酸化亜鉛を用いたポーラスカーボンの固相合成

別所 泰成¹, 池本 英貴¹, 渡辺 大輝¹, 田中 俊輔^{1,2,3*}

Solid-Phase Synthesis of Porous Carbon using Zinc Oxide Template

Taisei Bessho¹, Hidetaka Ikemoto¹, Taiki Watanabe¹ and Shunsuke Tanaka^{1,2,3*}

Received 1 April 2021; Accepted 14 June 2021

Hierarchical microporous/mesoporous carbons with high surface area were successfully synthesized using a versatile approach based on ZnO nanoparticles. The advantages of the process in this study are that the mesopore-forming template can be removed by carbonization of the ZnO@sucrose composite without any need for washing and/or activation treatments. Mesopores were formed to inherit the size and morphology from ZnO nanoparticles as templates. Using the resultant carbons as electrodes in electric double layer capacitors, mesopores formed in ZnO-templated carbons were confirmed to play an important role in achieving a high-rate performance. The large-scale rapid production and enhanced capacitive performances make this ZnO-templated solid-phase synthesis a very promising candidate for the industrial application of hierarchical microporous/mesoporous carbons.

Keywords: Mesoporous carbon, Solvent-free, Large surface area, ZnO-templated, Solid-phase method.

1. 緒 言

メソサイズの細孔をもつメソポーラスカーボン (Hierarchical Microporous/Mesoporous Carbon: HMC) は、ミクロ孔では達成できない嵩高い分子やイオンの吸着、またそれらの拡散性の高さから、吸着剤、触媒担体、電子デバイスへの応用が広く研究されている[1–3]。HMCのメソ構造を制御する方法として、メソポーラスシリカ[4,5]やオパール状シリカ[6,7]を利用する鋳型炭素化法が有用であるが、鋳型をフッ酸あるいは濃厚アルカリ溶液で処理することによって除去する後段工程が必要であり、多量の廃液が生じ環境負荷が大きいの問題点がある。これに対して、MgO粒子を鋳型として用いる方法[8–10]では、MgO前駆体と炭素前駆体(ポリビニルアルコール

やフェノール樹脂など)を混合し、不活性雰囲気下で熱処理した後、希硫酸などの酸性水溶液で比較的簡便に鋳型を除去することができるため、MgO鋳型ポーラスカーボンが工業製品化されている。一方、界面活性剤の分子集合体[11,12]を鋳型とする場合、炭素化過程で鋳型を熱分解除去できる。しかしながら、界面活性剤の液晶構造を制御して鋳型として利用するためには、一般的に溶液中で分子集合体を形成させなければならず、大量の溶媒と長時間の反応を要する。近年、無溶媒条件下で界面活性剤を利用してレゾルシノール樹脂からHMCを合成する無溶媒法が報告されたが、得られるHMCの比表面積は反応溶媒を用いる場合に比べて低く(～400 m²/g)、アルカリ賦活法を併用して高比表面積(1000～m²/g)が得られている[13]。カーボン系材料に対する薬品賦活法は高比表面積化法として有用であるが、生成物の洗浄・中和処理が必要であり、多量の廃液が生じる。

鋳型炭素化法は有用であるが、炭素源の数十倍から数百倍の量の反応溶媒や洗浄溶媒を使用すること、合成時間が長いこと、生産性が低いことなど、合成方法の高効率化、低コスト化、環境負荷低減が課題である。鋳型となる無機材料の除去の容易さの観点からZnO粒子を鋳型として用いるHMCの合成方法が開発されている[14–17]。Strubelらは、ZnOを炭素により還元し、金属亜鉛とした後、高温で蒸発除去することによって高比表面積HMCを合成した[14]。しかし、その合成には前駆体を混合するために溶媒と炭素前駆体の調製にNaOH触媒を必要とする。また、Strubelらの報告に続き、ZnO鋳型炭素化法

1 関西大学大学院 理工学研究科 環境都市工学専攻
(〒564-8680 大阪府吹田市山手町 3-3-35)
Environmental and Urban Engineering Major, Graduate School of
Science and Engineering, Kansai University
(3-3-35 Yamate-cho, Suita, Osaka 564-8680, Japan)
2 関西大学 環境都市工学部 エネルギー・環境工学科
(〒564-8680 大阪府吹田市山手町 3-3-35)
Department of Chemical, Energy and Environmental Engineering,
Faculty of Environmental and Urban Engineering, Kansai University
(3-3-35 Yamate-cho, Suita, Osaka 564-8680, Japan)
3 関西大学 先端科学技術推進機構
(〒564-8680 大阪府吹田市山手町 3-3-35)
Organization for Research and Development of Innovative Science and
Technology, Kansai University
(3-3-35 Yamate-cho, Suita, Osaka 564-8680, Japan)
* Corresponding Author shun_tnk@kansai-u.ac.jp

Fig. 1 Production processes of hierarchical microporous/mesoporous carbons

が報告されているが、炭素熱還元のみでは除去しきれない ZnO を塩酸で溶解することによって鑄型除去が完遂されており[15–17]、反応溶媒の使用や多量の廃液が生じることの課題は依然残されている。

そこで、本研究では反応溶媒ならびに洗浄溶媒を使用しない HMC 合成法として固相合成法の開発に取り組んだ (Fig. 1)。固相合成法における ZnO 鑄型の効果および原料粉末の混合条件がマイクロ/メソ細孔形成におよぼす影響を調べた。また、合成した ZnO 鑄型カーボンを用いて電気二重層キャパシタ (EDLC) を作製し、キャパシタ静電容量に対する ZnO 鑄型カーボンのメソ細孔の寄与について評価した。

2. 実験方法

2.1 原材料

炭素源としてスクロース (富士フィルム和光純薬)、鑄型として ZnO ナノ粒子 (20 nm) (富士フィルム和光純薬) を用いた。EDLC 評価において、比表面積の高い KOH 賦活性炭 MSP20N (関西熱化学) を電極活物質として比較参照した。導電性助剤としてカーボンブラック (東海カーボン, #5500) を用いた。また、電極活物質と導電性助剤を結着させるために、フッ素樹脂系バインダーとしてポリフロン PTFE (ダイキン工業, F-104) を用いた。

2.2 実験方法

メノウ乳鉢にスクロースと ZnO を入れ、乳棒で 10 分間混練した (モル比 Suc:ZnO = 1.67:x, x = 0~15)。混練した固体混合物をろつぽに入れ、窒素雰囲気下 950°C (昇温速度 1°C/min) で 3 時間または 6 時間の炭素化処理を行った。以下、生成物を Suc-ZnO x と表記する。また、6 時間の炭素化処理を行った生成物を Suc-ZnO x (6h) と表記する。

2.3 評価方法

カーボン試料の評価は、電界放出型走査電子顕微鏡 (FESEM) (日立ハイテク S-4800)、エネルギー分散型 X 線分光 (EDX) (HORIBA EMAXEvolution)、透過型電子顕微鏡 (TEM) (日本電子 JEM-2010)、X 線回折装置 (XRD) (リガク MiniFlex)、比表面積・細孔分布測定装置 (マイクロトラック・ベル BELSORP-max)、示差熱・熱重量同時測定装置 (島津 DTG-60H) を用いて行った。カーボン試料の細孔構造は、-196°C で測定された窒素ガス吸脱着等温線の解析によって評価した。相対圧 P/P_0 が 0.3 以下の測定値を BET プロットし、比表面積 (S_{BET}) を求めた。また、等温線の吸着枝を BJH 法によって解析することにより、細孔径分布を求めた。示差熱 (DTA) および熱重量分析 (TGA) の測定は、窒素気流下 (昇温速度 1°C/min) で行った。

2.4 電極シートの作製とキャパシタ性能の評価

電極活物質のカーボン試料を導電性助剤のカーボンブラック #5500 とバインダー PTFE に重量比 8:1:1 になるように加えて混練し、圧延した後、10×10 mm² の大きさ (厚みおよそ 100~150 μm, 重量およそ 5 mg) に切り出し、電極シートを作製した。室温で、水系電解液として 1 M 硫酸水溶液を用いて、二極式テストセルおよび三極式の半電池セル (対極 Pt, 参照極 Ag/AgCl) によってキャパシタ性能を評価した。サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定およびインピーダンス測定は、電気化学測定システム (北斗電工 HZ-5000) を用いて行った。CV 測定の際の電位掃印速度は 50~1 mV/s, 掃印範囲は -0.2~0.6 V とした。なお、二極式テストセルの CV 測定結果から単極の質量換算容量 (重量比容量) を算出し、静電容量を比較した。

3. 実験結果および考察

3.1 ZnO 鑄型カーボンの細孔特性

Fig. 2 に Suc-ZnO x の窒素吸脱着等温線を示す。スクロース単体の炭素化残渣 Suc-ZnO 0 は、窒素を吸着しておらず、非多孔性の炭化物であることがわかった。一方、ZnO とともに炭素化処理して得られたカーボン試料は窒素を吸着し、相対圧 P/P_0 が 0.8~0.9 付近で吸着量の立ち上がりのある IV 型の等温線を示したことから、メソ孔が生成しているものと考えられる。また、低圧領域 ($P/P_0 < 0.1$) にガス吸着の急激な立ち上がりがあることから、スクロースを ZnO とともに不活性雰囲気中で焼成することによって、炭化物のマイクロ孔が発達することが示された。スクロースの熱分解のみではマイクロ孔は生成しないことから、ZnO が固体炭素のガス化とそれに伴うマイクロ孔生成に寄与すると考えられる。Strubel らの ZnO 鑄型炭素化法では ZnO と炭素前駆体の混合に溶媒が用いられたが [14]、固体粉末同士を固体のまま混合する本手法によって必ずしも溶媒は必要ではないことが示された。

Fig. 3 に Suc-ZnO x の細孔径分布を示す。ZnO を用いて合成した Suc-ZnO x は鑄型の粒子サイズと同等の 20 nm のメソ孔を多数もつことがわかった。また、Suc-

Fig. 2 Nitrogen adsorption/desorption isotherms of ZnO-templated carbons

Scheme 1 Carbothermic reduction of ZnO

ZnO 3 から Suc-ZnO 7 までは ZnO の添加量の増加とともに、メソ孔量が増加することがわかる。これに対して、Suc-ZnO 10 および Suc-ZnO 15 の窒素吸着量は低く、Suc-ZnO 7 をピークにメソ孔量は減少に転じた。このことから炭化物中に非多孔性の ZnO が残存していることが考えられ、ZnO の添加量が多い条件では炭素熱還元による ZnO 鑄型の除去が不完全であることを示唆する。ZnO 鑄型炭素化法では、Scheme 1 に示す酸化還元反応によって、ZnO 鑄型は亜鉛に還元され、その比較的低い沸点 (907°C) で蒸発除去される。これは ZnO と炭素の固固界面における反応であるため、ZnO の粒子サイズが大きかったり、粒子が凝集したりすることによって反応界面近傍に存在しない ZnO は未反応のまま残存すると考えられる。

Fig. 4 に ZnO ナノ粒子と ZnO 鑄型カーボンの TEM 観察像を示す。鑄型として用いた ZnO は、短軸長がおおよそ 20 nm、長軸長がおおよそ 30 nm の低アスペクト比のナノ粒子であることが確認された。950°C の炭素化处理で得られた Suc-ZnO 7 には、メソサイズの細孔が多数認められた。Table 1 に Suc-ZnO x の細孔特性をまとめた。Suc-ZnO 3 から Suc-ZnO 7 までは ZnO の添加量の増加とともに、比表面積、ミクロ孔容積、メソ孔容積ともに増加し

ており、ZnO がメソ孔形成の鑄型として機能するばかりでなく、ミクロ孔形成の賦活剤としての役割も果たすと考えられる。Suc-ZnO 10 (6h) は Suc-ZnO 10 の比表面積を大きく上回ったことから、炭素化处理時間の延長によって ZnO の炭素熱還元が進行し、炭素のガス化によるミクロ孔生成と鑄型除去によるメソ孔生成を促したと考えられる (Fig. 2, Fig. 3, Table 1)。また、炭素化处理 3 時間の Suc-ZnO 7 に対して、炭素化处理 6 時間の Suc-ZnO 10 (6h) の TEM 像には部分的にグラファイトの格子縞が観察され、熱処理による結晶化が進行したと考えられる。

3.2 ZnO 鑄型の効果

鑄型炭素化法におけるシリカや酸化マグネシウムなどの無機鑄型は、アルカリまたは酸処理によって炭素化後の試料から生成炭素を単離しなければならない。これに対して、ZnO を用いる本法では、Suc-ZnO 3 から Suc-ZnO 7 までのカーボン試料に ZnO が残留していないことが XRD により確認された (Fig. 5)。一方、Suc-ZnO 10 および Suc-ZnO 15 のカーボン試料には ZnO が混在していることがわかった。そこで、炭素化後の試料 Suc-ZnO x に対して、TGA を用いて空気気流下 600°C で 5 時間焼成し、生成炭素を熱分解除去した後の白色残渣の重量から ZnO の残留率を算出した。その結果、Suc-ZnO 3 から Suc-ZnO 7 までのカーボン試料には ZnO の残留は認められなかったが、Suc-ZnO 10 および Suc-ZnO 15 にはそれぞれ 61 wt%, 74 wt% 残留していることがわかった (Fig. 6)。Fig. 7 に Suc-ZnO 7 および Suc-ZnO 15 の FESEM 観察像

Fig. 3 Pore size distributions of ZnO-templated carbons

Fig. 4 TEM images of ZnO nanoparticles and ZnO-templated carbons

を示す。EDX による元素マッピングから Suc-ZnO 7 には Zn の存在は確認されなかった。一方, Suc-ZnO 15 には粗大粒子として Zn が多く分布していることが確認され

た。このことから, Suc-ZnO 10, Suc-ZnO 15 の比表面積および細孔容積が低いのは非多孔性の ZnO が残留・混在しているためであると考えられる。さらに, ZnO の一部

Table 1 Structural characteristics of ZnO-templated carbons and MSP20N

	S_{BET} [m ² /g]	V_{total}^a [cc/g]	V_{micro}^b [cc/g]	V_{meso}^c [cc/g]
Suc-ZnO 0	3.48	—	—	—
Suc-ZnO 3	696	0.55	0.30	0.25
Suc-ZnO 5	934	0.82	0.38	0.44
Suc-ZnO 7	1266	1.24	0.53	0.71
Suc-ZnO 7 (6h)	1271	1.25	0.53	0.72
Suc-ZnO 10	240	0.30	0.08	0.22
Suc-ZnO 10 (6h)	1660	1.60	0.68	0.92
Suc-ZnO 14 (6h)	193	0.18	0.07	0.11
Suc-ZnO 15	130	0.19	0.05	0.14
MSP20N	2192	0.95	0.92	0.03

^aTotal and ^bmicropore volume calculated as the amount of N₂ adsorbed at a relative pressure of 0.95 and 0.18, respectively. ^cMesopore volume calculated by subtracting the value of V_{micro} from that of V_{total} .

Fig. 5 XRD patterns of ZnO, sucrose, and ZnO-templated carbons **Fig. 6** Variation in the surface area (black and white bar: products carbonized for 3 h and 6 h, respectively) and residual ratio of ZnO (circle and diamond: products carbonized for 3 h and 6 h, respectively) as a function of the ZnO additive amount

が未反応で残留していることから、ZnO による炭素骨格の賦活反応が進行せず、ミクロ孔が発達しなかったため、高比表面積化されなかったと考えられる。

そこで、Suc-ZnO 10 に対して、炭素化処理時間を 3 時間から 6 時間に延長することで、酸化還元反応を進行さ

Suc-ZnO 7 **Suc-ZnO 15** **Fig. 7** FESEM and EDX element mapping images of ZnO-templated carbons

せることを試みた。Suc-ZnO 10 (6h)に ZnO は残留しておらず、その比表面積は Suc-ZnO 7 を超えて 1660 m²/g に到達した。一方、Suc-ZnO 15 に対して炭素化処理時間を延長しても ZnO の残存率はほとんど変化せず、比表面積の増大には至らなかった。Suc-ZnO 7 および Suc-ZnO 10 の合成条件は、炭素化前の前駆体においてスクロースの体積分率がそれぞれ 78 vol%, 71 vol%に相当する。つまり、Suc-ZnO 7では、スクロースと ZnO の固体混合物において、スクロースの空間充填率は最密充填を上回っており、ZnO はスクロースのマトリクスに均一に孤立分散する可能性があると考えられる。これに対して、Suc-ZnO 15 の条件まで ZnO の添加量を増加させた場合 (スクロースの体積分率 62 vol%), ZnO は炭素前駆体内で凝集し、粗大粒子として存在するために固体状炭素との反応界面近傍に存在しない ZnO が未反応のまま残存したと考えられる。ZnO 鋳型炭素化法を利用した HMC 合成において、炭素熱還元のみでは ZnO を除去できず、酸溶解による鋳型除去の後段工程が必要とされるのは[15-17], 炭素前

駆体に対する ZnO の分散状態に問題があることが要因と考えられる。Scheme 1 の固固反応が進行するためには、スクロースと ZnO が良好な固固界面を形成することが重要であり、鋳型に対する炭素前駆体の体積分率の調整はその指針の一つであると考えられる。

3.3 炭素化過程の構造形成機構

Fig. 8 にスクロースと ZnO の固体混合試料 ($x=7$) の窒素気流下における TGA-DTA 曲線を示す。DTA 曲線から、スクロースは 200°C 付近で吸熱を伴って変性する。スクロースの融点は 186°C であることから、この吸熱反応はスクロースの融解によるものである。このとき融解したスクロースが ZnO ナノ粒子間に浸透し、スクロース/ZnO の均一な複合体が形成すると考えられる。200~450°C にかけて重量減少が急速に進行し、2 段階に分かれて発熱ピークが観測された。1 段階目のブロードな発熱ではスクロースが熱分解していると考えられ、2 段階目のシャープな発熱では 1 段階目において揮発成分や分解生成物などを発散させて残存した炭化物が熱分解していると考えられる。この温度範囲のスクロース/ZnO 混合物の重量減少は、スクロースのみの重量減少に比べて低温側にシフトしており、ZnO 共存下でスクロースの熱分解が促進されたと考えられる。炭素源 (スクロース) 基準の炭化物収率を比べると、ZnO 共存下での収率はスクロースのみの炭素化 (およそ 11%) と同等かそれ以上 (~15%) であり、熱分解反応を促進する一方、多環構造化を進行させると考えられる。ZnO 鋳型炭素化法では、ZnO は炭素により金属亜鉛に還元された後、高温で蒸発除去される Scheme 1 とともに Scheme 2 の反応が複合的に進行すると考えられる。450°C 付近から炭化物と ZnO との酸化還元反応がゆっくり進行し[18], ZnO は還元さ

れて亜鉛を生成する (Scheme 1) とともに、スクロースの熱分解や水性ガスシフト反応 (Scheme 2 (1)) によって CO や CO₂ が発生する。水性ガス反応 (Scheme 2 (2)) や CO₂ 賦活 (Scheme 2 (3)) は吸熱反応であるため、高温にならぬと起りにくい、固体炭素のガス化が逐次的に進行し、その痕にマイクロ孔が生成すると考えられる。一方、ZnO と CO の反応 (Scheme 2 (4)) も併発すると考えられ[18,19], この反応は固体炭素との炭素熱還元を介さない鋳型除去経路となりうるが、固体炭素のガス化を阻害し、マイクロ孔生成には寄与しないと考えられる。生成した亜鉛はその融点 (419.5°C) よりも高温域で蒸発除去され、緩やかな重量減少と吸熱が観測されたと考えられる。また、亜鉛の沸点 (907°C) 付近で急激な重量減少と吸熱が観測され、亜鉛が完全に除去されたことがわかる。このようにして ZnO が除去されることによってメソ孔が形成され、それに伴う酸化還元反応と熱分解ガス化によってマイクロ孔が形成されると考えられる。

3.4 生成物の静電容量, レート特性

本法によって調製した ZnO 鋳型カーボンはメソ孔に富んでいることから、EDLC の電極活物質としての性能を評価した。Fig. 9 にキャパシタ容量のレート特性と Nyquist 線図を示す。図中には市販のマイクロ孔性活性炭 MSP20N の測定値を比較のために示した。三極式の半電池セルを用いた CV 測定において、ZnO 鋳型カーボン、MSP20N とともに測定電位範囲では酸化還元応答はなく、蓄電機構は化学反応を伴わない、電荷の物理的な吸着・脱離による電気二重層の形成に基づくものであることが確認された。ZnO 鋳型カーボンは MSP20N に比べて比表面積は低いものの、測定した掃引速度の範囲で MSP-20N のキャパシタ容量を上回った。特に、掃引速度が速い充放電において、ZnO 鋳型カーボンと MSP20N のキャパシタ容量の差は広がった。このことは、ZnO 鋳型カーボンのメソ孔は連続孔として電解質イオンの移動に有利に機能していることを示す。

Nyquist 線図から、ZnO 鋳型カーボンの電極はほぼ同様のインピーダンス Z の軌跡を示していることがわかる。多孔質電極の Nyquist 線図はおもに 2 つの領域で構成され、低周波数域 (集中定数域) ではキャパシタ的挙動を示し、高周波数領域 (分布定数域) では溶液抵抗や電荷移動抵抗成分などによる電流分布の挙動を示す[20]。MSP20N の電極は ZnO 鋳型カーボンの電極に比べ、低周波数領域でのインピーダンス Z の軌跡の傾きが小さい。これは MSP20N のマイクロ孔における電解質イオンの拡散が律速になっていることを示す。これに対して、ZnO 鋳型カーボンの電極のインピーダンス Z の軌跡は虚数軸に対して平行しており、メソ孔の存在による電解質イオン拡散経路の短縮を示唆している。炭素化処理を 3 時間から 6 時間に延長して合成した Suc-ZnO 7 (6h) および Suc-ZnO 10 (6h) は Suc-ZnO 7 のキャパシタ容量を上回った。Nyquist 線図の集中定数域と分布定数域の境界となる遷移周波数 (knee frequency) 領域において、Suc-ZnO 7 (6h) および Suc-ZnO 10 (6h) のインピーダンス Z の軌跡が傾斜

Scheme 2 Reaction of activation and gasification

Fig. 8 TGA-DTA curves of ZnO/sucrose mixture ($x=7$)

Fig. 9 Capacitance at different potential scan rates for MSP20N and ZnO-templated carbon electrodes and complex-plane Nyquist plots in the frequency ranging from 10 mHz to 20 kHz

(およそ 45°) する領域は Suc-ZnO 7 に比べて狭く, Suc-ZnO 7 (6h) および Suc-ZnO 10 (6h) の電荷移動抵抗が Suc-ZnO 7 に比べて小さいことを示している。このことから, 炭素化処理時間の延長による部分的なグラファイト化の進行 (Fig. 4) とそれに伴う導電性の向上が Suc-ZnO 7 (6h) および Suc-ZnO 10 (6h) のキャパシタ容量をわずかに向上させたと考えられる。

4. 結 言

スクロースを炭素前駆体として, ZnO を混在させて炭素化するのみで, 賦活工程や洗浄処理を経ることなく, 高比表面積のメソポーラスカーボンを合成できることを実証した。本法は, 亜鉛の低い沸点を利用し, ZnO 鋳型

を炭素化工程で亜鉛に還元させて炭化物中の亜鉛を蒸発除去することによってメソ孔を形成させる方法である。また, ZnO と炭化物との酸化還元反応によって, ZnO は亜鉛に還元される一方, カーボン骨格は酸化, 熱分解ガス化してミクロ孔が発達する。ZnO ナノ粒子の粒子径と同等のメソ孔が形成されることは, ZnO の粒子をさらに小さなものにすることによって, 細孔径を制御しうる可能性を示唆している。本研究では, 亜鉛鋳型カーボンを電気二重層キャパシタの電極活物質として検討し, メソ孔が明確な役割を担うことを明らかにした。炭素前駆体の選定や昇温プログラムの炭素化条件など検討課題は多いが, 低環境負荷型で大量生産可能なポーラスカーボン製造プロセスの可能性を示した。

References

- [1] X. Zhuang, Y. Wan, C. Feng, Y. Shen, D. Zhao, Highly efficient adsorption of bulky dye molecules in wastewater on ordered mesoporous carbons, *Chem. Mater.* 21 (2009) 706–716.
- [2] E. Flackowiak, Carbon materials for supercapacitor application, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 1774–1785.
- [3] H. Chang, S. H. Joo, C. Pak, Synthesis and characterization of mesoporous carbon for fuel cell applications, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 3078–3088.
- [4] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 7743–7746.
- [5] J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S. M. Oh, K. B. Kim, Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical double-layer capacitors, *Chem. Commun.* (1999) 2177–2178.
- [6] A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, Z. Iqbal, C. X. Cui, I. Khayrullin, S. O. Dantas, I. Marti, V. G. Ralchenko, Carbon structures with three-dimensional periodicity at optical wavelengths, *Science* 282 (1998) 897–901.
- [7] Y. H. Deng, C. Liu, T. Yu, F. Liu, F. Q. Zhang, Y. Wan, L. J. Zhang, C. C. Wang, B. Tu, P. A. Webley, H. T. Wang, D. Y. Zhao, Facile synthesis of hierarchically porous carbons from dual colloidal crystal/block copolymer template approach, *Chem. Mater.* 19 (2007) 3271–3277.
- [8] T. Morishita, R. Suzuki, T. Nishikawa, T. Tsumura, M. Inagaki, Preparation of porous carbons by carbonization of the mixtures of thermoplastic precursors with MgO, *TANSO* 219 (2005) 226–231.
- [9] T. Morishita, K. Ishihara, M. Kato, T. Tsumura, M. Inagaki, Mesoporous carbons prepared from mixtures of magnesium citrate with poly (vinyl alcohol), *TANSO* 226 (2007) 19–24.
- [10] T. Morishita, T. Tsumura, M. Toyoda, J. Przepiński, A. W. Morawski, H. Konno, M. Inagaki, A review of the control of pore structure in MgO-templated nanoporous carbons, *Carbon* 48 (2010) 2690–2707.
- [11] S. Tanaka, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, Synthesis of ordered mesoporous carbons with channel structure from an organic–organic nanocomposite, *Chem. Commun.* (2005) 2125–2127.
- [12] Y. Meng, D. Gu, F. Zhang, Y. Shi, H. Yang, Z. Li, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, Ordered mesoporous polymers and homologous carbon frameworks: Amphiphilic surfactant templating and direct transformation, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 7053–7059.
- [13] N. Yoshida, Y. Hirota, Y. Uchida, T. Asada, N. Kobayashi, N. Nishiyama, Solvent-free synthesis and KOH activation of mesoporous carbons using resorcinol/Pluronic F127/

- hexamethylenetetramine mixture and their application to EDLC, *Micropor. Mesopor. Mater.* 272 (2018) 217–221.
- [14] P. Strubel, S. Thieme, T. Biemelt, A. Helmer, M. Oschatz, J. Brückner, H. Althues, S. Kaskel, ZnO hard templating for synthesis of hierarchical porous carbons with tailored porosity and high performance in lithium-sulfur battery, *Adv. Funct. Mater.* 25 (2015) 287–297.
- [15] S. K. Yu, H. R. Wang, C. Hu, Q. Z. Zhu, N. Qiao, B. Xu, Facile synthesis of nitrogen-doped, hierarchical porous carbons with a high surface area: The activation effect of a nano-ZnO template, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 16341–16348.
- [16] G. W. Liu, T. Y. Chen, C. H. Chung, H. P. Lin, C. H. Hsu, Hierarchical micro/mesoporous carbons synthesized with a ZnO template and petroleum pitch via a solvent-free process for a high-performance supercapacitor, *ACS Omega* 2 (2017) 2106–2113.
- [17] G. H. An, D. Y. Lee, H. J. Ahn, Hierarchically mesoporous activated carbon prepared from the dissolution of zinc oxide for high-rate electrical double layer capacitors, *J. Ind. Eng. Chem.* 65 (2018) 423–428.
- [18] H. K. Chen, Kinetic study on the carbothermic reduction of zinc oxide, *Scand. J. Metall.* 30 (2001) 292–296.
- [19] B. S. Kim, J. M. Yoo, J. T. Park, J. C. Lee, A kinetic study of the carbothermic reduction of zinc oxide with various additives, *Mater. Trans.* 47 (2006) 2421–2426.
- [20] M. Itagaki, S. Suzuki, I. Shitanda, K. Watanabe, H. Nakazawa, Impedance analysis on electric double layer capacitor with transmission line model, *J. Power Sources* 164 (2007) 415–424.