

碳微球材料的制备及应用研究进展

王 荣 曾丹林* 杨媛媛 王园园 吴 洁 许 可 王光辉

(武汉科技大学化学与化工学院,湖北省煤转化与新型炭材料重点实验室,武汉 430081)

摘 要 碳微球具有优异的物理和化学性能,在物理、生物、材料学、化学工业、催化剂载体、吸附载体等领域具有独特的优势和广阔的应用前景。综述了碳微球的制备方法,如化学气相沉积法、溶剂(水)热法、模板法、乳化法、热缩聚法、高温热解法、超声法、悬浮法、还原法、电弧放电法、机械球磨法等,对比了不同制备方法的优缺点。介绍了不同方法制备的碳微球在电极材料、吸附材料、模板制作、催化剂载体等应用领域的研究进展。

关键词 碳微球,制备,应用

Progress in preparation and application of carbon microsphere material

Wang Rong Zeng Danlin Yang Yuanyuan Wang Yuanyuan Wu Jie Xu Ke Wang Guanghui

(School of Chemistry and Chemical Engineering and Technology, Hubei Key Laboratory of Coal Conversion and New Carbon Material, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081)

Abstract Carbon microspheres have excellent physical and chemical properties. They have unique advantages and broad application prospects in many fields, such as physics, biology, electromagnetics, chemical industry, catalyst carrier, adsorption carrier and so on. Several preparation methods of carbon microspheres were reviewed, such as chemical vapor deposition, solvent (water) thermal method, template method, emulsification method, thermal condensation method, pyrolysis at high temperature, ultrasonic method, suspension method, reduction method, arc discharge method, mechanical ball milling method, etc. The advantages and disadvantages of different methods were compared. At the same time, the latest research progress of carbon microspheres prepared by different methods was also introduced and applied in the fields of lithium ion battery electrode materials, electrochemical capacitor electrode materials, hollow spherical material template, adsorption materials, fuel cell catalyst carrier, hydrogen storage materials and so on.

Key words carbon microsphere, preparation, application

随着科技的进步,碳纤维、石墨烯、碳微球等新型碳材料得到广泛应用。20 世纪中叶,学者在利用沥青研究焦炭时偶然发现了一种中间相小球,即碳微球。碳微球是一种零维碳材料,直径在 100nm~1 μ m 之间,呈笼状结构,形貌规整,具有导电、导热性能好,比表面积大,化学稳定性和热稳定性优异的突出优势,功能化的碳微球还具有特殊的电学、磁学、化学、催化以及光学性能,广泛应用于电极材料、吸附材料、模板制作、催化剂载体、吸附载体等领域。碳微球的制备方法包括化学气相沉积法^[1]、溶剂(水)热法^[2]、反相聚合^[3]、模板法^[4]、乳化法^[5]、热

缩聚法^[6]、高温热解法^[7]、超声法^[8]、悬浮法^[9]、还原法^[10-11]、电弧放电法^[12-13]、机械球磨法^[14]等。

1 碳微球的制备方法

1.1 化学气相沉积法

将挥发性碳源转化为固体非挥发性碳微球的过程称为化学气相沉积(CVD)法,CVD 法是常用的制备碳微球的方法。CVD 法的优点是制备的碳微球石墨化程度较高,稳定性好,但也存在产率低、反应条件苛刻、官能团较少的缺点。根据是否使用催化剂,CVD 法又分为无催化剂 CVD 法和有催化剂

基金项目:国家自然科学基金(21473126);湖北省教育厅项目(B2014094)

作者简介:王荣(1996-),女,硕士研究生,主要从事清洁能源化工研究工作。

联系人:曾丹林(1977-),男,博士,教授,研究方向为清洁能源化工。

CVD法。

无催化剂 CVD 法是指在惰性气体(如 N_2 、Ar 等)保护下,不使用催化剂,将碳源置于管式炉进行高温热分解得到碳微球。在制备碳微球过程中,通过改变实验条件达到改变碳微球粒径和形貌,提高产率的目的。Sun 等^[1]以苯蒸气为碳源,采用 CVD 法,将苯蒸气在高温下碳化并沉积在 SiO_2 胶晶模板表面,通过氢氟酸的溶蚀作用去除 SiO_2 胶晶模板,制备了结构有序、大孔的新型碳微球。Jin 等^[15]采用无催化剂 CVD 法,分别用碳数为 2~8 的碳氢化合物作为碳源,制备碳微球,探究影响碳微球粒径、成球难度的因素。实验结果表明:化合物中化学键的结构和性质对碳微球影响不大,因为饱和烃和不饱和烃均容易成球;若用苯乙烯作为碳源,通过控制进料速度、进料时间、反应时间可以较好地控制碳微球粒径。

有催化剂 CVD 法是指在压力的作用下,碳源在流动过程中与催化剂表面接触,从而在催化剂的作用下分解,形成碳微球。催化剂一般选择过渡金属、过渡金属盐、稀有金属、金属氧化物等。学者对有催化剂 CVD 法进行了研究,Mehraban 等^[16]以钴-硅-介孔硅酸铝(Co-Si-MES)为催化剂,乙炔为碳源,制备出碳微球。Miao 等^[17]以氮气为载气,乙炔为碳源,高岭土负载混合过渡金属为催化剂制备碳微球。

1.2 溶剂(水)热法

溶剂(水)热法是指在高压釜中,采用溶剂(水)作为反应体系,在高温高压条件下反应,制备碳微球的方法。这种方法的优势在于许多难溶或不溶的物质可以在水热条件下溶解并发生反应。溶剂(水)热法采用的碳源一般为单糖、低聚糖、多糖以及单糖与低聚糖的混合物等。陈秀娟等^[2]以蔗糖为碳源,通过溶剂(水)热法制得碳微球。Wen 等^[18]以葡萄糖为碳源,采用溶剂水(热)法先制备出炭质复合物,然后在氮气保护下进一步高温碳化,最终制得粒径在几纳米到几微米的多分散中空碳微球。Wang 等^[19]采用溶剂(水)热法制备了硬质碳微球(HCS)。杨太永等^[20]以葡萄糖为碳源,通过水热法制备出粒径 300nm 左右的单分散碳微球。

溶剂(水)热法具有产率高、成本低、反应条件温和、产物官能团丰富等优点,该方法在制备新材料方面具有很大优势,但石墨化程度低影响了其发展。

1.3 模板法

模板法是一种较常用且可有效控制材料形貌的合成方法。利用模板法制备碳微球,可根据产品的结构要求,选择和调控相应的模板,制备结构、粒径、形貌不同的碳微球。目前,已经利用各种模板制备出空心碳微球、实心碳微球和多孔碳微球等。模板法制备的碳微球具有形貌可控、粒径均一等优点,缺点是制备过程较繁琐。

模板法又分为硬模板法和软模板法。硬模板法,即利用硬质粒子做成刚性模板制备碳微球的方法。常见的硬质粒子包括金属粒子、 SiO_2 胶粒、 Al_2O_3 粒子、聚合物微球、介孔材料等。硬模板法制备的碳微球具有形貌可控且均一、产量大等优点,该方法具备产业化批量生产碳微球的潜力。生产过程中,模板仅用于限制和引导碳微球的生成,并不参与反应,故又称为物理模板法。Jang 等^[21]使用胶状 SiO_2 小球作模板,制得空心碳胶囊。Song 等^[22]也通过模板法,制备了一系列负载 Pt 元素的中空碳微球。

软模板法通常是在反应体系中加入表面活性剂,或者形成溶液、微乳液、胶束等微反应器,通过调控模板可以控制碳微球的粒径,从而控制其形貌和生长。相比于硬模板法,软模板法制备步骤相对简单、机械强度较高。Wu 等^[23]采用软模板法,通过纳米银颗粒吸附四氟硼酸咪唑离子液体的有机端,形成球形胶束膜,葡萄糖在胶束膜表面碳化,形成了内部包覆纳米银颗粒的碳微球。

1.4 乳化法

乳化法是将碳源溶解在热稳定介质,配成悬浊液,通过成核阶段、恒速生长阶段、聚合阶段形成碳微球。原料可用中间相沥青等。将沥青在热硅油中搅拌分散成小球,待冷却后进行冲洗,干燥、碳化后得到碳微球。

乳化法具有快速聚合、散热快、对环境无害、适用于黏度高的聚合物等优点,产品形貌均一可控,制备的碳微球尺寸范围广。但该方法操作复杂,工艺繁琐,对设备要求苛刻,且得到的碳微球容易团聚,因此无法投入工业生产。Kodama 等^[24]以中间相沥青为碳源,采用乳化法通过超声波搅拌制备碳微球。需要注意的是,机械搅拌是沥青形成分散小球的主要动力,故搅拌速率、乳化剂的黏度等决定了碳微球的尺寸。

1.5 悬浮法

乳化法制备的碳微球容易团聚,无法投入工业生产,在乳化法基础上学者开发了悬浮法。悬浮法是在溶剂中加入表面活性剂作为分散剂,在液滴生长的聚合阶段,其表面附着了表面活性剂。悬浮法的步骤与乳化法类似,区别在于配制溶液时加入了表面活性剂。Yoon 等^[9]的研究表明,加入表面活性剂的确可以减少碳微球的团聚现象。悬浮法的优势在于改善了乳化法的团聚现象,但工艺设备方面的难题有待进一步研究探讨。

1.6 其他方法

电弧放电法^[11]具有操作简单、成本低、流程简短的优势,缺点是实际操作过程中球磨时间、催化剂添加量、钢球和粉体的比例等不易控制。

超声法^[8]具有易分散、反应速度快的特点,缺点是影响因素多,制备的碳微球粒径、形貌等难以控制。

热缩聚法^[6,25]具有操作简单、工艺单元少、成本低、制备的碳微球尺寸易控制的优点,但需要复杂的耐高温高压设备且制备的碳微球尺寸分布不均,因此不适合大规模生产。

高温热解法^[7,25-26]能量密度高,但温度难以控制。还原法^[27-30]反应温度低,但条件苛刻,制备过程相对复杂,碳微球粒径不易控制。

2 碳微球的应用

2.1 用作模板材料

中空球状材料具有密度小、比表面积大、结构特殊及优异的生物相容性,备受研究人员关注。模板是决定空心球状材料性能的主要因素,碳微球具有通过煅烧即可去除的优势,因而成为首选模板材料。Sun 等^[31]、Li 等^[32]、Shen 等^[33]均采用带有羟基和羰基等官能团的胶状碳微球为模板,分别制备了氯化钙、三氧化钨、氧化钛、三氯化钙等空心碳微球。制备过程如下:金属离子与胶状碳微球表面的官能团(—OH)通过反应形成牢固的化学键,两者之间不是简单的物理吸附。将金属氧化物包覆的碳微球复合球体暴露在空气中煅烧,除去碳核得到负载氧化物的中空碳微球。经过进一步处理可得到负载其他化合物的碳微球。Sun 等^[34]以胶体碳微球作为模板,通过条件温和的表层吸附法制得单分散的空心碳微球。

2.2 用作电极材料

超级电容器是一种新型的能源储存设备,兼具传统化学电源与静电电容器的特性,具有很多不可取代的优势,但由于活性炭的晶化程度低,导致电容器导电性较差、电容内阻较大,使得电容器性能不理想。Zhang 等^[35]采用水热-碳热还原法,以葡萄糖作为碳源,在氯化的 1-丁基-3-甲基咪唑离子液体中合成出空心碳微球。将空心碳微球与其他材料复合制备电极材料。电化学性能测试表明,电极材料的充放电性能优异。宋晓岚等^[36]以甲基酚醛树脂(PF)为碳源,用浓硫酸对聚苯乙烯(PS)微球进行磺化改性,使 PF 包覆在 PS 微球上。将 PF/PS 复合微球与活化剂 NaOH 按一定质量比混合,通过高温活化,得到中空多孔碳微球。

除了用作电化学电容器电极材料之外,碳微球也是优良的锂离子电池电极材料。锂离子电池具有质量轻、容量大、无记忆效应、充放电迅速、可循环利用、使用寿命长、绿色环保、安全性较好等优点,广泛应用于数码电子产品。在锂离子电池中,负极材料对提高电池容量和循环性能具有重要意义。碳微球的结构为平行排列的石墨层片且体积能量密度高,故具有良好的结构可调性、热稳定性、大比表面积以及高传导性等优点,有望作为负极材料应用于锂离子电池。Wang 等^[37]研究了采用硬质碳微球作锂离子电池电极材料的可行性。实验结果表明,用硬质碳微球作电极材料的锂离子电池,其可逆容量大且循环性能优良。在碳微球表面负载纳米锡铈合金后,锂离子电池的储锂性能和循环稳定性均明显提高,并且在循环充放电过程中纳米锡铈合金也不发生团聚。Lee 等^[38]制备了可以包覆纳米锡颗粒的空心碳微球,从而解决了纳米锡颗粒易粉化、易团聚的问题。此外,碳还具备储锂性能,碳微球包裹金属锡电极材料使锂离子电池具有更高的体积能量密度。余珊等^[39]以间苯二酚和甲醛为碳源,利用水热-碳热还原法,制备出性能优良的锂离子电池用电极材料。

2.3 用作高性能吸附材料

活性炭具有比表面积大、无毒、化学性质稳定等优势,作为吸附材料广泛应用于工业、农业、食品等领域。但受结构和性能的限制,活性炭的优势未能得到充分发挥,但碳微球的出现在很大程度上解决了这一问题。Su 等^[40]利用碳微球比表面积大、孔径分布均匀的优势,将其作为吸附储氢材料。李铁

虎等^[41]以 KOH 为活性剂,制备了比表面积高达 $2775\text{m}^2/\text{g}$ 的超级活性碳微球,该微球表现出优良的储氢性能。许并杜等^[10]利用 CVD 法制得碳微球,在碳微球活化后,以 AgNO_3 溶液为原料,制备出核壳结构 Ag@碳微球。随着 AgNO_3 溶液浓度的改变,核壳结构 Ag@碳微球的形貌会发生变化。通过调控反应条件可以制备出不同尺寸、纳米银颗粒分布均匀的复合碳微球。这种复合碳微球含有纳米银颗粒,可以抑制很多致命细菌,具有吸附和抑菌的双重功效。

2.4 用作催化剂载体

催化剂载体直接影响催化剂的催化性能。目前,国内外研究较多的催化剂载体主要有 SiO_2 、 Al_2O_3 、玻璃纤维网、空心陶瓷球、层状石墨、石英玻璃管(片)、有机玻璃、光导纤维、天然黏土、树脂、活性炭等。碳微球具有较大的比表面积和较高的体积能量密度,纳米级催化剂颗粒可附着在碳微球表面,因此可显著提高催化剂的利用率。除此之外,由于碳微球排列整齐、结构规整均一而具有固定的间隙,使得液封效应明显降低,催化活性维持在较高水平,因此通常将其作为催化剂载体的首选材料。燃料电池对环境无害,具有较高的能量转化效率,是备受关注的新型替代能源。催化剂是燃料电池的核心,因此开发活性高、寿命长的催化剂成为研究热点。碳微球结构能量密度高,作为燃料电池的催化剂载体具有无可替代的优势。

Xu 等^[42]以重油残渣为碳源,采用 CVD 法制备碳微球,以甲醛作还原剂,通过浸渍还原法在碳微球表面负载纳米 Pt 颗粒。结果表明纳米 Pt 颗粒在碳微球表面分布均匀,颗粒团聚现象极少。循环伏安法测试结果表明,在 1.0mol/L 的硫酸和 2.0mol/L 的甲醇混合液中,在电位 0.7V 左右出现甲醇氧化峰值,说明制备的催化剂对甲醇具有良好的电催化性能。

除了用作燃料电池催化剂载体外,碳微球还可应用于其他催化领域,如用作光催化剂载体,将碳微球/ TiO_2 用于甲基紫染料的光化学降解反应^[43-44]。Leskey 等^[45]在碳微球上负载 Pd 催化剂用于乙烯催化加氢反应,制备的碳微球负载 Pd 催化剂可以明显提高反应效率。

2.5 用作其他功能材料

除了上述应用外,碳微球的另一重要用途是作为高效液相色谱填充剂^[5]。液相色谱要求填充剂具

有膨胀系数小、化学惰性好、耐强酸强碱、耐高温等特性。碳微球在制备光子晶体这种光电材料方面具有较大潜力。任文芳^[46]采用 CVD 法,以 C_2H_2 为碳源,Ar 气为载气,制备洋葱状富勒烯和碳微球并研究了催化剂对产物的影响。

碳材料取材方便,且合成的碳膜光伏特性和耐候性能优异,其在太阳能电池中的应用,即作为光伏材料受到高度关注^[47]。碳微球具有化学稳定性、热稳定性、导电和导热性优良的优势,将其作为有机太阳能电池光敏薄膜层的电子受体材料和电子传输材料具有广阔的应用前景。

碳微球具有优异的结构和独特的性质,尤其是溶剂(水)热法制备的碳微球,其表面官能团丰富,无需改性处理就能直接将功能基团接枝在碳微球表面,制备功能添加剂。任建喜^[48]以葡萄糖为碳源制备碳微球,将其作为载体成功制备了 Ag/碳微球抗菌剂。结果表明 Ag/碳微球抗菌剂对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌有良好的抗菌效果,将该抗菌剂添加到聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)中成功制备了 Ag/碳微球抗菌 PET 功能母粒。

3 结语与展望

碳微球的制备方法较多,优势各异,其中 CVD 法、溶剂(水)热法和模板法相对于其他方法而言,技术相对成熟、应用也更为广泛。另外,通过在碳微球上负载其他材料,如在水处理应用方面,在碳微球上负载功能性颗粒,可以达到既吸附重金属离子、又消毒杀菌的多重效果,有利于环境保护。此外,碳微球还可应用于储氢、锂离子电池电极材料、空心球状材料的制作模板等。目前在合成碳微球方面已有很大进展,通过改进可以进一步完善其制备方法,碳微球在不同领域的应用仍有很大的发展空间。

参考文献

- [1] Sun H, Li S. Preparation of novel ordered macroporous carbon spheres by chemical vapor deposition method and their characterization[J]. Chemistry & Bioengineering, 2018, 35(9): 22-24, 29.
- [2] 陈秀娟, 余国云, 王安尊, 等. 微米级碳微球载体的制备[J]. 兰州理工大学学报, 2018, 44(1): 6-10.
- [3] Zhang H J, Ye F, Xu H F, et al. Synthesis of carbon hollow particles by a simple inverse-emulsion method[J]. Materials Letters, 2010, 64(13): 1473-1475.
- [4] 杨阳, 朱玲. 软模板催化法合成石墨化碳微球及其吸附性能研

- 究[J].材料导报,2015,29(8):17-21.
- [5] 鲁丹.金属氧化物空心微球与金属氧化物碳核壳微球的制备及表征[D].上海:华东理工大学,2015.
- [6] 李春艳,刘其城,刘鹏.中间相碳微球的制备与性能[J].长沙理工大学学报:自然科学版,2013,10(2):89-92.
- [7] Hou H Q, Schaper A K, Weller F, et al. Carbon nanotubes and spheres produced by modified ferrocene pyrolysis[J]. Chemistry of Materials, 2002, 14(9): 3990-3994.
- [8] 任斌.超声悬浮共聚法制备聚合物微球及其形态[J].功能高分子学报, 2011, 24(3): 292-296.
- [9] Yoon S, Park Y. Preparation of carbonaceous spheres from suspensions of pitch materials[J]. Carbon, 1992, 30(5): 781-786.
- [10] 许并杜, 罗秋苹. 银/碳微球复合材料的制备和表征[J]. 中国材料进展, 2009, 2(1): 23-25.
- [11] 廉优芬, 闫碌碌, 王羽, 等. 果糖一步水热合成碳微球固体酸催化纤维素水解[J]. 化学学报, 2014, 72(4): 502-507.
- [12] Wang Yunpeng, Qiu Jieshan, Wang Dehe, et al. A novel form of carbon micro-balls from coal[J]. Carbon: An International Journal Sponsored by the American Carbon Society, 2003, 41(4): 767-772.
- [13] 张永超. 碳微球的水热法合成及其性能研究[D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2008.
- [14] 卫英慧, 林丽霞, 侯利锋, 等. 一种用球墨铸铁制备碳微球的方法: 中国, 200810055382.2[P]. 2009-02-25.
- [15] Jin Y Z, Gao C, Hsu W K, et al. Large-scale synthesis and characterization of carbon spheres prepared by direct pyrolysis of hydrocarbons[J]. Carbon, 2005, 43(9): 1944-1953.
- [16] Mehraban Z, Farzaneh F, Dadmehr V. Catalytic chemical vapour deposition synthesis of carbon spheres[J]. Materials Letters, 2009, 63(20): 1653-1655.
- [17] Miao J Y, Dennis W H, Chang C C, et al. Uniform carbon spheres of high purity prepared on kaolin by CCVD[J]. Diamond and Related Materials, 2003, 12(8): 1368-1372.
- [18] Wen Z H, Wang Q, Zhang Q, et al. Hollow carbon spheres with wide size distribution as anode catalyst support for direct methanol fuel cells [J]. Electrochem Commun, 2007, 9: 1867-1872.
- [19] Wang Qing, Li Hong, Chen Liquan, et al. Novel spherical microporous carbon as anode material for Li-ion batteries[J]. Solid State Ionics, 2002, 152: 43-50.
- [20] 杨太永, 顾作宁, 万勇. 微碳球作为橄榄油润滑添加剂的摩擦学性能的研究[J]. 机械工程与技术, 2018, 7(5): 328-335.
- [21] Jang J, Lim B. Spatial fourier-transform analysis of the morphology of bulk heterojunction materials used in plastic solar cells[J]. Advanced Material, 2002, 19: 1390-1398.
- [22] Song Yanyan, Li Ying, Xia Xinghua. One-step pyrolysis process to synthesize dispersed Pt/carbon hollow nanospheres catalysts for electrocatalysis[J]. Electrochemistry Communications, 2007, 9: 201-205.
- [23] Wu Shuying, Ding Yunsheng, Zhang Xiaomin, et al. Synthesis and characterization of carbon thin wires linked carbon hollow spheres encapsulating Ag nanoparticles[J]. Materials Letters, 2008, 62: 3301-3304.
- [24] Kodama M, Fujiura T. Preparation of mesocarbon microbeads with an arrow size distribution[J]. Carbon, 1988, 26(4): 595-598.
- [25] Liu Boyang, Meng Qingchang, Jia Dechang. A novel method for preparation of hollow carbon spheres under a gas pressure atmosphere[J]. Carbon: An International Journal Sponsored by the American Carbon Society, 2007, 45(3): 668-670.
- [26] Pol V G, Motiei M, Gedanken A, et al. Carbon spherules: synthesis, properties and mechanistic elucidation [J]. Carbon, 2004, 42(1): 111-116.
- [27] Cai P J, Feng L. Synthesis of hollow carbon spheres by one convenient method [J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 108: 1-3.
- [28] Liu J, Shao M, Tang Q, et al. A medial-reduction route to hollow carbon spheres[J]. Carbon, 2003, 41(8): 1682-1685.
- [29] Yang Qing, Xu Liqiang, Zhang Wanqun. A novel route to hollow and solid carbon spheres [J]. Carbon: An International Journal Sponsored by the American Carbon Society, 2005, 43(5): 1090-1092.
- [30] Luo Tao, Gao Lisheng, Liu Jianwei, et al. Olivary particles: unique carbon microstructure synthesized by catalytic pyrolysis of acetone[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109: 15272-15277.
- [31] Sun X M, Li Y D. Ga₂O₃ and GaN semiconductor hollow spheres[J]. Angew Chem Int Edit, 2004, 43(29): 3827-3831.
- [32] Li X L, Lou T J, Sun T J, et al. Highly sensitive WO₃ hollow-sphere gas sensors[J]. Inorg Chem, 2004, 43(17): 5442-5449.
- [33] Shen W H, Zhu Y F, Dong X P, et al. A new strategy to synthesize TiO₂-hollow spheres using carbon spheres as template [J]. Chemistry Letters, 2005, 34(6): 840-841.
- [34] Sun X M, Li Y D. Study of the temperature-programmed reaction synthesis of early transition metal carbide and nitride catalyst materials from oxide precursors [J]. Angew Chem Int Ed, 2004, 43: 597-601.
- [35] Zhang Feibao, Li Hulin. Synthesis of hollow carbon microspheres in ionic liquids and their electrochemical capacitance characteristic[J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 98: 456-458.
- [36] 宋晓岚, 考磊, 张颖, 等. NaOH 活化制备中空碳微球及其电化学性能研究[J]. 电源技术, 2018, 42(11): 134-137.
- [37] Wang Q, Li H, Chen L Q, et al. Novel spherical microporous carbon as anode material for Li-ion batteries[J]. Solid State Ionics, 2002, 152-153: 43-50.
- [38] Lee K T, Jung Y S, Oh S M. Synthesis of tin-encapsulated spherical hollow carbon for anode material in lithium secondary batteries[J]. Journal of America Chemistry Society, 2003, 125(19): 5652-5653.