

Zn²⁺ 催化剂对酚醛树脂/乙二醇制备 多孔碳微观孔结构的影响

郭子玉^{1,2}, 朱云洲², 王力², 陈健², 李红¹, 黄政仁²

(1. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 多孔碳材料的性能及应用很大程度上取决于其微观孔结构。为便捷、有效地大范围调控多孔碳材料的微观孔结构, 本研究基于聚合诱导相分离(Polymerization-induced Phase Separation, PIPS)法, 以酚醛树脂/乙二醇为原料制备了均相多孔碳, 并系统研究了 Zn²⁺ 含量以及固化温度对多孔碳微观孔结构的影响。研究发现, 随着固化温度的升高, 多孔碳稳定性降低, 微观孔结构均匀性变差。在 90 °C 下固化, 引入 Zn²⁺ 可以使多孔碳的孔隙率从 40.22% 增至 70.38%, 平均孔径从 49.8 nm 增至 279.4 nm, 中位孔径从 107.2 nm 增至 343.0 nm。随着 Zn²⁺ 含量的增加, 多孔碳的孔隙率、中位孔径和平均孔径都先增大后减小, 当 Zn²⁺ 质量分数为 1.5% 时, 平均孔径达到最大值 343.0 nm, 孔隙率达到最大值(70.38±0.37)%。研究指出, 引入 Zn²⁺ 降低了酚醛树脂中苯酚结构的间位取代反应势垒, 有利于在苯环上构建大环化合物, 显著促进了树脂与乙二醇聚合, 提高了树脂混合物的固化程度及骨架聚合度, 使相分离更加彻底。当 Zn²⁺ 含量过高时, 树脂混合物的聚合度过高, 导致富醇相难以挥发, 孔径结构变差。研究还发现, 引入 Zn²⁺ 有助于提高石墨化程度, 使碳骨架更加清晰。本研究为调控多孔碳材料的微观孔结构及制备结构碳化物陶瓷提供了理论基础。

关键词: 多孔碳; 聚合诱导相分离法; Zn²⁺ 催化剂; 催化机理; 孔结构

中图分类号: TQ127 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)05-0466-07

Effect of Zn²⁺ Catalyst on Microporous Structure of Porous Carbon Prepared from Phenolic Resin/Ethylene Glycol

GUO Ziyu^{1,2}, ZHU Yunzhou², WANG Li², CHEN Jian², LI Hong¹, HUANG Zhengren²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Microporous structure is crucial to the properties and applications of porous carbon materials, but how to modulate it by an ion catalyst faces a complex situation. Here, a uniform porous carbon was obtained from phenolic resin/ethylene glycol through polymerization-induced phase separation (PIPS) method. Meanwhile, the influences of Zn²⁺ content and curing temperature on the microporous structure of porous carbon were studied. Regarding curing temperature, it was observed that the stability of porous carbon decreased with increasing temperature, adversely

收稿日期: 2024-12-02; 收到修改稿日期: 2025-01-04; 网络出版日期: 2025-01-24

基金项目: 国家自然科学基金联合基金(U23A20563); 国家重点研发计划(2021YFB3701500)

Joint Funds of National Natural Science Foundation of China (U23A20563); National Key R&D Program of China (2021YFB3701500)

作者简介: 郭子玉(1999-), 女, 硕士研究生. E-mail: guoziyu25863@163.com

GUO Ziyu (1999-), female, Master candidate. E-mail: guoziyu25863@163.com

通信作者: 朱云洲, 正高级工程师. E-mail: yunzhouzhu@mail.sic.ac.cn; 李红, 教授. E-mail: lihong2007@shu.edu.cn

ZHU Yunzhou, professor. E-mail: yunzhouzhu@mail.sic.ac.cn; LI Hong, professor. E-mail: lihong2007@shu.edu.cn

affecting the uniformity of microporous structure. At a curing temperature of 90 °C, porosity, mean pore size, and median pore size of the porous carbon varied from 40.22% to 70.38%, 49.8 nm to 279.4 nm, and 107.2 nm to 343.0 nm, respectively. Concerning Zn^{2+} content, an initial increase was noted in porosity, median pore size and average pore size of the porous carbon with rising Zn^{2+} content, followed by a decrease. Specifically, with 1.5% (in mass) Zn^{2+} , the maximum pore size and porosity reached 343.0 nm and (70.38±0.37)%, respectively. These findings show that addition of Zn^{2+} increases the curing degree and backbone polymerization, which may be attributed to a reduction in the reaction barrier for interstitial substitution of phenol structures. However, excessive Zn^{2+} content leads to high polymerization levels in the resin mixture, impeding volatilization of the alcohol-rich phase and thus degrading the pore structure. In addition, introduction of Zn^{2+} promotes graphitization, resulting in a more pronounced carbon skeleton than that of non-introduced sample. This research provides a theoretical basis for modulating the microstructure of porous carbon materials and preparation of structural carbide ceramics.

Key words: porous carbon; polymerization-induced phase separation method; Zn^{2+} catalyst; catalytic mechanism; pore structure

多孔碳材料因其优异的性能,如高比表面积、良好的导电性及可调孔径,被广泛应用于气体分离、水与空气净化、催化剂载体、色谱、超级电容器以及结构碳化物陶瓷等领域。在这些应用中,孔结构发挥着决定性作用,直接影响材料的性能和应用效果^[1-5]。

目前,多孔碳材料的制备方法主要有模板法、活化法及 PIPS 法^[6-7]。模板法是以具有一定孔隙结构的固体材料为模板,将碳源沉积在模板上,经过碳化去除模板后得到多孔碳。常用的模板有沸石、二氧化硅等^[8-10]。但是,该方法在孔结构调控方面存在局限,且模板去除困难^[11-14]。活化法是通过化学试剂使碳源脱水氧化,制得多孔碳。常用的活化试剂有 KOH、NaOH 等强碱。然而,此方法不仅存在较大的安全隐患,还会产生大量强碱性污染物^[15-17]。在 PIPS 法中,反应性组分和非反应性组分混合均匀,均相溶液在反应性组分聚合过程中发生相分离,形成富反应性组分相和富非反应性组分相。通过去除富非反应性组分相,并热解聚合的富反应性组分相形成骨架,从而制备多孔碳^[18-20]。与其他方法相比,PIPS 法具有制造成本低、工艺简单、易操作等优势,可以更灵活地调控多孔碳的微观孔结构^[21]。已有研究证明,PIPS 法能制备出孔结构良好的多孔碳材料。Mandsberg 等^[22]采用 PIPS 法,以巯基-烯烷基树脂和聚乙二醇为原料,制得平均孔径>100 nm 的多孔碳。随着聚乙二醇含量的增加(质量分数由 40%增加到 70%),多孔碳的体积收缩率从 7.75%增加到 60.4%,孔隙率由 11%增加到 26%。

酚醛树脂具有良好的耐热性能,固化后会产生

大量的芳环结构,具有较高的交联密度,残碳率较高,热解后可以形成孔隙丰富且均匀的多孔碳材料,适用于热解制备多孔碳材料^[23-24]。研究表明,过渡金属离子与酚醛树脂之间的络合作用可促进生成大环络合物,提高酚醛树脂的聚合度,并改善热解产物的性能^[25-28]。Wu 等^[29]系统研究了 Fe^{2+} 含量对酚醛树脂热解碳孔隙的影响,发现引入 Fe^{2+} 有利于形成孔径较大、孔隙结构分布均匀的多孔碳,随着 Fe^{2+} 含量的增加(质量分数由 0 增加到 1%),多孔碳的平均孔径由 14 nm 增大到 190 nm,孔隙率由 25.6%增加至 63.3%。Yin 等^[30]通过引入 Co 元素改性酚醛树脂,发现热解后在 $2\theta=26.4^\circ$ 附近出现明显的石墨(002)衍射峰,说明引入 Co 元素能够有效提高酚醛树脂热解产物的石墨化程度。Yu 等^[28]利用 ZnCl_2 作为脱水剂、发泡剂和致孔剂,在高盐条件下进行酚醛树脂聚合,成功制备了碳气凝胶,并发现低浓度 Zn^{2+} 能诱导相分离。研究表明,引入金属离子能够有效调控多孔碳材料的微观孔结构,但 Fe、Co 等金属元素的调控能力较为有限,且均匀性较差。相比之下,Zn 具有更大的原子半径以及良好的催化活性和高稳定性^[31],在微观孔结构调控中具有优势,有望大范围优化孔径和孔隙率,达到均匀分布的目的。

本工作旨在通过 PIPS 法,以酚醛树脂为碳源,乙二醇为溶剂, ZnCl_2 为催化剂,制备孔结构良好且分布均匀的多孔碳材料。详细研究了 ZnCl_2 含量及固化温度对多孔碳微观孔结构的影响,并系统研究了 Zn^{2+} 催化酚醛树脂/乙二醇的聚合机理,以期便捷、有效、大范围地调控多孔结构。

1 实验方法

1.1 实验试剂

采用酚醛树脂(河南铂润铸造材料有限公司)作为碳源前驱体,乙二醇(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)作为溶剂及造孔剂, ZnCl_2 (分析纯, $\geq 98\%$,阿拉丁试剂有限公司)作为催化剂,六亚甲基四胺(分析纯, $\geq 99.0\%$,阿拉丁试剂有限公司)作为固化剂。

1.2 多孔碳的制备

按 35 : 65 的质量比称取酚醛树脂和乙二醇,并添加一定质量分数(0、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%)^[28-30]的 ZnCl_2 、质量分数 6% 的六亚甲基四胺。考虑到树脂黏度高,在室温下使用行星磨磨机(YXQM-4L,长沙米淇仪器设备有限公司)混合 1.5 h。将混合均匀后的样品倒入模具中,放入真空干燥箱(DZF-6050,上海一恒科学仪器有限公司),分别在 90、100、110 °C 下固化 5 h。固化后的样品放入多功能高温反应炉(ZKL1100-C,株洲诺伯特高温设备有限公司),在 900 °C、氩气气氛下热解碳化形成多孔碳。实验流程如图 1 所示。

1.3 测试与表征

采用高分辨场发射扫描电子显微镜(SEM, SU8220, Hitachi, 日本)观察碳化前后样品的断面形貌;采用阿基米德排水法(GB/T 25995—2010)测试碳化后样品的气孔率和体密度;采用全自动压汞仪(Poremaster 60, Anton Paar, 美国)测试多孔碳的孔径分布;采用热分析质谱仪(STA499C, NETZSCH, 德国)测试树脂混合物固化后的热重-差示扫描量热(TG-DSC)曲线;采用傅里叶变换红外光谱仪(NICOLET Is10, 美国)测试树脂混合物固化后的傅里叶变换红外光谱,波数范围为 500~4000 cm^{-1} ;采用激光共聚焦拉曼光谱仪(Raman spectrometer,

inVia, Renishaw, 英国)测试多孔碳的相分布及组成。

2 结果与讨论

2.1 Zn^{2+} 含量对多孔碳微观孔结构的影响

图 2 显示了不同 Zn^{2+} 含量的树脂混合物固化后的微观孔结构。显微结构分析表明,所有样本固化后均形成了显著的三维连通的孔结构,且孔隙分布较为均匀,这主要归因于富集溶剂相的挥发。添加 Zn^{2+} 试样(图 2(b~f))的平均孔径大于未添加 Zn^{2+} 试样(图 2(a)),而且当 Zn^{2+} 质量分数超过 1.5% 时,试样的孔径显著增大,说明 Zn^{2+} 含量对树脂基体的孔结构有直接影响。

图 3 展示了不同 Zn^{2+} 含量的树脂混合物热解碳化后的微观孔结构。与图 2 中固化后的微观孔结构相比,热解后的微观孔结构基本保留了固化阶段的特征,表明多孔碳材料的孔结构主要在树脂混合物凝胶固化过程中形成。在热解过程中,富集的树脂相经历溶剂挥发和热分解,最终转化为碳质骨架。

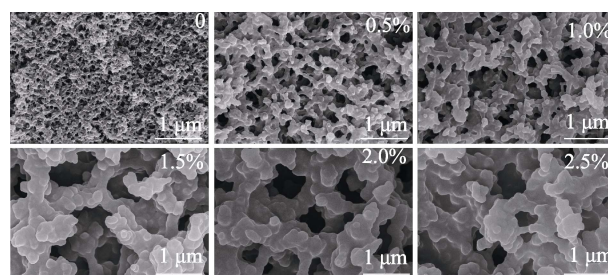


图 2 不同 Zn^{2+} 含量的树脂混合物固化后的微观孔结构
Fig. 2 Microporous structures of cured resin mixtures with different Zn^{2+} contents

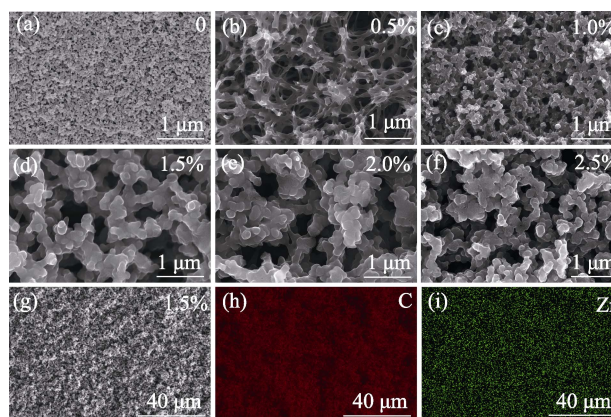


图 3 不同 Zn^{2+} 含量的树脂混合物热解碳化后的微观孔结构(a~g)及 EDS 元素分布图(h, i)

Fig. 3 Microporous structures (a~g) and EDS element mappings (h, i) of resin mixtures with different Zn^{2+} contents after carbonization pyrolysis

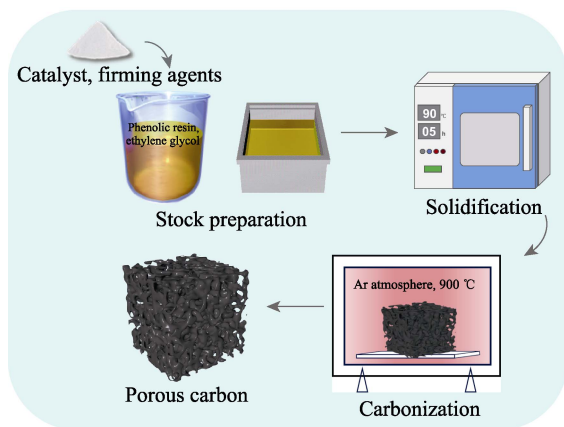


图 1 多孔碳制备流程图

Fig. 1 Flowchart of porous carbon preparation

如图 3(a~f)所示, 添加 Zn^{2+} 的试样热解后三维连通孔结构更加显著, 证明引入 Zn^{2+} 能够促进孔结构的形成。孔径分析显示, 当 Zn^{2+} 质量分数大于 1.5% 时, 试样的孔径明显增大, 添加 1.5% Zn^{2+} 的多孔碳的孔结构均匀性最佳, 这表明较高的 Zn^{2+} 含量有利于形成优良的内部孔结构。

图 4 展示了不同温度固化的 1.5% Zn^{2+} 多孔碳的微观孔结构。在 90、100、110 °C 固化的多孔碳均表现出良好的微观孔结构特征。在 90 °C 下固化 (图 4(a, d)), 多孔碳的孔径相对较小, 分布较为均匀。随着固化温度升高, 多孔碳的孔径逐渐增大, 且孔结构分布的均匀性明显变差。这可能是由于固化温度升高加剧了树脂混合物的固化反应, 从而降低了裂解后形成的多孔碳微观孔结构的均匀性。

图 5(a~c)显示了固化温度对多孔碳的孔隙率、体密度和体积收缩率的影响。如图 5(a)所示, 在 90 °C 固化时, 引入 Zn^{2+} 可以使多孔碳的孔隙率从 40.22% 增至 70.38%。随着 Zn^{2+} 含量增加, 多孔碳的孔隙率呈现先升后降的趋势, 在 100 和 110 °C 固化时也表现出类似的变化趋势。固化温度的升高导致多孔碳的稳定性降低, 孔隙率的标准差增大。引入 1.5% Zn^{2+} 的多孔碳孔隙率最高, 90 °C 固化后孔隙率为 $(70.38 \pm 0.37)\%$, 随着固化温度升高, 孔隙率略有增加, 100、110 °C 固化后孔隙率分别为 $(71.74 \pm 1.80)\%$ 、 $(72.13 \pm 3.28)\%$ 。如图 5(b, c)所示, 90 °C 固

化时, 未引入 Zn^{2+} 的多孔碳材料的体密度、体积收缩率分别为 $(0.873 \pm 0.004) \text{ g/cm}^3$ 、 $(72.12 \pm 0.28)\%$, 引入 Zn^{2+} 后多孔碳的体密度和体积收缩率明显下降, 100 和 110 °C 固化时表现出相同的变化趋势。这是由于 Zn^{2+} 促进了富集溶剂相的挥发, 多孔碳材料的孔隙、孔径明显增大, 使其体密度和体积收缩率明显降低。图 5(d)显示了 90 °C 固化条件下 Zn^{2+} 含量对多孔碳孔径分布的影响。未引入 Zn^{2+} 的多孔碳的中位孔径为 107.2 nm, 孔径分布较窄, 随着 Zn^{2+} 含量增加, 多孔碳的中位孔径呈现先升后降的趋势, 且孔径分布明显变宽。引入 Zn^{2+} 后, 多孔碳的中位孔径向右偏移。引入 1.5% Zn^{2+} 的多孔碳的中位孔径最大(343.0 nm)。

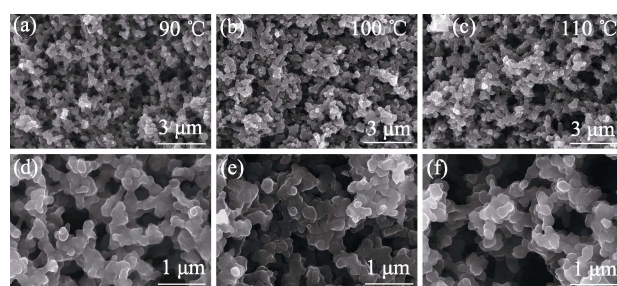


图 4 不同温度固化的 1.5% Zn^{2+} 多孔碳的微观孔结构
Fig. 4 Microporous structures of 1.5% Zn^{2+} porous carbon cured at different temperatures
(a, d) 90 °C; (b, e) 100 °C; (c, f) 110 °C

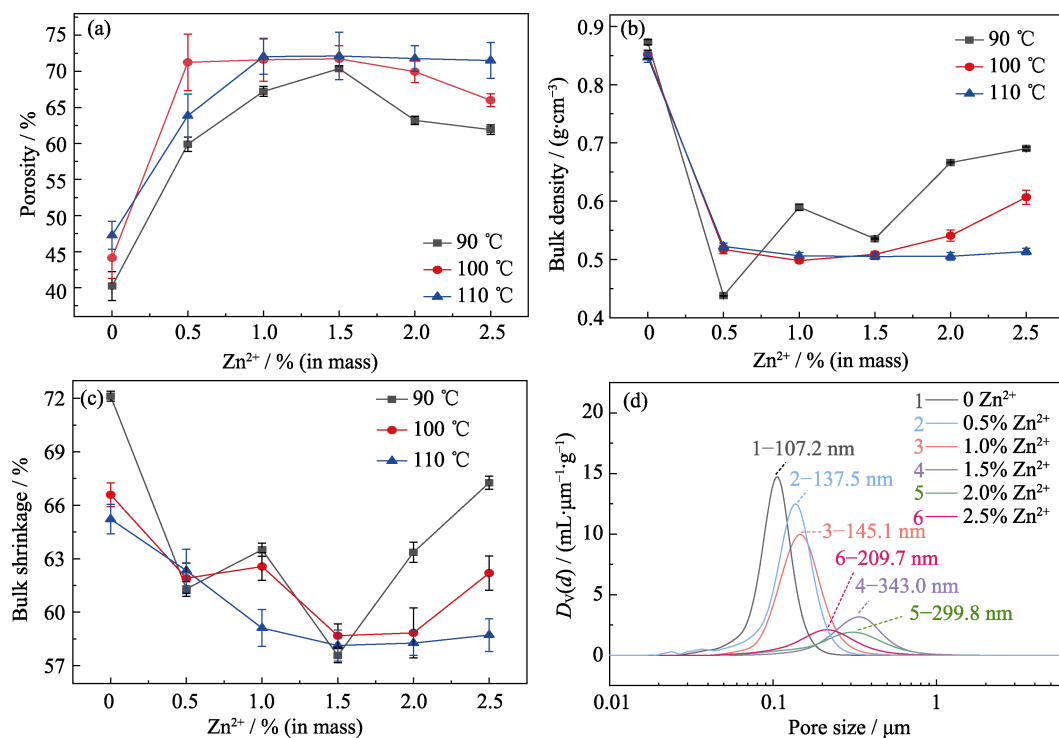


图 5 (a~c)多孔碳的(a)孔隙率、(b)体密度、(c)体积收缩率; (d) 90 °C 固化的多孔碳的孔径分布
Fig. 5 (a) Porosity, (b) bulk density and (c) bulk shrinkage of porous carbon; (d) Pore size distribution of porous carbon cured at 90 °C

90 ℃固化的不同 Zn^{2+} 含量的多孔碳的平均孔径如表 1 所示。未引入 Zn^{2+} 时, 多孔碳的平均孔径为 49.8 nm, 随着 Zn^{2+} 含量增加, 多孔碳的平均孔径先增大后减小, Zn^{2+} 质量分数为 1.5% 时, 平均孔径达到最大(279.4 nm)。

2.2 Zn^{2+} 对孔结构形成的催化机理研究

为了深入探讨 Zn^{2+} 的催化机理, 采用傅里叶变换红外光谱分析不同 Zn^{2+} 含量树脂混合物的结构和组成, 如图 6 所示。与未添加 Zn^{2+} 的样品相比, 添加 Zn^{2+} 后, 在 880、1040、1085、1460、1640、2880、2950、3400 cm^{-1} 处出现了强吸收峰。880 cm^{-1} 处吸收峰归属于 1,3 间位取代苯环面外 C-H 弯曲振动^[32-34], 说明引入 Zn^{2+} 促进了苯酚结构的间位取代以及苯环上大环化合物的构建。2880、2950、3400 cm^{-1} 处吸收峰来自于烷烃 C-H 伸缩振动^[32-34], 而 1460 和 1640 cm^{-1} 处吸收峰则与烷烃面内 C-H 弯曲振动相关^[32-34], 后者是在羰基与苯环共轭时产生, 说明引入 Zn^{2+} 提高了树脂混合物的固化程度和骨架聚合度。1040 和 1085 cm^{-1} 处吸收峰来自醚键 C-O 伸缩振动^[32-34], 说明引入 Zn^{2+} 促进了聚合反应过程中大量 C-O 结构的生成, 即增强了树脂与乙二醇的聚合。此外, 在 500~600 cm^{-1} 范围内未检测到 Zn-O 的弯曲振动^[35], 意味着 Zn^{2+} 没有参与聚合反应, 而是以离子形式发挥催化作用。当 Zn^{2+} 质量分数在 0~1.5% 范围内时, 随着 Zn^{2+} 含量的增加, 相分离效果显著提升, 富醇相挥发更彻底, 更容易产生较

大孔径, 从而导致平均孔径和中位孔径有所增大, 孔径分布向右侧扩展。 Zn^{2+} 促进酚醛树脂聚合的机理如图 7 所示。引入 Zn^{2+} 降低了苯酚 1,3 间位取代的势垒, 羰基、C-O 结构等更容易被引入苯环。上述结构与苯环发生共轭, 促进了苯环上大环化合物的构建, 进而显著提高了树脂混合物的固化程度和骨架聚合度。

图 8 显示了未添加 Zn^{2+} 与添加 1.5% Zn^{2+} 的树脂混合物的 TG-DSC 曲线。这两种树脂混合物在 100 和 170 ℃ 可以观察到两个明显的吸热峰, 分别对应水分子和富醇相的挥发。未添加 Zn^{2+} 时, 树脂混合物的富醇相在 167.15 ℃ 附近剧烈挥发; 添加 1.5% Zn^{2+} 后, 该吸热峰移至 178.33 ℃, 这是由于 Zn^{2+} 促进了树脂聚合, 抑制了富醇相挥发。当 Zn^{2+} 质量分数超过 1.5% 时, 树脂混合物聚合度过高, 阻碍了富醇相挥发, 导致平均孔径和中位孔径减小, 如图 5(d) 和表 1 所示。残留的富醇相在碳化时形成裂解碳, 堵塞孔隙, 使孔径分布不均匀, 孔径分布略微变窄。300~750 ℃ 持续放热, 对应于富树脂相的裂解碳化。未添加 Zn^{2+} 时, 900 ℃ 碳化裂解后样品质量损失了 77.44%; 添加 1.5% Zn^{2+} 时, 900 ℃ 碳化裂解后样品质量损失增至 81.70%(增加了 4.26 百分点), 说明引入 Zn^{2+} 可以使富醇相挥发得更彻底, 促进孔结构的形成。

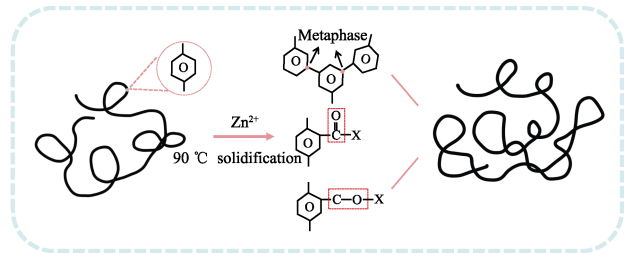


图 7 Zn^{2+} 催化酚醛树脂聚合机理
Fig. 7 Polymerization mechanism of Zn^{2+} -catalyzed phenolic resin

表 1 不同 Zn^{2+} 含量多孔碳的平均孔径
Table 1 Mean pore size of porous carbon with different Zn^{2+} contents

$\text{Zn}^{2+}/\%$ (in mass)	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
Mean pore size/nm	49.8	69.1	130.0	279.4	128.0	74.3

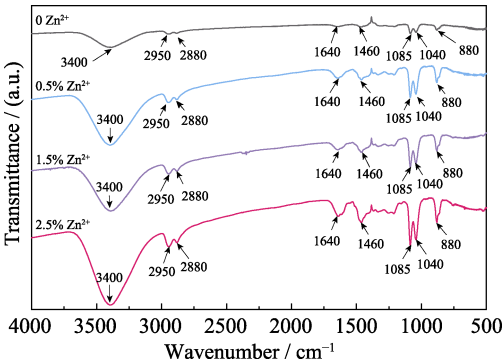


图 6 不同 Zn^{2+} 含量的树脂混合物在 90 ℃ 固化后的傅里叶变换红外光谱图
Fig. 6 Fourier transform infrared spectra of resin mixtures with different Zn^{2+} contents after curing at 90 ℃

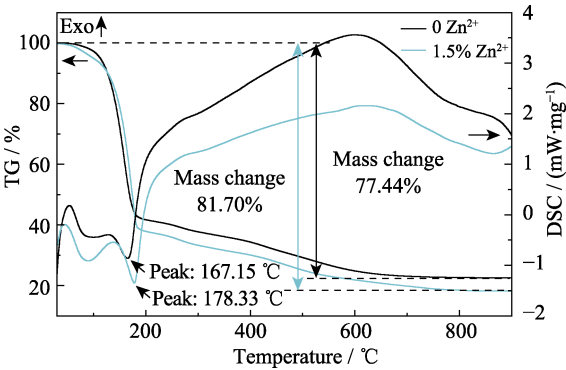


图 8 未添加 Zn^{2+} 与添加 1.5% Zn^{2+} 的树脂混合物的 TG-DSC 曲线
Fig. 8 TG-DSC curves of resin mixtures without Zn^{2+} and with 1.5% Zn^{2+}

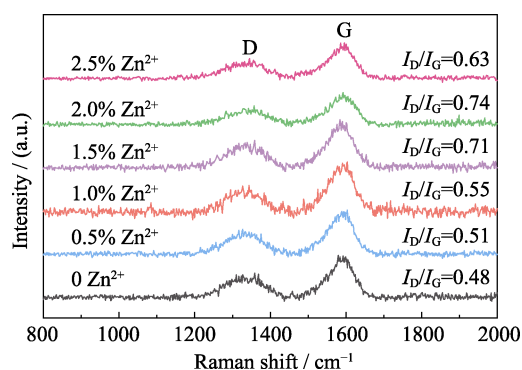


图9 90 °C固化的不同 Zn^{2+} 含量树脂混合物热解后多孔碳的拉曼光谱图

Fig. 9 Raman spectra of porous carbon after pyrolysis of resin mixtures with different Zn^{2+} contents cured at 90 °C

如图9所示,采用拉曼光谱图进一步分析90 °C固化的不同 Zn^{2+} 含量的树脂混合物裂解形成的多孔碳的缺陷或无序结构信息。所有样品在1330和1590 cm^{-1} 处都可以观察到D带(无定形 sp^3 碳)和G带(石墨 sp^2 碳)的两个峰。D峰与G峰的强度比(I_D/I_G)常用于表征碳材料的石墨化程度。这些峰的出现表明多孔碳材料具有无定形结构。随着 Zn^{2+} 含量的增加,多孔碳的 I_D/I_G 先增大后减小,添加2.0% Zn^{2+} 的多孔碳的 I_D/I_G 最大(0.74),显示出更好的石墨化程度;但相比1.5% Zn^{2+} 样品,其微观孔结构的均匀性较差,孔隙率、中位孔径及平均孔径较小。与未添加 Zn^{2+} 的样品相比,添加 Zn^{2+} 后,多孔碳 I_D/I_G 不断增大,最大增加了0.26,说明引入 Zn^{2+} 提升了多孔碳的石墨化程度。已有研究表明,引入 Zn^{2+} 能使无定形碳在较低温度下发生溶解,改变碳基质的原子取向,并促进石墨晶体在冷却时的形成^[36-37]。

3 结论

本研究采用PIPS法,制备出孔结构分布均匀的多孔碳,研究了 Zn^{2+} 含量和固化温度对多孔碳微观孔结构的影响。引入 Zn^{2+} 有效促进了树脂与乙二醇的聚合,提高了树脂混合物的固化程度,增加了骨架聚合度,并提高了石墨化程度,使碳骨架更加清晰。添加 Zn^{2+} 后,多孔碳的平均孔径、孔隙率、失重率等均有所增加。其中,90 °C固化的多孔碳的中位孔径范围为107.2~343.0 nm,平均孔径范围为49.8~279.4 nm,孔隙率范围为40.22%~70.38%,添加1.5% Zn^{2+} 的多孔碳失重率比未添加 Zn^{2+} 的增加了4.26个百分点。当 Zn^{2+} 含量相同时,固化温度越高,试样平均孔径越大,但固化温度升高导致固化过程更加剧烈,从而降低生成孔结构的均匀性。随着

Zn^{2+} 含量的增加,多孔碳的平均孔径和孔隙率先增大后减小,在1.5% Zn^{2+} 含量下,多孔碳具有最大中位孔径343.0 nm和最高孔隙率(70.38±0.37)%。

参考文献:

- [1] KRAIWATTANAWONG K. A review on the development of a porous carbon-based as modeling materials for electric double layer capacitors. *Arabian Journal of Chemistry*, 2022, **15**(2): 103625.
- [2] MEMETOVA A, TYAGI I, KARRI R R, *et al.* Porous carbon-based material as a sustainable alternative for the storage of natural gas (methane) and biogas (biomethane): a review. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **446**: 137373.
- [3] ZHANG X, HAN R, LIU Y, *et al.* Porous and graphitic structure optimization of biomass-based carbon materials from 0D to 3D for supercapacitors: a review. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **460**: 141607.
- [4] YANG D, SUN T, TIAN H, *et al.* Iron-nitrogen-codoped mesoporous carbon: facile synthesis and catalytic performance of oxygen reduction reaction. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38**(11): 1309.
- [5] ZHAO R, TANG S. Research progress of ceramic matrix composites prepared by improved reactive melt infiltration through ceramization of porous carbon matrix. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39**(6): 623.
- [6] WANG Y, CHEN J, IHARA H, *et al.* Preparation of porous carbon nanomaterials and their application in sample preparation: a review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2021, **143**: 116421.
- [7] CHENG X, TANG C, YAN C, *et al.* Preparation of porous carbon spheres and their application as anode materials for lithium-ion batteries: a review. *Materials Today Nano*, 2023, **22**: 100321.
- [8] XIE L, JIN Z, DAI Z, *et al.* Porous carbons synthesized by templating approach from fluid precursors and their applications in environment and energy storage: a review. *Carbon*, 2020, **170**: 100.
- [9] YAN B, ZHENG J, WANG F, *et al.* Review on porous carbon materials engineered by ZnO templates: design, synthesis and capacitance performance. *Materials & Design*, 2021, **201**: 109518.
- [10] XU F, WU D, FU R, *et al.* Design and preparation of porous carbons from conjugated polymer precursors. *Materials Today*, 2017, **20**(10): 629.
- [11] CHEN A, WANG Y, YU Y, *et al.* Nitrogen-doped hollow carbon spheres for supercapacitors. *Journal of Materials Science*, 2017, **52**(6): 3153.
- [12] BHATTACHARJYA D, KIM M S, BAE T S, *et al.* High performance supercapacitor prepared from hollow mesoporous carbon capsules with hierarchical nanoarchitecture. *Journal of Power Sources*, 2013, **244**: 799.
- [13] ZHOU M, LU Y, CHEN H, *et al.* Excellent durable supercapacitor performance of hierarchical porous carbon spheres with macro hollow cores. *Journal of Energy Storage*, 2018, **19**: 35.
- [14] HE Y, ZHUANG X, LEI C, *et al.* Porous carbon nanosheets: synthetic strategies and electrochemical energy related applications. *Nano Today*, 2019, **24**: 103.
- [15] CHEN W, WANG X, FEIZBAKHSAN M, *et al.* Preparation of lignin-based porous carbon with hierarchical oxygen-enriched structure for high-performance supercapacitors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, **540**: 524.
- [16] WANG J, YANG Q, YANG W, *et al.* Adsorptive catalysis of hierarchical porous heteroatom-doped biomass: from recovered heavy metal to efficient pollutant decontamination. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**(34): 16690.
- [17] LEE B M, CHOI B S, LEE J Y, *et al.* Fabrication of porous carbon

- beads from polyacrylonitrile as electrode materials for electric double-layer capacitors. *Carbon Letters*, 2021, **31**(1): 67.
- [18] XU S, LI J, QIAO G, *et al.* Pore structure control of mesoporous carbon monoliths derived from mixtures of phenolic resin and ethylene glycol. *Carbon*, 2009, **47**(8): 2103.
- [19] NAKANISHI K, AMATANI T, YANO S, *et al.* Multiscale templating of siloxane gels via polymerization-induced phase separation. *Chemistry of Materials*, 2008, **20**(3): 1108.
- [20] LUO K. The morphology and dynamics of polymerization-induced phase separation. *European Polymer Journal*, 2006, **42**(7): 1499.
- [21] NIKFARJAM N, COMAN P T, FREE C, *et al.* Advancing ionic conductivity in solid electrolytes: insights from polymerization-induced phase separation and microstructural optimization. *Journal of Energy Storage*, 2024, **93**: 112287.
- [22] MANDSBERG N K, ASLAN F, DONG Z, *et al.* 3D printing of reactive macroporous polymers via thiol-ene chemistry and polymerization-induced phase separation. *Chemical Communications*, 2024, **60**(45): 5872.
- [23] SUN H, TAN Y, TANG M, *et al.* Phenolic resin-based nanoflower porous carbon synthesized by self-assembly of MgO hydrolysis for boosting supercapacitor performance. *Applied Surface Science*, 2024, **673**: 160874.
- [24] YUAN Z, ZHANG Y, ZHOU Y, *et al.* Preparation and characterization of porous carbons obtained from mixtures of furfuryl alcohol and phenol-formaldehyde resin. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, **143**(2): 707.
- [25] HAN X, YANG W, YIN C, *et al.* Carbonized derivatives derived from the complex of Fe/Ni bimetallic MOFs and phenolic resin for flexible piezoresistive sensors in motion capture and health monitoring. *Applied Surface Science*, 2025, **679**: 160964.
- [26] YU Z L, XIN S, YOU Y, *et al.* Ion-catalyzed synthesis of microporous hard carbon embedded with expanded nanographite for enhanced lithium/sodium storage. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138**(45): 14915.
- [27] PIZZI A. Phenolic and tannin-based adhesive resins by reactions of coordinated metal ligands. II. Tannin adhesive preparation, characteristics, and application. *Journal of Applied Polymer Science*, 1979, **24**(5): 1257.
- [28] YU Z, LI G, FECHLER N, *et al.* Polymerization under hypersaline conditions: a robust route to phenolic polymer-derived carbon aerogels. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, **55**(47): 14623.
- [29] WU X, ZHU Y, PEI B, *et al.* Effect of FeCl₂ on the pore structure of porous carbon obtained from phenol formaldehyde resin and ethylene glycol. *Materials Letters*, 2018, **215**: 50.
- [30] YIN C, HE X, YANG X, *et al.* Enhanced electrocatalytic removal of bisphenol a by introducing Co/N into precursor formed from phenolic resin waste. *Chemosphere*, 2024, **358**: 142204.
- [31] GU J F, CHEN C, CHAEMCHUEN S, *et al.* Controlled incorporation of Zn into nitrogen-doped porous carbon boosts the alcohol dehydrogenation to carboxylic acids. *Materials Today Chemistry*, 2024, **40**: 102221.
- [32] BRUSKO V, KHANNANOV A, RAKHMATULLIN A, *et al.* Unraveling the infrared spectrum of graphene oxide. *Carbon*, 2024, **229**: 119507.
- [33] WEISS S, SEIDL R, KESSLER W, *et al.* Multivariate curve resolution (MCR) of real-time infrared spectra for analyzing the curing behavior of solid MF thermosetting resin. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2021, **110**: 102956.
- [34] SAHA A, KURREY R, DEB M K, *et al.* Resin immobilized gold nanocomposites assisted surface enhanced infrared absorption (SEIRA) spectroscopy for improved surface assimilation of methylene blue from aqueous solution. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2021, **262**: 120144.
- [35] MA Z, MANG C, ZHAO H, *et al.* Comparison of electromagnetism behavior of different content cobalt-zinc ferrite loaded with graphene. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34**(4): 407.
- [36] HAMDAN M, HALAWY L, HIJAZI A, *et al.* Highly-stable Ni-Zn catalyst on USY zeolite support for low temperature methane pyrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, **61**: 840.
- [37] FARID M A A, ZHENG A L T, TSUBOTA T, *et al.* Catalytic graphitization of biomass-derived ethanosolv lignin using Fe, Co, Ni, and Zn: microstructural and chemical characterization. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023, **173**: 106064.