

中孔炭的水玻璃模板法制备、结构调控及球形功能化

张 川¹, 王际童^{1,2}, 李 旭¹, 龙东辉¹, 乔文明^{1,3}, 凌立成^{1,3}

(1. 华东理工大学 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237; 2. 中国科学院 山西煤炭化学研究所, 炭材料重点实验室, 山西太原 030001; 3. 华东理工大学 特种功能高分子材料及相关技术教育部重点实验室, 上海 200237)

摘 要: 以廉价水玻璃为原料, 通过控制水解条件, 合成出具有不同尺寸的 SiO₂ 溶胶, 并与间苯二酚-甲醛(RF)溶胶形成均相的凝胶复合物, 经常压干燥、炭化、酸洗, 得到具有可控结构的中孔炭材料。考察了水解温度、水解时间和反应物组成对孔结构的影响, 并通过氮气吸附、扫描电镜和透射电镜对材料的微观结构进行了表征。结果表明: 中孔炭的孔隙反相复制于 SiO₂ 凝胶网络, 其平均孔径随水解时间的延长或水解温度的升高而增大, 并在 6~12 nm 范围内精细调控, 而其总孔隙率可以通过改变炭、SiO₂ 前驱体比例调节。对液相复合溶胶通过悬浮聚合法和喷雾干燥法处理, 分别制备出毫米级和微米级的中孔炭球, 进而实现了中孔炭在宏观形貌上的调控。本工作为中孔炭的低成本制备、精细结构调控以及球形功能化提供了重要参考。

关 键 词: 中孔炭; 水玻璃; 结构调控; 球形形貌

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Facile Preparation, Structural Control and Spheroidization of Mesoporous Carbons Using Hydrolyzed Water Glass as a Template

ZHANG Chuan¹, WANG Ji-Tong^{1,2}, LI Xu¹, LONG Dong-Hui¹, QIAO Wen-Ming^{1,3}, LING Li-Cheng^{1,3}

(1. The State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Key Laboratory of Carbon Materials, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China; Key Laboratory of Specially Functional Polymeric Materials and Related Technology, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Mesoporous carbons (MC) with controlled pore structure were synthesized using hydrolyzed water glass (sodium silicate) as hard template precursor. The mixture of carbon precursor (resorcinol-formaldehyde) sol and silica sol followed by Sol-Gel process generated a polymer/silica dual hydrogels. After ambient drying, carbonization and HF etching, mesoporous carbons with developed mesoporous structure were obtained. The hydrolysis conditions of water glass including hydrolysis temperature and hydrolysis time, and the weight ratio of RF polymer to silica were studied respectively to investigate their effects on the mesoporous structure. The microstructures of the mesoporous carbons were characterized by N₂ adsorption, SEM and TEM observations. It was found that as-prepared mesoporous carbons displayed disordered mesoporous channels which replicated from the initial colloidal silica networks. The average mesopore size could be precisely adjusted in the range from 6 nm to 12 nm by tuning the hydrolysis time and hydrolysis temperature, while the total porosity could be controlled by changing the weight ratio of polymer precursor to silica. Furthermore, with the assistant of suspension polymerization and spray drying technologies, spherical mesoporous carbons with millimetre and micrometer-sized particles were

收稿日期: 2015-01-20; 收到修改稿日期: 2015-03-16

基金项目: 国家自然科学基金(51302083, 51172071, 51272077); 上海市自然科学基金(14ZR1410400)

National Science Foundation of China (51302083, 51172071, 51272077); Shanghai Municipal Natural Science Foundation (14ZR1410400)

作者简介: 张 川(1985-), 男, 硕士研究生. E-mail: zhangch412@hotmail.com

通讯作者: 王际童, 讲师. E-mail: wangjt@ecust.edu.cn

drying technologies, spherical mesoporous carbons with millimetre and micrometer-sized particles were produced, respectively. The present work provides a low-cost approach for deliberately controlling the mesoporous structure and spherical morphology to mesoporous carbons that can be extended to many different applications.

Key words: mesoporous carbon; water glass; structure control; spherical morphology

中孔炭材料因其具有高比表面积、大孔容、高电导率、热导率、化学稳定性和优良的吸附性能,成为近年来的研究热点,广泛应用于气体吸附分离^[1-3]、污水处理、催化剂载体^[4]和电化学^[5-6]等领域。目前,中孔炭的制备方法有催化活化法、有机凝胶炭化法和模板法^[7-11]。其中,催化活化法和有机凝胶炭化法制备的中孔炭孔径分布不均匀,孔径难以控制;而模板法利用模板的结构导向作用,通过改变模板纳米空间的大小和形状及其结构的有序性,有效地控制中孔炭的结构^[12-13],成为制备中孔炭材料的首选方法。

模板法包括硬模板法和软模板法两种。软模板法合成过程相对简单,并能够有效地调控孔道构型,但是制备出的中孔炭孔容较低,孔径难以调控^[14-16]。硬模板法采用特定孔隙结构的材料作为模板,在模板孔隙中填充炭前驱物,经炭化、去除模板而获得反相复制结构^[17]。常用的模板材料包括二氧化硅溶胶、沸石、 Al_2O_3 、介孔二氧化硅等^[18-21]。但是,此类模板通常需要预先合成,步骤较为冗长,制备成本高。天然矿物材料价格低廉、来源广泛,以蒙脱土^[22]、硅镁土^[23]、埃洛石^[24]等为模板,制备了具有高比表面积和中孔率的中孔炭,但是,制备的中孔炭孔结构受到模板的限制,孔径分布较不均一,难以调控。如何在简化模板制备工艺、降低成本的同时,实现中孔炭孔结构的精确调控,是一项具有挑战性的工作。

实际应用往往对材料的宏观形貌有特殊要求,而中孔炭在催化、吸附和分离等领域通常应用于固定床中,因而要求材料呈具有一定强度的球形形状,这是由于球形材料具有均匀的填充密度和较高的机械强度,以及良好的流动性、低的流体阻力和吸脱附速率快等独特的应用优势。而作为电化学储能材料使用时,微球结构有利于提高电极的振实密度和结构完整性,因此制备毫米级和微米级的球形中孔炭具有重要的实用价值。在前期工作中,本课题组以二氧化硅溶胶为模板,采用反相悬浮聚合和喷雾干燥的方法,制备了球形中孔炭^[25-26];采用纳米铸造法,以球形中孔二氧化硅为模板,选择合适的碳源,合成了球形中孔炭^[27-28]。然而,通过以上方法制备球形中孔炭,仍需采用合成步骤较为复杂的模板

材料,且价格较高。本工作以廉价的水玻璃为原料,通过控制水解条件,合成出具有不同尺寸的 SiO_2 溶胶模板,并以间苯二酚-甲醛(RF)为碳源通过溶胶-凝胶法制备中孔炭材料。在外加物理力的作用下,进一步通过悬浮聚合法和喷雾干燥法,分别制备出毫米级和微米级的球形中孔炭,进而实现中孔炭宏观结构调控。

1 实验方法

1.1 中孔炭的制备

以水玻璃为原料,自制二氧化硅溶胶作为硬模板,间苯二酚-甲醛聚合物为碳源,采用硬模板法与溶胶-凝胶相结合的方法制备中孔炭。具体合成过程如下:将市售水玻璃稀释至一定浓度,经732型阳离子交换树脂交换,得到活性硅酸溶液。用NaOH溶液调节硅酸溶液pH至9~9.5,并置于一定温度下水解一定时间,得到不同粒径的 SiO_2 溶胶。将间苯二酚(R)和甲醛溶液(F, 37wt%)按1:2比例加入到 SiO_2 溶胶中,调节pH至9,磁力搅拌10 min直至混合均匀。然后将该溶液封口,置于80℃水浴中老化3d,得到红色透明的有机复合水凝胶。将有机复合水凝胶置于80℃烘箱中常压干燥24 h,再置于裂解炉中 N_2 保护下800℃碳化3 h,最后经HF酸刻蚀得到中孔炭。

实验考察了水解温度(40℃、60℃、80℃)、水解时间(0、2、4、6 h)以及反应物用量(RF/ SiO_2 质量比为0.75、1、1.25)对材料孔结构的影响。样品名称表示为MC-X-Y-R,其中X表示水解温度,Y表示水解时间,R表示反应物用量。

1.2 大粒径球形中孔炭的制备

将RF溶液加到自制的二氧化硅溶胶(水解温度:40℃,水解时间:4 h, RF/ SiO_2 : 1)中,在40℃恒温水浴下预聚合4 h。将300 mL石蜡油倒入装有半月形置顶搅拌器的三颈圆底烧瓶中,在150 r/min搅拌速度下,升温至85℃。此时,将预聚合后的溶胶倒入烧瓶中,恒温搅拌30 min,待溶胶固化成为凝胶球后,停止搅拌,并在85℃下恒温老化2 d。将水凝胶球过滤、洗净,在室温下干燥1 d,然后置于80℃烘箱中干燥1 d,得到球状干凝胶,再将球状干凝胶在 N_2 保护下800℃碳化3 h,经HF酸刻蚀得到球形中孔炭(MCSs)。

1.3 中孔炭微球的制备

将 RF 溶液加到自制的二氧化硅溶胶中(水解温度: 40℃, 水解时间: 4 h, RF/SiO₂: 1), 在 40℃ 恒温水浴中预聚合 1 h。以此混合溶液为物料, 通过 RY-1500 型喷雾干燥器, 得到 RF/SiO₂ 复合微球。设定喷雾干燥机的空气进口温度为 120℃, 进口压力为 0.3 MPa, 风速为 90, 进料速率为 1000 mL/h。将得到的复合微球在 N₂ 保护下 800℃ 碳化 3 h, 经 HF 酸刻蚀得到中孔炭微球(MCMSs)。

1.4 表征

在美国 Quadrasorb 公司的 Quadrasorb SI 物理吸附分析仪上测定样品的孔隙结构。样品的比表面积(S_{BET})由 Brunauer-Emmett-Teller(BET)法计算; 样品的孔径分布由 BJH 模型通过脱附曲线计算(D_p); 总孔容由相对压力 $P/P_0=0.99$ 时的氮气吸附量计算(V_t)。采用 Nova NanoSEM450 型场发射扫描电镜(SEM)和 JEOL-2100 型透射电镜(TEM)观察样品的表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 中孔炭的制备及结构调控

如图 1(a)所示, 实验以水玻璃为硅源、RF 为炭

前驱体, 采用硬模板法与溶胶-凝胶法相结合的方法制备中孔炭材料。水玻璃经离子交换和水解反应得到二氧化硅溶胶, 然后与间苯二酚-甲醛聚合物混合, 经过溶胶-凝胶后形成相互贯穿、相互支撑的有机和无机三维网络, 通过常压干燥得到聚合物-二氧化硅复合干凝胶, 并经炭化、HF 刻蚀, 得到反相复制二氧化硅三维网络结构的中孔炭。图 1(b)和(c)为典型的中孔炭样品 MC-60-2-1 的扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)照片, 从图中可以看出, 中孔炭是由不规则颗粒堆积而成的三维网络状结构, 具有典型的蠕虫型的纳米网状结构。

由水玻璃不同水解时间而制备得到的中孔炭的氮气吸附-脱附曲线如图 2(a)所示, 均呈现出典型的 IV 型等温线, 有明显的滞后环, 表明样品具有中孔结构。但是随着水解时间的延长, 中孔炭的饱和吸附量逐渐增大, 滞后环逐渐向高相对压力方向偏移。从 BJH 孔径分布曲线(图 2(b))可以看出, 材料具有较窄的孔径分布, 且平均孔径随着水解时间的延长逐渐增大。表 1 列出不同水解时间制备的中孔炭的孔结构参数, 可以看出, 样品具有相似的 BET 比表面积, 但总孔容由 1.5 cm³/g 增加到 1.9 cm³/g, 平均孔径由 6.5 nm 增加到 12.4 nm。由于中孔炭的

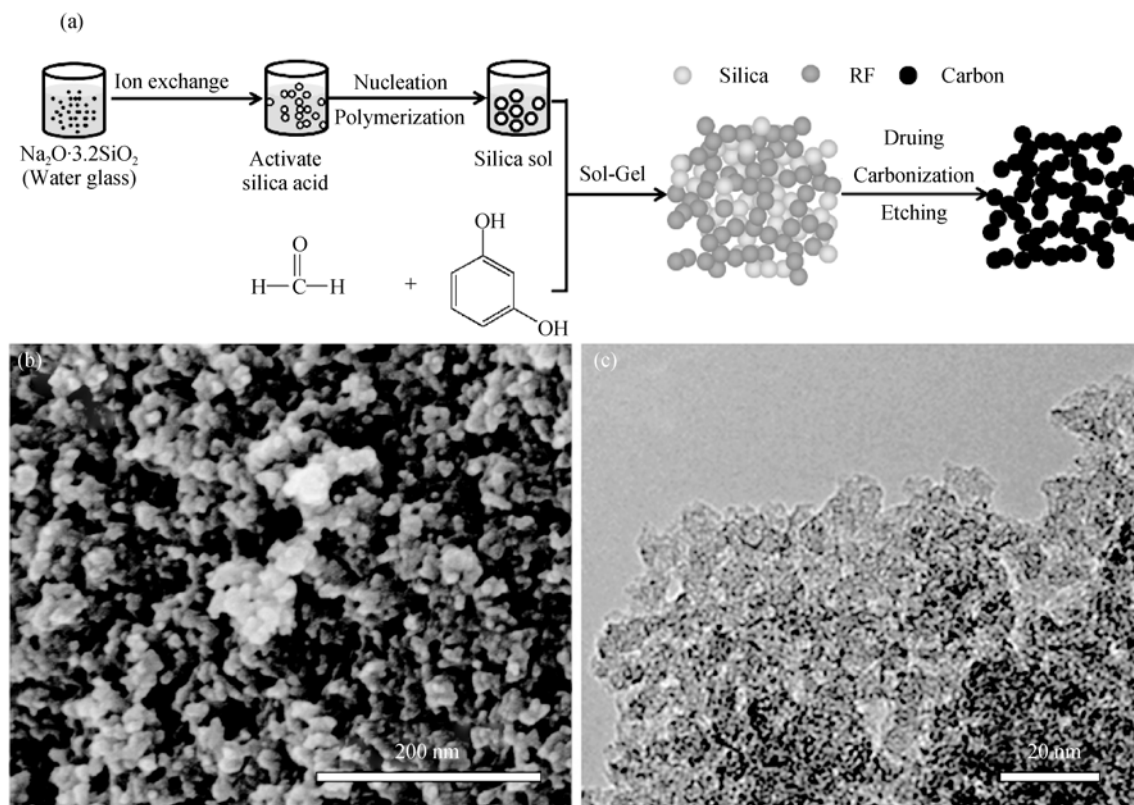


图 1 中孔炭的制备过程示意图(a)及中孔炭 MC-60-2-1 的典型 SEM(b)和 TEM(c)照片

Fig. 1 Schematic diagram of the formation process for the mesoporous carbons (a) and typical SEM image (b) and TEM image (c) of the as-prepared MC-60-2-1

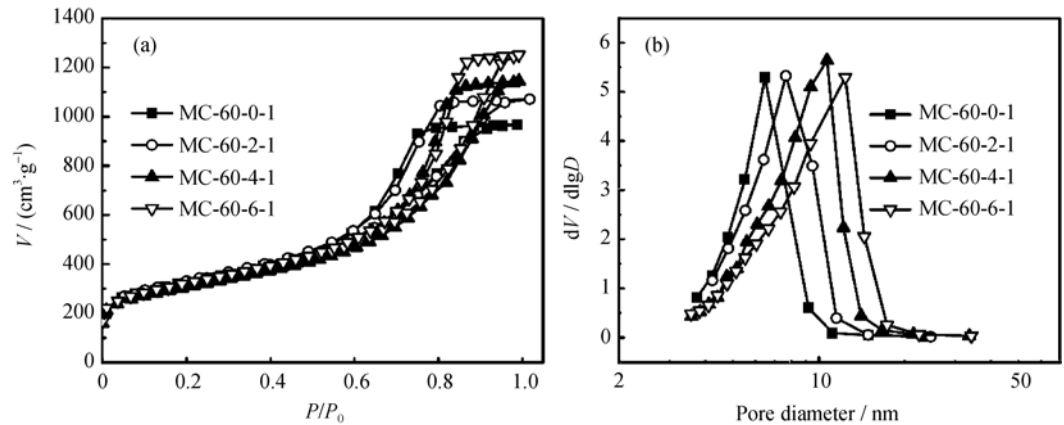


图 2 不同水解时间制备的中孔炭的氮气吸附-脱附曲线(a)和 BJH 孔径分布曲线(b)

Fig. 2 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and the BJH pore size distributions (b) of the mesoporous carbons prepared with different hydrolysis time

孔隙是反相复制二氧化硅网络, 水解时间的延长导致二氧化硅颗粒的增长以及硅酸的充分利用, 因而制备出的中孔炭具有更大的平均孔径和孔容。

不同水解温度制备的中孔炭的氮气吸脱附曲线如图 3(a)所示。随着水解温度的升高, 样品的饱和和吸附量基本一致, 但滞后环明显向高相对压力方向偏移。BJH 孔径分布曲线(图 3(b))进一步证实, 当水解温度从 40℃ 升高至 80℃, 中孔炭的平均孔径从 9.5 nm 增加至 12.0 nm。水解温度的升高, 有利于加快聚合速率, 促进二氧化硅颗粒的增长。当水解温度为 80℃ 时, 二氧化硅聚合加剧, 导致形成的二氧化硅颗粒大小不均一, 因而, 中孔炭具有较宽的孔径分布。

不同反应物用量制备的中孔炭的氮气吸脱附曲线如图 4(a)所示。随着 RF/SiO₂ 质量比的减小, 中孔炭的饱和吸附量逐渐增加。从 BJH 孔径分布图 4(b)可以看出, 三个材料的平均孔径近似。材料的孔结构参数列

于表 1, 当 RF/SiO₂ 的比值由 1.25 降低到 0.75 时, 材料的平均孔径基本不变, 而比表面积和孔容分别由 839 m²/g 和 1.1 cm³/g 逐渐增加至 1244m²/g 和 2.3 cm³/g。这是由于在合成过程中, 随着炭前驱体含量的减少, 单位体积二氧化硅含量增加, 因此除去二氧化硅网络后, 所形成的孔隙结构增加。以上实验结果表明, 所制备的中孔炭孔径能够通过改变水玻璃水解过程中的时间和温度进行调控, 而其总的孔隙率可以通过改变炭、SiO₂ 前驱体的组成改变。

2.2 中孔炭的球形功能化研究

2.2.1 球形中孔炭的制备

首先借鉴悬浮聚合方法, 在油包水体系中, 通过机械搅拌的物理作用, 将复合溶胶分散成小液滴, 然后通过溶解-凝胶加以固化并保持形状, 最后炭化、刻蚀得到毫米级的球形中孔炭。图 5(a)~(c)为球形中孔炭的 SEM 和 TEM 照片, 从图 5(a)可以看出, 样品具有良好的球形度且表面光滑, 无明显裂纹;

表 1 中孔炭孔结构参数

Table 1 Porous structure parameters of the as-prepared mesoporous carbons

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{mic}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{t}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	D_{p}/nm
MC-60-0-1	1148	0.08	1.5	6.5
MC-60-2-1	1124	0.09	1.7	7.7
MC-60-4-1	1084	0.15	1.8	10.7
MC-60-6-1	1131	0.12	1.9	12.4
MC-40-4-1	928	0.07	1.8	9.5
MC-80-4-1	845	0.09	1.9	12.0
MC-60-2-0.75	1244	0.09	2.3	7.7
MC-60-2-1.25	839	0.20	1.1	7.7

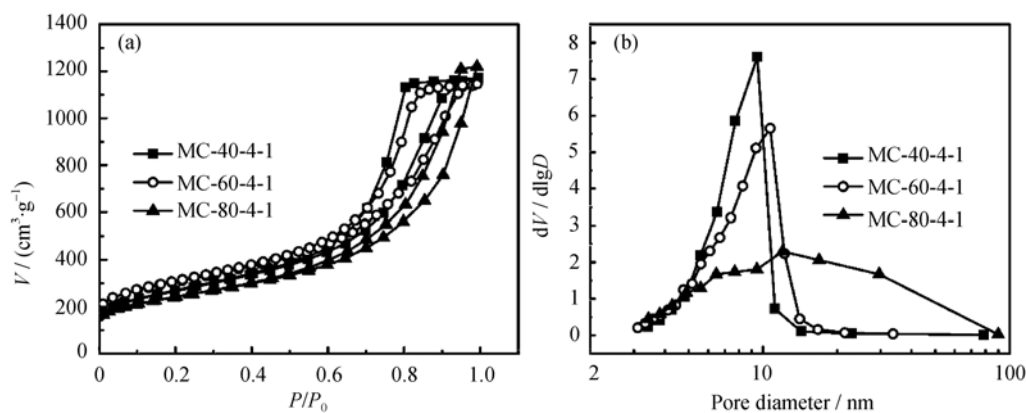


图 3 不同水解温度制备的中孔炭的氮气吸附-脱附曲线(a)和 BJH 孔径分布曲线(b)

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and the BJH pore size distributions (b) of the mesoporous carbons prepared at different hydrolysis temperatures

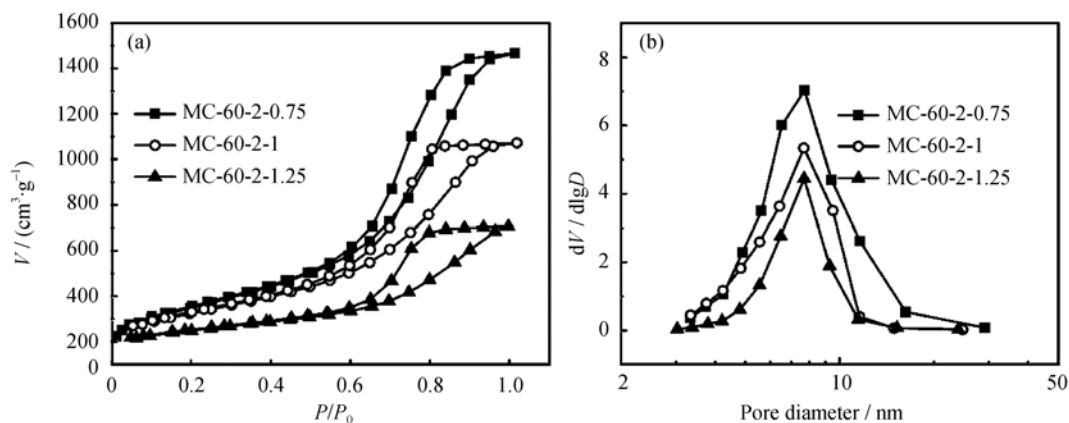


图 4 不同反应物组成制备的中孔炭的氮气吸附-脱附曲线(a)和 BJH 孔径分布曲线(b)

Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and the BJH pore size distributions (b) of the mesoporous carbons prepared at different mass ratios of polymer to silica

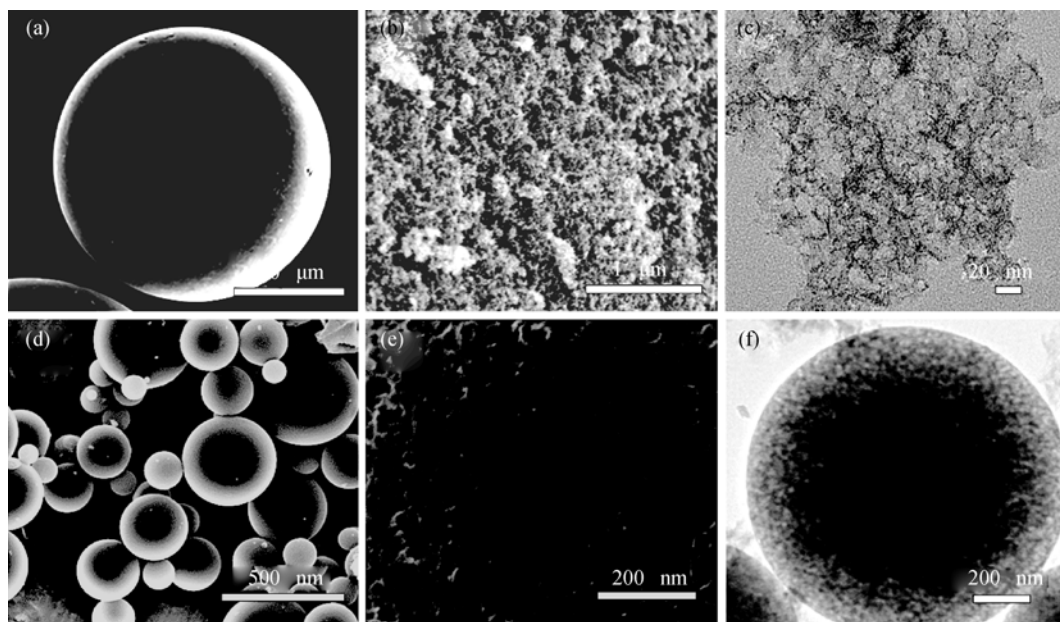


图 5 球形中孔炭的 SEM(a, b)、TEM(c)照片及中孔炭微球的 SEM(d, e)、TEM(f)照片

Fig. 5 Typical SEM images of the mesoporous carbon spheres (a, b) and mesoporous carbon microspheres (d, e) and the typical TEM images of the mesoporous carbon spheres (c) and mesoporous carbon microspheres (f)

高倍扫描电镜图(图 5(b))进一步显示球形中孔炭是由三维的开孔结构组成。TEM 照片(图 5(c))显示中孔炭具有无序中孔网络结构特征。球形中孔炭的氮气吸脱附曲线和 BJH 孔径分布曲线如图 6 所示。由图 6(b)可以看出, 球形中孔炭具有发达的中孔结构, 其孔径分布呈单峰状, 平均孔径在 9.5 nm。该材料的孔结构参数列于表 2, 其比表面积为 853 m²/g, 孔容为 2.3 cm³/g, 其孔结构参数与采用相同水解条件制备的中孔炭相近。

2.2.2 中孔炭微球的制备

喷雾干燥是一种常用的干燥方法, 在干燥室中稀料经雾化后, 与热空气的接触中, 水分迅速汽化, 即得到干燥产品。该法能直接使 RF/SiO₂ 混合溶胶干燥成微球状制品, 然后经炭化、HF 刻蚀得到中孔炭微球。通过激光衍射法测得中孔炭微球的粒径主要分布在 1~10 μm, 平均粒径 D_{50} 为 5.5 μm。

图 5(d)~(f)为中孔炭微球的 SEM 和 TEM 照片, 从 SEM 照片可以看出, 样品表面光滑, 具有良好的球形度和高度的分散性; 而高倍 SEM 照片表明中孔炭微球表面具有三维开孔网络结构。从中孔炭微球的 TEM 照片可以看出中孔炭微球具有均匀的中孔网络结构。中孔炭微球同样具有发达的中孔结构, 其比表面积高达 1165 m²/g, 平均孔径为 6.5 nm。中孔炭微球的孔径比溶胶-凝胶法制备的中孔炭小, 这是

由于在溶胶-凝胶过程中, 二氧化硅颗粒进一步聚合, 形成具有较大粒径的模板, 而喷雾干燥是瞬间的干燥过程, 所以制备的中孔炭微球孔径较小。

如上可知, 采用水玻璃作为前驱体硬模板, 其突出的优势不仅在于对中孔炭孔隙结构的精细调控, 而且能够在液相阶段进行球形化处理, 得到球形中孔炭材料。

3 结论

以廉价的水玻璃为原料, 可控水解制备出不同粒径的硅溶胶, 然后直接加入间苯二酚-甲醛溶液, 通过一步溶胶-凝胶法制备出中孔炭材料。以水玻璃为原料制备二氧化硅模板, 大大降低了合成成本并简化了工艺过程。通过调节水玻璃的水解时间、水解温度及前驱体的组成, 可实现中孔炭孔隙结构的精细调控。所制备的中孔炭孔径为 6.5~12.4 nm 可调, 比表面积可达 1244 m²/g, 孔容可达 2.3 cm³/g。进一步对复合溶胶液相阶段施加物理作用, 如与反相悬浮聚合法和喷雾干燥技术相结合, 可分别制备毫米级的球形中孔炭和微米级的中孔炭微球。本工作通过对硬模板的精确调控, 并与适当的成型技术结合, 可实现具有不同形貌结构中孔炭材料的低成本制备。

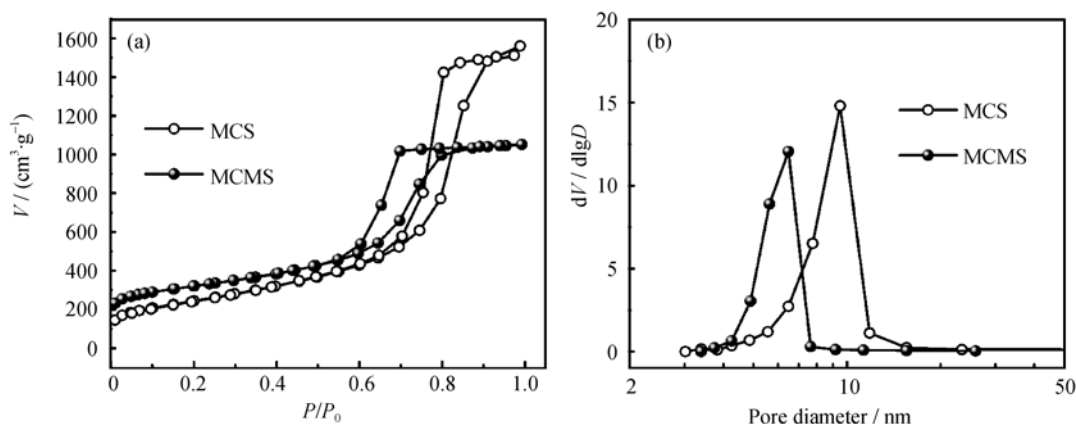


图 6 球形中孔炭以及中孔炭微球的氮气吸附-脱附曲线(a)和 BJH 孔径分布曲线(b)

Fig. 6 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and the BJH pore size distributions (b) of the mesoporous carbon spheres and mesoporous carbon microspheres

表 2 球形中孔炭与中孔炭微球的孔结构参数

Table 2 Porous structure parameters of the as-prepared mesoporous carbon spheres and mesoporous carbon microspheres

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{mic}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_t / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D_p / nm
MCSs	853	0	2.3	9.5
MCMSs	1165	0.21	1.7	6.5

参考文献:

- [1] PLANTARD G, GOETZ V, PY X. A direct method for porous particle density characterization applied to activated carbons. *Advanced Powder Technology*, 2010, **21**(6): 592–598.
- [2] CHAICHANAWONG J, YAMAMOTO T, OHMORI T, *et al.* Adsorptive desulfurization of bioethanol using activated carbon

- loaded with zinc oxide. *Chemical Engineering Journal*, 2010, **165**(1): 218–224.
- [3] YAMAMOTO T, ENDO A, OHMORI T, *et al.* Porous properties of carbon gel microspheres as adsorbents for gas separation. *Carbon*, 2004, **42**(8): 1671–1676.
- [4] JOB N, HEINRICHS B, LAMBERT S, *et al.* Carbon xerogels as catalyst supports: study of mass transfer. *AIChE Journal*, 2006, **52**(8): 2663–2676.
- [5] XU Y H, GUO J C, WANG C S. Sponge-like porous carbon/tin composite anode materials for lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**: 9562–9567.
- [6] YANG H, YOSHIO M, ISONO K, *et al.* Improvement of commercial activated carbon and its application in electric double layer capacitors. *Journal of Electrochemical Society*, 2002, **5**(6): A141–A144.
- [7] ELKHATAT A M, AL-MUHTASEB S A. Advances in tailoring resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. *Advanced Materials*, 2011, **23**(26): 2887–2903.
- [8] OYA A, YOSHIDA S, ALCANIZ-MONGE J, *et al.* Formation of mesopores in phenolic resin-derived carbon fiber by catalytic activation using cobalt. *Carbon*, 1995, **33**(8): 1085–1090.
- [9] YASUDA H, TAMAI H, IKEUCHI M, *et al.* Extremely large mesoporous carbon fibers synthesized by the addition of rare earth metal complexes and their unique adsorption behaviors. *Advanced Materials*, 1997, **9**(1): 55–58.
- [10] YAMAMOTO T, NISHIMURA T, SUZUKI T, *et al.* Control of mesoporosity of carbon gels prepared by Sol-Gel polycondensation and freeze drying. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, **288**(1/2/3): 46–55.
- [11] PEKALA R W, KONG F M. Resorcinol-formaldehyde aerogels and their carbonized derivatives. *Polymer Prep.*, 1989, **30**(1): 221–223.
- [12] SCHUTH F. Endo-and exotemplating to create high-surface-area inorganic materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**(31): 3604–3622.
- [13] LIANG C D, LI Z J, DAI S. Mesoporous carbon materials: synthesis and modification. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**(20): 3696–3717.
- [14] LIANG C D, HONG K L, GUIOCHON G A, *et al.* Synthesis of a large-scale highly ordered porous carbon film by self assembly of block copolymers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**(43): 5785–5789.
- [15] TANAKA S, NISHIYAMA N, EGASHIRA Y, *et al.* Synthesis of ordered mesoporous carbons with channel structure from an organic-organic composite. *Chemical Communications*, 2005(16): 2125–2127.
- [16] MENG Y, GU D, ZHANG F Q, *et al.* Ordered mesoporous polymers and homologous carbon frameworks: amphiphilic surfactant templating and direct transformation. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**(43): 7053–7059.
- [17] LEE J, KIM J, HYEON T. Recent progress in the synthesis of porous carbon materials. *Adv. Mater.*, 2006, **18**(16): 2073–2094.
- [18] MA Z, KYOTANI T, TOMITA A. Preparation of a high surface area microporous carbon having the structural regularity of Y zeolite. *Chemical Communications*, 2000(23): 2365–2366.
- [19] FUERTES A B. Low-cost synthetic route to mesoporous carbons with narrow pore size distributions and tunable porosity through silica xerogel templates. *Chem. Mater.*, 2004, **16**(3): 449–455.
- [20] JUN S, JOO S H, RYOO R, *et al.* Synthesis of new nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**(43): 10712–10713.
- [21] LEE J S, JOO S H, RYOO R. Synthesis of mesoporous silicas of controlled pore wall thickness and their replication to ordered nanoporous carbons with various pore diameters. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**(7): 1156–1157.
- [22] SHI L F, YAO J F, ZHANG L X, *et al.* Preparation of mesopore-rich carbons using attapulgite as templates and furfuryl alcohol as carbon source through a vapor deposition polymerization method. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, **122**(1/2/3): 294–300.
- [23] BAKANDRITSOS A, STERIOTIS T H, PETRIDIS D. High surface area montmorillonite-carbon composites and derived carbons. *Chem. Mater.* 2004, **16**(8): 1551–1559.
- [24] ZHOU S L, CHUAN X Y. Synthesis of mesoporous carbon using halloysite as template. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(6): 584–588.
- [25] WANG J T, CHEN Q J, LONG D H, *et al.* Hard-templating synthesis of mesoporous carbon spheres with controlled particle size and mesoporous structure for enzyme immobilization. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, **129**(3): 1035–1041.
- [26] LI X, WANG J T, LONG D H, *et al.* Large-scale synthesis of mesoporous carbon microspheres with controllable structure and nitrogen doping using a spray drying method. *RSC Adv.*, 2014(4): 62662–62665.
- [27] LI Q, YANG J F, ZHAO D Y, *et al.* Facile synthesis of porous carbon nitride spheres with hierarchical three-dimensional mesostructures for CO₂ capture. *Nano Res.*, 2010, **3**(9): 632–642.
- [28] DEMIR-CAKAN R, MAKOWSKI P, ANTONIETTI M, *et al.* Hydrothermal synthesis of imidazole functionalized carbon spheres and their application in catalysis. *Catal. Today*, 2010, **150**(1/2): 115–118.