

階層的多孔構造を有するヘテロ原子ドーパカーボン電極の開発

Heteroatom-Doped Carbon Electrodes with Hierarchically Porous Structure

研究代表者 名古屋大学 未来材料・システム研究所 特任准教授 長谷川 丈二[※]

George Hasegawa

A wide range control over multimodal pore systems in porous monoliths is a key technology for developing functional materials, as the favorable pore structures in different length scales are required to be tailored depending on their application fields. In the alkoxy-derived sol-gel systems of silica and organosilicates, the synthetic methodology of meso- and macroporous monoliths with tunable pore properties has been developed by combining the supramolecular self-assembly of a Pluronic surfactant and polymerization-induced phase separation techniques. This strategy has been applied to the sol-gel process of phenolic resins, giving rise to the hierarchically porous polymer gels with ordered mesoporosity and the corresponding carbon monoliths after carbonization. In this study, the relationship between the starting composition and the bimodal pore properties has been explored aiming at a better control of pore properties. Introduction of the amino group into the polymer network has been challenged as well, which gives N-doped porous carbons after carbonization.

要旨

多孔質カーボン材料は、導電性に優れ、低密度で比表面積も大きいことから、吸着・触媒・電極などの様々な分野で応用されている。特に電極分野では、電極活物質としてだけでなく、リチウム-硫黄二次電池の硫黄極や金属-空気二次電池の空気極としても注目を集めている。また、窒素などのヘテロ原子をドーパすることで、酸素還元反応などの優れた触媒能を発現することが知られており、燃料電池や空気電池に使用される、高価な白金などの代替触媒として期待されている。しかし、電気化学特性や触媒能の向上には、ヘテロ原子のドーパだけでなく、カーボンの細孔構造制御が重要となる。

本研究では、カーボン材料の前駆体であるレゾルシノール/ホルムアルデヒド(RF)ゲルについて、相分離を伴うゾルーゲル法によるマクロ孔、超分子鑄型法によるメソ孔の構築を行い、その細孔構造制御を目指すとともに多孔質カーボン材料への変換を行った。また、前駆体フェノール樹脂へアミノ基を導入することにより、多孔質炭素材料への窒素ドーパも試みた。

1. 諸言

石油・石炭などの化石燃料の大量消費に立脚した現代社会において、資源の枯渇や地球温暖化などの

環境問題が深刻なものとなっている。これらの問題を解決するために、化石燃料を用いない新しい自動車、すなわち電気自動車の開発が進められている。電気自動車には、加速性能を得るための高い出力特性と、長い航続距離を得るための高いエネルギー密度を有する2次電池が求められる。

現在、電気自動車に用いられている電池として、リチウムイオン二次電池が挙げられる。リチウムイオン二次電池は、正極と負極の間をリチウムイオンが移動することで充放電を行う二次電池であり、携帯電話やノートパソコンなどの電子機器に用いられている。しかし、現在のリチウムイオン二次電池の重量エネルギー密度は 200 Wh kg^{-1} 程度であり、それを搭載した電気自動車の走行可能距離は、約 200 km 程度にとどまる。したがって、電気自動車のさらなる普及には、ガソリン車の走行可能距離である約 1000 km 近くまで走行可能距離を延ばすことが必須であり、そのためにはより高性能な新しい二次電池を開発する必要がある。⁽¹⁾

リチウムイオン二次電池を超えるエネルギー密度が期待できる次世代型二次電池として、金属-空気二次電池が挙げられる。^(2,3) 金属-空気二次電池とは、燃料電池の一種であり、正極活物質として空気中の酸素、負極活物質として金属を用いる電池である。正極活物質として空気中の酸素を用いるため、電池容器内に正極活物質を充填する必要がなく、エネルギー密度の増大が可能となる。負極材料としては、

[※]助成決定時所属 九州大学大学院 工学研究院 助教

アルミニウム、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、亜鉛などが使用される。

金属-空気二次電池の正極である空気極は、大気中の酸素を電池内部に送り込むという役割を担っており、放電時には酸素還元反応 (ORR)、充電時には酸素発生反応 (OER) の反応場となる。空気極は、Ni メッシュなどの集電体に、触媒層およびガス拡散層を貼り合わせた構造をしている。^(2,3)

反応の中心となる触媒層は、一般的に触媒が担持された高比表面積のカーボン材料と結着剤の混合物であり、現在、Pt が触媒として広く用いられている。その他、より安価な触媒として、ヘテロ原子ドープカーボンが報告され、注目を集めている。^(4,5) 電解液中もしくは気相中、酸素・触媒層・電解液が共存する界面において、ORR および OER の電極反応が起こり、電子のやり取りを行う。ガス拡散層の役割としては、触媒層に酸素ガスを供給し、電池外部への電解液の漏れを防ぐことである。このことから、ガス拡散層にも多孔質カーボン材料が用いられている。したがって、空気極に使用する多孔質カーボン材料の性質、特に細孔特性の最適化が、金属-空気二次電池の性能向上には必要不可欠である。⁽⁶⁾

上述のように、空気極では、反応活物質である酸素の拡散がスムーズに起こり、かつ ORR/OER 反応が起こる反応サイトが多いことが求められる。そこで、細孔内物質輸送の促進に寄与するマクロ孔と、内部に触媒ナノ粒子を担持し、反応サイトとすることができるメソ孔やマイクロ孔を併せ持つ、階層的多孔構造を有する多孔質カーボン材料が好適であると考えられる。⁽⁶⁾

そこで本研究では、階層的多孔構造を有する多孔質カーボン材料のマクロ孔およびメソ孔特性の制御を目指した。加えて、白金フリー電極の実現に向け、制御した階層的多孔構造を有する多孔質カーボンへの窒素ドーピングを試みた。

2. 階層的多孔構造の構築手法

2.1 相分離を用いたマクロ多孔構造の形成

重合体の反応溶液中でスピノーダル分解型の相分離を誘起し、その過渡的構造である共連続構造 (相分離した二相の両方がそれぞれ三次元的に連続した構造) をゾルーゲル転移によって凍結することによ

り、三次元的な貫通孔を有するマクロ多孔構造を構築することが可能である。⁽⁶⁾ 一般的に、相分離は重合体を主とするゲル相と溶媒を主とする流動相との間で進行し、流動相を除去、すなわち湿潤ゲルを乾燥するだけで多孔質材料を得ることができる。また、この手法で得られる多孔構造は狭い細孔径分布を有しており、さらに、時間発展とともに進行する相分離に対する、相対的なゲル化のタイミングを変化させることにより、細孔径の制御も可能である。

2.2 ミセル鑄型によるメソ孔の形成

1990 年代初頭に、界面活性剤を利用して合成される規則構造型の細孔を持つメソポーラス材料の粒子が報告された。^(7,8) これらのメソポーラスシリカは、水溶液中における界面活性剤の自己組織化により形成されるリオトロピック液晶を鑄型とすることで作製された。無機骨格成分となるシリカ重合体と、界面活性剤分子のミセルの親水部との協奏的相互作用により、様々な空間秩序を持つ液晶相が形成される。ミセルを包含したまま無機層が固化し、乾燥・熱処理による界面活性剤の除去後、液晶相の空間秩序を転写したメソ孔構造を有する多孔質固体を得ることができる。超分子鑄型法を用いたメソポーラス材料の作製は、セラミックス材料のみならず、その他の様々な物質へと広く応用されている。⁽⁹⁾

2.3 多孔質カーボン前駆体

多孔質カーボン材料の細孔構造制御は、架橋高分子ゲルの細孔構造制御を行うことで、間接的に達成することができる。すなわち、上述の手法を架橋高分子ゲルの合成過程に適用することで、制御した細孔構造を有する多孔体を作製し、不活性雰囲気下における焼成により高分子ゲルをカーボンへと転換する過程で細孔構造を維持することができれば、多孔質カーボン材料の細孔構造制御が可能である。前駆体となる架橋高分子ゲルには、炭素化過程で細孔構造が大きく変化しないこと、つまり炭素化収率が高く、炭素化による収縮が比較的小さいことが求められる。

1989 年に Pekala により報告されたレゾルシノーラーホルムアルデヒド (RF) ゲル⁽¹⁰⁾ は、これらの要求を満たし、かつ簡便な水溶液系ゾルーゲル反応で作

製することが可能であるため、カーボンエアロゲルをはじめ、⁽¹¹⁾ 様々な多孔質カーボン材料の前駆体として用いられている。上述した2種類の多孔構造作製手法（相分離法・ミセル鋳型法）について、それぞれ多孔質 RF ゲルおよびカーボンが報告されている。⁽¹²⁻¹⁴⁾ 加えて、これらの手法を同時に適用することにより、2次元ヘキサゴナル構造を有するメソ孔と共連続構造を有するマクロ孔を併せ持つ、階層的な多孔構造をもつ多孔質 RF ゲルおよびカーボンが作製されている（図1）。⁽¹⁵⁻¹⁷⁾

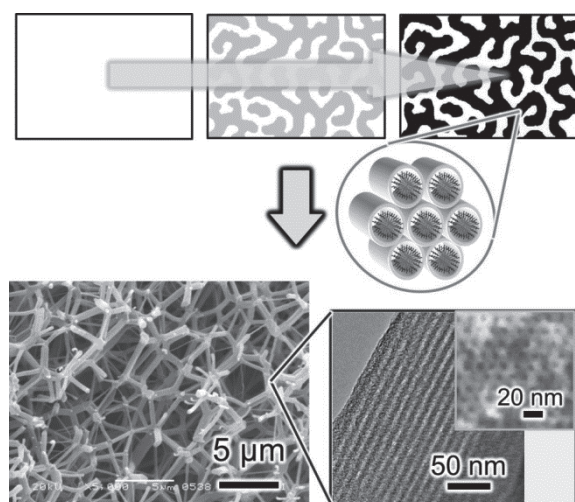


図1 相分離法とミセル鋳型法による階層的な多孔構造の構築

3. 階層的な多孔構造の制御^[1]

3.1 試料の合成手法

界面活性剤 F127 に対して、溶媒であるトリエチレングリコール (TEG)、共界面活性剤であるベンジルアルコール (BzOH)、ミセル膨潤剤である 1,3,5-トリメチルベンゼン (TMB)、触媒である 1 M HCl を加えて、室温で攪拌した。F127 の溶解が溶解した後、混合溶液にレゾルシノールを加えて溶解させ、ホルムアルデヒドを加えて 30 分間攪拌した後、60 °C で 48 時間ゲル化・エージングした。その後、湿潤ゲルをイソプロパノール (IPA) で溶媒交換し、60 °C で乾燥させた。乾燥試料を 350 °C で 30 分間、10 vol% の air を含んだ N₂ 雰囲気下で熱処理することにより、多孔質 RF ゲルを得た。また、KCl を添加した系では、出発溶液に KCl を 1.0 g 添加した。これらの試料については、蒸留水で洗浄することで KCl 塩の除去を行った後、IPA で溶媒交換を行った。また、RF ゲ

ルを 700 °C もしくは 900 °C で 1 時間熱処理して炭素化することにより、カーボン多孔体を得た。

以下では、F127 が 3.5 g、TEG が 30 mL、BzOH が 3.0 mL、レゾルシノールが 2.2 g (20 mmol)、ホルムアルデヒドが 3.0 mL (40 mmol) となるように混合した組成を基本組成とし、TMB の添加量と 1 M HCl の量を変化させた結果について示す。

3.2 マクロ孔およびメソ孔の変化

図2に TMB と 1 M HCl の量を変化させた際の試料のマクロ多孔構造の変化を示す。

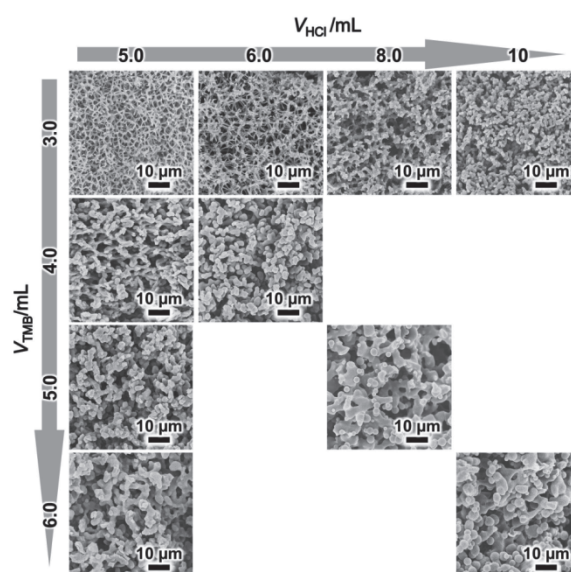


図2 TMB と 1 M HCl の量を変化させた試料の電子顕微鏡像

HCl 量を固定した場合、TMB の添加量の増加に伴い、マイクロメートル領域の細孔構造が粗大化していることが確認された。これは、TMB の添加により、相分離に対するゲル化のタイミングが遅くなったことが原因であると考えられる。また、TMB の添加量の増加に伴い、骨格が徐々に太くなったことも確認された。逆に TMB 量を固定した場合、HCl の添加量の増加に伴い、共連続構造を形成する粒子の形状がロッド状から粒子状へと変化することが確認された。HCl の添加量を 6.0 mL として作製した試料では、乱れてはいるものの棒状の共連続骨格が確認でき、マクロ孔径は約 8 μm へと増加した。このマクロ孔構造の変化は、相分離に対するゲル化のタイミングが遅くなったことを示している。

TMB および HCl 量をもとに変化させた場合、TMB

と HCl の添加量の増加に伴い、マイクロメートル領域の細孔構造が粗大化していることが確認された。これは、TMB の添加により、相分離に対するゲル化のタイミングが遅くなったことが原因であると考えられる。また、TMB-6.0 mL, HCl 10 mL では、球状粒子凝集体となっていることが確認された。

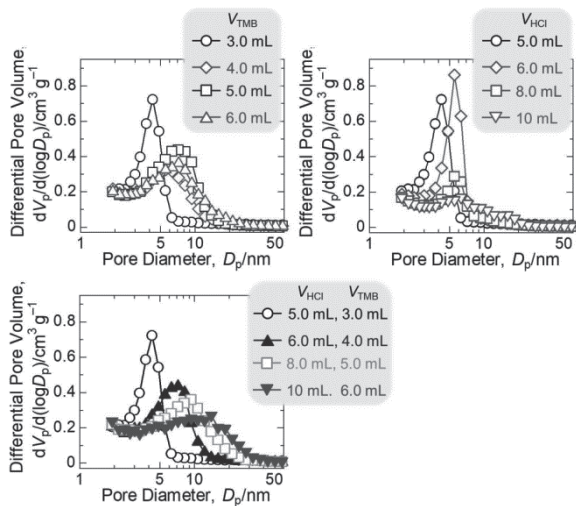


図3 TMB と 1 M HCl の量を変化させた試料のメソ孔径分布

図3に TMB と 1 M HCl の量を変化させた試料の窒素吸着測定から求めた BJH メソ孔径分布を示す。

HCl 量を固定した場合、TMB の添加量を 3.0 mL から 4.0 mL に増やすと、平均メソ孔径は 4.3 nm から 5.5 nm に増大した。一方、TMB の添加量をそれ以上増加させてもメソ孔径はあまり増大しなかった。これらの結果より、TMB の添加量を 4.0 mL に増やすと、TMB がミセル内部に入り込み、ミセルを膨潤させ、結果としてメソ孔が拡大されるが、それ以上 TMB の添加量を増加させても、TMB はミセルの膨潤に寄与せず、メソ孔が拡大されなかったと考えられる。TMB を固定し HCl 量を変化させた場合は、HCl 量の増加とともにメソ孔径の増大が確認できたが、メソ孔径分布が広くなり、メソ孔容積が減少する結果となった。

一方、TMB および HCl 量をとともに増加させると、メソ孔径が増大していく傾向が見てとれ、最大で平均メソ孔径が 14 nm となった。これは、HCl の添加量の増加により架橋密度が向上し、ゲル乾燥時の収縮が抑制されたことや HCl の添加により TMB がミセル内部に取り込まれやすくなり、鋳型となるミセ

ルがより膨潤したことが原因であると考えられる。

3.3 無機塩添加の効果

無機塩の添加が界面活性剤の自己組織化に影響を及ぼし、ミセルの形状を変化させる効果があることが知られている。^(18,19) 3.2 で述べた TMB-3.0 mL, HCl-5.0 mL の試料および TMB-6.0 mL, HCl-10 mL の試料に対し、1.0 g の KCl を添加した際のマクロ孔およびメソ孔の変化について図 4 (a) および (b) にそれぞれ示す。高倍率の電子顕微鏡観察のため、900 °C で炭素化した試料の結果を示している。

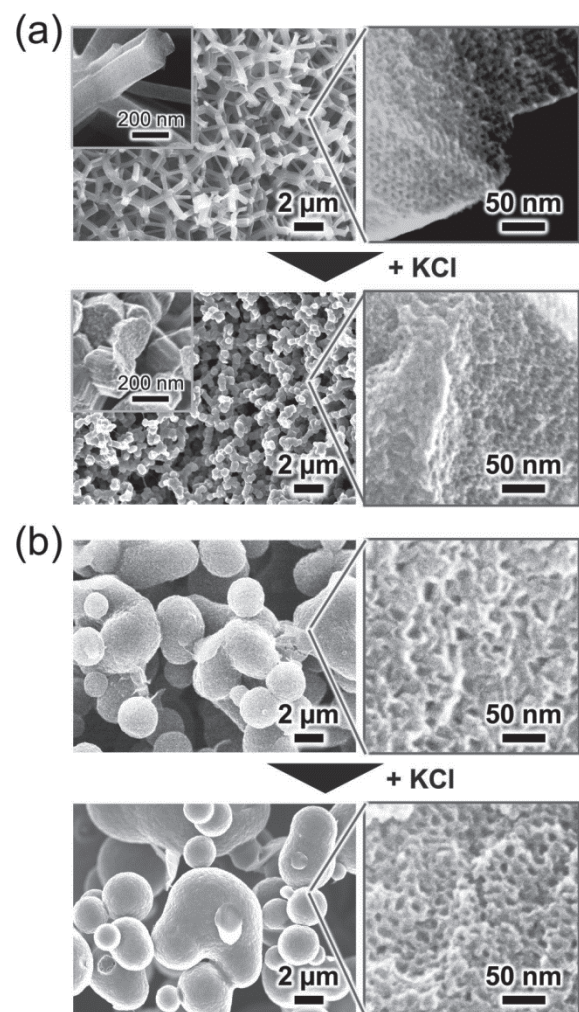


図4 (a) TMB-3.0 mL, HCl-5.0 mL および (b) TMB-6.0 mL, HCl-10 mL に KCl を添加した際の階層的多孔構造の変化

TMB-3.0 mL, HCl-5.0 mL では、棒状骨格 KCl 添加により、乱れた共連続構造へと変化した。高倍率の SEM 像から、短いロッド状粒子がマクロ孔骨格を形

成している様子が確認された。TMB-6.0 mL, HCl-10 mL では、マクロ多孔構造にあまり変化が見られなかった。一方、メソ孔に関しては、TMB-3.0 mL, HCl-5.0 mL ではKCl添加による変化があまり見られないのに対し、TMB-6.0 mL, HCl-10 mL ではKClを添加することで、メソ孔のサイズ・形状ともに比較的揃ったものが得られることが分かった。

電解質である KCl は水和水を奪う（ミセルの親水基から水を奪うことと同条件）ため、より低濃度で親水基の水不足となり早くミセル形成が起こる。⁽²⁰⁾ したがって、KCl は臨界ミセル濃度を低下させる役割を有し、F127 のエチレンオキシド (EO) 鎖を脱水することにより、自己組織化したメソ構造の疎水基の体積比を増加させ、TMB がミセル内部に均一に拡散され、拡大された均一なメソ孔を構築することができたのではないかと推測される。

4. 階層的多孔構造を有する多孔質カーボンへの窒素ドーピング^[2]

4.1 試料の合成手法

3.1 で述べた合成手法において、レゾルシノールの x mol% を 3-アミノフェノールに置き換えることで、RF ゲルネットワークへのアミノ基の導入を行い、炭素化後に窒素がドーピングされた多孔質カーボンが得られるようにした。また、3-アミノフェノールへの置換で反応溶液の pH が上昇し、重合体の架橋密度が低下する傾向が見られたため、ゲル化・エージングを経た湿潤ゲルをヘキサメチレンテトラミン (HMTA) 溶液に 80 °C で 48 時間浸漬させ、架橋密度を向上させる処理を行った。

4.2 階層的多孔構造

レゾルシノールから 3-アミノフェノールへの置換量を増加させていくと、10 mol% までは、棒状骨格が保たれるが、20 mol% では共連続構造が見られなくなった。これは、3-アミノフェノールへの置換により反応溶液の pH が上昇し、重合反応の進行が遅くなったためであると考えられた。そこで、HCl の濃度を増加させることによって、反応溶液の pH を低下させて実験を行った。また、それぞれの系で共連続構造を得るため、その他の試薬に関しても出発組成を最適化した。

表 1 に示した組成で作製した、異なる置換量の試料の電子顕微鏡写真を図 5 に示す。ゾルの酸性度を上げることで、10、20、30、40 mol% 置換の組成において共連続構造を有する多孔体を得ることに成功した。

表 1 アミノ基を導入した試料の出発組成

| 置換量 | HCl | | BzOH | F127 |
|---------|------|------|------|------|
| | 濃度/M | 量/mL | /mL | /g |
| 10 mol% | 1.0 | 5.0 | 3.0 | 3.5 |
| 20 mol% | 2.0 | 5.0 | 4.0 | 3.0 |
| 30 mol% | 3.0 | 5.0 | 5.0 | 3.5 |
| 40 mol% | 3.0 | 9.0 | 3.0 | 6.0 |

* [レゾルシノール] + [3-アミノフェノール] 20 mmol、ホルムアルデヒド 40 mmol、TEG 30 mL、TMB 3 mL、

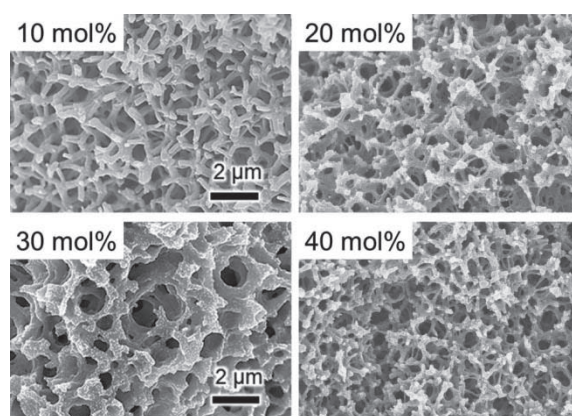


図 5 アミノ基を導入した試料のマクロ多孔構造

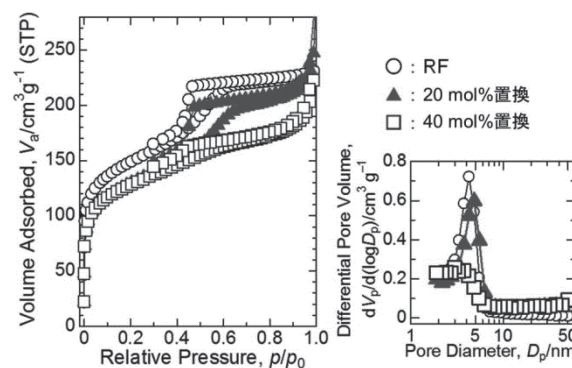


図 6 RF ゲルとアミノ基を導入した試料の窒素吸脱着等温線および BJH メソ細孔径分布の比較

図 6 に RF ゲルおよび 20 mol%、40 mol% 置換試料の窒素吸着等温線および BJH メソ孔径分布を示す。

20 mol%置換試料では、RF ゲルと同様の IV 型の窒素吸脱着等温線が得られ、平均メソ細孔径は、4.9 nm であることが確認された。それに対し、40 mol%置換試料では、メソ孔は存在するものの、メソ孔径分布がブロードとなり、容積も大きく減少した。

4.3 窒素ドーブの定性・定量

アミノ基を導入した試料を 700 °C もしくは 900 °C で炭素化した試料の XPS スペクトルを図 7 に示す。すべての試料で窒素原子の存在が確認でき、4.3 で述べた階層的多孔構造を有する多孔質カーボン材料は、窒素ドーブされていることが確認された。N/C 比を比較すると、700 °C、900 °C とともに 20 mol%置換試料由来のカーボンの方が 40 mol%置換試料の場合に比べ、窒素含有量が多いことが分かった。このことから、40 mol%置換の系では出発組成中の全ての 3-アミノフェノールが高分子ネットワーク中に取り込まれていない可能性が示唆された。

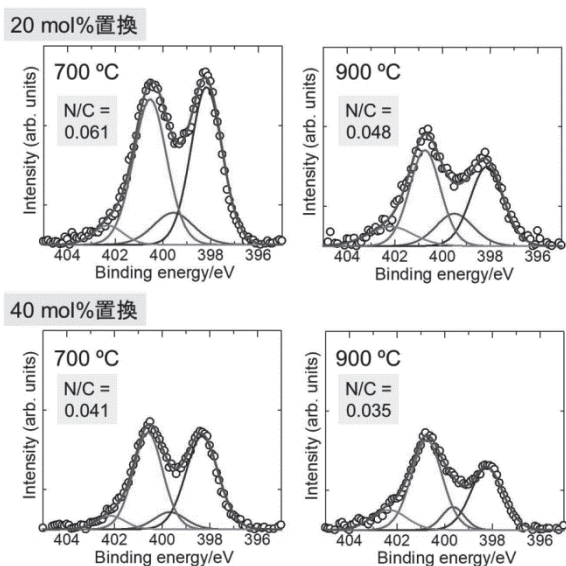


図7 アミノ基を導入した試料由来のカーボン材料 (700 °C, 900 °C) の N 1s XPS スペクトルと N/C 元素比率 (モル比)

図 7 の N 1s XPS スペクトルのピーク分離により、それぞれの試料中の窒素原子の結合状態について解析を行った。その結果、アミノ基の導入量に関わらず、700 °C で炭素化した場合には、ピリジン型窒素 (~398eV) の占有率がグラファイト型窒素 (~401 eV) に比べて高いことが確認され、それに対して 900 °C で炭素化した場合には、グラファイト型窒素の占有

率がピリジン型窒素に比べて高いことが確認された。また、900 °C で炭素化した試料では、700 °C で炭素化した試料よりも、ピロール型窒素 (~399.5 eV) や窒素酸化物 (~402.5 eV) の占有率が高く、逆にピリジン型窒素では占有率が大きく減少していることが確認された。これより、700-900 °C の炭素化過程では、ピリジン型窒素が優先的に脱離していくことが示唆された。

4.4 窒素ドーブ多孔質カーボン電極の ORR/OER 特性

RF ゲル由来および 20 mol%置換試料由来の多孔質カーボン材料を用いて空気極を作製し、クロノアンペロメトリーにより、1 M NaOH 水溶液中における ORR/OER 特性の評価を行った。700 °C および 900 °C で炭素化した場合の両方で、窒素ドーブのカーボン電極の方が少し反応過電圧が小さくなる傾向が確認できたものの、大きな変化は見られなかった。この点に関しては、測定手法の改善を含め、さらなる検討が必要である。

5. 結言

相分離法とミセル鋳型法を組み合わせることで、階層的多孔構造を有する RF ゲルを作製することができ、炭素化後も概ね多孔構造が維持されることが確認された。膨潤剤である TMB のみを増加させてもメソ孔径の増大は限定的であったが、TMB と HCl の両方を増加させると、より大きなメソ孔径が得られることが分かった。しかし、このようなメソ孔径の増大に伴い、マクロ多孔構造が乱れ、共連続構造から粒子凝集構造へと変化する傾向が見てとれた。また、無機塩を添加することにより、分布が狭く、より揃ったメソ孔が得られることを見出した。

レゾルシノールの一部を 3-アミノフェノールに置換することで、アミノ基を導入した階層的多孔構造を有する多孔質カーボン前駆体を得ることができた。炭素化後の窒素ドーブ量は、置換量が 20 mol% のものの方が 40 mol% の場合よりも多くなることを確認した。

多孔質カーボン材料の階層的多孔構造、ヘテロ原子の種類、ともにさらなる精密制御に向け、今後も研究を展開していく予定である。

謝辞

本研究は、公益財団法人マツダ財団の助成を受けて行われました。関係各位に心より御礼申し上げます。XPS 測定については、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業課題として、九州大学微細構造解析プラットフォームの支援を受けて実施されました。また、研究の遂行にあたり、九州大学大学院・工学研究院の矢野貴也氏にお世話になりましたので、深く感謝いたします。

発表論文

- [1] G. Hasegawa, T. Yano, H. Akamatsu, K. Hayashi, K. Nakanishi, "Variation of Meso- and Macroporous Morphologies in Resorcinol-Formaldehyde (RF) Gels Tailored via a Sol-Gel Process Combined with Soft-Templating and Phase Separation" *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, in press.
- [2] 矢野貴也, 長谷川丈二, 赤松寛文, 林克郎, 階層的多孔構造を有するフェノール樹脂の細孔構造制御と炭素化, 第45回炭素材料学会年会, 名古屋工業大学, 2018年12月.
- [3] 長谷川丈二, ゼルゲル法によるモノリス型多孔質電極の細孔特性制御と電極性能評価, 日本ゼルゲル学会 第16回討論会, 関西大学, 2018年8月.

参考文献

- (1) D. Larcher, J.M. Tarascon, "Towards Greener and More Sustainable Batteries for Electrical Energy Storage" *Nat. Chem.*, **2015**, *7*, 19-29.
- (2) G. Girishkumar, B.M. McCloskey, A.C. Luntz, S. Swanson, W. Wilcke, "Lithium-Air Battery: Promise and Challenges" *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, 2193-2203.
- (3) F. Cheng, J. Chen, "Metal-Air Batteries: from Oxygen Reduction Electrochemistry to Cathode Catalysts" *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 2172-2192.
- (4) Z.L. Wang, D. Xu, J.J. Xu, X.B. Zhang, "Oxygen Electrocatalysts in Metal-Air Batteries: from Aqueous to Nonaqueous Electrolytes" *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 7746-7786.
- (5) H.W. Liang, X. Zhuang, S. Brüller, X. Feng, K. Müllen, "Hierarchically Porous Carbons with Optimized Nitrogen Doping as Highly Active Electrocatalysts for Oxygen Reduction" *Nat. Commun.*, **2014**, *5*, 4973.
- (6) K. Nakanishi, "Pore Structure Control of Silica Gels Based on Phase Separation" *J. Porous Mater.*, **1997**, *4*, 67-112.
- (7) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, "The Preparation of Alkyltrimethylammonium-Kanemite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials" *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, *63*, 988-992.
- (8) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli,

- J.S. Beck, "Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism" *Nature*, **1992**, *359*, 710-712.
- (9) K. Ariga, A. Vinu, Y. Yamauchi, Q.M. Ji, J.P. Hill, "Nanoarchitectonics for Mesoporous Materials" *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2012**, *85*, 1-32.
- (10) R.W. Pekala, "Organic Aerogels from the Polycondensation of Resorcinol with Formaldehyde" *J. Mater. Sci.*, **1989**, *24*, 3221-3227.
- (11) S.A. Al-Muhtaseb, J.A. Ritter, "Preparation and Properties of Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels" *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 101-114.
- (12) G. Hasegawa, T. Deguchi, K. Kanamori, Y. Kobayashi, H. Kageyama, T. Abe, K. Nakanishi, "High-Level Doping of Nitrogen, Phosphorus, and Sulfur into Activated Carbon Monoliths and Their Electrochemical Capacitances" *Chem. Mater.*, **2015**, *27*, 4703-4712.
- (13) Y. Wan, Y. Shi, D. Zhao, "Supramolecular Aggregates as Templates: Ordered Mesoporous Polymers and Carbons" *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 932-945.
- (14) C. Liang, Z. Li, S. Dai, "Mesoporous Carbon Materials: Synthesis and Modification" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 3696-3717.
- (15) Y. Huang, H. Cai, D. Feng, D. Gu, Y. Deng, B. Tu, H. Wang, P. A. Webley, D. Zhao, "One-Step Hydrothermal Synthesis of Ordered Mesostructured Carbonaceous Monoliths with Hierarchical Porosities" *Chem. Commun.*, **2008**, 2641-2643.
- (16) C. Liang, S. Dai, Dual "Phase Separation for Synthesis of Bimodal Meso-/Macroporous Carbon Monoliths" *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 2115-2124.
- (17) G. Hasegawa, K. Kanamori, T. Kiyomura, H. Kurata, T. Abe, K. Nakanishi, "Hierarchically Porous Carbon Monoliths Comprising Ordered Mesoporous Nanorod Assemblies for High-Voltage Aqueous Supercapacitors" *Chem. Mater.*, **2016**, *28*, 3944-3950.
- (18) A. Kabalnov, U. Olsson, H. Wennerström, "Salt Effects on Nonionic Microemulsions are Driven by Adsorption/Desorption at the Surfactant Monolayer" *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 6220-6230.
- (19) C. Booth, D. Attwood, "Effects of Block Architecture and Composition on the Association Properties of Poly(oxyalkylene) Copolymers in Aqueous Solution" *Macromol. Rapid Commun.*, **2000**, *21*, 501-527.
- (20) P. Alexandridis, J.F. Holzwarth, "Differential Scanning Calorimetry Investigation of the Effect of Salts on Aqueous Solution Properties of an Amphiphilic Block Copolymer (Pluronic)" *Langmuir*, **1997**, *13*, 6074-6082.