



Investigating the Effects of Pyrolysis Temperature and Cobalt-doped Methods in Organic Aerogel on the Physical and Chemical Properties of Carbon Aerogel

Farzad Haghighi¹, Ali Ahmadpour^{1*} and Ali Nakhaei Pour²

1. Department of Chemical Engineering,, Faculty of Engineering,, Ferdowsi University of Mashhad, Iran

2. Department of Chemistry and Physics, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Iran

a.ahmadpour@um.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2023.5155.3289

Received: June/27/2023

Accepted: September/07/2023

Introduction

Carbon aerogels (CA) are sponge-like carbon materials obtained by carbonizing organic aerogels. The term aerogel refers to the replacement of air instead of liquid within a solid nanostructure without structural shrinkage [1]. Depending on the type of precursor, drying methods and carbonization conditions of the aerogel, the volume of micro and meso pores of carbon aerogels can be controlled [2].

In order to remove the gelation solvent, there are several methods, which can be referred to as solvent replacement, supercritical drying, and freeze drying. In recent years, due to the high costs of the mentioned methods, drying in environmental conditions is used to improve the chances for large-scale application [3]. Carbonization is usually carried out in tube furnaces under inert gas in the temperature range of 550-2100 °C, and the optimal carbonization temperature is selected depending on the intended application [4].

In the present study, carbon aerogel was synthesized at pyrolysis temperatures of 550, 700 and 900 °C and the effect of pyrolysis temperature on the structure of carbon aerogel have been investigated., Cobalt was then doped on the CA support using various methods, and physicochemical properties have been investigated.

Materials and Methods

Carbon aerogel synthesis

Carbon aerogel was synthesized in ambient condition

by resorcinol and formaldehyde precursors with polycondensation (sol-gel chemistry) and then carbonized under nitrogen flow at temperatures of 550, 700 and 900 °C for 120 min. CA samples carbonized at the above temperatures will be referred to as CA-550, CA-700, and CA-900, respectively.

Cobalt-doped Carbon Aerogel Synthesis

Cobalt-doped CA was synthesized by the following three main strategies: (i) cobalt impregnation on the carbon aerogel, (ii) cobalt impregnation on the organic resorcinol-formaldehyde aerogel, and (iii) addition of cobalt to the initial resorcinol-formaldehyde mixture before precursors polymerization. In all these methods, the precursor $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is used, and cobalt is deposited on the carbon aerogel with a weight percentage of 15%. Cobalt precursor impregnated on carbon aerogel, cobalt-doped resorcinol-formaldehyde aerogel and cobalt added to resorcinol-formaldehyde solution will be referred to as Co-CA-A, Co-CA-B, and Co-CA-C, respectively.

Results and Discussion

Effect of Pyrolysis Temperature

The pore size distribution (PSD) of CA-550, CA-700, and CA-900 samples evaluated using the BJH model, and the NLDFT method showed that increasing the pyrolysis temperature of the organic aerogel reduces the pore volumes and increases the pore size.

The larger size of the pores in CA-550 and CA-900 samples compared to the CA-700 sample has caused the larger pores to act as the stress concentration center and reduce the mechanical strength of these samples. Surface morphology and particle size of the CA-550, CA-700, and CA-900 samples are presented in Fig. 1. It is seen that in all samples, the carbon materials are formed by almost spherical particles with different degrees of neck interconnection. The presence of necks increased the mechanical resistance of the catalyst due to the connection of the particles to each other [5]. Unlike the interconnected structure of the CA-550 sample, in the CA-700 and CA-900 samples, the interconnectedness of the particles has decreased, which is due to the large weight loss of the aerogel during the carbonization process at high temperatures compared to 550 °C.

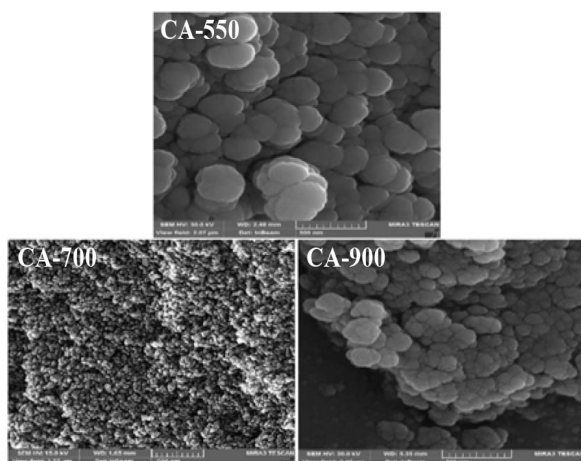


Fig. 1 FESEM microphotographs of CA-550, CA-700 and CA-900 samples.

Among the synthesized samples, the pyrolysis temperature of 550 °C shows the presence of pores above 10 nm, which is due to the incomplete pyrolysis process at this temperature. Pyrolyzed support at 900 °C shows the presence of macropores (destruction of micropores) and the decrease in particles interconnection. Pyrolysis at 700°C creates pores in the range of 2 to 10 nm, which has an acceptable specific surface area as a support. In the following, CA-700 sample was chosen as the support and the method of cobalt doping was investigated.

Effect of Cobalt Doping Method

The specific surface area, total pore volume, mean pore diameter and mechanical strength of the CA and prepared samples are presented in Table 1.

The specific surface area of the samples decreased with cobalt loading on CA. The Co-CA-C shows the lowest specific surface area, average pore diameter, and total pore volume, which concluded that the cobalt precursor could affect the synthesis mechanism of carbon aerogel and catalyze the polymerization process. More cobalt precursor solution penetrates

into the sample with larger volume and pore size and increases the dispersion of cobalt particles after pyrolysis [6].

Adding cobalt to the CA reduced the mechanical strength of the samples. The Co-CA-C sample has the highest mechanical strength among the synthetic samples, which can be due to the small volume and pore size. Larger pores in Co-CA-A and Co-CA-B samples are more sensitive to deformation and fracture under tensile forces applied during the compression test.

Table 1 Surface area, pore volume, pore diameter and mechanical strength of CA support and Co-CA-A, Co-CA-B and Co-CA-C samples.

Samples	BET surface area (m ² g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ g ⁻¹)	Mean pore diameter (nm)	Mechanical strength (kg/pellet)
CA	483.8	0.354	3.4	9.90
Co-CA-A	406.4	0.892	8.8	8/71
Co-CA-B	432.5	0.721	4.8	8/66
Co-CA-C	311.3	0.174	2.2	9/74

Fig. 2 shows XRD patterns of the CA and Co-CA-A, Co-CA-B and Co-CA-C samples. Amorphous structure can be concluded from the wide peaks of the CA. Two diffraction peaks centered at 23° and 43° are attributed to the (0 0 2) and (1 0 1) surfaces of graphite carbon, respectively. For Co-CA-A, and Co-CA-C samples, the peak at 44.3°, 51.9° and 76° can be assigned to the face-centered cubic (FCC) Co₀. The diffraction peak at 36.9° in the XRD pattern of Co-CA-B sample can be ascribed to Co₃O₄ particles. The broadening and narrowing of the peaks in the Co-CA-B sample compared to the Co-CA-C sample indicates the uniform distribution of cobalt particles on the CA in this sample [7].

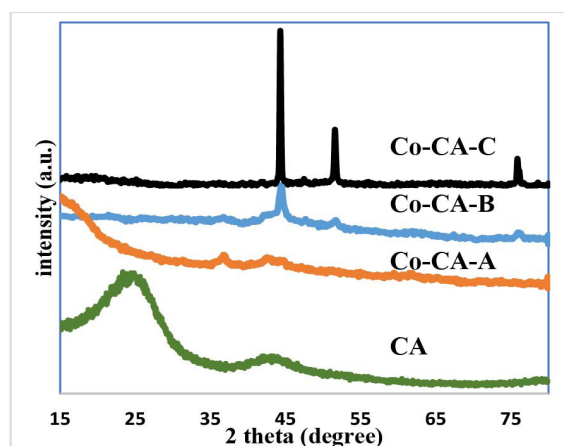


Fig. 2 XRD patterns of CA support and Co-CA-A, Co-CA-B and Co-CA-C samples.

Conclusions

- 1- Increasing the pyrolysis temperature of organic aerogel reduces the pore volumes and surface area.
- 2- The pyrolysis process at 700 °C resulted in creation of mesoporous carbon aerogel with a specific surface area of 483.8 m²/g.
- 3- FESEM micrographs show that carbon particles are formed by almost spherical particles with different degrees of neck interconnecting.
- 4- The high dispersion of cobalt and the ability to control the size of particles have been seen in the impregnation method, while in the third method, the cobalt precursor catalyzes the polymerization process and leads to the formation of microparticles.
- 5- The selectivity of CH₄ increased by reducing the size of cobalt particles and the small mean pore diameter did not allow the growth of hydrocarbon chains during the CO hydrogenation process.

References

1. Pekala, R. W., Alviso, C. T., Kong, F. M., & Hulsey, S. S. (1992). Aerogels derived from multifunctional organic monomers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 145, 90-98, doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80436-3.
2. Abolhasani, S., Ahmadpour, A., Bastami, T. R., & Yaqubzadeh, A. (2019). Facile synthesis of mesoporous carbon aerogel for the removal of ibuprofen from aqueous solution by central composite experimental design (CCD). *Journal of Molecular Liquids*, 281, 261-268, doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.084.
3. Al-Muhtaseb, S. A., & Ritter, J. A. (2003). Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. *Advanced materials*, 15(2), 101-114, doi.org/10.1002/adma.200390020.
4. Yamamoto, T., Nishimura, T., Suzuki, T., & Tamon, H. (2001). Control of mesoporosity of carbon gels prepared by sol-gel polycondensation and freeze drying. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 288(1-3), 46-55, doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00619-6.
5. Singh, S., Bhatnagar, A., Dixit, V., Shukla, V., Shaz, M. A., Sinha, A. S. K., & Sekkar, V. (2016). Synthesis, characterization and hydrogen storage characteristics of ambient pressure dried carbon aerogel. *international journal of hydrogen energy*, 41(5), 3561-3570, doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.174.
6. Jiang, F., Wang, S., Zheng, J., Liu, B., Xu, Y., & Liu, X. (2021). Fischer-Tropsch synthesis to lower α -olefins over cobalt-based catalysts: Dependence of the promotional effect of promoter on supports. *Catalysis Today*, 369, 158-166, doi.org/10.1016/j.cattod.2020.03.051.
7. Karimi, A., Rashidi, A. M., & Nasernejad, B. (2014). Improving Fischer-Tropsch Synthesis Stability, Activity, and Selectivity Using Functionalized CNT-supported Cobalt Catalyst. *Journal of Petroleum Research*, 23(76), 4-15, 10.22078/pr.2014.336.

بررسی اثرات دمای پیرولیز آئروژل آلی و نحوه نشان دادن فلز کبالت بر روی آن بر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی کربن آئروژل

فرزاد حقیقی^۱، علی احمدپور^{۱*} و علی نخعی پور^۲

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران

۲- گروه شیمی فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۴/۰۶ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۷/۰۴

چکیده

در این تحقیق برای نخستین بار، اثر دمای پیرولیز بر ساختار کربن آئروژل سنتز شده در شرایط محیطی به عنوان پایه و نحوه نشان دادن فلز کبالت به عنوان جزء فعال بر آن، بررسی شده است. کربن آئروژل توسط پیش‌سازنده‌های رزورسینول و فرمالدئید در دماهای پیرولیز ۵۵۰، ۷۰۰ و ۹۰۰ °C تولید و کبالت به سه روش مختلف (الف) تلقیح کبالت بر روی کربن آئروژل، (ب) تلقیح کبالت بر روی آئروژل آلی رزورسینول فرمالدئید، (ج) افزودن پیش‌سازنده کبالت به مخلوط اولیه رزورسینول-فرمالدئید پیش از فرایند پلیمریزاسیون کربن آئروژل، بر روی کربن آئروژل نشانده شد. نتایج نشان داد که پیرولیز در دمای ۷۰۰ °C منجر به تولید کربن آئروژلی مزوحفره با سطح ویژه $483/8 \text{ m}^2/\text{g}$ می‌شود. در روش تلقیح، کبالت به خوبی بر روی پایه پراکنده شده و کنترل پذیری اندازه ذرات وجود دارد، در حالی که در روش سوم، پیش‌سازنده کبالت فرایند پلیمریزاسیون را کاتالیز کرده و منجر به تولید میکروذرات می‌گردد.

کلمات کلیدی: کربن آئروژل، کبالت، اندازه ذرات، خواص، رزورسینول، فرمالدئید.

مقدمه

آئروژل (هوا+ژل) از سبک‌ترین جامدهای شناخته شده است که توسط جداسازی فاز مایع موجود درون ژل و جایگزینی آن با هوا تشکیل می‌شود. کربن آئروژل از کربونیزاسیون آئروژل آلی که خود از بسپارش تراکمی سل-ژل مونومرهای آلی خاص

تهیه شده‌اند، به‌دست می‌آید. این مواد معمولاً به وسیله بسپارش تراکمی پیش‌سازنده‌های رزورسینول و فرمالدئید، به کمک یک فرآیند سل-ژل و گرما کافت متعاقب آن، تولید می‌گردند [۱]. ساختار این مواد سبک که حدود ۵۰-۹۹٪ حجم آن را هوا تشکیل می‌دهد با تغییر شرایط عملیاتی سنتز، قابل تنظیم است [۲]. چگالی پایین، منافذ زیاد، تخلخل و سطح ویژه بالا باعث ایجاد خصوصیات منحصربه‌فردی همچون قدرت جذب

*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی a.ahmadpour@um.ac.ir

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2023.5155.3289)

سطحی برخوردار هستند [۹]. ساختار متخلخل با ظرفیت جذب بالا در سیستم‌های الکترودی مبتنی بر کبالت نشانده شده بر کربن آئروژل گزارش شده است [۱۰]. علاوه بر کاربری‌های ذکر شده، اخیراً کاربردهای کاتالیستی کربن آئروژل‌ها، مورد توجه قرار گرفته است. سهولت در نشان دادن فلزات مختلف به عنوان جزء فعال بر روی کربن آئروژل به عنوان بستر کاتالیستی، استفاده از کربن آئروژل را به عنوان پایه کاتالیستی کاربردی می‌سازد [۱۱ و ۱۲]. تا به امروز از جزء فعال روتنیوم بر پایه کربن آئروژل در فرآیند اکسیداسیون کربن مونواکسید استفاده شده است و بازده جذب بسیار بالایی گزارش شده است [۱۳]. استفاده از کاتالیست پلاتین بر روی پایه کربن آئروژل موجب بهبود فرآیند احتراق تولوئن در مقایسه با پایه آلومینا شده است [۵]. در سل‌های سوختی نیز بارها کربن آئروژل به عنوان پایه کاتالیست، مورد استفاده قرار گرفته است [۱۴]. در حذف فنول از پساب‌ها از کبالت نشانده شده بر روی کربن آئروژل استفاده شده و نتایج خوبی به دست آمده است [۱۵].

با توجه به جذابیت‌های ساختاری کربن آئروژل، در سال‌های اخیر از آن به عنوان پایه در فرآیندهای کاتالیستی، جذب و ذخیره‌سازی انرژی استفاده شده است. یکی از ویژگی‌های مهم کاتالیست‌های ناهمگن هزینه تمام شده آن بوده که قابلیت استفاده از کاتالیست را در فرآیندهای صنعتی، ممکن می‌سازد. به همین منظور، در این پژوهش از روش خشک کردن در شرایط محیطی جهت سنتز آئروژل آلی استفاده شده است و اثر دمای پیرولیز بر کربن آئروژل حاصل به عنوان پایه بررسی شده است. در ادامه به شیوه‌های مختلف نشان دادن فلز کبالت بر روی کربن آئروژل و اثرات فیزیکی و شیمیایی که هر روش بر ساختار می‌گذارد پرداخته شده و با شناخت ویژگی‌های ساختاری جامد شکل گرفته می‌توان روش مناسب‌تر را برای هر کاربردی اتخاذ نمود. در پایان، نمونه‌های سنتزی در فرآیند هیدروژناسیون کربن مونواکسید مقایسه شده‌اند.

بالا، هدایت گرمایی پایین و همچنین گذردهی نوری بالا در آئروژل‌ها گشته است [۳]. با انجام یک مرحله پیرولیز بر روی آئروژل‌ها، تمامی گروه‌های اکسیدی و هیدروژنی باقی‌مانده حذف شده و ژل آلی تبدیل به یک ساختار کربنی خالص می‌گردد و رسانش الکتریکی پس از عمل پیرولیز به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد [۴].

بسته به نوع پیش‌سازنده، روش‌های خشک کردن و شرایط کربونیزه کردن آئروژل، حجم میکرو حفره‌ها و مزو حفره‌ها در آن‌ها به صورت جداگانه قابل کنترل بوده و همچنین با توجه به این‌که ساختار و بافت کربن آئروژل‌ها قابل طراحی و کنترل در مقیاس نانومتری هستند، در دسته کربن‌های نانو ساختار قرار می‌گیرند [۵ و ۶]. به منظور خروج حلال، روش‌های متعددی وجود دارند که می‌توان به جایگزینی حلال، خشک کردن فوق بحرانی و خشک کردن انجمادی اشاره کرد. در سال‌های اخیر با توجه به هزینه‌های بالای روش‌های ذکر شده، از خشک کردن در شرایط محیطی استفاده می‌شود [۷]. کربونیزاسیون به صورت معمول درون کوره‌های لوله‌ای تحت گاز بی‌اثر در محدوده دمایی 550°C تا 2100°C صورت گرفته که بسته به کاربری مورد نظر دمای مطلوب کربونیزاسیون انتخاب می‌گردد [۸]. افزایش دمای کربونیزاسیون منجر به کاهش سطح ویژه و حجم حفره‌ها کربن آئروژل تولیدی می‌شود. کربونیزاسیون در دماهای بالاتر از 900°C به منظور افزایش رسانش الکتریکی و در خازن‌ها صورت می‌گیرد [۷].

از کاربری‌های کربن آئروژل‌ها می‌توان به کاربرد الکتریکی آن اشاره کرد که در خازن‌های دو لایه و باتری‌های لیتیوم-یونی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. سطح ویژه و تخلخل بالای کربن آئروژل‌ها، این مواد را به عنوان جاذب، جهت ذخیره‌سازی هیدروژن نیز معرفی نموده است. علاوه بر این، کربن آئروژل‌ها از اهمیت بالایی در زمینه جذب

مواد و روش‌ها

سنتز کربن آئروژل

به منظور تولید کربن آئروژل، در ابتدا محلولی حاوی ۱۵ g رزورسینول (R) و ۲۱/۶ mL آب دیونیزه تهیه شد و پس از حل شدن کامل رزورسینول، مقدار ۲۱/۷ g فرمالدئید ۳۷٪ به این محلول اضافه گردید. از هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HTAB)^۱ با نسبت مولی $R/HTAB=125$ به عنوان کاتالیزست فرآیند پلیمریزاسیون آئروژل استفاده شد. پس از همگن شدن، محلول فوق درون ظروف شیشه‌ای مهرموم شد و در حمام روغن (دمای °C ۸۰) نگهداری گردید. کل دوره پیرسازی جهت تهیه ژل رزورسینول-فرمالدئید، ۷ روز به طول انجامید. پس از اتمام این مرحله درب ظروف شیشه‌ای باز شده و ژل‌های حاصل برای خروج ترکیبات فرار به مدت ۲ روز در دمای محیط، زیر هود قرار گرفت. سپس ژل‌های تولیدی به مدت ۲۴ h در دمای °C ۶۰ و ۲۴ ساعت دیگر در دمای °C ۱۰۵ درون آون قرار گرفت تا تبدیل به آئروژل آلی رزورسینول-فرمالدئید گردد. به منظور کربونیزاسیون آئروژل‌های تولیدی به‌دست آمده، از کوره لوله‌ای تحت گاز بی‌اثر نیتروژن استفاده شده است. نمونه‌ها داخل قایقک ریخته شده و درون کوره (با نرخ افزایش دما °C/min ۵) و در دماهای ۵۵۰، ۷۰۰ و ۹۰۰ °C به مدت ۱۲۰ min قرار گرفتند و جریان نیتروژن با دبی ۱۲۰ mL/min در تمام فرآیند کربونیزاسیون برقرار بوده است.

نمونه آئروژل‌های کربونیزه شده در دماهای ۵۵۰، ۷۰۰ و ۹۰۰ °C به ترتیب CA-700، CA-550 و CA-900 نام‌گذاری شده‌اند. پس از فرایند کربونیزاسیون حدود ۵۰٪ از وزن آئروژل کم شده و ساختار متخلخل شکل می‌گیرد. آئروژل آلی رزورسینول-فرمالدئید و کربن آئروژل تولید شده در شکل ۱ نشان داده شده‌اند.

سنتز کبالت-کربن آئروژل

سه روش عمده جهت نشان دادن فلز بر روی پایه کربن آئروژل‌ها وجود دارد. در روش اول، پیش‌سازنده فلز مورد نظر به شیوه‌های مختلفی از جمله تلقیح، جذب سطحی، تصعید و ته‌نشینی فوق بحرانی بر روی کربن آئروژل نشانده می‌شود. در روش دوم، پیش‌سازنده فلزی پیش از کربونیزه شدن پایه، بر روی آئروژل رزورسینول-فرمالدئید نشانده شده و سپس فرآیند کربونیزه کردن اتفاق می‌افتد. در روش سوم، پیش‌سازنده فلزی مورد نظر در ابتدا به محلول رزورسینول و فرمالدئید اضافه شده و از ابتدای فرآیند پلیمریزاسیون درون ساختار قرار دارد. در این پژوهش، از هر سه روش به منظور نشان دادن کبالت در سطح کربن آئروژل استفاده شده است. در تمام این روش‌ها، از پیش‌سازنده نیترات کبالت (II) شش آبه استفاده شده و کبالت به عنوان جزء فعال، با درصد وزنی ۱۵٪ بر روی کربن آئروژل نشانده شده است.



شکل ۱ آئروژل آلی رزورسینول-فرمالدئید و کربن آئروژل سنتز شده.

دستگاه سختی سنج ساخت شرکت نوین شیمیار که از استاندارد جهانی D-4179 تبعیت می نماید، استفاده شده است.

نوع ساختار و میزان بلورینگی نمونه ها به کمک آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) و به وسیله دستگاه GNR ساخت کشور ایتالیا به دست آمده است. این دستگاه با استفاده از منبع تابش $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$, 30 kV , 30 mA) و یک آشکارساز، الگوهای پراش را ثبت می کند. شناسایی پیک ها در الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه ها بر اساس پایگاه اطلاعاتی JCPDS^۱ انجام شده است.

به منظور مقایسه کاربردی نمونه های سنتز شده در این پژوهش، مقدار ۲ g از هر نمونه با ۴ سیلیکون کاربید رقیق شده و در راکتور لوله ای بستر ثابت بارگذاری گردیده اند و سپس جریان گاز هیدروژن و کربن مونواکسید ($\text{H}_2/\text{CO}=2$)، در دمای 230°C و فشار اتمسفریک درون راکتور به منظور انجام واکنش هیدروژناسیون CO برقرار شده است.

نتایج و بحث

بررسی اثر دمای پیرولیز بر ساختار پایه کربن آنروژل

ایزوترم های جذب و واجذب نیتروژن و منحنی توزیع حفرات مربوط به نمونه های CA-550، CA-700 و CA-900 در شکل ۳ نشان داده شده اند.

به منظور نشان دادن کبالت بر روی آنروژل آلی رزورسینول-فرمالدئید و کربن آنروژل، از روش تلقیح استفاده گردیده است. شماتیک نحوه سنتز نمونه ها در شکل ۲ نشان داده شده است. نمونه های کربن آنروژل، کبالت تلقیح شده بر روی کربن آنروژل، کبالت تلقیح شده بر روی آنروژل آلی رزورسینول-فرمالدئید و کبالت اضافه شده به محلول رزورسینول-فرمالدئید، به ترتیب Co-CA-C، CA، Co-CA-A، Co-CA-B نام گذاری شده اند.

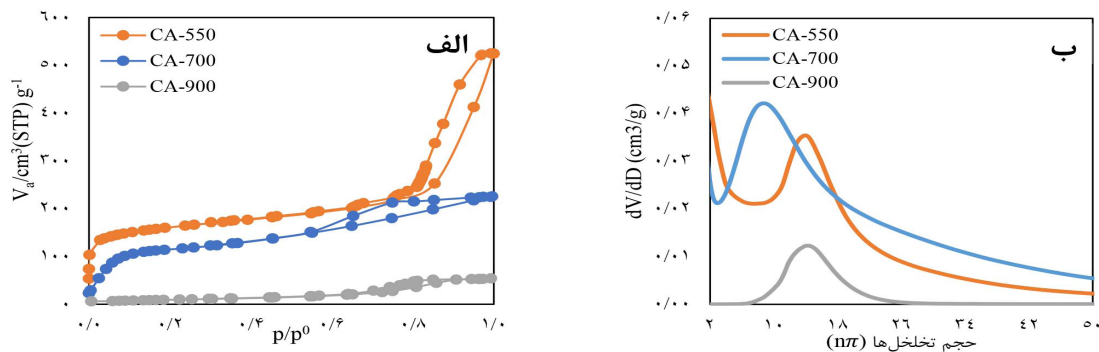
روش های شناسایی مورد استفاده

از دستگاه پلاسمای جفت شده القایی-طیف سنج نشر نوری (Spectro Arcos (ICP-OES) ساخت کشور آلمان به منظور اندازه گیری کبالت نشانده شده بر روی کربن آنروژل استفاده است. به کمک دستگاه جذب و واجذب گاز نیتروژن Micromeritics ASAP 2010، سطح ویژه نمونه ها توسط روش BET و میانگین قطر حفره ها و حجم حفره های نمونه ها توسط روش BJH محاسبه گردیده است.

برای بررسی ساختار و مورفولوژی سطح نمونه ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM، MIRA3 (TESCAN) و به منظور بررسی ریزساختار نمونه ها در این پژوهش از میکروسکوپ الکترونی عبوری (Philips CM120 (TEM استفاده شده است. با توجه به اهمیت فرسایش نمونه ها حین فرآیندهای عملیاتی، جهت اندازه گیری مقاومت مکانیکی نمونه ها از



شکل ۲ طرحواره از نحوه نشان دادن جزء فعال کبالت بر روی پایه کربن آنروژل.



شکل ۳ الف: ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن ب: منحنی توزیع اندازه حفرات، برای نمونه‌های CA-700، CA-550 و CA-900.

با افزایش دمای پیرولیز در نمونه CA-700 توزیع حفرات در محدود ۲ تا ۱۰ nm بیشتر شده است. افزایش بیشتر دمای پیرولیز در نمونه CA-900 باعث کاهش حجم حفرات (کاهش شدت قله‌ها) و افزایش اندازه حفرات شده است.

مقادیر سطح ویژه، حجم حفره‌ها، متوسط قطر حفره‌ها و قدرت مکانیکی نمونه‌های CA-550، CA-700 و CA-900 در جدول ۱ آورده شده است. افزایش دمای پیرولیز منجر به کاهش سطح ویژه و حجم کل حفره‌های کربن آئروژل شده است. متوسط قطر حفره‌ها در نمونه CA-700 از سایر نمونه‌ها کمتر است که نشان می‌دهد افزایش دما پیرولیز باعث کاهش اندازه حفره‌ها شده است [۷]. در دماهای بالای پیرولیز، سطح ویژه به دلیل فروپاشی شبکه آئروژل آلی، کاهش و متوسط قطر حفره‌ها افزایش پیدا خواهد کرد. هرچند که انتظار می‌رفت که با افزایش دمای پیرولیز، مقاومت مکانیکی به دلایل انبساط حرارتی و تخریب شبکه آئروژل کاهشی باشد، اما استحکام مکانیکی پایه‌های سنتز شده با افزایش دمای پیرولیز از 550°C به 700°C بالا رفته و با افزایش بیشتر دما تا 900°C کاهشی بوده است. بالا بودن اندازه حفرات نمونه‌های CA-550 و CA-900 در مقایسه با نمونه CA-700، باعث شده حفرات بزرگ‌تر به عنوان مرکز تمرکز تنش عمل کنند و مقاومت مکانیکی در این نمونه‌ها کاهش یابد.

همان‌طور که در نمودار ایزوترم نمونه‌ها دیده می‌شود، جذب در فشار نسبی‌های پایین با استفاده از میکرو حفره‌ها آغاز شده و با افزایش فشار نسبی، میزان جذب افزایش پیدا کرده و توسط مزو حفره‌ها ادامه می‌یابد و در فشارهای نسبی بالاتر ($P/P_0 > 0.7$) افزایش شدید میزان جذب در نمونه‌های CA-550 و CA-700 به دلیل پدیده میعان موئینگی در ماکرو حفره‌ها مشاهده می‌شود. ایزوترم جذب تمام نمونه‌های سنتز شده در دمای پیرولیز مختلف از نوع IV بوده است که منجر به تشکیل ساختاری مزو حفره شده و با توجه به روش سل-ژل در سنتز کربن آئروژل قابل پیش‌بینی بوده است. تغییرات میزان جذب با افزایش فشار نسبی در CA-550 بیشترین و در CA-900 کمترین مقدار را دارد. جذب در دماهای پایین پیرولیز اغلب در ناحیه ماکرو حفره‌ها و در دمای بالای پیرولیز در ناحیه میکرو حفره‌ها صورت می‌گیرد. کاهش ظرفیت جذب گاز نیتروژن با افزایش دمای پیرولیز نشان می‌دهد که حجم حفره‌های کربن آئروژل با افزایش دمای پیرولیز کم می‌شود.

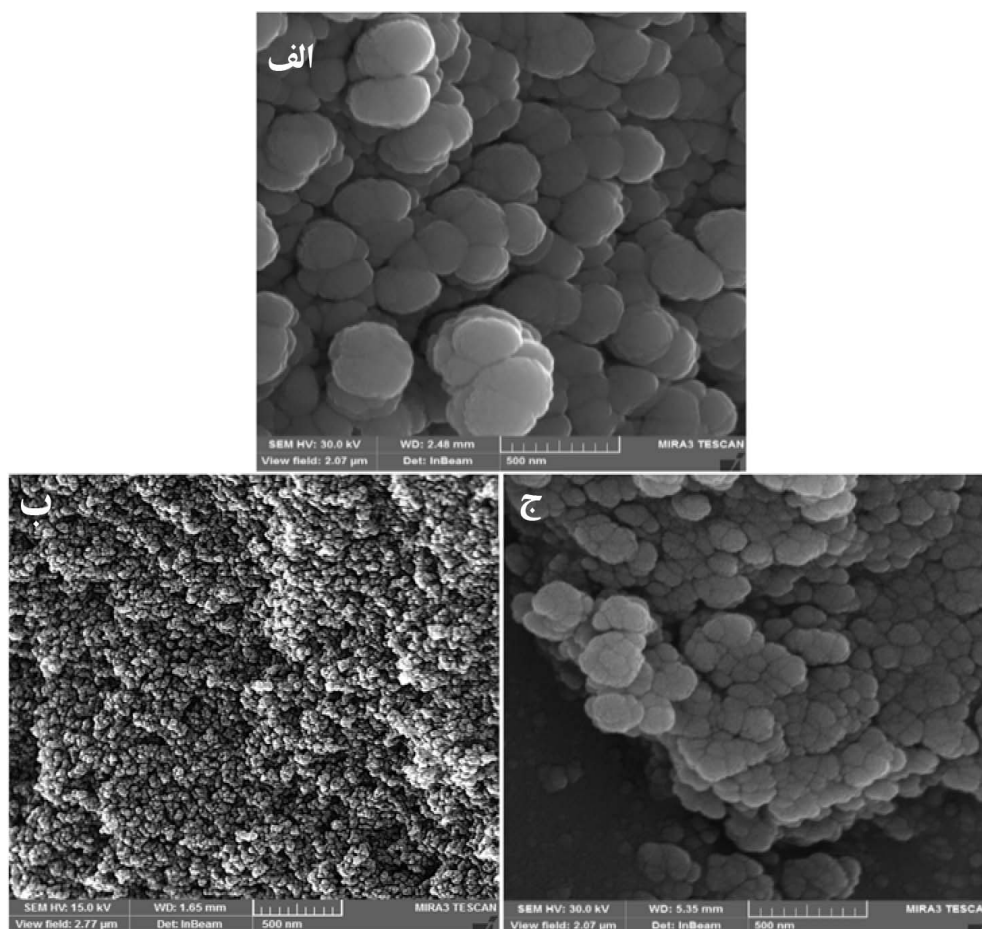
آئروژل آلی ساختاری آمورف و حفراتی در ابعاد ماکرو داشته که در حین فرآیند پیرولیز، تبدیل به ساختاری سه بعدی شده و اندازه ذرات و حفرات کاهش پیدا می‌کند. با توجه به شکل ۳-ب، حضور حفرات بزرگ‌تر از ۱۰ nm در نمونه CA-550 نشان‌دهنده این است که فرآیند پیرولیز در دمای 550°C به صورت کامل انجام نشده است.

جدول ۱ مقادیر سطح ویژه، حجم حفره‌ها، متوسط قطر حفره‌ها و قدرت مکانیکی برای CA-700، CA-550 و CA-900.

قدرت مکانیکی (kg/pellet)	متوسط قطر حفره‌ها (nm)	حجم حفره‌ها (cm ³ /g)	سطح ویژه (kg/pellet)	نمونه
۹/۰۳	۵/۳	۰/۷۷۵	۵۸۹/۷	CA-550
۹/۳۸	۳/۴	۰/۳۵۴	۴۸۳/۸	CA-700
۷/۶۹	۹/۴	۰/۰۸۴	۳۵/۴	CA-900

در شکل ۴ تصاویر آنالیز FESEM کربن آئروژل‌های سنتز شده در دماهای پیرولیز مختلف نشان داده شده است. تمام نمونه‌ها از ذرات کروی به هم پیوسته تشکیل شده‌اند. در کربن آئروژل‌ها هرچه به هم پیوستگی و اتصالات بین ذرات بیشتر باشد مقاومت مکانیکی نمونه‌ها نیز افزایش می‌یابد [۱۶]. برخلاف ساختار متراکم و به هم پیوسته نمونه CA-550، در نمونه‌های CA-700 و CA-900 از به هم پیوستگی

ذرات کاسته شده است و دلیل آن کاهش وزن بیشتر آئروژل حین فرآیند کربونیزاسیون در دماهای بالا نسبت به دمای ۵۵۰ °C است [۱۷]. کوچک بودن اندازه ذرات نمونه CA-۷۰۰، نشان دهنده کامل انجام گرفتن فرآیند کربونیزاسیون در دمای ۷۰۰ °C در مقایسه با نمونه پیرولیز شده در دمای ۵۵۰ °C بوده و عدم تخریب شبکه آئروژل در این دما در مقایسه با نمونه CA-900 است.



شکل ۴ تصاویر آنالیز FESEM نمونه‌های CA-700، CA-550 و CA-900.

کربونیزاسیون پایه در نمونه Co-CA-B نیز باعث اندکی اختلاف در میزان کبالت استوکیومتری و واقعی شده است. در نمونه Co-CA-B، محاسبه مقدار پیش‌سازنده صرفاً به روش تجربی بوده است.

مقادیر سطح ویژه، متوسط قطر حفره‌ها، حجم حفره‌ها و قدرت مکانیکی پایه CA و نمونه‌های Co-CA-B، Co-CA-A و Co-CA-C در **جدول ۳** آورده شده است. ملاحظه می‌گردد که مقادیر سطح ویژه CA با نشاندن کبالت بر روی آن کاهش پیدا کرده‌اند. این کاهش برای Co-CA-C در مقایسه با سایر نمونه‌ها بیشتر است (حدود $170 \text{ m}^2/\text{g}$) که به دلیل روش سنتز متفاوت این نمونه می‌باشد. انجام عملیات‌های حرارتی پس از تلقیح نیترات کبالت بر سطح کربن آئروژل و نفوذ ذرات کبالت به درون میکرو حفره‌ها منجر به افزایش حجم و متوسط قطر حفره‌ها در نمونه‌های Co-CA-A و Co-CA-B در مقایسه با پایه CA شده است. هر چه حجم حفره‌های با اندازه بزرگ‌تر پایه CA بیشتر باشد، محلول پیش‌سازنده (کبالت) بیشتر به درون حفره‌ها نفوذ کرده و باعث افزایش پراکندگی ذرات کبالت پس از پیرولیز می‌شود [۱۸]. با توجه به کوچک بودن مقدار متوسط قطر حفره به‌دست آمده برای Co-CA-C ($2/2 \text{ nm}$)، نتیجه می‌گیریم همزمانی تکلیس کبالت و کربونیزاسیون کربن آئروژل منجر به کاهش متوسط قطر حفره‌ها شده و در این نمونه حفره‌هایی در اندازه میکرو نیز وجود دارد.

نتایج آنالیز سطح کربن آئروژل‌های سنتز شده در دماهای پیرولیز مختلف نشان می‌دهد که افزایش دمای پیرولیز منجر به کوچک‌تر شدن حفره‌ها و کاهش سطح ویژه کربن آئروژل شده است. در بین نمونه‌های سنتز شده، دمای پیرولیز 550°C حضور حفرات بالای 10 nm را نشان می‌دهد که به دلیل کامل انجام نشدن فرآیند پیرولیز در این دما است. دمای پیرولیز 700°C حفره‌هایی در محدوده ۲ تا 10 nm داشته و سطح ویژه قابل قبولی به عنوان یک پایه دارد. در ادامه نمونه CA-700 به عنوان پایه انتخاب شده و به بررسی نحوه نشانندن جزء فعال کبالت بر روی آن پرداخته شده است.

بررسی اثر نحوه نشانندن فلز کبالت بر روی کربن آئروژل

با توجه به اهمیت میزان کبالت نشاننده شده بر روی پایه و اثر آن بر ساختار، مقادیر دقیق کبالت در نمونه‌ها به کمک آنالیز ICP-OES به‌دست آمده و در **جدول ۲** گزارش شده است. مقادیر گزارش شده نشان می‌دهد که حدود ۱۵٪ فلز کبالت بر روی پایه کربن آئروژل نشانده شده است. هرچند محاسبات استوکیومتری به صورت دقیق انجام شده بود تا کبالت به میزان ۱۵٪ بر روی پایه نشانده شود، لیکن اختلاف اندکی مشاهده می‌گردد. در نمونه Co-CA-A، اختلاف ۸٪ در مقدار استوکیومتری کبالت و مقدار واقعی آن به دلیل خشک کردن و تکلیس نمونه پس از تلقیح بوده که در کربونیزاسیون کربن آئروژل، اثرگذار بوده است. همزمانی فرآیند تکلیس کبالت و

جدول ۲ درصد عنصر کبالت نشانده شده بر روی پایه CA به کمک روش ICP-OES.

نمونه	Co-CA-I	Co-CA-II	Co-CA-III
میزان کبالت نشانده شده بر روی پایه کاتالیست (%)	۱۵/۸	۱۵/۴	۱۴/۸

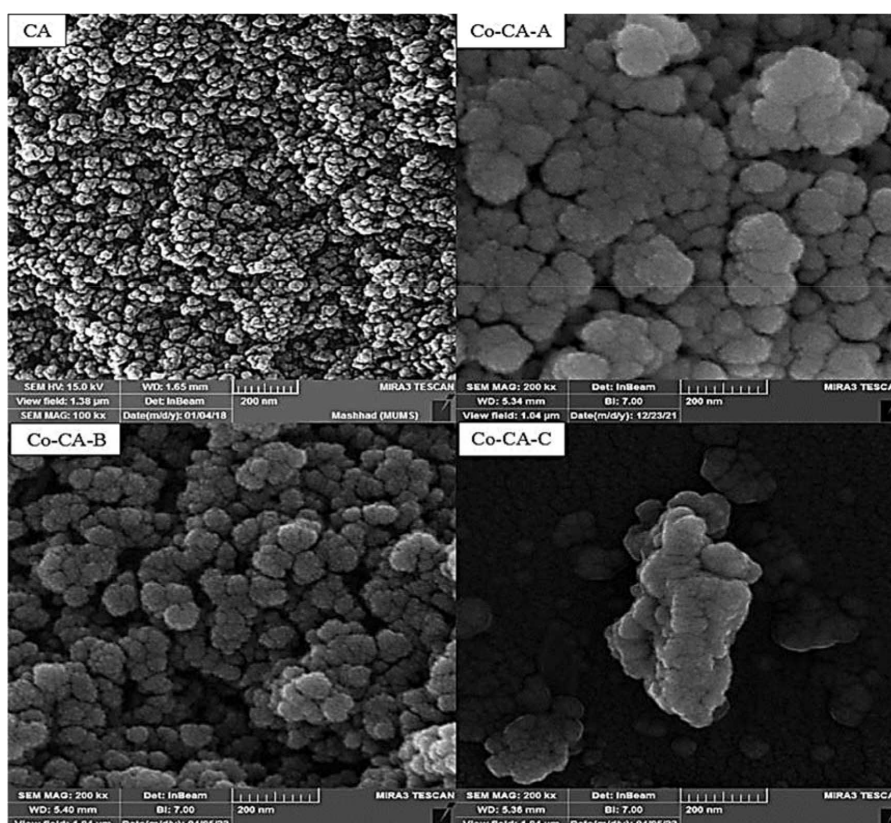
جدول ۳ مقادیر سطح ویژه، حجم حفره‌ها، متوسط قطر حفره‌ها و قدرت مکانیکی برای پایه CA و نمونه‌های Co-CA-A، Co-CA-B و Co-CA-C.

نمونه	سطح ویژه (m^2/g)	حجم حفره‌ها (m^3/g)	متوسط قطر حفره‌ها (nm)	قدرت مکانیکی (kg/pellet)
CA	۴۸۳/۸	۰/۳۵۴	۳/۴	۹/۹۰
Co-CA-A	۴۰۶/۴	۰/۸۹۲	۸/۸	۸/۷۱
Co-CA-B	۴۳۲/۵	۰/۷۲۱	۴/۸	۸/۶۶
Co-CA-C	۳۱۱/۳	۰/۱۷۴	۲/۲	۹/۷۴

آمده‌اند و مقاومت مکانیکی نمونه‌ها همچون پایه بالا می‌باشد [۱۶]. تفاوت مشهود در بین نمونه‌های سنتز شده، اندازه و درجه به هم پیوستگی ذرات تشکیل دهنده آن‌ها است. در Co-CA-A و Co-CA-B ذرات کاملاً یکدست بوده در حالی که در Co-CA-C ذرات در اندازه‌های متفاوت دیده می‌شوند که مربوط به ذرات کبالتی است که به خوبی بر روی پایه پراکنده نشده‌اند. نمونه Co-CA-A از ذراتی با اندازه ۷۰ nm و نمونه Co-CA-B از ذراتی حدود ۶۰ nm تشکیل شده‌اند. مقایسه اندازه ذرات نمونه‌ها و پایه CA با توجه به بزرگنمایی یکسان تصاویر، نشان می‌دهد که تلقیح کبالت باعث بالا رفتن اندازه ذرات در سطح پایه شده است. در حین سنتز نمونه Co-CA-C به دلیل بالا رفتن pH حین افزودن پیش‌سازنده کبالت به محلول رزورسینول-فرمالدئید، این پیش‌سازنده فرآیند پلیمریزاسیون را کاتالیز کرده و تولید میکروذرات اتفاق افتاده است [۱۹].

جهت قرص‌سازی نمونه‌های سنتزی از بایندر نشاسته به مقدار ۱/۵٪ وزنی استفاده شده است و به منظور مقایسه با پایه، کربن آئروژل نیز ابتدا پودر شده و پس از افزودن بایندر به شکل قرص در آمده است. افزودن کبالت به پایه کربن آئروژل باعث کاهش استحکام مکانیکی نمونه‌ها شده است. نمونه Co-CA-C بیشترین استحکام مکانیکی را در بین نمونه‌های سنتزی داشته که می‌تواند به دلیل حجم و اندازه پایین حفرات در این نمونه باشد. حفرات بزرگ‌تر در نمونه‌های Co-CA-A و Co-CA-B حساسیت بیشتری به تغییر شکل و شکست تحت نیروهای تنشی اعمال شده حین فشار در آزمون سختی سنجی دارند.

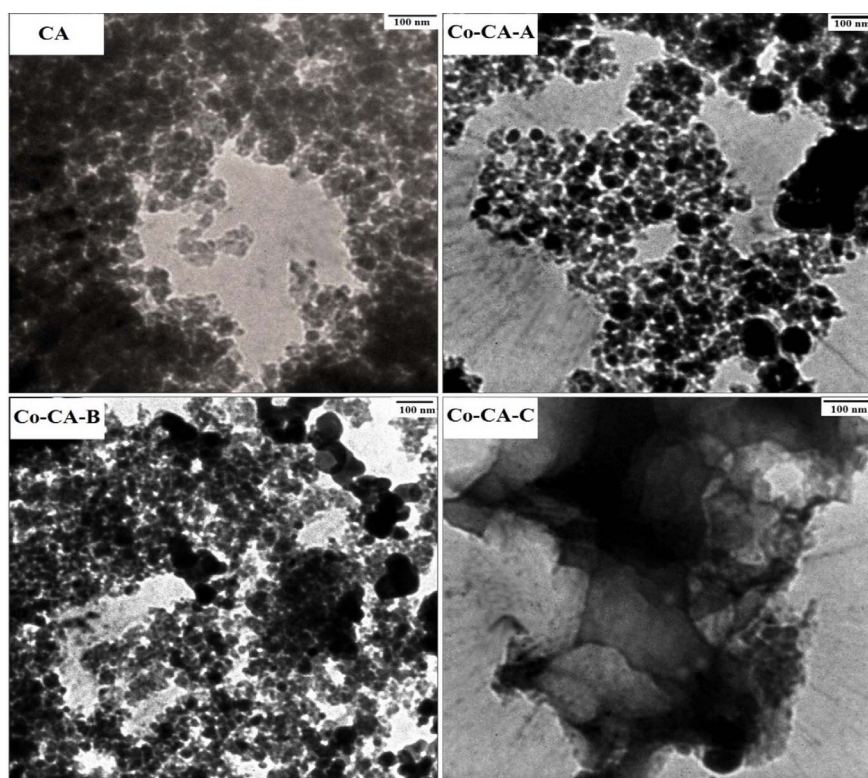
تصاویر آنالیز FESEM برای پایه CA و نمونه‌های سنتزی در شکل ۵ آورده شده‌اند. نمونه‌های سنتز شده نیز ساختاری شبیه به پایه CA داشته و نمونه‌ها از به هم پیوستگی ذرات کروی شکل به‌وجود



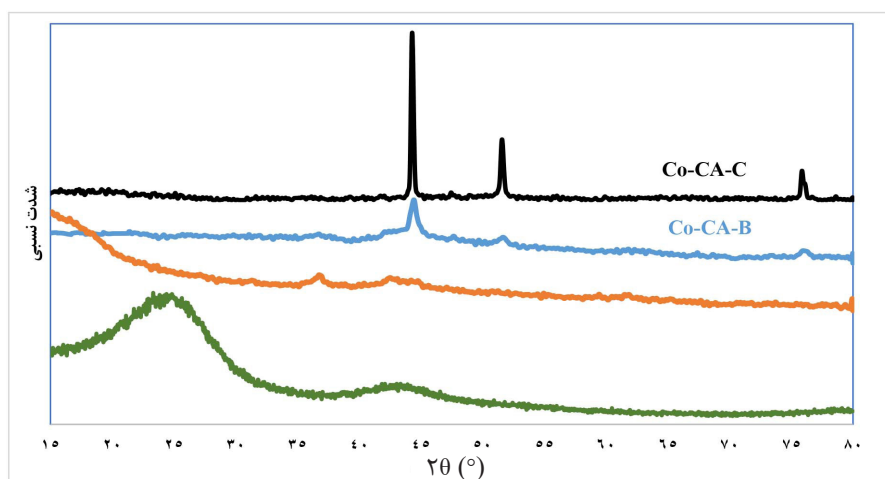
شکل ۵ تصاویر آنالیز FESEM پایه CA و نمونه‌های Co-CA-A، Co-CA-B و Co-CA-C.

دمای کربونیزاسیون بالاتر از 600°C گزارش شده است [۲۰]. پراکندگی نامناسب ذرات کبالت در نمونه Co-CA-C نشان می‌دهد که دستیابی به توزیع یکنواخت در این روش، بسته به شرایط فرآیند پلیمریزاسیون متفاوت است. در شکل ۷، الگوی پراش پرتو ایکس برای پایه و نمونه‌های سنتزی در محدوده 2θ برابر 15° تا 80° ارائه شده است. الگوی پراش پایه CA دو قله پهن در 2θ برابر با $23/2^{\circ}$ و $43/7^{\circ}$ نشان می‌دهد که به ترتیب مربوط به صفحات (۰۲۰) و (۱۰۱) گرافیتی کربن است. با توجه به پهنای قله‌ها می‌توان به بی‌شکل بودن پایه CA و اندازه ذرات کوچک آن پی برد [۲۱]. ساختار بی‌شکل کربن در مقایسه با نمونه‌های سنتزی منجر به عدم شناسایی صفحات گرافیتی شده است. علاوه بر این، کاهش شدت قله‌های صفحات گرافیتی در محدوده 2θ برابر با $23/2^{\circ}$ و $43/7^{\circ}$ در نمونه‌های سنتزی در مقایسه با پایه CA می‌تواند به علت عملیات‌های حرارتی در هنگام ساخت نمونه‌ها باشد که با اضافه شدن کبالت از تراکم پلیمری در طول فرآیند حرارتی جلوگیری می‌کند [۲۲].

تصاویری از سطح پایه CA و نمونه‌های Co-CA-A، Co-CA-B و Co-CA-C در بزرگنمایی 100 nm به کمک میکروسکوپ الکترونی عبوری، در شکل ۶ ارائه شده‌اند. در تطابق با نتایج آنالیز SEM نمونه‌های Co-CA-A و Co-CA-B ساختار کربنی کروی شکل به هم پیوسته دارند و اندازه ذرات در Co-CA-A بزرگتر از Co-CA-B بوده و این ذرات در پایه CA کوچک‌تر از هردوی آنهاست که در تصاویر آنالیز FESEM نیز مشاهده شده بود. در نمونه Co-CA-C برخلاف سایر نمونه‌ها، ساختار صفحه‌ای مشاهده شده و در این نمونه لایه‌های گرافیتی در سطح حضور دارند. نانوذرات کبالت در نمونه‌های Co-CA-A و Co-CA-B به شکل نقاط کوچک سیاه رنگ کروی شکل دیده می‌شوند. این ذرات که به خوبی در بین ذرات کربنی نیز پراکنده شده‌اند، در نمونه Co-CA-A حدود 10 nm و در نمونه Co-CA-B حدود 15 nm هستند. در نمونه Co-CA-C نیز ذرات کبالت بین صفحات گرافیتی قرار گرفته‌اند و تیره شدن برخی از قسمت‌های این تصویر، به دلیل حضور ذرات کبالت بین صفحات است. حضور ذرات کبالت در بین صفحات گرافیت پیش از این نیز در نمونه‌هایی با



شکل ۶ تصاویر آنالیز TEM پایه CA و نمونه‌های Co-CA-A، Co-CA-B و Co-CA-C.



شکل ۷ الگوی پراش پرتو ایکس پایه CA و نمونه‌های Co-CA-B، Co-CA-A و Co-CA-C.

سنتزی در جدول ۴ آمده است. با توجه به اطلاعات ارائه شده، فاکتور احتمال رشد زنجیره هیدروکربنی و گزینش‌پذیری به محصولات هیدروکربنی سنگین در نمونه‌های سنتزی به نسبت $\text{Co-CA-B} > \text{Co-CA-A} > \text{Co-CA-C}$ بوده است. میزان تبدیل CO مرتبط با اندازه ذرات کبالت در کاتالیست بوده و به دلیل بالا رفتن نسبت سطح به حجم در کاتالیست‌های با اندازه ذرات کوچک‌تر، میزان تبدیل به نسبت $\text{Co-CA-B} > \text{Co-CA-A} > \text{Co-CA-C}$ تغییر می‌کند [۲۵]. فاکتور احتمال رشد زنجیره مقداری بین ۰ تا ۱ داشته که هر چقدر این عدد به ۱ نزدیک شود، محصولات هیدروکربنی تولید شده عدد کربنی بیشتری داشته و اصطلاحاً محصولات سنگین‌تر تولید شده است. در نمونه Co-CA-C اندازه ذرات کبالت کوچک‌تر از سایر کاتالیست‌ها بوده و همانطور که پیش از این توضیح داده شد در این نمونه ذرات کبالت در بین صفحات گرافیتی نزدیک به یکدیگر قرار گرفته و متوسط قطر حفره‌ها کوچک‌تر از سایر نمونه‌ها بوده و رشد زنجیره هیدروکربنی و تولید محصولات سنگین‌تر امکان‌پذیر نخواهد بود. در مقابل، نمونه Co-CA-B با ذرات کبالت بزرگ‌تر گزینش‌پذیری C_{5+} بیشتری را نشان می‌دهد.

الگوی پراش نمونه Co-CA-B دارای قله‌های پهن بوده و ساختاری بی شکل مشابه با پایه CA دارد و اندازه ذرات کبالت نیز در این ساختار کوچک است. در نمونه Co-CA-C قله‌های کشیده و باریک مشاهده می‌شود که نشان دهنده ساختار کریستالی این نمونه است. قله‌های مشاهده شده در 2θ برابر با 44.7° ، 51.9° و 76° مربوط به صفحات کریستالی مکعبی با وجوه مرکزدار (FCC) کبالت فلزی بوده است. قله کوچک مشاهده شده در 2θ برابر با 43.7° مربوط به صفحات گرافیتی کربن در نمونه‌های سنتزی بوده که در الگوی پراش کربن آنروژل نیز مشاهده شده بود. قله مشاهده شده در 2θ برابر با 43° در نمونه‌های Co-CA-A و Co-CA-B مربوط به سطوح (۲۰۰) برای ذرات اکسید کبالت (CoO) می‌باشد [۲۳]. قله موجود در 2θ برابر با 36.9° نیز مربوط به سطوح (۳۱۱) ذرات Co_3O_4 می‌باشد. پهن شدن و کوچک‌تر شدن قله‌ها در نمونه Co-CA-B نسبت به نمونه Co-CA-C نشان دهنده توزیع یکنواخت ذرات کبالت بر روی کربن آنروژل در این نمونه است [۲۴].

مقادیر میزان تبدیل کربن مونواکسید، فاکتور احتمال رشد زنجیره و گزینش‌پذیری نمونه‌های

1. Face-centered Cubic

جدول ۴ مقادیر میزان تبدیل CO، فاکتور احتمال رشد زنجیره و گزینش پذیری نمونه‌های Co-CA-A، Co-CA-B و Co-CA-C تحت شرایط راکتوری °C ۲۳۰، P=۱ T و $H_2/CO=2$.

نمونه‌ها	میزان تبدیل CO (%)	فاکتور احتمال رشد زنجیر (α)	گزینش پذیری (%)		
			CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅₊
Co-CA-A	۱۱/۳	۰/۶۸	۳۲/۱	۳۵/۶	۳۲/۳
Co-CA-B	۱۰/۹	۰/۷۸	۱۹/۶	۴۱/۸	۳۸/۶
Co-CA-C	۱۳/۹	۰/۶۳	۴۱/۰	۳۶/۵	۲۲/۵

نتیجه‌گیری

کربن آئروژل یک ماده کربنی متخلخل بوده که از کربونیزاسیون آئروژل آلی تهیه شده و به عنوان پایه در فرآیندهای کاتالیزتی، جذب و ذخیره‌سازی انرژی استفاده می‌شود. تعیین شرایط مطلوب سنتز آئروژل آلی با توجه به نوع کاربری کربن آئروژل سنتزی تعیین می‌گردد. کربن آئروژل با به‌کارگیری از یک روش مقرون‌به‌صرفه و با خشک‌سازی در فشار محیطی با استفاده از پیش‌سازنده‌های رزورسینول و فرمالدئید تهیه شده است و با تغییر شرایط پیرولیز آئروژل آلی، پایه کربنی مطلوب سنتز گردید و کبالت به عنوان فلز فعال با سه روش مختلف بر روی پایه نشانده شد. نتایج این پژوهش نشان داد که افزایش دمای پیرولیز آئروژل آلی از °C ۵۵۰ تا °C ۹۰۰ منجر به کاهش اندازه حفره‌ها شده است.

و کاهش سطح ویژه را نیز به همراه دارد. اندازه ذرات در کبالت تلقیح شده بر روی کربن آئروژل، بزرگ‌تر از نمونه تلقیح شده بر روی آئروژل بوده و هر دو نمونه ساختاری مزوحفره دارند. افزودن پیش‌سازنده فلزی به محلول رزورسینول و فرمالدئید منجر به شکل‌گیری جامدی میکروحفره با ذرات کوچک کبالت شده که این ذرات در بین لایه‌های گرافیتی قرار گرفته‌اند. ساختار کربن آئروژل و کبالت نشانده بر روی آئروژل آلی بی‌شکل بوده در حالی که در سایر نمونه‌ها ساختار کریستالی دیده می‌شود. نتایج هیدروژناسیون CO بر روی نمونه‌های سنتزی نشان می‌دهد که در نمونه‌های تلقیح شده، به دلیل حضور حفرات با اندازه بزرگ‌تر، گزینش‌پذیری به هیدروکربن‌های سنگین بیشتر بوده است.

مراجع

- [1]. Pekala, R. W., Alviso, C. T., Kong, F. M., & Hulsey, S. S. (1992). Aerogels derived from multifunctional organic monomers, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 145, 90-98, doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80436-3.
- [2]. Guo, F., Jiang, Y., Xu, Z., Xiao, Y., Fang, B., Liu, Y., & Gao, C. (2018). Highly stretchable carbon aerogels, *Nature Communications*, 9(1), 881.
- [3]. Gan, G., Li, X., Fan, S., Wang, L., Qin, M., Yin, Z., & Chen, G. (2019). Carbon aerogels for environmental clean-up, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (27), 3126-3141, doi.org/10.1002/ejic.201801512.
- [4]. Aegerter, M. A., Leventis, N., & Koebel, M. M. (2011). *Advances in sol-gel derived materials and technologies*, Aerogels Handbook, Springer, New York, NY, USA.
- [5]. Moreno-Castilla, C., & Maldonado-Hódar, F. J. (2005). Carbon aerogels for catalysis applications: An overview, *Carbon*, 43(3), 455-465, doi.org/10.1016/j.carbon.2004.10.022.
- [6]. Abolhasani, S., Ahmadpour, A., Baštami, T. R., & Yaqubzadeh, A. (2019). Facile synthesis of mesoporous carbon aerogel for the removal of ibuprofen from aqueous solution by central composite experimental design (CCD), *Journal of Molecular Liquids*, 281, 261-268, doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.084.
- [7]. Al-Muhtaseb, S. A., & Ritter, J. A. (2003). Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels, *Advanced Materials*, 15(2), 101-114, doi.org/10.1002/adma.200390020.
- [8]. Yamamoto, T., Nishimura, T., Suzuki, T., & Tamon, H. (2001). Control of mesoporosity of carbon gels prepared by sol-gel polycondensation and freeze drying, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 288(1-3), 46-55, doi.

org/10.1016/S0022-3093(01)00619-6.

[9]. Lee, J. H., & Park, S. J. (2020). Recent advances in preparations and applications of carbon aerogels: A review, *Carbon*, 163, 1-18, .

[10]. Wang, M. X., Zhang, J., Fan, H. L., Liu, B. X., Yi, X. B., & Wang, J. Q. (2019). ZIF-67 derived Co_3O_4 /carbon aerogel composite for supercapacitor electrodes, *New Journal of Chemistry*, 43(15), 5666-5669, doi.org/10.1039/C8NJ05958F.

[11]. Lu, X., Wang, G., Yang, Y., Kong, X., & Chen, J. (2020). A boron-doped carbon aerogel-supported Cu catalyst for the selective hydrogenation of dimethyl oxalate, *New Journal of Chemistry*, 44(8), 3232-3240, doi.org/10.1039/C9NJ05956C.

[12]. Ma, L., Li, X., Gao, W., Zhang, X., Xu, P., Shu, Y., & Ding, Y. (2020). The immobilizing polysulfide mechanism of cadmium-doping carbon aerogels via a microtemplate for high performance Li-S batteries, *New Journal of Chemistry*, 44(3), 1001-1008, doi.org/10.1039/C9NJ05405G.

[13]. Qu, J., Chen, D., Li, N., Xu, Q., Li, H., He, J., & Lu, J. (2018). Engineering 3D Ru/graphene aerogel using metal-organic frameworks: capture and highly efficient catalytic CO oxidation at room temperature, *Small*, 14(16), 1800343, doi.org/10.1002/sml.201800343.

[14]. Smirnova, A., Dong, X., Hara, H., Vasiliev, A., & Sammes, N. (2005). Novel carbon aerogel-supported catalysts for PEM fuel cell application, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(2), 149-158, doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.04.014.

[15]. Hardjono, Y., Sun, H., Tian, H., Buckley, C. E., & Wang, S. (2011). Synthesis of Co oxide doped carbon aerogel catalyst and catalytic performance in heterogeneous oxidation of phenol in water, *Chemical Engineering Journal*, 174(1), 376-382, doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.009.

[16]. Singh, S., Bhatnagar, A., Dixit, V., Shukla, V., Shaz, M. A., Sinha, A. S. K., & Sekkar, V. (2016). Synthesis, characterization and hydrogen storage characteristics of ambient pressure dried carbon aerogel, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(5), 3561-3570, doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.174.

[17]. Maldonado-Hódar, F. J. (2011). Metal-doped carbon aerogels as catalysts for the aromatization of n-hexane, *Applied Catalysis A: General*, 408(1-2), 156-162, doi.org/10.1016/j.apcata.2011.09.021.

[18]. Jiang, F., Wang, S., Zheng, J., Liu, B., Xu, Y., & Liu, X. (2021). Fischer-Tropsch synthesis to lower α -olefins over cobalt-based catalysts: Dependence of the promotional effect of promoter on supports. *Catalysis Today*, 369, 158-166, doi.org/10.1016/j.cattod.2020.03.051.

[19]. Moreno-Castilla, C., Maldonado-Hódar, F. J., & Pérez-Cadenas, A. F. (2003). Physicochemical surface properties of Fe, Co, Ni, and Cu-doped monolithic organic aerogels, *Langmuir*, 19(14), 5650-5655, doi.org/10.1021/la034536k.

[20]. Fu, R., Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Zheng, B., Liu, J., Satcher Jr, J., & Baumann, T. F. (2003). The growth of carbon nanostructures on cobalt-doped carbon aerogels, *Journal of Non-crystalline Solids*, 318(3), 223-232, doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01903-8.

[21]. Fu, R., Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Zheng, B., Liu, J., Satcher Jr, J., & Baumann, T. F. (2003). The growth of carbon nanostructures on cobalt-doped carbon aerogels, *Journal of Non-crystalline Solids*, 318(3), 223-232, doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01903-8.

[22]. Chen, P. W., Li, K., Yu, Y. X., & Zhang, W. D. (2017). Cobalt-doped graphitic carbon nitride photocatalysts with high activity for hydrogen evolution. *Applied Surface Science*, 392, 608-615, doi.org/10.1016/j.apusc.2016.09.086.

[23]. Mao, Z., Chen, J., Yang, Y., Wang, D., Bie, L., & Fahlman, B. D. (2017). Novel g-C₃N₄/CoO nanocomposites with significantly enhanced visible-light photocatalytic activity for H₂ evolution, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(14), 12427-12435, doi.org/10.1021/acsami.7b00370.

[۲۴]. کریمی، ع.، رشیدی، ع. و ناصرزاد، ب. (۲۰۱۴). بهبود پایداری، فعالیت و گزینش پذیری از طریق ایجاد گروه‌های عاملی در نانوکاتالیست کبالت بر پایه نانو لوله کربنی در فرآیند فیشر-تروپش، پژوهش نفت، ۲۳ (۷۶)، ۴-۱۵.

[25]. Torshizi, H. O., Pour, A. N., Mohammadi, A., & Zamani, Y. (2020). Fischer-Tropsch synthesis using a cobalt catalyst supported on graphitic carbon nitride. *New Journal of Chemistry*, 44(15), 6053-6062, doi.org/10.1039/D0NJ01041C.