

水热法制备碳质微球研究进展及应用

刘欣悦^{1,3} 钟溢健^{1,3} 陈南春² 解庆林^{1,3*}

(1.桂林理工大学环境科学与工程学院,桂林 541004;2.桂林理工大学材料科学与工程学院,桂林 541004;3.广西环境污染控制理论与技术重点实验室,桂林 541004)

摘 要 碳在自然界中分布广泛,在生物质中含量尤为丰富。依据碳材料的特殊组构性能,综述了生物质在水热条件下所制备碳微球的组成结构,讨论在底物中加入添加剂对碳微球物理化学性质的影响,并分析其形成机理。阐述水热法制备碳微球在环境修复、催化载体、电化学电极、电容器与生物医药等相关领域的应用。最后对碳微球的应用与前景进行展望,并提出复合碳微球将是今后的主要发展方向。

关键词 生物质,水(溶剂)热法,添加剂,复合碳微球

Research progress and application of hydrothermal synthesis of carbon microsphere

Liu Xinyue^{1,3} Zhong Yijian^{1,3} Chen Nanchun² Xie Qinglin^{1,3}

(1.College of Environmental Science and Engineering,Guilin University of Technology,Guilin 541004;2.College of Materials Science and Engineering,Guilin University of Technology,Guilin 541004;3.The Guangxi Key Laboratory of Theory and Technology for Environmental Pollution Control,Guilin 541004)

Abstract Carbon is widely distributed in nature. It is especially abundant in biomass. Therefore, nanocarbon microspheres occupy a special position in many nanomaterials. The morphology features and surface functional groups of carbon microspheres obtained from single biomass (mono saccharide, cellulose, starch) hydrothermal process were reviewed. The effects of additives on carbon microsphere's physicochemical properties were discussed. And the formation mechanism of carbon microspheres in hydrothermal process were analyzed. Besides, the application of carbon microspheres in environmental remediation, catalytic carrier, electrochemical electrode, capacitor, and bio-pharmaceuticals industries and other related fields were summarized.

Key words biomass, hydrothermal method, additive, compound carbon microsphere

生物质作为分布广泛、廉价易得的资源型、无毒、无公害,且具有高生物相容性、高碳含量的材料,成为生产碳材料的主要来源^[1-4]。碳材料由于结构独特、物理化学性质优异、生物相容性好、绿色环保等特点,在化工、材料、生物医药等领域应用广泛^[5]。碳微球是一种粒径介于纳米与微米之间的球形碳材料,由无定形碳包裹石墨核结构而构成。由于其具有高比表面、优异的化学稳定性及热稳定性等物理化学性质,可以用于制备复合材料、吸附材料基底、锂离子电池负极材料基底和储氢材料等一系列高性

能碳材料。但由于碳微球合成存在工艺复杂、产率低等问题,难以进行大规模的工业生产,其合成制备方法一直是近年来的研究热点^[6]。

目前制备碳微球的方法主要有溶剂(水)热法、化学气相沉积法(CVD法)、模板法、机械球磨法和乳化法^[7-11],它们的优缺点对比如表1所示。其中水热法制备的碳微球^[7]具有碳元素回收率高、表面活性位点数、含氧官能团数量多等优点^[12-15]。因此,水热法合成碳质微球具有重要的价值和应用前景。

基金项目:国家自然科学基金委地区基金(4166020069);广西环境污染控制理论与技术重点实验室研究基金资助(001102216078);桂林理工大学科研启动基金资助项目(GUTQDJJ2015027)与广西中青年能力项目(2018KY0249)

作者简介:刘欣悦(1995-),女,硕士研究生,主要研究方向为环境功能材料制备及其处理含重金属离子废水。

联系人:解庆林(1963-),男,博士,教授,主要研究领域为水污染控制工程。

表 1 不同碳微球制备方法的对比

制备方法	分类	优点	缺点
水热法	有催化化学气相沉积	成本低、产率高,碳元素回收率高,表面含氧官能团丰富,耗能少、环境友好	石墨化程度低,需要惰性气氛后处理
CVD	无催化化学气相沉积	石墨化程度高	表面官能团少、成本高、产率低碳元素回收率低
模板法	硬模板法	形貌可控、粒径均一	工艺复杂、去除模板易破坏碳微球结构
机械球磨法	软模板法	工艺简单、操作方便、成本低	物理化学性质难以调控、碳微球形度差、均一性差
乳化法		分散性好	热稳定介质要求高,需要进一步氧化处理,工艺复杂成本高

1 单糖为底物制备碳微球

单糖是指分子结构中含有 3~6 个碳原子的糖,用于制备碳微球的单糖主要是戊糖和己糖。以单糖为前驱体的水热碳化制备碳微球的方法简单、耗能少,无需任何前处理。

1.1 单一单糖为底物碳源

实验室中制备碳微球的碳源主要有己糖和戊糖。Titirici 等^[16]利用己糖和戊糖为底物,采用水热法制备出碳微球,并从颗粒形态、化学组成和结构角度比较了不同单糖获得的碳微球性质。研究表明,在戊糖和己糖制备出的碳材料中可以观察到明显的结构和形态差异,而考察其物理化学性质发现,不同类别的单糖为碳源制备的碳微球物理、化学性质具有极大的相似性。

戊糖或己糖溶液在水热条件下,分子之间进行脱水,形成芳香类化合物或寡聚糖为溶质的混合溶液;当溶液中的溶质达到过饱和度时,溶质进一步增加导致团聚从而爆发式成核;最后进入 Lamer 第三阶段即生长阶段,由于是通过原子或离子沉积的方式生长,内核开始长大并且表面越来越光滑,形状也越来越规则,其机理示意图见图 1。



图 1 水热条件下 D-木糖为底物制备碳微球机理示意图

1.2 非单一单糖为底物

以单糖为底物制备的碳微球表面存在羟基和羧基,为了进一步优化碳微球的吸附性能,Cai 等^[17]利用葡萄糖与 AlCl_3 在较低温度下 (130°C) 加热 12h,制备出形貌均匀、表面光滑的碳微球 (HTC),然后在 300°C 空气中加热 5h 制备出吸附性能优良的 HTC-COOH,其对铀的最大吸附量为 163mg/g 。

Ryu 等^[18]在水热条件下,以酚化合物-木糖为

底物,制备了直径为 $1\sim 4\mu\text{m}$ 的碳微球。间苯三酚添加到木糖溶液中可使碳微球的收率大幅增加 (大约 20 倍)。单糖在水热碳化过程中会脱水成呋喃化合物,呋喃化合物随后会与间苯三酚发生反应。实验发现,在制备出的碳微球中存在多种氧官能团,包括羟基、羰基、羧基、醚、醌和酯基。这是由于酚类化合物含有的 OH 基团与呋喃化合物连接反应形成的 C—O—C 键优先存在于碳微球的核心,而后在无定形碳表层形成了大量含氧官能团。

向葡萄糖溶液中加入添加剂,可改变碳微球的物理化学性质,制备出含有新官能团的碳微球或金属-碳质复合微球。Qi 等^[19]以磺基苯磺酸和葡萄糖作为共聚单体,通过水热碳化反应,制备出的固体酸催化剂在离子液体环境中对纤维素表现出良好的催化水解性能。

2 多糖为底物制备碳微球

多糖是由糖苷键结合的糖链,至少超过 10 个单糖组成的聚合糖高分子碳水化合物,可用通式 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ 表示^[20]。多糖类在水解过程中,往往会产生一系列的中间产物,最终得到完全水解的单糖。而在水热条件下,水解多糖需消耗较多能量,使用催化剂催化水解多糖可改善这一问题。因此,寻找合适的催化剂或添加物对多糖进行处理是近年来的研究热点。

2.1 纤维素为碳源

纤维素由于在水热碳化制备碳微球过程中极难水解,需向其中添加金属盐做催化剂来制备出碳微球^[21-24]。Wu 等^[25]采用羧甲基纤维素与乙酸镍水热碳化合成直径为 $1\sim 3\mu\text{m}$ 的顺磁性中孔碳球。Dinjus 等^[26]将具有 10% 干组分的纤维素溶液在 170°C 水热条件下加热 17h,制得了碳微球。

2.2 淀粉为碳源

如何在水热条件下使淀粉碳化为具有规则形状、高表面积碳微球是近些年的研究热点。最常

用方法是以淀粉为底物,向其中添加金属离子或金属氧化物在水热条件下制备^[27-30]。

Xu等^[31]将淀粉作为碳源,向其中添加KOH,水热碳化条件下生成具有规则球形和高表面积碳微球。Wang等^[32]发现铁离子和氧化铁纳米粒子可以在温和的条件下($<200^{\circ}\text{C}$)有效地催化淀粉和米粒的水热碳化,在 Fe^{2+} 存在下,可以获得空心 and 块状碳微球。而 Fe_2O_3 纳米颗粒的存在会导致淀粉在水热条件下形成非常细的绳状碳纳米结构。

2.3 甘蔗渣(生物质)为碳源

Sakdaronnarong等^[33]研究了从甘蔗渣中选择性分馏纤维素来生产可发酵糖。他们使用5种不同类型的固体酸催化剂(SAC)通过水热预处理甘蔗渣进行分级分离,并在中等温度下与乙酸胆碱离子液体进行组合;最后分馏的黑液通过处理,可以从乙酸胆碱离子液体中沉淀出木质素;将其降解可得到具有芳香结构的苯酚,而木质素分子中的其他糖残基则形成环化合物,这些化合物以壳状形状进行缩聚,从而形成碳微球。

3 碳微球的应用

水热法制备的碳微球广泛应用于吸附剂^[34]、催化剂^[35]、电容器材料^[36]、电极修饰材料^[37]、储氢材料^[38]和中空模板材料^[39]等领域。

3.1 吸附剂

碳微球由于表面存在含氧官能团(主要为—OH和—COOH)和孔隙,可以对水相中存在的正价金属离子进行吸附。为了使碳微球有利于进行固液分离,通常采用共沉淀法或在水热反应中引入磁性离子,使磁性嵌入碳微球表面或被包裹于碳层中进行磁性分离。

Lu等^[40]制备出的磁性碳微球可在120min内从10.0mg/L Se(IV)的Se(IV)-Cr(VI)共存体系中除去100% Se(IV)和100% Cr(VI),并且其分离性良好。以碳微球为载体,通过分子印迹聚合物(MIP)表面聚合,制备出具有特异性能的分子印迹材料(MIP-CMSs),可以吸附全氟辛酸磺酸^[41]。以碳微球作为模板,通过水热法制备层状双氢氧化物涂层(LDHs)空心碳微球复合材料,可用于去除Pb(II)和腐殖酸。LDHs空心碳微球复合材料可同时去除废水中不同金属离子和天然有机污染物,在环境治理方面具有应用前景^[42]。

3.2 催化剂

碳微球作为一种重要载体,其表面的生命结构

特点使其可负载带有催化多糖水解的羧基,或嵌入具有催化能力、合理带隙的过渡金属或金属氧化物粒子,使其在光、电、光电催化条件下对有机物进行催化。Qi等^[43]采用葡萄糖的水热碳化制备碳微球材料,并直接用于果糖催化脱水生成5-羟甲基糠醛(5-HMF),而无需任何原位官能化或后修饰。Wang等^[44]制备了具有合理带隙、优良导电性和光催化性的碳复合材料 $\text{C}@\text{BiVO}_4$,该材料可通过吸附和光催化的协同作用共同去除罗丹明B。

3.3 电容器

近些年,随着电子设备的快速升级,人们对大电容、充放电电容保持率高、电阻低、使用寿命长,并且对环境友好的电容器需求更加迫切。碳微球由于稳定性良好,可以改善电容器的充放电循环寿命。以碳微球作为基体支撑材料和模板材料, NiCo_2O_4 可在碳微球表面更好地生长。例如Li等^[45]通过硬模板诱导水热合成和煅烧的两步法制备复合 $\text{C}@\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 空心微球(HSS)作为电极材料,该材料表现出大特定电容、良好的循环稳定性、电阻低等良好特性。Elmouwahidi等^[46]成功地制备了涂有钒的碳-干凝胶微球,并且在双电极系统中测试了它们的超级电容器性能。研究表明,钒-碳-干凝胶微球具有224F/g的高电容,以及高电容保持率。

3.4 生物电极材料

由于碳微球所用碳源均来源于生物质,对生物体无毒害作用,故以生物质通过水热法制备的碳微球具有很好的生物相容性。Wang^[32]采用水热法制备碳微球并用于电极改性,实验发现,血红蛋白可负载在壳聚糖包覆的碳微球电极上,修饰电极显示出良好的灵敏度、重现性和稳定性。

3.5 储氢材料

氢是一种清洁型能源,但由于其特殊性质导致储存和运输困难。相对于传统储氢方法,使用固态储氢材料储氢容量大,可大大提高储氢与运输的安全性。碳微球的储氢能力主要是来自碳微球对氢气的物理吸附。但碳微球与氢的结合能力较其他材料弱,所以通常将碳微球与金属材料进行复合来提高储氢能力。Elsabawy等^[47]合成的三元体系由在空心碳纳米球(HCNS)中分布的金属镁离子、嵌入的铂纳米颗粒(NP)和碳基本身构成,具有氢释放的特性。相对于单一材料,制备的 $\text{Mg}/\text{HCNS}/\text{Pt}$ 复合材料对氢的储存能力大大增强。

3.6 中空模板材料

由于碳微球在高温充氧条件下可以与氧气反应

生成二氧化碳,利用这一化学性质,碳微球可作为制备中空材料的模板剂。Li 等^[48]制备了具有外部纳米片状 SiO_2 壳和内部碳壳的双壳 C/SiO_2 中空微球,与原始气溶胶颗粒相比,通过简便方法制备的这一新微球具有高表面积和孔体积,可增强酶的负载能力。研究表明,中空微球的纳米片状 SiO_2 壳有利于 $\text{AuNP}(\text{C}/\text{SiO}_2/\text{Au})$ 的固定,并防止它们在 500°C 下的生长和迁移。 AuNP 在 850°C 下显示出高催化活性和极高的化学稳定性。

4 结语与展望

碳微球在纳米材料中地位特殊,而生物质水热法合成碳微球符合能耗低、无污染等绿色化学的要求,合成的碳微球具有多活性位点、良好的化学稳定性、生物相容性等特点,在催化、环境、电化学、医疗等领域得到广泛应用。

因此,以生物质为前驱体水热制备碳微球今后的研究方向应为:

(1) 细致探究碳微球核石墨结构的构成方式。

(2) 深入探讨前驱体性质对生成碳微球的物理化学性质的影响。

(3) 解释水热碳化过程中不同参数变量控制对中间产物种类、成分和碳微球物理化学性质的影响,以及影响机理。

但碳微球本身还具有石墨化程度低、与氢结合能力低等缺点,需要经过后续高温碳化处理,其性质才能得到改善,而复合碳微球材料正好可以取长补短并具有广阔的发展前景。虽然碳微球的应用广泛,但目前其生产应用仍停留在实验室水平,如何批量制备,实现市场化广泛应用仍需要不懈的努力。

参考文献

- [1] Alonso D M, Bond J Q, Dumesic J A. Catalytic conversion of biomass to biofuels[J]. *Green Chemistry*, 2010, 12(9): 1493-0.
- [2] Alberto G, Gabriele D G. Novel kinetic studies on biomass hydrothermal carbonization[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 266: 189-193.
- [3] Chao W, Ye X, Hanwei W, et al. All-round utilization of biomass derived all-solid-state asymmetric carbon-based supercapacitor[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 528: 349-359.
- [4] Kangxin X, Huan L, Yang L, et al. Correlations between hydrochar properties and chemical constitution of orange peel waste during hydrothermal carbonization [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 265: 432-436.
- [5] Berge N. Hydrothermal carbonization of municipal waste streams[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(13): 5696-5703.
- [6] Tolkachov M, Sokolova V, Loza K, et al. Study of biocompatibility effect of nanocarbon particles on various cell types/r, in vitro[J]. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 2016, 47(2-3): 216-221.
- [7] Qi Y, Zhang M, Qi L, et al. Mechanism for the formation and growth of carbonaceous spheres from sucrose by hydrothermal carbonization[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(25): 20814-20823.
- [8] Bobleter O. Hydrothermal degradation of polymers derived from plants[J]. *Progress in Polymer Science*, 1994, 19(5): 797-841.
- [9] Funke A, Ziegler F. Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering[J]. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2010, 4(2): 160-177.
- [10] Tuo Z, Ying Y, Danrong L, et al. Facile low-temperature one-step synthesis of pomelo peel biochar under air atmosphere and its adsorption behaviors for $\text{Ag}(\text{I})$ and $\text{Pb}(\text{II})$ [J]. *Science of The Total Environment*, 2018, 640-641: 73-79.
- [11] Dyer J, Palejwala A, Ellis A, et al. Expression of monosaccharide transporters in the intestine of human diabetics[J]. *Gastroenterology*, 2000, 118(4): A885.
- [12] Rahmoune H, Thompson P W, Ward J M, et al. Glucose transporters in human renal proximal tubular cells isolated from the urine of patients with non-insulin-dependent diabetes[J]. *Diabetes*, 2005, 54(12): 3427-3434.
- [13] Zhang M, Yang H, Liu Y, et al. Hydrophobic precipitation of carbonaceous spheres from fructose by a hydrothermal process[J]. *Carbon*, 2012, 50(6): 2155-2161.
- [14] Kang S, Li X, Fan J, et al. Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of lignin, cellulose, d-xylose, and wood meal[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(26): 9023-9031.
- [15] Shen J, Wyman C E. A novel mechanism and kinetic model to explain enhanced xylose yields from dilute sulfuric acid compared to hydrothermal pretreatment of corn stover[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(19): 9111-9120.
- [16] Maria-Magdalena Titirici, Markus Antonietti. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization[J]. *Chemical Society Reviews*, 39.
- [17] Cai H, Lin X, Qin Y, et al. Hydrothermal synthesis of carbon microsphere from glucose at low temperature and its adsorption property of uranium(VI) [J]. *Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry*, 2017, 311(1): 1-12.
- [18] Ryu J, Suh Y W, Dong J S, et al. Hydrothermal preparation of carbon microspheres from mono-saccharides and phenolic compounds[J]. *Carbon*, 2010, 48(7): 1990-1998.
- [19] Qi X, Lian Y, Yan L, et al. One-step preparation of carbonaceous solid acid catalysts by hydrothermal carbonization of glucose for cellulose hydrolysis[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2014, 57(4): 50-54.

- [20] Teri G, Luo L, Savage P E. Hydrothermal treatment of protein, polysaccharide, and lipids alone and in mixtures[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(12): 7501-7509.
- [21] Suh J K F, Matthew H W T. Application of chitosan-based polysaccharide biomaterials in cartilage tissue engineering: a review[J]. *Biomaterials*, 2000, 21(24): 2589-2598.
- [22] Fang Z, Minowa T, Fang C, et al. Catalytic hydrothermal gasification of cellulose and glucose[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(3): 981-990.
- [23] Sevilla Solis, Marta, Fuertes Arias A B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose[J]. *Carbon*, 2009, 47(9): 2281-2289.
- [24] Moon R J, Martini A, Nairn J, et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(7): 3941-0.
- [25] Wu Q, Li W, Tan J, et al. Hydrothermal carbonization of carboxymethylcellulose: one-pot preparation of conductive carbon microspheres and water-soluble fluorescent carbon nanodots[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 266: 112-120.
- [26] Dinjus E, Kruse A, Troger N. Hydrothermal carbonization-influence of lignin in lignocelluloses[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2011, 34(12): 2037-2043.
- [27] Richard Evans Schultes, Paul E. Ranstad. Corn: chemistry and technology[J]. *Economic Botany*, 1988, 42(1): 85-85.
- [28] Cui X, Antonietti M, Yu S H. Structural effects of iron oxide nanoparticles and iron ions on the hydrothermal carbonization of starch and rice carbohydrates[J]. *Small*, 2010, 2(6): 756-759.
- [29] Haibo O, Cuiyan L, Jianfeng H, et al. Synthesis of carbon/carbon composites by hydrothermal carbonization using starch as carbon source[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(24): 12586.
- [30] Li Zhengwen. Effects of hydrothermal carbonization condition on characteristics of starch carbonaceous spheres[J]. *Journal of Nanjing University of Technology*, 2013, 5(7): 35-39.
- [31] Xu S, Liu C, Ye F, et al. Alkali-assisted hydrothermal route to control submicron-sized nanoporous carbon spheres with uniform distribution[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2017, 515: 1-11.
- [32] Wang W C, Yan L J, Shi F, et al. Application of carbon-microsphere-modified electrodes for electrochemistry of hemoglobin and electrocatalytic sensing of trichloroacetic acid[J]. *Sensors* (14248220), 2016, 16(1): 6.
- [33] Sakdaronnarong C, Pipathworapoom W, Vichitsrikamol T, et al. Integrative process for a sugarcane bagasse biorefinery to produce glucose, bio-oil and carbon microspheres[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018, 116: 1-13.
- [34] Li P, Xing C A, Hu T P, et al. Synthesis of carbon microsphere under hydrothermal carbonization process and its adsorption for formic acid and ammonia[J]. *Journal of Biobased Materials & Bioenergy*, 2014, 8(1): 21-26.
- [35] Qiao A N, Meng Y U, Zhang Y, et al. Fe_3O_4 @carbon microsphere supported ag—au bimetallic nanocrystals with the enhanced catalytic activity and selectivity for the reduction of nitroaromatic compounds[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(42): 22432-22440.
- [36] 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.
- [37] Yang W, Yang L, Rongjie L, et al. Densely-stacked N-doped mesoporous TiO_2 /carbon microsphere derived from outdated milk as high-performance electrode material for energy storage[J]. *Ceramics International*, 2018, 13: 147-159.
- [38] Zheng M, Zhang H, Xiao Y, et al. Large-scale synthesis and enhanced hydrogen storage of monodispersed sulfur-doped carbon microspheres by hydro-sulfur-thermal carbonization of starch[J]. *Materials Letters*, 2013, 109: 279-282.
- [39] Yuan G, Wang G, Wang H, et al. A novel sulfur/carbon hollow microsphere yolk? Shell composite as a high-performance cathode for lithium sulfur batteries[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2015, 19(4): 1143-1149.
- [40] Lu J, Fu F, Zhang L, Tang B. Insight into efficient co-removal of Se(IV) and Cr(VI) by magnetic mesoporous carbon microspheres: performance and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 346.
- [41] Guo H, Liu Y, Ma W, et al. Surface molecular imprinting on carbon microspheres for fast and selective adsorption of perfluorooctane sulfonate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 348: 29-38.
- [42] Huang S, Song S, Zhang R, et al. Construction of layered double hydroxides/hollow carbon microsphere composites and its applications for mutual removal of Pb(II) and humic acid from aqueous solutions[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(12): 11268-11279.
- [43] Qi X, Liu N, Lian Y. Carbonaceous microspheres prepared by hydrothermal carbonization of glucose for direct use in catalytic dehydration of fructose[J]. *RSC Adv*, 2015, 5(23): 17526-17531.
- [44] Wang X, Zhou J, Zhao S, et al. Synergistic effect of adsorption and visible-light photocatalysis for organic pollutant removal over BiVO_4 /carbon sphere nanocomposites[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 8(15): 17-25.
- [45] Li W, Yang F, Hu Z, et al. Template synthesis of $\text{C@NiCo}_2\text{O}_4$ hollow microsphere as electrode material for supercapacitor[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018: 749.
- [46] Elmouwahidi A, Esther Bailón-García, Agustín F. Pérez-Cadenas, et al. Development of vanadium-coated carbon microspheres: electrochemical behavior as electrodes for supercapacitors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018: 1802337.
- [47] Elsabay K M, Fallatah A M. Over saturated metallic-Mg-ions diffused hollow carbon nano-spheres/Pt for ultrahigh-performance hydrogen storage[J]. *Materials Letters*, 2018, 221: 139-142.
- [48] Li X, Luo F, He G. Activation of the solid silica layer of aerosol-based C/SiO_2 particles for preparation of various functional multishelled hollow microspheres[J]. *Langmuir*, 2015, 31(18): 5164-5173.