etching) شیمیایی KOH و H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> و K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> و CO آزاد شده نیز تشکیل حفره در زغال‌زیستی را تسهیل می‌کند. علاوه بر این، K فلزی می‌تواند در شبکه‌ی کربن جا داده شود، بنابراین از طریق تأثیر فیزیکی، میکروحفرات تشکیل می‌شوند. ZnCl<sub>2</sub> و H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> در فرایند گرماکافت و فعال‌سازی تک‌مرحله‌ای استفاده می‌شوند [۱۵]. سانگ (Song) و همکارانش ترکیبات HPC با ساختار حفره طراحی شده از طریق پف کردن و کربن کردن هم‌زمان رزین رزوزسینول-فرمالدهید-ملامین (RFM) به‌عنوان منبع کربن در حضور عامل فعال‌ساز شیمیایی ZnCl<sub>2</sub> تهیه کردند (شکل ۵). بدین منظور ابتدا رزین RFM در حضور ZnCl<sub>2</sub> سنتز شد، پس از کربن کردن در دمای °C ۸۰۰ و شست‌وشوی اسیدی محصول، ترکیب HPC حاصل شد [۱۸]. ژو (Zhu) و همکارانش از عامل فعال‌کننده پتاسیم‌تارتارات برای تولید ترکیبات متخلخل کربن با استفاده از کک نفتی، برگ درختان و پر مرغ استفاده کردند [۱۹].

## ۲-۲-۳ عوامل تأثیرگذار در فعال‌سازی

این که مزایای دیگری ارائه می‌دهند، جالب توجه است؛ به عنوان مثال آن‌ها ارزان‌تر هستند، تهیه‌ی آن‌ها از طیف گسترده‌ای از ترکیبات مثلاً پیش‌ماده‌های HPC (رزورسینول) آسان است و بازده کربن‌شد بالایی (تا ۸۵ درصد) فراهم می‌کنند [۱۰]. این مواد نقش چندگانه‌ای در فرایند سنتز ایفا می‌کنند: (۱) تأمین محیط مایع تضمین‌کننده همگن‌سازی واکنشگرها (۲) عامل هدایت‌کننده ساختار و مسئول دستیابی به ساختار سلسله‌مراتبی (۳) منبع کربن و نیتروژن جاذب جامد بعد از کربن‌کردن [۲۰]. تیتیریزی (Titirici) از مخلوط‌های رزورسینول و کولین کلراید-اوره، رزورسینول-کولین کلراید طی فرایند پلیمر شدن تراکمی با فرمالدهید، ابتدا رزین‌های فنولیک را تهیه کرد و سرانجام ساختار کربن‌ها بعد از عملیات گرمایی شبکه‌ی فنولیک در اتمسفر خنثی تشکیل شد [۱۰]. کربن‌های حاصل از این اتکتیک‌های مایع یونی هیدروژن دهنده و گیرنده، تخلخل دوگانه نشان می‌دهند که شامل حفره‌های ماکرو و مزو بزرگ است. مورفولوژی کربن‌های حاصل شامل شبکه متخلخل دوپیوسته (Bicontinuos) ساخته شده از خوشه‌های شدیداً اتصال عرضی شده است که به صورت ساختار سفت و به هم پیوسته تجمع یافته‌اند. این نوع مورفولوژی به دست آمده برای کربن از طریق فرایندهای تجزیه اسپینودال است که از طریق پلیمر شدن تراکمی، با تفکیک مواد غیرمتراکم، تشکیل فاز غنی از پلیمر می‌دهد (ابتدا یک فاز پلیمر ضعیف ایجاد می‌شود که سرانجام یک فاز تهی از پلیمر می‌شود)؛ سرانجام حذف مواد غیرمتراکم (چه قبل از کربن‌شدن از طریق شست‌وشو یا در طول کربن‌شدن از طریق تجزیه گرمایی) منجر به تشکیل ساختار متخلخل دوپیوسته می‌شود (شکل ۶) [۱۰، ۲۱].

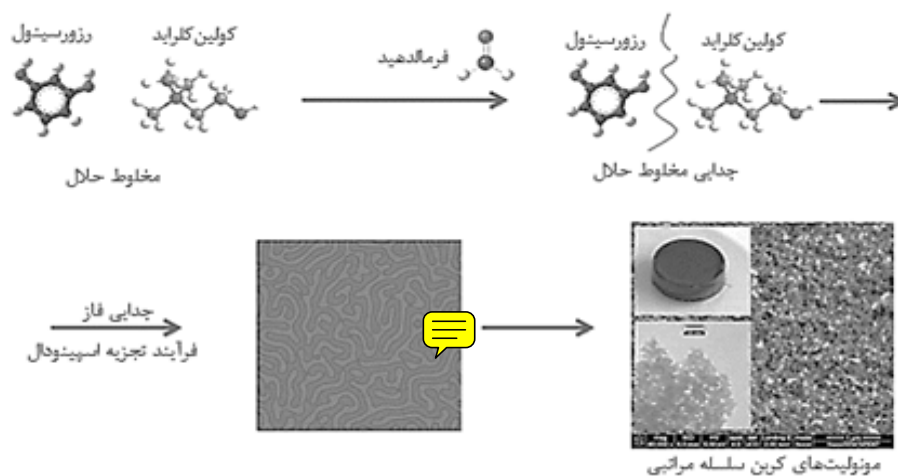
فروپاشی حفره می‌شود. اثر دمای به کار رفته روی خواص HPC نیز مشابه با مقدار فعال‌ساز است [۱۵، ۱۸].

## ۲-۳ روش‌های بدون قالب

اخیراً روش‌های زیادی برای سنتز پلیمرها و کربن متخلخل سلسله‌مراتبی گسترش یافته است که بعضی از این روش‌ها شامل مراحل پیچیده‌ای هستند که تنها در مقیاس پایین انجام‌شدنی هستند. روش‌های بدون قالب به هیچ ساختار از پیش ساخته‌ای برای ایجاد تخلخل نیاز ندارند [۱۰].

## ۲-۳-۱ سنتز کربن متخلخل با استفاده از مایعات یونی

یکی از معمول‌ترین فرایندهای سنتز استفاده شده برای تهیه‌ی کربن، کربن‌کردن پلیمرهای حاصل از پلیمر شدن تراکمی بین رزورسینول و فرمالدهید است. انواع نسل‌های مایعات یونی (ILs) Ionic Liquids مشتق شده از ترکیب نمک‌های چهارتایی آمونیوم و فسفونیوم با دهنده‌های پیوند هیدروژنی مثل اسیدها، آمین‌ها و الکل‌ها اخیراً به عنوان حلال و حتی به عنوان پیش‌ماده در سنتز ترکیبات کربنی استفاده شده‌اند. طراحی فرایند سنتزی که شامل ILs باشد، امکان تهیه‌ی ترکیبات متخلخل غنی از نیتروژن کربنی را فراهم می‌کنند. ترکیبات HPC با استفاده از IL نه تنها به عنوان پیش‌ماده، بلکه به عنوان عامل هدایت‌کننده‌ی ساختار (از طریق تفکیک در طول پلیمر شدن تراکمی در فرایند اسپینودال مانند) با موفقیت سنتز شده‌اند [۱۰]. گروه تحقیقاتی دل مونت (Del Monte) از گونه‌های مختلف IL به عنوان گزینه‌ای برای سنتز HPC استفاده کرده‌اند [۲۰]. استفاده از نسل‌های جدید ILها به عنوان حلال‌های اتکتیک، به دلیل

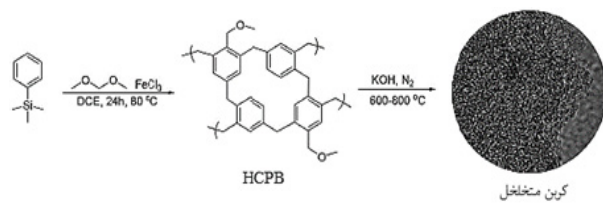


شکل ۶ طرح نشان‌دهنده تشکیل مونولیت‌های سلسله‌مراتبی کربن با افزودن فرمالدهید به مخلوط رزورسینول و کولین کلراید [۱۰].

DMF و DEF که در تهیهی چارچوب آلی فلزی استفاده می‌شوند، حلال‌های سمی و سرطان‌زا هستند. بنابراین استفاده از این روش در صنعت محدود شده است. علاوه بر این برخی از گزارش‌ها نشان می‌دهد که با این روش محصولات کربن با مساحت سطح فوق‌العاده بالایی حاصل می‌شود [۲۴].

### ۳ ترکیبات HPC دوپه شده با هترواتم‌ها

دوپه شدن به معنای جایگزینی پیوند کووالانسی اتم کربن در اسکلت‌های کربن با اتم‌های خارجی است. دوپه شدن N به‌طور گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفته است، زیرا اندازه‌ی اتمی مشابه و تعداد الکترون‌های ظرفیت N و C باعث می‌شود که جایگزینی اتم N در شبکه‌ی C نسبتاً آسان باشد. به‌طور عمده سه نوع N در ترکیبات کربن وجود دارد: (۱) پیرولیک (۲) پیریدینیک (۳) گرافیتی (N چهارتایی). الکترونگاتیوی N بزرگ‌تر از C است که می‌تواند قطبش سطح را تغییر دهد. این امر با هم‌بسپارش مونومرهای غنی از نیتروژن در شبکه‌ی پلیمر میسر می‌شود. O دارای اندازه اتمی بزرگ‌تر و الکترونگاتیوی قوی‌تر از C است. بنابراین، دوپه شدن با O از طریق پیوند کووالانسی، مانند C=O به جای دوپه شدن جایگزینی است. گروه‌های عاملی حاوی O به HPC واکنش‌پذیری بالا و آب‌دوستی عالی می‌بخشد. پیکربندی دوپه شده‌ی S عمدتاً از نوع پیوند کووالانسی است، مانند C-SH، C-S-C و C-SO<sub>2</sub>، که شبیه به O است. قطبش C-S نسبتاً ضعیف‌تر است. پیکربندی دوپه شده‌ی P مشابه N است. الکترونگاتیوی P کمتر از C است، بنابراین قطبش C-P مخالف با C-N است. علاوه بر این، الکترون‌های اضافی اوربیتالی S و P ممکن است تأثیر متفاوتی بر ویژگی‌های HPC داشته باشند. علاوه بر B، N نیز در مجاورت C در جدول تناوبی قرار دارد. دوپه شدن جایگزینی پایدارترین پیکربندی برای B است. ماهیت کمبود الکترون B همچنین می‌تواند قطبش و واکنش‌پذیری HPC را تغییر دهد. قطبش قوی و واکنش‌پذیری بالای HPC دوپه شده با هترواتم می‌تواند عملکرد آن را در جذب، کاتالیزور و الکتروشیمیایی به میزان زیادی بهبود ببخشد. علاوه بر این، دوپه شدن جایگزینی P، N و B می‌تواند سطح فرمی را به نوار رسانا تغییر دهد و رسانایی الکتریکی HPC را افزایش دهد. به‌طور کلی هترواتم‌هایی مانند: S، B، O، N یا P در کربن متخلخل ممکن است رسانایی الکتریکی را افزایش دهند و بر قابلیت ترشوندگی تأثیر بگذارند یا مساحت سطح الکتروفعال را به حداکثر برسانند. اتم نیتروژن به دلیل شایستگی‌های طبیعی فراوان به‌عنوان دوپه‌کننده انتخاب می‌شود؛ علاوه بر این مساحت



شکل ۷ طرح تهیهی کربن متخلخل از پلیمرهای آلی متخلخل [۲۳].

### ۲-۳-۲ سنتز کربن متخلخل با استفاده از پلیمرهای شبکه‌ای متخلخل

پیش‌ماده‌های مواد کربنی عمدتاً شامل مولکول‌های آلی کوچک، زیست‌توده، چارچوب‌های آلی-فلزی (MOFs) و پلیمرهای آلی هستند. در میان انواع پیش‌ماده‌های سنتزی، پلیمرهای آلی میکرومتخلخل (MOPs) با میکروحفرات ذاتی، به‌عنوان پیش‌ماده‌های گرماکافت برای کربن‌های متخلخل توجه خاصی را به خود جلب کرده‌اند. علاوه بر تنوع ساختاری و قابلیت کنترل، دارای تنظیم‌پذیری ترکیب و تجدیدپذیری منابع هستند. مهم‌ترین ویژگی MOPها ماهیت میکرومتخلخل ذاتی آنها همراه با مساحت سطح بالا است که برای تکامل بیشتر مواد کربنی با ساختار متخلخل فراوان و مساحت سطح بالا مفید است. کربن‌های میکرومتخلخل به‌دست‌آمده از MOPها، قابلیت فوق‌العاده‌ای در جذب گاز و ذخیره‌سازی انرژی الکتروشیمیایی نشان داده‌اند [۲۲، ۲۳]. ژانگ (Zhang) و همکارانش ترکیبات متخلخل کربنی با مساحت سطح بالا با استفاده از پلیمرهای آلی متخلخل بیش از حد اتصال عرضی شده ((Hypercrosslinked HPCB)) (حاصل از واکنش فنیل تری‌متیل سیلان و فرمالدهید دی‌متیل استال) به‌عنوان پیش‌ماده‌ی متخلخل و کربن‌کردن در حضور فعال‌کننده KOH تهیه کردند (شکل ۷). پلیمرهای متخلخل بیش از حد اتصال عرضی شده (HCPs) مقرون به صرفه هستند و عمدتاً توسط واکنش آلکیلاسیون فریدل-کرافتس تهیه می‌شوند [۲۳].

اخیراً تهیه ترکیبات کربن متخلخل یا اکسیدهای فلزی مستقیماً از چارچوب آلی فلزی یا پلیمرهای کنوردیناسیون متخلخل به‌عنوان راهکاری جدید توجه گسترده‌ای را جلب کرده است. چارچوب آلی فلزی ساخته شده از یون‌های فلزی و لیگاندهای آلی به علت اندازه حفره قابل تنظیم، عاملیت، مساحت سطح بالا و پایداری گرمایی بالا توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. آشکارترین مشخصه‌ی استفاده از چارچوب‌های آلی فلزی هزینه‌بر بودن و زمان‌بر بودن فرایند ساخت آنها است. حلال‌های آلی مانند



بالا، رسانایی بالا، تخلخل موثر، نانوساختار سه‌بعدی و دوپه هترواتم چگونه به دست آید. به طور کلی، کربن متخلخل ایده‌آل برای این کاربرد خواص زیر را نشان می‌دهد:

(۱) SSA در دسترس بالا برای ذخیره بار (۲) تخلخل‌های سلسله‌مراتبی (میکرو، مزو و ماکروتخلخل) به‌منظور تضمین انتقال سریع یون برای دسترسی به سطح داخلی تحت شرایط شارژ/تخلیه سریع (۳) نانوساختارهای متخلخل دوپه‌ای به‌منظور امکان‌پذیر ساختن مهاجرت سریع یون‌های الکترولیت و انعطاف‌پذیری مکانیکی خوب (۴) ایجاد گروه‌های حاوی هترواتم در بستر کربنی (به ویژه عنصر N) برای میزان کردن الکترون‌دهندگی و خیسی‌پذیری [۲۹].

ترکیبات متخلخل کربن دوپه شده با نیتروژن به علت کاربردهای فراوانشان توجه زیادی را به خود جذب کردند؛ عاملیت نیتروژن، مکان‌های پایه در سطح متخلخل فراهم می‌کند و قطبیت سطح را افزایش می‌دهد که این موضوع کارایی جداسازی، جذب، کاتالیزور و الکتروشیمیایی ترکیبات متخلخل کربن دوپه شده را در مقایسه با ترکیبات متخلخل کربن دوپه نشده افزایش می‌دهد، به‌عنوان مثال استفاده از این ترکیبات به‌عنوان الکتروود در سلول‌های ابررسانا، به‌علت برهم‌کنش بین الکترولیت و نیتروژن در سطح متخلخل، کارایی ذخیره انرژی را افزایش می‌دهد. ترکیبات متخلخل کربنی دوپه شده با نیتروژن ظرفیت جذب  $CO_2$  بالایی نشان داده‌اند که نزدیک به بهترین جاذب‌های غیرکربنی برای دمای پایین است که در حضور عاملیت نیتروژن انتخاب‌پذیری و ظرفیت جذب گاز  $CO_2$  افزایش می‌یابد [۲۷].

ساختار ماکرو متخلخل باعث می‌شود که جریان سیال تحت فشار برگشتی پایین و انتقال جرم و گرمای بالا که برای کارایی بالای ستون و جداسازی با سرعت بالا تحت شرایط جریان پیوسته لازم است ایجاد شود؛ بنابراین مونولیت HPC توانایی بالایی برای کاربردهای گوناگون مانند زیست‌راکتورها، ستون مونولیتیک HPLC برای جداسازی با سرعت بالا، غشای امولسیون‌سازی، بستر الکتروکاتالیزور و غیره دارد. مثال خوب برای کاربرد مونولیت HPC، استفاده از این مواد برای ستون لوله موئین است که برای تجزیه و تحلیل نمونه در مقادیر بسیار کم مناسب است. مونولیت HPC می‌تواند در هر کاربردی از کربن فعال مانند: خالص‌سازی آب و هوا، جذب، جداسازی و بستر کاتالیزور استفاده شود [۴].

ترکیبات HPC توانایی وسیعی برای حذف آلودگی‌ها از آب و پساب دارند. امروزه HPC با ماکروحفرات یکنواخت و میکرو یا حفرات بهم پیوسته برای جذب، مناسبند. این عمدتاً به دلیل

سطح ویژه در دسترس بالا با مکان‌های گیراندازنده بدون پوشش می‌تواند جذب شیمیایی حاصل از دوپه شدن نیتروژن روی سطح کامپوزیت را تضمین کند [۱۲، ۲۵، ۲۶]. سالاس (Salas) و همکارانش ترکیبات متخلخل کربن از طریق پلیمر شدن تراکمی فرمالدهید با مشتقات فنول (رزورسینول، ۴-هیدروکسی-رزورسینول، پارا نیتروفنول) و کربن کردن متعاقب تهیه کردند و متوجه شدند استفاده از ۴-هیدروکسی-رزورسینول تشکیل تخلخل میکرو را کنترل می‌کند که در ترکیب با عوامل نیتروژن، توانایی جذب  $CO_2$  بالا برای کربن‌های حاصل فراهم می‌کند [۲۷]. کیو (Que) و همکارانش ترکیبات HPC سه‌بعدی از روش فعال‌سازی شیمیایی با میکروصفحات پلی‌پیرول به‌عنوان پیش‌ماده و KOH به‌عنوان عامل فعال‌کننده تهیه کردند که دوپه شدن هترواتم منجر به ایجاد ماده الکتروود ابرخازن با ظرفیت بالا، عملکرد عالی و پایداری طولانی شد [۲۵].

#### ۴ کاربرد ترکیبات HPC

ترکیبات HPC گزینه‌های مناسبی برای کاربردهای مختلف از جمله: خالص‌سازی آب/هوا و جذب آلودگی‌ها، الکتروود، بستر کاتالیزور، ذخیره و جداسازی گاز، سوانگاری، حسگرها (Sensing)، نانوراکتورها و ذخیره انرژی و تبدیل آن هستند که این به دلیل مساحت سطح بالا، هدایت الکتریکی بالا، سازگاری با محیط زیست و قیمت پایین آن‌ها است.

جذب و نفوذ واکنشگرها یا یون‌ها در نانومتخلخل‌ها دو عامل تعیین‌کننده کارایی پلیمرهای شبکه‌ی کربنی است. ترکیبات نانومتخلخل کربن قابل استفاده در کاتالیزور، جذب، دارورسانی و ذخیره انرژی‌اند. ترکیبات مزومتخلخل کربن با اندازه حفرات ۲ تا ۵۰ nm، مسیر انتقال موثری برای بستر واکنش همراه با سطح در دسترس مناسبی ارائه می‌دهند [۱، ۲۶].

از کربن متخلخل به‌عنوان ترکیب الکتروود مهم، به‌طور گسترده در ابرخازن‌های تجاری برای تأمین انرژی دستگاه‌های پوشیدنی (Wearable Devices) استفاده شده است. با این وجود، چگالی انرژی کم کربن فعال تجاری، به شدت در کاربرد عملی آن مشکل ایجاد می‌کند. در سال‌های اخیر طراحی کربن متخلخل با کارایی بالا همراه با انعطاف‌پذیری بالا در تنظیم خواص فیزیکی-شیمیایی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. ساختار نانو مقیاس سه‌بعدی HPC، نه تنها می‌تواند مسیر الکترونی مداوم برای اطمینان از اتصال الکتریکی فراهم کند، بلکه انتقال یون‌ها را با کوتاه کردن مسیر انتشار آسان می‌کند. چالش توسعه ترکیبات الکتروود بر پایه‌ی کربن با کارایی ذخیره انرژی بالا این است که خواص مناسب مانند: مساحت سطح

ضایعات و زیست توده‌ها تهیه کرد. دانشمندان HPC های مختلفی را فرموله و به کار برده‌اند که از پیش ماده‌های کربن مختلف مانند لیگنین، پلی آکریلونیتریل، ساقه‌ی پنبه، کیتوسان و پلی استایرن برای کاربردهای مختلف تهیه شده‌اند. روش‌های گوناگونی مبتنی بر استفاده از قالب‌ها یا در غیاب قالب‌ها برای ساخت HPC ها استفاده می‌شوند. تا به امروز بیشتر کارها روی سنتز کربن‌هایی با ساختار جدید، استفاده از پیش ماده‌های جدید کربن و کنترل اندازه حفره متمرکز بوده است. بسته به پیش ماده‌های کربن و نوع دوپه کردن، از طریق فعال‌سازی شیمیایی یا قالب‌گیری، با ترکیبات مختلف، جهت کاربردهای متنوعی مانند: حذف آلودگی، الکتروکاتالیزور، ذخیره انرژی و... تهیه می‌شوند. دوپه شدن هترواتم می‌تواند خواص شیمی-فیزیکی و الکتریکی HPC را تغییر دهد و عملکرد آن‌ها در کاربردهای مختلف را بهبود بخشد. همچنین جایگزین کردن روش‌های سنتز سبز در انتخاب حلال‌ها، پیش ماده‌ها، عوامل پف‌زا، قالب‌ها و عوامل هدایت ساختار، بحث جدید و رو به گسترشی است که امروزه توجه محققان را به خود جلب کرده است.

خواص بی‌همتای HPC از جمله: سامانه حفره ریز و کاملاً مشخص، کارایی انتقال جرم عالی از طریق حفره‌های بزرگ‌تر و میزان مکان‌های جذب بالا در حفره‌های کوچک‌تر است. گزارش‌های زیادی درباره‌ی مطالعه‌ی جذب آلودگی آلی از طریق HPC از جمله رنگ‌ها (متیلن بلو)، آنتی‌بیوتیک‌ها (سولفامتازین، تتراسایکلین و کلرام‌فینیکول)، هیدروکربن‌ها (فنول، بیس فنول A)، روغن، بیل‌روبین و غیره وجود دارد که نشان‌دهنده‌ی توانایی‌های کاربردی گسترده HPC در زمینه‌ی جذب آلودگی است [۵].

## ۵ نتیجه‌گیری

ترکیبات متخلخل سلسله‌مراتبی کربن (HPC) شامل منافذ بهم پیوسته‌ای از هر دو یا سه نوع حفرات ماکرو، مزو و میکرو هستند. ویژگی‌های ساختاری مناسب مانند نانو ساختارها، تخلخل بالا، مساحت سطح بالا و شیمی سطح حفره منحصربه‌فرد منجر شده است که این ترکیبات در کاربردهایی که به مساحت سطح بالایی نیاز دارند، مورد توجه قرار بگیرند. ترکیبات HPC را می‌توان از گستره‌ی وسیعی از پیش ماده‌ها و پلیمرهای طبیعی، سنتزی،

## مراجع

- Cecen F., and Özgür A., Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment, John Wiley & Sons, USA, **2011**.
- Gamby J., Taberna P.L., Simon P., Fauvarque J. F., Chesneau M., Studies and Characterisations of Various Activated Carbons Used for Carbon/Carbon Supercapacitors, *J. Sci. Rep.*, 101, 109-116, **2001**.
- Gong Y., Wei Z., Wang J., Zhang P., Li H., Wang Y., Design and Fabrication of Hierarchically Porous Carbon with a Template-Free Method, *Sci. Rep.*, 4, 1-6, **2014**.
- Yang X.Y., Chen L.H., Li Y., Rooke J.C., Sanchez C., Su B. L., Hierarchically Porous Materials: Synthesis Strategies and Structure Design, *Chem. Soc. Rev.*, 46, 481-558, **2017**.
- Zhang M., Igalavithana A.D., Xu L., Sarkar B., Hou D., Zhang M., Ok Y.S., Engineered/Designer Hierarchical Porous Carbon Materials for Organic Pollutant Removal from Water and Wastewater: A Critical Review, *Crit. Rev. Environ. Sci.*, 51,20, 2295-2328, **2021**.
- Zhou J., Zhang Z., Xing W., Yu J., Han G., Si W., Zhuo S., Nitrogen-Doped Hierarchical Porous Carbon Materials Prepared from Meta-Aminophenol Formaldehyde Resin for Supercapacitor with high Rate Performance, *Electrochim. Acta*, 153, 68-75, **2015**.
- Gao L., Yang J., Lu X., Ren H., Sheng E., & Huang J., Hierarchical Porous Carbon Doped with High Content of Nitrogen as Sulfur Host for High Performance Lithium-Sulfur Batteries, *J. Electroanal. Chem.*, 878, 114593, **2020**.
- Huang G., Geng Q., Xing B., Liu Y., Li Y., Liu Q., Zhang C., Manganous Nitrate-Assisted Potassium Hydroxide Activation of HGumic Acid to Prepare Oxygen-Rich Hierarchical Porous Carbon as High-Performance Supercapacitor Electrodes, *J. Power Sources*, 449, 227506, **2020**.
- Xu F., Tang Z., Huang S., Chen L., Liang Y., Mai W., Wu D., Facile Synthesis of Ultrahigh-Surface-Area Hollow Carbon Nanospheres for Enhanced Adsorption and Energy Storage, *Nat. Commun.*, 6, 1-12, **2015**.
- Titirici M.M., White R.J., Brun N., Budarin V.L., Su D.S., Del Monte F., MacLachlan M.J., Sustainable Carbon Materials, *Chem. Soc. Rev.*, 44, 250-290, **2015**.
- Kundu S., Chowdhury I.H., Naskar M.K., Hierarchical Porous Carbon Nanospheres for Efficient Removal of Toxic Organic Water Contaminants of Phenol and Methylene Blue, *J. Chem. Eng. Data.*, 63, 559-573, **2018**.
- Estevez L., Dua R., Bhandari N., Ramanujapuram A., Wang P., & Giannelis E. P., A Facile Approach for the Synthesis of Monolithic Hierarchical Porous Carbons-High Performance Materials for Amine Based CO<sub>2</sub> Capture and Supercapacitor Electrode, *Energy Environ. Sci.*, 6, 1785-1790, **2013**.
- Chaudhari S., Kwon S.Y., Yu J.S., Ordered Multimodal Porous Carbon with Hierarchical Nanostructure as High Performance Electrode Material for Supercapacitors, *Rsc Adv.*, 4, 38931-38938, **2014**.
- Cuong D.V., Liu N.L., Nguyen V. A., Hou C.H., Meso/Micropore-Controlled Hierarchical Porous Carbon Derived from Activated Biochar as a High-performance Adsorbent for Copper Removal, *Sci. Total Environ*, 692, 844-853, **2019**.
- Gonzalez J.F., Roman S., Gonzalez-Garcia C.M., Nabais J.V., Ortiz A.L., Porosity Development in Activated Carbons Prepared from Walnut Shells by Carbon Dioxide or Steam Activation, *J Ind Eng Chem.*, 48, 7474-7481, **2009**.
- Zhou X.L., Zhang H., Shao L.M., Lü F., He P.J., Preparation and Application of Hierarchical Porous Carbon Materials from Waste and Biomass: A Review, *Waste Biomass Valori*, 12, 1699-1724, **2021**.
- Konikkara N., Kennedy L.J., Vijaya J.J., Preparation and Characterization of Hierarchical Porous Carbons Derived from Solid Leather Waste for Supercapacitor Applications. *J. Hazard. Mater.*, 318, 173-185, **2016**.
- Song X., Chen Q., Shen E., Liu H., N-doped 3D Hierarchical Carbon from Resorcinol-Formaldehyde-Melamine Resin for High-Performance Supercapacitors, *New J Chem*, 44,20, 8638-8649, **2020**.
- Zhu X., Gao Y., Yue Q., Song Y., Gao B., Xu X., Facile Synthesis of Hierarchical Porous Carbon Material by Potassium Tartrate Activation for Chloramphenicol Removal, *J Taiwan Inst Chem Eng*, 85, 141-148, **2018**.
- Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V., Novel Solvent Properties of Choline Chloride/Urea mixtures, *J. Chem. Soc., Chem.*, 1, 70-71, **2003**.
- Carrasco-Huertas G., Jiménez-Riobóo R. J., Gutiérrez M. C., Ferrer M. L., Del Monte F., Carbon and Carbon Composites Obtained Using Deep Eutectic Solvents and Aqueous Dilutions Thereof, *ChemComm*, 56, 3592-3604, **2020**.
- Yang, X., Yu, M., Zhao, Y., Zhang, C., Wang, X., & Jiang, J. X., Remarkable gas Adsorption by Carbonized Nitrogen-rich Hypercrosslinked Porous Organic Polymers, *J. Mater. Chem.*,

- 2, 15139-15145, **2014**.
23. Zhang C., Kong R., Wang X., Xu Y., Wang F., Ren W., Jiang J. X., Porous Carbons Derived from Hypercrosslinked Porous Polymers for Gas Adsorption and Energy Storage. *Carbon*, 114, 608-618, **2017**.
24. Xia W., Qiu B., Xia D., Zou R., Facile Preparation of Hierarchically Porous Carbons from Metal-Organic Gels and Their Application in Energy Storage, *Sci. Rep.*, 3, 1-7, **2013**.
10. Wang X., Bozhilov K.N., Feng P., Facile Preparation of Hierarchically Porous Carbon Monoliths with Well-Ordered Mesostuctures, *J. Mater. Chem.*, 18, 6373-6381, **2003**.
25. Qie L., Chen W., Xu H., Xiong X., Jiang Y., Zou F., Huang Y., Synthesis of Functionalized 3D Hierarchical Porous Carbon for High-Performance Supercapacitors, *Energy Environ. Sci*, 6, 2497-2504, **2013**.
26. Qi C., Xu L., Zhang M., Zhang M., Fabrication and Application of Hierarchical Porous Carbon for the Adsorption of Bulky Dyes, *Microporous Mesoporous Mater*, 290, 109651, **2019**.
27. Lopez-Salas N., Gutierrez M. C., Ania C.O., Fierro J.L. G., Ferrer M. L., Del Monte F., Efficient Nitrogen-Doping and Structural Control of Hierarchical Carbons Using Unconventional Precursors in the form of Deep Eutectic Solvents, *J. Mater. Chem.*, 2, 17387-17399, **2014**.
28. Liu X., Wen Y., Chen X., Dymerska A., Wróbel R., Zhu J., Mijowska E., One-Step Synergistic Effect to Produce Two-Dimensional N-Doped Hierarchical Porous Carbon Nanosheets for High-Performance Flexible Supercapacitors, *ACS Appl. Energy Mater.*, 3, 8562-8572, **2020**.