

不同形貌碳微球的制备、机理及其应用的研究进展

王思宇¹ 袁 红^{1,2*}

(1.北方民族大学化学与工程学院,银川 750021;2.国家民委化工技术重点实验室,银川 750021)

摘 要 碳微球的表面形貌及结构性能对其应用起着至关重要的作用,从碳微球的形貌结构入手,综述了不同形貌碳微球的制备,及工艺条件对碳微球形貌结构的影响,阐述了不同形貌碳微球的形成机理及应用。

关键词 形貌结构,碳微球,制备,形成机理,应用

中图分类号 O6-1

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2020)07-0052-05

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.012

Progress in preparation, mechanism and application of carbon microsphere with different morphology

Wang Siyu¹ Yuan Hong^{1,2}

(1.Chemical Science and Engineering College, North Minzu University, Yinchuan 750021;
2.Key Laboratory of Chemical Technology of the State People's Committee, Yinchuan 750021)

Abstract the surface morphology and structural properties of carbon microspheres play a very important role in its application. The preparation of carbon microspheres with different morphologies and the effects of technological conditions on the morphology and structure of microspheres were reviewed from the point of view of the morphology and structure of microspheres. The formation mechanism and application of microspheres with different morphologies were described.

Key words morphology and structure, carbon microsphere, preparation, formation mechanism, application

1973 年, Yamada 和 Honda 等^[1]从沥青母体中分离出中间相碳微球, 此后, 许多专家和学者对中间相碳微球进行了深入研究。很多学者使用不同的原料制备出碳微球, 如: 生物质材料(碳水化合物或者天然植物)^[2-3]、小分子有机物^[4]等; 并且制备方法也多种多样, 如: 水热法^[5]、模板法^[6]、化学气相沉积(CVD)法^[7-8]等。而不同方法制备出的碳微球, 其形貌结构、性能均有较大差异, 性能上的差异也就决定了其在应用上的广泛性^[9]。因此, 当下对于碳微球的制备思路主要是: 通过对碳微球的合成路线进行设计, 制备出具有独特结构及性能的碳微球, 更好地应用于不同领域。因此, 笔者主要从碳微球的形貌入手, 详细阐述了不同形貌碳微球的制备方法、形成机理及其在各方面的应用。

1 不同形貌碳微球的制备

1.1 实心碳微球

在碳微球发展的初期, 其形貌主要是实心球型。

Ma 等^[4]以乙炔和甲苯作为碳源, 采用 CVD 法制备出高纯度、粒径均一的碳微球; Liu 等^[10]使用简单的水热法, 以琼脂糖为碳前体, 制备出了碳微球, 其尺寸在 100~1400nm 可控, 可通过调整加入琼脂糖的量来实现; 而 Titirici 等^[11]以葡萄糖、木糖、糠醛等生物质材料为原料, 也分别制备出具有不同粒径和分散性的碳微球, 其中木糖、糠醛的分散性相对较好, 为分散的球体, 粒径在 100~3000nm 之间; 葡萄糖、蔗糖等为相互交联的球体, 粒径在 300~2000nm 之间。

1.2 多孔碳微球

随着时间的推移, 实心碳微球已不再能满足人们的需要。因此, 许多学者积极探索, 使用不同方法制备出许多形貌各异、结构性能更加优异的碳微球。这其中就包括: 多孔实心碳微球、空心圆形碳微球、空心碗状碳微球、多孔空心碳微球等。

多孔碳微球的形成主要有硬模板和软模板两种方法^[12]。Wu 等^[3]以羧甲基纤维素为碳源, 以三嵌

基金项目: 国家自然科学基金(21266001); 北方民族大学校级重大专项(ZDZX201803)

作者简介: 王思宇(1996-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为固体酸催化剂的制备。

联系人: 袁红, 教授, 硕士研究生导师。

段共聚物 F127 为软模板,制备出了具有有序介孔结构的碳微球,其比表面积为 $410.5\text{m}^2/\text{g}$,通过改变 F127 用量,可以调整碳微球表面介孔形貌。Wang 等^[13]同样以 F127 为软模板和结构导向剂,制备出了在 $90\sim 220\text{nm}$ 范围内尺寸可控的含氮介孔碳球,其比表面积为 $600\text{m}^2/\text{g}$,同样得出改变 F127 用量可以调整球体大小的结论。除了常见的软模板和硬模板法,蒸发诱导自组装法也是比较常用的制备多孔碳微球的方法。Yan 等^[14]就用一种类似的自组装法,以酚类低聚物为碳前体和两亲性三嵌段共聚物为模板一步合成了有序介孔碳球,碳微球具有 $100\text{nm}\sim 2\mu\text{m}$ 的可控尺寸, $360\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。或者,碳微球上孔的出现也可以通过对水热碳进行高温煅烧^[15]以及对模板法制备的碳微球进行 KOH 活化^[16-17]来实现。

1.3 中空/碗状碳微球

空心碳微球的制备可以通过使用模板来实现,抑或使用气体作为气源来形成空心。Wang 等^[18]以葡萄糖和锌粒为原料,在 550°C 下,制备出直径大约在 $1\sim 2\mu\text{m}$ 的中空碳微球,与锌粒大小相似,球壳由大量直径为 $10\sim 100\text{nm}$ 的中空纳米球组成,其比表面积为 $207\text{m}^2/\text{g}$ 。Wen 等^[19]以葡萄糖为碳源,在十二烷基硫酸钠(SDS)的辅助下,采用一种简易的水热法一步合成了球状和半球状(类似于碗状)的碳质材料,其具有从几十纳米到几微米的宽尺寸分布,比表面积为 $255.5\text{m}^2/\text{g}$ 。Sun 等^[20]同样制备出了与上述相似的碗状碳微球,其壁厚随实验条件的不同而不同,大致在 $10\sim 400\text{nm}$ 范围内变化,其中反应时长对壁厚的影响最大。

1.4 中空多孔碳微球

还有一些学者,在上述研究的基础上,制备出了中空多孔碳微球。Huo 等^[21]制备出一种氮掺杂的中空介孔碳微球,在他们的研究中,以介孔二氧化硅中空球为模板,以多巴胺为碳源,制备出的碳微球比表面积为 $438.1\text{m}^2/\text{g}$,孔径在 $2\sim 3\text{nm}$ 之间,并且具有稳定的骨架结构;Xu 等^[22]采用一种改进的 Stöber 法制备出一种形态上类似于红细胞的中空介孔碳微球,其比表面积为 $1414.9\text{m}^2/\text{g}$,平均孔径为 4nm 左右。Chen 等^[23]更是使用软模板法,制备出具有高度均匀的形态以及窄尺寸分布的不对称烧瓶状中空碳结构(烧瓶状碳微球),其比表面积可以达到 $2335\text{m}^2/\text{g}$,并且随着反应时长从 8h 到 24h ,所得烧瓶状碳球的瓶颈会不断增长,并且内腔直径从

401nm 降至 229nm 。

2 不同形貌碳微球的形成机理

2.1 实心碳微球

对于实心碳微球,主要说明水热法以及 CVD 法制备普通碳微球时的形成机理。对水热法制备的碳微球来说,以葡萄糖作为碳源为例^[24],当水热温度过低时($<180^\circ\text{C}$),不会形成碳微球,此时葡萄糖分子发生芳构化反应,包括羟醛缩合以及脱水等反应,最终形成芳香化合物、低聚糖和其他大分子。这些聚合物的浓度决定了最终是否会形成碳微球。当这些聚合物的浓度达到一个临界的饱和点时,则会形成核^[25]。温度不足时未形成核,可能就是因为没能达到临界成核点。而当温度足够时,聚合物形成核,然后通过溶质向其表面扩散,核均匀的向各向同性生长,直至达到最终尺寸而形成碳微球。而对于用 CVD 法制备的碳微球,其形成机理主要是:通过两种或多种气体在一个密闭的反应室中发生反应,产物沉积到晶片上,随着时间延长,产物堆积,形成碳微球。

2.2 多孔碳微球

碳微球成孔的方法有很多种,例如:软模板法^[3,26]、硬模板法^[6]、高温碳化处理^[15]、NaOH/KOH 活化^[16-17,27-28]等,这些方法的成孔机理有很大差异。赵琦明^[15]以葡萄糖为碳源,将水热法制备出的碳微球,经马弗炉内 800°C 空气氛高温处理,制备出比表面积为 $806\text{m}^2/\text{g}$ 、平均孔径为 1.54nm 的多孔碳微球,其孔的形成主要是因为:水热法制备的碳微球表面富含羟基、羧基等含氧官能团,在高温环境下,碳微球发生碳化,使其表面的含氧官能团不断分解,最终产生孔隙,且形成的孔大多为微孔。碱活化法成孔与高温处理法类似,其孔的形成是因为:水热法制备的碳微球表面含有丰富的羟基、羧基等含氧官能团,碱的加入使得水热碳表面的含氧官能团被反应,导致了孔的出现。软模板法成孔主要应用于水热法,在制备时采用两亲性表面活性剂(如:三嵌段共聚物 P123、F127)作为软模板,酚醛树脂^[29]、羧甲基纤维素(CMC)^[3,26]等为碳源。其孔的形成主要得益于三嵌段共聚物 F127/P123 的两亲性。以 F127 为例,它的亲水基团[聚(环氧乙烷),PEO]可以通过氢键与单糖的羧基相互作用,通过协同自组装形成球形囊泡;疏水端[聚(环氧丙烷),PPO]则为球形的形成提供了核。此时,碳源在水热碳化过程

中发生脱水、聚合、碳化等反应,生成多种具有反应性官能团的中间产物,如醛、酮等。小囊泡在液体基质中以 F127 为核心开始形成球型初级粒子,粒子通过与碳源不断反应而生长,形成碳质聚合物,最终经过碳化成为介孔碳微球^[3]。硬模板法制备碳微球是将碳前驱体填充到已合成的球型介孔模板中,之后将原先的硬模板除去得到介孔碳微球^[12]。不过,在使用硬模板法制备多孔碳微球时需要考虑的是:碳前驱体是否可以有效填充模板,在填充时会存在很多问题,如:亲疏水性的问题等;还需要考虑的是硬模板能否有效去除的问题,一般采用 HF 或者 NaOH 来去除硬模板。

2.3 中空/碗状碳微球

中空(囊状)碳微球的制备可以通过模板来实现,以模板为内核,制备出球状复合物,之后除去模板,得到中空碳微球;此外, Yang 等^[30]通过对固体碳微球进行空气下的氧化,制得直径为几微米的中空碳微球,其空腔的形成源自于固体碳微球在空气中加热时,从内到外的氧化,随着氧化时间的增加,固体碳微球的尺寸会被氧化的越来越小,直到完全消失。具体可解释为:固体碳微球内部由随机分布的小尺寸石墨层组成,而外部结构由几个平行取向的堆叠石墨层组成,外部结构的结晶度更高,而氧气优先氧化较少结晶的碳,因此内部优先被氧化并形成小空腔,小空腔的堆叠导致了中空碳微球的形成。

2.4 中空多孔碳微球

中空多孔碳微球的制备可以采用硬模板法, Huo 等^[21]以中空介孔 SiO_2 微球为模板,多巴胺为碳前驱体,制备出与模板形貌相似的中空介孔碳微球。此外,软模板也是一种可行的方法。Chen 等^[23]使用软模板法制备出烧瓶状碳微球,并提出了一种模板与生物质之间协同作用诱导的动态生长机制。在这里,油酸钠(SO)和三嵌段共聚物 P123 被用作双表面活性剂,核糖为碳前驱体。当单独以油酸为表面活性剂时,会形成空心结构的碳微球,油酸纳米乳液在酸性条件下在早期形成,并为核糖的聚合提供了一个模板,之后核糖分解形成酸,同时,核糖聚合抑制纳米乳液的进一步聚合。因此,空心的形成来自于油酸与核糖的自组装以及协同相互作用。当加入 P123 与油酸为共同表面活性剂时, P123 的 PPO 嵌段与油酸的烷基链之间的疏水相互作用导致水性介质中混合胶束的形成,使得油酸乳

液更加稳定,并且不会过度聚合,从而使得所得碳微球有较窄的尺寸分布。在高温下($>100^\circ\text{C}$), P123 的 PEO 嵌段会倾向于渗透到油酸纳米乳液中,渗透则会导致乳液的体积膨胀。同时,核糖的聚合形成碳质壳,体积膨胀的压力导致碳壳破裂,最终形成开口。并且,随着 P123 用量的增加,体积膨胀会加剧。因此,可以通过改变加入 P123 用量来控制开口直径。开口一旦形成,乳胶粒子便会沿着开口生长,形成瓶颈。最终形成中空的烧瓶状碳质材料。

3 不同形貌碳微球的应用

碳微球相比其他种类的碳材料,具有很多优点,如:制备方法简单、原料丰富、产量高等^[9]。而且,碳微球因制备方法及表面形貌的不同,会导致其性能有很大差异,也就造就了其应用上的广泛性。如:碳微球可以作为锂离子电池电极材料、电容器电极材料,也可以充当气体吸附与储存的容器、催化剂载体、空心球状材料的模板等。

3.1 锂离子电池电极材料

锂离子电池在当下的社会拥有很大的需求量,并且,碳微球作为生产锂离子电池材料的主要原料,优化碳微球性能就显得尤为重要。Yin 等^[31]以电喷雾法合成一种硅/碳纳米孔微球,用作改进的锂离子电池阳极材料。通过对 Si/C 纳米多孔微球和 Si 纳米颗粒进行电化学测量, Si/C 纳米多孔微球表现出更好的循环性能,同时,测量两者的充放电性能,当使用 Si 纳米颗粒材料时,在电流密度为 50mA/g 时,其初始放电和电荷比容量分别为 3517mAh/g 和 2003mAh/g ,而当进行到第 5 个周期时,可逆容量仅为 324mAh/g ;而当使用 Si/C 多孔微球时,第一次放电和电荷比容量分别为 2482mAh/g 和 1614mAh/g ,在随后的 4 次循环中几乎保持不变,并且在 50 次循环之后,其可逆容量仍高达 1000mAh/g 。当阳极容量约为 $1000\sim1200\text{mAh/g}$ 时,锂离子电池的总比容量可以得到明显地改善。

3.2 吸附与储存材料

多孔中空碳微球拥有比实心碳微球更大的孔体积以及更小的碳微球密度,因而在吸附与储存方面有更广泛的应用。Ai 等^[32]在未使用任何模板及催化剂的条件下,采用一种简易的水热法,制备了平均直径约为 700nm 的碳亚微球,并将其用于染料吸附,研究了其对亚甲基蓝(MB)的吸附实验,绘制了吸附等温线,通过对吸附等温线的评估,得出吸附能

力较强的结论。Dai 等^[33]采用水热法制备了可重复使用的磁性碳微球(MCMs),其比表面积可达 $1228\text{m}^2/\text{g}$,并研究了 MCMs 对水中磺胺的吸附性能。在 Langumir 模型中,MCMs 对水中磺胺的理论最大吸附量 $Q_m=27.8551\text{mg}/\text{g}$,在 Freundlich 模型中,常数 KF 和 $1/n$ 值分别为 $3.0564\text{L}/\text{g}$ 和 0.476 。由于 $1/n$ 小于 1,因此表明有利于吸附。Li 等^[34]采用一种简单的无模板 CO_2 活化法,从可持续淀粉衍生的水合物中,制备出对 CO_2 、 CH_4 和 H_2 具有高吸收率的多孔碳球(PCSs),其表面积高达 $3350\text{m}^2/\text{g}$,在 20bar 条件下,PCSs 对 CO_2 、 CH_4 和 H_2 的吸附量分别为 $21.2\text{mmol}/\text{g}$ (298K)、 $10.7\text{mmol}/\text{g}$ (298K)和 6.4% (77K,质量分数)。此外,3 种气体的吸附和解吸是可逆的,表明 PCSs 可以通过变压吸附容易地再生。

3.3 电化学电容器电极材料

电化学电容器作为目前一种正在发展的新型能源储存设备^[35],具有很广阔的应用前景。而使用碳微球作为电化学电容器电极有着很多优点,如:制备简单、成本低,并且具备典型的充放电性能。Jiang 等^[36]通过在 N_2 气氛下碳化和 KOH 活化,制备出具有中等比表面积和比电容性能优异的超级电容器多孔碳微球。当把比表面积为 $568\text{m}^2/\text{g}$ 的多孔碳微球放入 $1\text{mol}/\text{L}$ H_2SO_4 溶液中时,表现出优异的比电容 ($278\text{F}/\text{g}$, $0.1\text{A}/\text{g}$),良好的倍率性能(在 $10\text{A}/\text{g}$ 条件下,比电容为 $147\text{F}/\text{g}$)和极好的循环耐久性(5000 次循环后没有电容损失);Hou 等^[37]制备出 $100\text{A}/\text{g}$ 时比电容为 $180\text{F}/\text{g}$ 的电容器,在 0.9s 内可完成完全充放电,并且 20000 次循环后损失仅为 3%。

3.4 催化剂载体

水热碳微球表面含有丰富的含氧官能团,因此,可以通过一些反应(如:磺化)对其表面进行改性,从而扩大其应用。Zhou 等^[38]制备出一种高比表面积磁性多孔碳微球,在经过磺化、离子交换负载 Fe^{2+} 、退火 1h 后得到磺化碳球,再将磺化碳球在高温下煅烧得到最终的催化剂。催化剂在 H_2O_2 和 NH_2OH 的辅助下从废水中去除 MB,表现出良好的催化活性,可在 40min 内除去 $40\text{mg}/\text{L}$ MB。

3.5 球状材料的模板

碳颗粒可与其他材料作为共同反应材料,通过一种高温煅烧法,将碳质部分除去,制成其他材料的微球。Yue 等^[39]使用这种方法,制备出有序介孔

SiO_2 微球,将所制 SiO_2 微球应用于苯甲醛与乙二醇的缩合反应中,表现出优异的催化效果。

4 结语与展望

碳微球的表面形貌及性能对其应用的影响可谓至关重要,因此,可以从应用的角度出发,对所需碳微球的结构性能进行设计,掌握其形成机理,并制定切实可行的制备方案,进而实现对碳微球的可控制备。相信在众多学者的不懈努力下,碳微球这种性能优越的碳材料将会走出实验室,实现市场化生产。

参考文献

- [1] Yamada Y, Imamura, Kakiyama H, et al. Characterist of meso-carbon microbeads separated from pitch[J]. Carbon, 1974, 12(3):307-319.
- [2] Gong Y, Xie L, Li H, et al. Sustainable and scalable production of monodisperse and highly uniform colloidal carbonaceous spheres using sodium polyacrylate as dispersant[J]. Chemical Communications, 2014, 50(84):12633-12636.
- [3] Wu Q, Li W, Tan J, et al. Flexible cage-like carbon spheres with ordered mesoporous structures prepared via a soft-template/hydrothermal process from carboxymethylcellulose[J]. RSC Adv, 2014, 4(106):61518-61524.
- [4] Ma A L, Wang X M, Li T B, et al. Characteristics of carbon microspheres and study on its adsorption isotherms[J]. Materials Science and Engineering A, Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing, 2007, 443(1-2):54-59.
- [5] Ryu J, Suh Y W, Suh D J, et al. Hydrothermal preparation of carbon microspheres from mono-saccharides and phenolic compounds[J]. Carbon, 2010, 48(7):1990-1998.
- [6] Liu L, Wei Y, Zhang C, et al. Enhanced electrochemical performances of mesoporous carbon microsphere/selenium composites by controlling the pore structure and nitrogen doping [J]. Electrochimica Acta, 2015, 153:140-148.
- [7] Zobir S A M, Centre N S, Zainal Z, et al. Properties of amorphous carbon microspheres synthesised by palm oil-CVD method[C]. America: AIP Conference Proceedings, 2011, 1328:177.
- [8] Lu Y G, Yang C L, Rong H Q, et al. Preparation of porous carbon microspheres[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 102(1):798-803.
- [9] 朱秋荣, 侯文生, 史晟, 等. 碳微球的研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(7):1780-1785.
- [10] Liu S W, Wang X B, Zhao H J, et al. Micro/nano-scaled carbon spheres based on hydrothermal carbonization of agarose[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015, 484(5):386-393.

- [11] Titirici M M, Antonietti M, Baccile N. Hydrothermal carbon from biomass: a comparison of the local structure from poly- to monosaccharides and pentoses/hexoses[J]. *Green Chemistry*, 2008, 10(11): 1204-1212.
- [12] 王祥洲, 陈波水, 何天稀, 等. 介孔碳微球的合成及其应用研究进展[J]. *当代化工*, 2016, 45(3): 614-616.
- [13] Wang J, Liu H, Diao J, et al. Size-controlled nitrogen-containing mesoporous carbon nanospheres by one-step aqueous self-assembly strategy[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(5): 2305-2313.
- [14] Yan Y, Zhang F, Meng Y, et al. One-step synthesis of ordered mesoporous carbonaceous spheres by an aerosol-assisted self-assembly[J]. *Chemical Communications*, 2007(27): 2867.
- [15] 赵琦明. 水热碳球的可控制备、改性及其在阴离子交换色谱中的应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- [16] Gong Y, Wang H, Wei Z, et al. An efficient way to introduce hierarchical structure into biomass-based hydrothermal carbonaceous materials[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2(10): 2435-2441.
- [17] Xiong W, Liu M, Gan L, et al. A novel synthesis of mesoporous carbon microspheres for supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(23): 10461-10464.
- [18] Wang F L, Pang L L, Jiang Y Y, et al. Simple synthesis of hollow carbon spheres from glucose[J]. *Materials Letters*, 2009, 63(29): 2564-2566.
- [19] Wen Z, Wang Q, Zhang Q, et al. Hollow carbon spheres with wide size distribution as anode catalyst support for direct methanol fuel cells[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(8): 1867-1872.
- [20] Sun X, Li Y. Hollow carbonaceous capsules from glucose solution[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2005, 291(1): 7-12.
- [21] Huo K, An W, Fu J, et al. Mesoporous nitrogen-doped carbon hollow spheres as high-performance anodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 324: 233-238.
- [22] Xu H, Yin X, Li M, et al. Mesoporous carbon hollow microspheres with red blood cell like morphology for efficient microwave absorption at elevated temperature[J]. *Carbon*, 2018, 132: 343-351.
- [23] Chen C, Wang H, Han C, et al. Asymmetric flasklike hollow carbonaceous nanoparticles fabricated by the synergistic interaction between soft template and biomass[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(7): 2657-2663.
- [24] Li M, Li W, Liu S. Hydrothermal synthesis, characterization, and KOH activation of carbon spheres from glucose[J]. *Carbohydrate Research*, 2011, 346(8): 999-1004.
- [25] Chen C, Sun X, Jiang X, et al. A two-step hydrothermal synthesis approach to monodispersed colloidal carbon spheres[J]. *Nano Scale Research Letters*, 2009, 4(9): 971-976.
- [26] Wu Q, Li W, Wu Y, et al. Effect of reaction time on structure of ordered mesoporous carbon microspheres prepared from carboxymethyl cellulose by soft-template method[J]. *Industrial Crops and Products*, 2015, 76: 866-872.
- [27] Falco C, Marco-Lozar J P, Salinas-Torres D, et al. Tailoring the porosity of chemically activated hydrothermal carbons: influence of the precursor and hydrothermal carbonization temperature[J]. *Carbon*, 2013, 62(5): 346.
- [28] Sevilla M, Fuertes A B. Sustainable porous carbons with a superior performance for CO₂ capture[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(5): 1765.
- [29] 高秀丽, 王丹丹, 李硕, 等. 介孔碳微球的氢醌改性及电容性能研究[J]. *无机材料学报*, 2018, 33(1): 48-52.
- [30] Yang Y Z, Liu X G, Luo Q P, et al. Structure evolution of carbon microspheres from solid to hollow[J]. *New Carbon Materials*, 2011, 49(5): 1807.
- [31] Yin Y X, Xin S, Wan L J, et al. Electro spray synthesis of silicon/carbon nanoporous microspheres as improved anode materials for lithium-ion batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(29): 14148-14154.
- [32] Ai L, Jiang J. Catalyst/template-free synthesis and dye adsorption properties of monodisperse carbon submicrospheres[J]. *Materials Letters*, 2010, 64(12): 1354-1356.
- [33] Dai K, Wang F, Jiang W, et al. Magnetic carbon microspheres as a reusable adsorbent for sulfonamide removal from water[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2017, 12(1): 528.
- [34] Li Y, Li D, Zhao X, et al. Superior CO₂, CH₄, and H₂ uptakes over ultrahigh-surface-area carbon spheres prepared from sustainable biomass-derived char by CO₂ activation[J]. *Carbon*, 2016, 105: 454-462.
- [35] Conway B E. Transition from “supercapacitor” to “battery” behavior in electrochemical energy storage[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1991, 138(6): 1539.
- [36] Jiang J G, Chen H, Wang Z, et al. Nitrogen-doped hierarchical porous carbon microsphere through KOH activation for supercapacitors[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 452(15): 54-61.
- [37] Hou J, Cao T, Idrees F, et al. A co-sol-emulsion-gel synthesis of tunable and uniform hollow carbon nanospheres with interconnected mesoporous shells[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(1): 451-457.
- [38] Zhou L, Shao Y, Liu J, et al. Preparation and characterization of magnetic porous carbon microspheres for removal of methylene blue by a heterogeneous Fenton reaction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(10): 7275-7285.
- [39] Yue Q, Wang M H, Wei J, et al. A template carbonization strategy to synthesize ordered mesoporous silica microspheres with trapped sulfonated carbon nanoparticles for efficient catalysis[J]. *Angewandte Chemie*, 2012, 51(41): 10368-10372.

收稿日期: 2019-04-05

修回日期: 2020-04-21