

硅藻土辅助制备有序介孔碳及其电催化性能

梁滢 俞瀚 黄清明 张新奇 俞建长*

(福州大学材料科学与工程学院 福州 350108)

摘要 以共聚物 F127 为软模板, 酚醛树脂为碳源, 引入硅藻土充当暂态支架, 在不同硅藻土与酚醛树脂质量比下, 用蒸发自组合法合成有序介孔碳材料. 利用 XRD, TEM, N_2 吸附-脱附对其结构进行表征, 结果显示, 与单一软模板相比, 在硅藻土辅助下获得的介孔碳材料不仅具有高度有序的孔道, 还具有更大的比表面积($717\sim 773\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)和孔径($3.9\sim 11.3\text{ nm}$). 依据原料比例与介孔碳结构两者间的变化规律, 初步探讨了硅藻土在制备中所起的辅助作用. 采用微波多元醇还原法制备介孔碳载 Pt 电催化剂, 在甲醇溶液中进行循环伏安测试, 发现比表面积的增大有利于碳材料的电催化性能提高, 当硅藻土与酚醛树脂的比例为 0.5 时, 制备出的有序介孔碳比表面积最大, 载 Pt 后呈现的正向氧化峰电流也最大.

关键词 有序介孔碳; 硅藻土; 蒸发诱导自组合法; 生物材料; 电催化活性

Diatomite-Assisted Synthesis of Ordered Mesoporous Carbon and Its Application in Fuel Cells

Liang, Ying Yu, Han Huang, Qingming Zhang, Xinqi Yu, Jianchang*

(College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108)

Abstract Ordered mesoporous carbon has the promising development and potential in catalysis, because of its large amount of uniform pore size and high surface area. In this paper, ordered mesoporous carbon has been successfully synthesized via evaporation-induced self-assembly (EISA) method, using triblock copolymer Pluronic F127 as a soft template, resol as a carbon precursor and diatomaceous earth as the transient scaffolds. Diatomite is a kind of special biomaterial with 3D precision of tens of nanometers and of low price. Diatomite shells not only maintain the intact structure of the ordered mesoporous carbon, but also increase its aperture diameter and surface area to a certain degree, during the carbonization between $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. When the samples were calcined in nitrogen, the features of diatomite could effectively reduce shrinkage ratio of sample structure, keeping the precursor fluid firmly adsorbed on the surface of diatom shells. The resulting materials were characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy and N_2 adsorption-desorption, etc. The results showed all the samples had highly ordered mesoporous structure. Under the support of diatomite, both of the specific surface area ($717\sim 773\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) and pore sizes ($3.9\sim 11.3\text{ nm}$) of the mesoporous carbon have become much larger, which could be controlled by adjusting the ratio of diatomite to resol. The influence of the diatomite on the structure of the mesoporous carbon was discussed in the paper. Furthermore, we used the as-prepared ordered mesoporous carbon to load Pt nanoparticles. The Pt/carbon catalysts were prepared by microwave-assisted heating process with ethylene glycol as reductant. The electrocatalytic activity of carbon supported Pt nanoparticles was verified by cyclic voltammetry in CH_3OH solution. We found the carbon materials with much larger specific surface areas had higher electrocatalytic activity. When the ratio of diatomite to resol was 0.5, the specific surface area of the sample was the largest, and the corresponding Pt/carbon showed the highest peak current of methanol oxidation.

Keywords ordered mesoporous carbon; diatomaceous; EISA; biomaterial; electrocatalytic activity

1 引言

作为清洁能源的直接甲醇燃料电池, 常使用各类化学性质稳定的碳材料作为贵金属 Pt 的载体^[1]. 有序介孔碳除了耐腐蚀性强外, 其较高的比表面积为 Pt 粒子的分散提供了便利, 均一的孔道结构增加了反应中气体和液体的流动性, 因而成为催化剂载体的首要选择之一^[2,3]. 然而在实际实验中, 担任催化剂载体的有序介孔

碳多是采用硬模板法制备^[4-6]. 此类方法步骤较为繁杂, 且需要先制备出相应的介孔硅作为模板^[7-9], 无疑造成时间上的浪费, 也加重了合成成本. 因而寻找廉价的天然材料代替有序介孔硅去辅助介孔碳的制备, 正逐渐成为国内外众多科技小组的新研究方向^[10-13]. 相比之下, 蒸发自组合法(EISA)虽然步骤简单, 能得到孔径较大的介孔碳, 但样品的比表面积则会因此出现相应的降低,

* E-mail: jcyu@fzu.edu.cn

Received June 29, 2012; published August 21, 2012.

Project supported by the Fujian Province Natural Science Fund (No. 2008J0146).

项目受福建省自然科学基金(No. 2008J0146)资助.

极其不利于 Pt 粒子分散, 因而使用该制备方法的研究小组常常在负载前会对碳载体做一定的改性处理^[14~16].

本文就是使用反应条件较为温和的蒸发自组合法, 以嵌段聚合物F127为模板剂, 酚醛树脂为碳源, 同时还引入天然的硅藻土充当暂态结构支架, 合成出有序介孔碳. 考察了硅藻土加入量对所得介孔碳的孔径、有序度及其比表面积的具体影响. 并且使用微波还原法制备介孔碳载 Pt 的催化剂, 初步对比了硅藻土给碳载体带来的结构变化与其催化剂活性之间的关系.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

我们根据合成中加入的硅藻土与酚醛树脂的质量比, 将样品分别标记为 C-D-0, C-D-0.25, C-D-0.5, C-D-1. 图 1 为不同硅藻土加入量合成的有序介孔碳低角度 XRD 图谱. 由图可知, 合成中未加入硅藻土的样品 C-D-0 在 0.86° 处出现一强衍射峰, 并且在 1.659° 处又出现另一较明显衍射峰, 说明样品生成了高度有序的六方介孔结构. 而加硅藻土的样品 C-D-0.25, C-D-0.5, C-D-1 则分别在 0.67° , 0.58° , 0.57° 附近出现衍射峰, 相较 C-D-0 都往小角度方向偏移, 表明介孔碳材料因硅藻土比例的增大, 其孔径随之出现逐渐增大的趋势. 这主要是硅藻土在合成中发挥了暂态支架的作用^[16,17]. 此外, C-D-0.25 的 XRD 衍射花样是坡型较缓的阶梯峰, 表明该样品相对其它样品, 其有序度降低, 这可能与合成中硅藻土的加入量以及分散程度存在一定的联系.

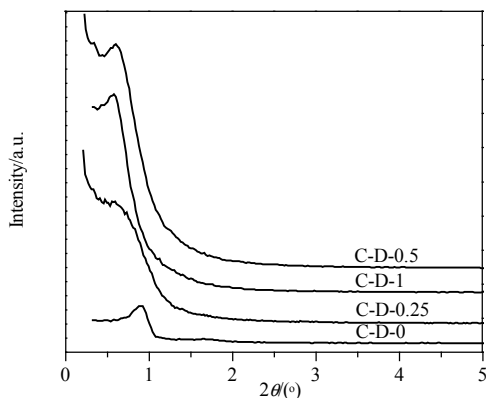


图 1 不同硅藻土比例下合成的介孔碳的小角 XRD 图
Figure 1 Small angle XRD patterns of mesoporous carbon under different ratios of diatomite

2.2 N₂ 吸附-脱附分析

加入硅藻土的介孔碳经测试所得的 N₂ 吸附-脱附等温线及其孔径分布列于图 2、图 3 中, 由图 2 可以看出, 所有样品皆呈现出 IV 型 N₂ 吸附-脱附等温线, 在相对压力 $p/p_0=0.4$ 附近开始出现迟滞现象, 表明其属于典型介孔材料. 介孔碳 C-D-1, C-D-0.5 的曲线中可以观察到 H1 型滞后环, 直立部分几乎平行, 图 3 中对应曲线也表

现为尖峰型分布. 介孔碳 C-D-0.25 的滞后环更接近于 H3 型, 图 3 中其对应曲线就在 $4\sim 8\text{ nm}$ 之间出现一个小平台峰. 而所有样品的 XRD 衍射峰的尖锐程度也与其孔径分布图呈现一一对应关系, 即样品 XRD 衍射峰越尖锐, 其孔径分布就越集中.

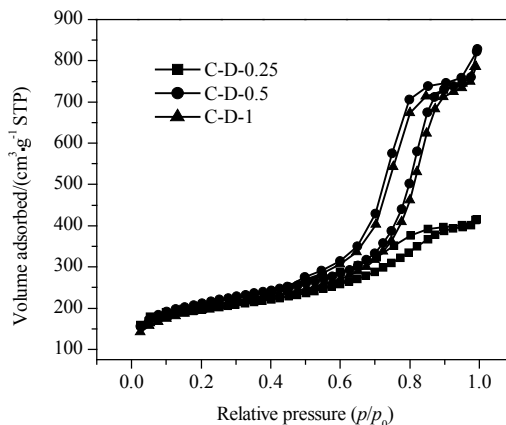


图 2 不同硅藻土比例下合成的介孔碳的 N₂ 吸附-脱附等温线
Figure 2 N₂ adsorption-desorption isotherms of mesoporous carbon under different ratios of diatomite

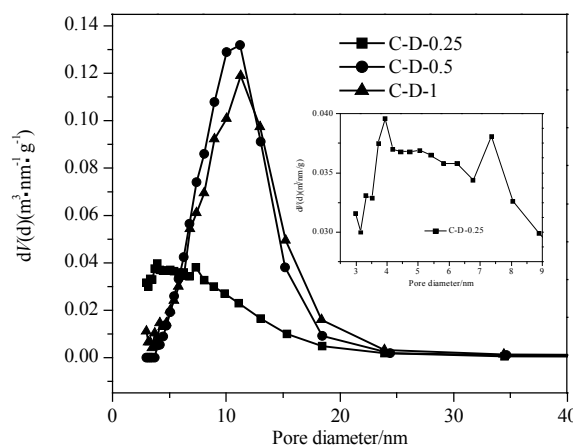


图 3 不同硅藻土比例下合成的介孔碳的孔径分布图
Figure 3 Pore size distributions of mesoporous carbon under different ratios of diatomite

所有样品的孔结构参数, 如比表面积(BET)、孔容、孔径等信息皆列于表 1 中. 从表 1 中可以明显看出, 加入硅藻土的样品相对于 C-D-0, 各项参数皆出现不同程度的提高. 这表明硅藻土确实起到了暂态支架的作用, 能同时增大样品的比表面积与孔径.

2.3 TEM 分析

图 4 呈现了在不同硅藻土比例下合成的介孔碳的 TEM 图像. 从图 4 可以看出, 4 个样品都有生成排列规整, 且直径相对均一的介孔孔道. 再将每幅图各自右上方的电子衍射花样与文献^[18]中的花样进行比较, 可以基本判断出样品皆属于二维六方相($p6m$)结构. C-D-0 生成直径大约 2.5 nm 的孔道, 壁厚在 $6\sim 7\text{ nm}$ 之间.

表1 N₂吸附-脱附等温线计算得到的各样品的孔结构参数Table 1 Characteristics for the samples as determined by N₂ sorption-desorption

样品	比表面积(BET)	孔容(BJH)	孔径
	$S/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V/(\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D/nm
C-D-0	317	0.07	2.6
C-D-0.25	717	0.64	3.9
C-D-0.5	773	1.28	11.2
C-D-1	705	1.21	11.3

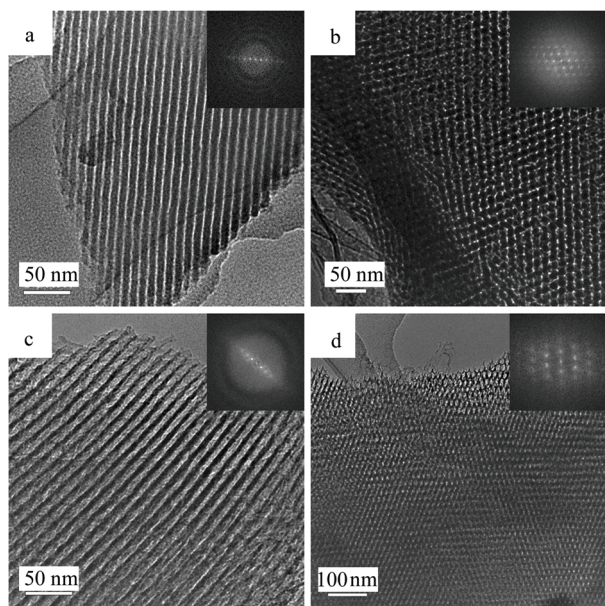


图4 C-D-x 样品的 TEM 图

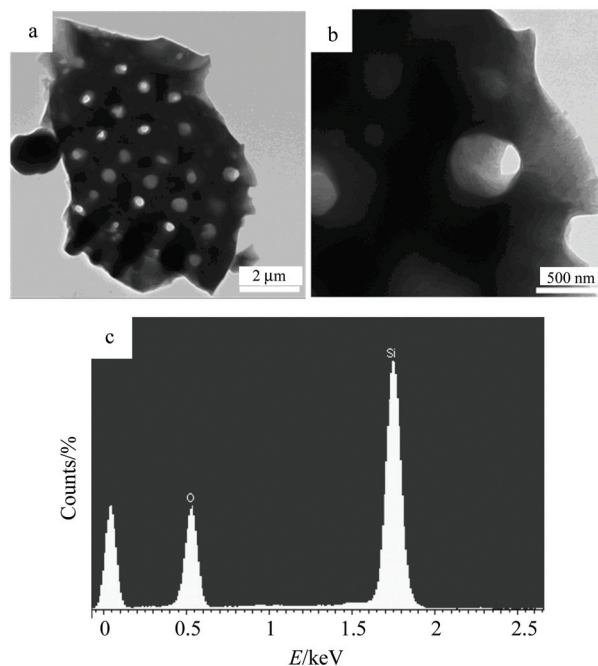
Figure 4 TEM images of C-D-x samples
(a) C-D-0; (b) C-D-0.25; (c) C-D-0.5; (d) C-D-1

C-D-0.25 在图 4(b)中显示的孔径在 7.5 nm 左右, 刚好与其孔径分布曲线的第二个小峰值相对应. 观察图 4(c), 4(d)两图, 可以看出 C-D-0.5 和 C-D-1 的孔径明显增大, 都接近 11 nm. 虽然样品经过硅藻土支撑后其孔径会产生增大, 但增大的程度有一定限制. 因为有序孔道的生成主要依赖于嵌段共聚物 F127 在自组装所形成棒状胶束, 碳样品的孔道大小就不能超过胶束的直径. 而当硅藻土的比例达到 0.5 时, 煅烧后的介孔碳孔径可能已经逼近有序棒状胶束的直径. 此后, 若再提高硅藻土的比例, 则很难进一步增大介孔孔径.

2.4 硅藻土辅助作用分析

使用溶剂挥发诱导自组装法合成介孔碳, 是通过模板剂制造孔道. 但在高温炭化过程中, 随着模板剂移除, 缺少外物支撑的样品就会产生大幅度的结构收缩^[19], 降低了介孔碳最后形成的比表面积和孔径, 因此本实验尝试引入适当的外物充当样品的结构支架. 硅藻土的主要成分是古代藻类的硅质外壳, 在这些硅藻壳体自身大小在 1~500 μm 之间, 且壳壁上分布有许多整齐排列的小孔, 直径在 20~100 nm 之间, 这使其无论对水还是有

机物都具有极强的吸附力. 图 5 中的(a), (b)为本实验提纯后硅藻土的 TEM 图像. 硅藻壳经处理后, 其壁上的大孔清晰可见, 且大部分为显著的开孔结构, 有利于前驱液的填充. 对图 5(a)中的区域进行表面能谱分析, 结果如图 5(c)所示. 该区域的元素全部为 Si 和 O, 这与硅藻土的主要成分为 SiO₂ 相符, 同时也证明硅藻土经提纯处理后, 大部分金属杂质可以被去除.

图5 硅藻壳(a)及其大孔(b)的 TEM 图; 硅藻土表面的 EDX 分析图(c)
Figure 5 TEM images of diatom shell (a) and macropores of diatom shell (b); EDX analysis pattern of diatom shell (c)

此外, 在 600~800 °C 高温煅烧后, 硅藻壳不但结构仍然能保持完好, 其孔径和比表面积反而会出现一定程度的增大^[20,21]. 利用硅藻土这些特点, 将其加入到模板剂/前驱液的混合溶液中, 随着乙醇的挥发, 有机溶液便会逐渐粘附到硅藻壳表面或者被吸附壳上的孔洞内^[12], 固化后形成的聚合物四周就多了硅质外壳的支撑. 当聚合物在高温下即将发生结构向内紧缩时, 不易变形的硅质外壳就会在外部给予一个反方向的牵引力, 从而降低其收缩率, 既保持了结构中孔道的规整排列, 又起到增大比表面积和孔径的作用. 而且, 用酸除去硅之后, 原本硅藻壳存在的地方就会留下较大间隙, 进一步提高了样品的比表面积. 图 6 为有序介孔碳炭化过程的示意图.

此外, 硅藻土的加入量也会对样品的有序度产生影响. 当硅藻土与酚醛树脂的质量比为 0.25 时, 介孔碳 C-D-0.25 的 XRD 图上出现的是阶梯状衍射峰, N₂ 吸附脱附的测试结果表明其孔径分布不够集中, 这是由于未加入足量的硅藻土, 部分聚合物没有得到硅藻土的支撑, 使炭化时样品各部分收缩率不尽相同, 导致孔径分

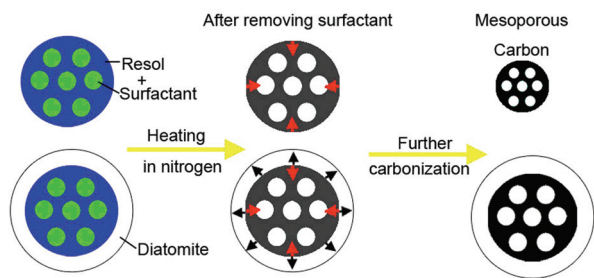


图6 有序介孔碳炭化过程的示意图

Figure 6 Schematic representation of the carbonization of the ordered mesoporous carbon

布范围宽化,从而出现有序性降低的现象.当质量比提高到0.5时,介孔碳C-D-0.5出现一显著衍射峰,有序性与孔径都有所提高,证明此时聚合物涂层皆能覆盖到硅藻壳,样品的孔径收缩率相对比较一致.而介孔碳C-D-1出现衍射峰的位置与C-D-0.5相近,说明过量的硅藻土并不能进一步提高样品的孔道大小.样品在不同硅藻土比例下发生不同程度的收缩示意图如图7所示.

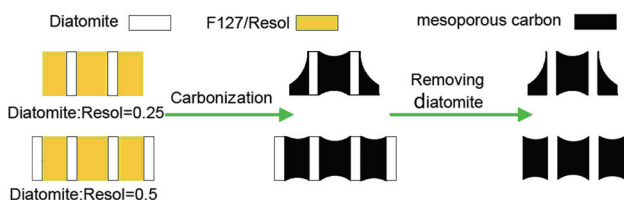


图7 不同硅藻土比例下介孔碳的收缩示意图

Figure 7 Schematic representation of the shrinkage of mesoporous carbon under different ratios of diatomite

2.5 催化剂结构表征及其电催化性能分析

图8为催化剂Pt/C-D-0.5的TEM图,图(a)中Pt纳米颗粒均匀地分散在介孔碳载体上,因而形成的粒径也较小,在2~4 nm之间.从图(b)中可以清楚看出单个Pt粒子(111)面的晶格条纹,表明制得的Pt纳米粒子结晶度良好.

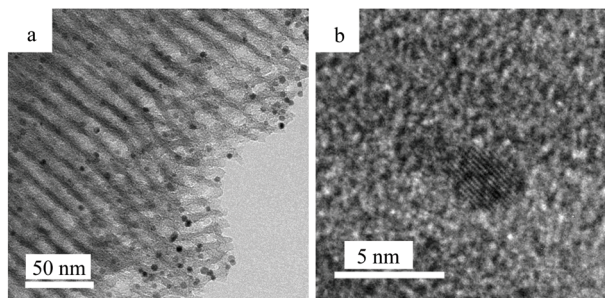
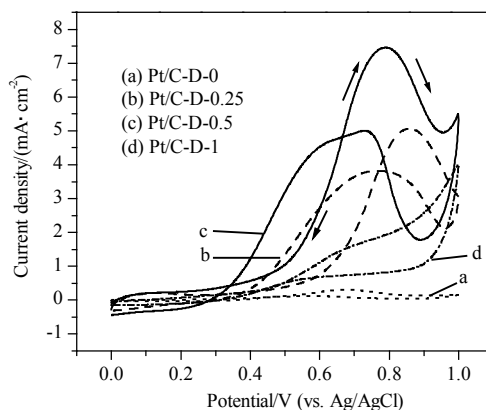


图8 催化剂Pt/C-D-0.5的TEM图

Figure 8 TEM images of Pt/C-D-0.5 catalyst

图9为不同介孔碳载体催化剂在2 mol/L CH₃OH+1 mol/L H₂SO₄的循环伏安曲线图,由图可以看出加入

硅藻土的碳载体催化剂所呈现的甲醇氧化峰皆高于Pt/C-D-0.这是因为在样品加入硅藻土,不仅没有破坏原有结构中排列较为规整的介孔孔道,而且还能提高介孔碳的比表面积,这样就可以让Pt纳米粒子分散得更加均匀,防止彼此之间发生团聚,起到减小Pt粒径,增大了活性面积的作用.同时由于结构收缩率的降低,密度减小,样品的孔径得到增大,孔壁上的微孔或介孔也可能随之增多,孔道间的交联性也因此提高,更利于电解液和气体在其中流动和交换^[22].

图9 Pt/C-D-x 样品在 2.0 mol·L⁻¹ CH₃OH+1.0 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 体系中扫描速度为 20 mV·s⁻¹ 时的 CV 曲线Figure 9 CV curves of Pt/C-D-x samples in 2.0 mol·L⁻¹ CH₃OH+1.0 mol·L⁻¹ H₂SO₄ electrolyte at 20 mV/s

而关于催化剂对甲醇催化性能的各项表征数据皆列在表2中.对比表1和表2中的相关数据,我们可以发现催化剂的氧化峰电流值会随着相应载体比表面积的增大而提高.其中Pt/C-D-0.5的甲醇氧化峰电流最大,出峰电位在加入硅藻土的三个样品中也相对较低,这是由于作为载体C-D-0.5在所有样品中比表面积最大,其孔道均一,孔径也较大,因而其电催化反应的活性得到了明显提高.而C-D-1虽然加入的硅藻土量最多,但其载Pt后的电催化活性却不是最高的.这除了与其比表面积大小有密切关系外,我们推测是因为作为暂态支架的硅藻土用酸除去后,在样品中留下间隙,易造成结构缺陷,可能对其硬度和强度造成影响^[23].当硅藻土加入量超过一定比例后,就会因结构强度过低,在制备催化

表2 Pt/C-D-x 样品在 2.0 mol·L⁻¹ CH₃OH+1.0 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 体系中循环伏安曲线所得电化学参数Table 2 Electrochemical parameters of the Pt/C-D-x samples obtained from CV curves in 2.0 mol·L⁻¹ CH₃OH+1.0 mol·L⁻¹ H₂SO₄ electrolyte

样品	甲醇氧化峰电位/V	甲醇氧化峰电流/(mA·cm ⁻²)	i _p /i _b
Pt/C-D-0	0.673	0.33	2.436
Pt/C-D-0.25	0.859	5.89	1.297
Pt/C-D-0.5	0.790	7.46	1.491
Pt/C-D-1	0.728	1.71	2.177

剂过程中产生孔道部分坍塌,阻碍了解液扩散,使其与 Pt 粒子的接触面减小,导致样品的电催化活性骤然降低。

3 结论

本文在样品蒸发自组装合成过程中,引入天然的硅藻土充当暂态支架,以此降低了有序介孔碳在高温炭化下的结构收缩率。TEM 和 N₂ 吸附-脱附的分析表明,硅藻土的加入不仅没有破坏孔道原有的规整性,而且还增大了介孔碳的比表面积和孔径。若改变硅藻土的比例,也能在一定程度上调节介孔碳的比表面积和孔径。当硅藻土与酚醛树脂的比例为 0.5 时,所制备的有序介孔碳 C-D-0.5 比表面积最大,孔径也在 11 nm 以上。电化学测试的结果也表明, Pt/C-D-0.5 的催化活性提高最多,其甲醇氧化峰电流值是 Pt/C-D-0 的 22.7 倍。硅藻土的使用不仅节约了介孔碳的制备成本,而且还带来了结构和性能的大幅度提高。这表明硅藻土在介孔碳合成中具有无限的开发潜力,而在自然界中拥有类似多孔结构的物质还很多,如花粉粒^[24]、牡蛎壳^[25]等。本文也为其他多孔生物材料在此领域中的推广应用起到铺垫。

4 实验部分

4.1 样品制备

硅藻土提纯:将一定量的硅藻土(浙东硅藻土公司)放入过量的浓硫酸中,在 100 °C 下酸洗 4 h,经过多次过滤洗涤,干燥得到硅藻土粉末备用。

有序介孔碳的合成:将 0.6 g 三嵌段聚合物 F127 [*M* = 126, EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆, Sigma-Aldrich 公司]溶于 10 g 无水乙醇中搅拌至澄清,滴加 3 g 质量分数为 20% 的酚醛树脂乙醇溶液(按文献^[26]的方法制备),搅拌 10 min 后,得到淡黄色透明溶液 A。取一定量提纯后的硅藻土置于蒸发皿内,用所得溶液 A 将其浸没,超声振动 10 min,将硅藻土在溶液中分散均匀,室温下静置挥发乙醇 5~8 h,再放入 110 °C 烘箱内热聚合 24 h。随后将其放入管式炉中,在氮气气氛中,以 1 °C/min 的升温速率升至 600 °C 保温 3 h。得到的硅/碳复合物,用质量分数为 10% 的氢氟酸溶液除硅,得到有序介孔碳。

4.2 结构表征

X 射线衍射(XRD)的表征采用 Philips 公司 X'Pert Pro MPD 型 X 射线粉末衍射仪, Co K α 靶(40 kV, 30 mA); TEM 照片由美国 FEI 公司场发射透射电子显微镜 Tecnai G2 F20 S-TWIN 200 kV 得到; N₂ 吸附-脱附曲线是在 77.35 K 下在 Quantachrome UTOSORB-IQ-MP 孔径分析仪测量得到,测量前样品在通 He 气的情况下,经 120 °C 下进行预处理。

4.3 电化学测试

将 1 mL 的 0.05 mol/L 氯铂酸溶液和 40 mg 介孔碳加入到 25 mL 乙二醇,滴加 0.4 mL 的 0.4 mol/L 氢氧化钾溶液,经超声振荡得到悬浮液。随后将其置于微波炉中央,在微波功率为 800 W 下加热 60 s,然后离心分离,用丙酮和蒸馏水多次洗涤。在 60 °C 下真空干燥 12 h,即得 Pt/C 催化剂,其中 Pt 的质量分数为 20%。试样记为 Pt/C-D-*x*,其中 *x* 为硅藻土与酚醛树脂的质量之比。

催化剂工作电极的制备:取 5.0 mg 的 Pt/C 电催化剂,用微量进样器移取 25 μ L 的 Nafion 溶液(5%, DuPont 公司),加 1.0 mL 无水乙醇,超声波振荡 30 min 形成浆液,用微量进样器移取 10 μ L,缓慢滴于抛光的玻碳电极表面,待其完全干燥后作为电化学测试的工作电极。

在上海辰华 CHI660C 电化学工作站上,使用循环伏安法(CV)进行电化学性能测试。工作电极为 Pt/C 催化剂电极,对电极为铂丝,参比电极为 Ag/AgCl 电极。电解质溶液为 2 mol/L CH₃OH + 1 mol/L H₂SO₄ 溶液,电位扫描速度为 20 mV $\cdot$ s⁻¹。

References

- [1] Tang, S. H.; Sun, G. Q.; Qi, J.; Sun, S. G.; Guo, J. S.; Xin, Q.; Haerberg, G. M. *Chin. J. Catal.* **2010**, *31*, 12. (唐水花, 孙公权, 齐静, 孙世国, 郭军松, 辛勤, Geir Martin Haerberg, 催化学报, **2010**, *31*, 12.)
- [2] Joo, S. H.; Choi, S. J.; Oh, I.; Kwak, J.; Liu, Z.; Terasaki, O.; Ryoo, R. *Nature* **2001**, *412*, 169.
- [3] Chai, G. S.; Yoon, S. B.; Yu, J. S.; Choi, J. H.; Sung, Y. E. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 7074.
- [4] Wu, W.; Cao, J. M.; Chen, Y.; Lu, T.-H. *Chin. J. Catal.* **2007**, *28*, 17. (吴伟, 曹洁明, 陈煜, 陆天虹, 催化学报, **2007**, *28*, 17.)
- [5] Xu, Q. J.; Li, J. G.; Li, Q. X. *Acta Phys-Chim. Sin.* **2011**, *27*, 1881. (徐群杰, 李金光, 李巧霞, 物理化学学报, **2011**, *27*, 1881.)
- [6] Cui, X.; Shi, J.; Zhang, L.; Ruan, M.; Gao, J. *Carbon* **2009**, *47*, 186.
- [7] Ryoo, R.; Joo, S. H.; Jun, S. J. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7743.
- [8] Kruk, M.; Jaroniec, M.; Ryoo, R.; Joo, S. H. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 7960.
- [9] Lee, J.; Yoon, S.; Oh, S. M.; Shin, C. H.; Hyeon, T. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 359.
- [10] Zhou, H.; Fan, T.; Zhang, D. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1344.
- [11] Losic, D.; Mitchell, J. G.; Voelcker, N. H. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2947.
- [12] Liu, D.; Yuan, P.; Tan, D.; Liu, H.; Fan, M.; Yuan, A.; Zhu, J.; He, H. *Langmuir* **2010**, *26*, 18624.
- [13] Holmes, S. M.; Graniel-Garcia, B. E.; Foran, P.; Hill, P.; Roberts, E.; Sakakini, B. H.; Newton, J. M. *Chem. Commun.* **2006**, 2662.
- [14] Tang, J.; He, J. P.; Wang, T.; Guo, Y. X.; Xue, H. R. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 1751. (汤静, 何建平, 王涛, 郭云霞, 薛海荣, 化学学报, **2011**, *69*, 1751.)
- [15] Zhou, J. H.; He, J. P.; Ji, Y. J.; Dang, W. J.; Liu, X. L.; Zhao, G. W.; Zhang, C. X.; Zhao, J. S.; Fu, Q. B.; Hu, H. P. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 4691.
- [16] Liu, H. J.; Wang, X. M.; Cui, W. J.; Dou, Y. Q.; Zhao, D. Y.; Xia, Y. Y. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4223.
- [17] Gaddis, C. S.; Sandhage, K. H. *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 2541.
- [18] Meng, Y.; Gu, D.; Zhang, F.; Shi, Y.; Yang, H.; Li, Z.; Yu, C.; Tu, B.; Zhao, D. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7215.
- [19] Huang, Y.; Cai, H.; Feng, D.; Gu, D.; Deng, Y.; Tu, B.; Wang, H.; Webley, P. A.; Zhao, D. *Chem. Commun.* **2008**, 2641.
- [20] Zheng, S. L.; Wang, L. J.; Shu, F.; Chen, J. T. *J. Chin. Ceram. Soc.* **2007**, *34*, 1382. (郑水林, 王利剑, 舒锋, 陈俊涛, 硅酸盐学报, **2007**, *34*, 1382.)

- [21] Jiang, Y. Z.; Jia, S. Y. *Non-Ferr. Min. Metall.* **2011**, 27, 31. (姜玉芝, 贾嵩阳, 有色矿冶, **2011**, 27, 31.)
- [22] Chai, G. S.; Shin, I. S.; Yu, J. S. *Adv. Mater.* **2004**, 16, 2057.
- [23] Pérez-Cabero, M.; Puchol, V.; Beltrán, D.; Amorós, P. *Carbon* **2008**, 46, 297.
- [24] Wang, Y.; Liu, Z.; Han, B.; Huang, Y.; Yang, G. *Langmuir* **2005**, 21, 10846.
- [25] Kwon, H. B.; Lee, C. W.; Jun, B. S.; Yun, J.; Weon, S. Y.; Koopman, B. *Resour. Conservat. Recycl.* **2004**, 41, 75.
- [26] Meng, Y.; Gu, D.; Zhang, F.; Shi, Y.; Cheng, L.; Feng, D.; Wu, Z.; Chen, Z.; Wan, Y.; Stein, A. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 4447.

(Zhao, X.)