

空心碳球的制备进展研究

周婷婷¹ 周福芬¹ 黄丁¹ 甘玉玲¹ 张星^{1,2} (通讯作者)

1 兴义民族师范学院 物理与工程技术学院, 贵州兴义, 562400;

2 黔西南州微纳功能材料重点实验室, 贵州兴义, 562400;

摘要: 空心碳球具有独特的空心内腔与多孔壳体结构, 比表面积大、化学稳定性好且密度低, 在能源储存、催化、吸附和生物医药等领域, 空心碳球展现出良好应用前景。本文综述了空心碳球的研究进展, 详细介绍其结构特点、制备方法及应用领域。但实际应用面临模板制备成本高、能耗大等挑战。未来需开发更环保、高效的制备技术, 以推动空心碳球在各领域的广泛应用。

关键词: 空心碳球; 结构特点; 制备方法

DOI: 10.69979/3041-0673.25.10.042

1 空心碳球的结构特点

空心碳球体(简称HCS)是一种由中空内腔与多孔壳体构造, 结构与功能效应相连接的碳基纳米材料。观其形貌, HCS往往由单层甚至多层石墨化碳壳组成, 内核呈空腔状, 壳壁厚度灵活可调, 介于10-200nm之间, 而空腔直径从几十纳米到数微米不等。其外壳更展现出层次分明的多孔架构, 包括微孔(小于2nm)、介孔(2-50nm)、大孔(超过50nm)等多种类型。

空心的构造极大地扩大了物质的比表面积, 从而创造出丰富的活性点, 对物质的吸附、反应和表面传输过程都极为有利, 在催化反应、吸附分离等诸多领域都显示出非同一般的价值。碳材料本身具有优异的化学稳定性, 空心碳球能在多变的化学环境中保持结构的稳定, 不仅能抵抗一定的酸碱侵蚀, 还能在高温下承受氧化作用, 所以能适用于各种复杂的化学反应体系。

Zhu等人^[1]深入探究空心碳球结构中引入聚乙烯吡咯烷酮后力学性质的增强效应, 他们发现聚乙烯吡咯烷酮前驱体在热解过程中产生的残余应力, 是促使结构在屈曲失效前力学性能得以提高的关键机制。与实心材料相比, 空心结构为碳球带来了更低的密度特性—特性在诸如航空航天这样对重量控制极为严苛的领域中展现出了显著的优势。

2 空心碳球的制备方法

2.1 模板法

(1) 硬模板法

硬模板法, 作为制备微碳球的常用手段之一, 其操

作过程: 首先选取具有特定外观形态的固体微粒为模板, 将一层富含碳元素的前驱物质均匀地包裹在其表层; 随后, 这些前驱物质通过碳化等精细工艺, 转化为碳素外壳; 最后去掉模板, 就得到了中空的结构碳球。在这个过程中, 常见的模板材料覆盖了二氧化硅、高分子微球等多种类型。李登臣等^[2]采用硬模板法, 以SiO₂为模板, 结合碳化蚀刻工艺制备壳层厚度为20-30 nm, 内腔厚度为200 nm左右的中空结构碳球, 进行电磁仿真, 雷达反射截面积。经测试, 吸波蜂窝芯在同方向水平极化时达到-32.3 dB, 在同方向垂直极化时达到-27.2 dB。验证了这种材料具有卓越的吸波性能和应用效果。

(2) 软模板法

软模板法, 则采用自组装技术形成的柔性结构, 如表面活性剂、聚合物胶束等作为模板。在合适的条件下, 含碳前驱体在软模板的引导下聚集、碳化, 最终孕育出微碳球结构的中空。在碳材料制备的科学殿堂中, 双模板法也是倍受青睐的技艺之一, 它以硬模板为核心骨架, 外包软模板, 或以双硬模板协同作用, 对目标材料微观结构进行精细调控。郭德才^[3]等以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为软模板, 将制备的硼氮共掺杂聚合物球分散后, 与CTAB水溶液和氨水混合, 再加入正硅酸乙酯。TEOS水解产生的物质在氨水碱性环境和搅拌作用下, 围绕CTAB胶束与硼氮共掺杂聚合物球等进行组装和搅拌, 经过离心、水洗、醇洗、干燥、碳化等工艺, 得到含硼氮共掺杂的空心碳球。软模板法的优点是模版去除容易, 操作相对简单, 可以在一定程度上调控产品的结构和性能。

2.2 水热法

水热法又称热液合成法,属于液相化学法领域,其核心在于密闭的压力容器内,借助高温高压的极端条件,以水或其他溶剂为媒介,对所需材料进行精雕细琢。余龙等^[4]将葡萄糖、尿素、十二烷基硫酸钠溶于水超声后,在160℃下进行12小时的水热反应,得到空心碳球;再活化反应将尿素和硫脲分别接枝到表面富含羟基的空心碳球上,制备了两种平均直径为4.86 μm的新型增强吸附剂Urea-CS和Thiourea-CS,其吸附量和去除率在pH为1-4时迅速增加,在pH为6时达到最大值,通过实验证明了吸附剂的稳定性和可重复使用。

2.3 电弧放电法

利用电弧放电法制备空心碳球时,将含有碳源的电极置于惰性气体环境中,施加高电压形成电弧,高温使电极表面的碳原子蒸发为等离子,小碳分子经过碰撞、合并、聚合、闭合等过程,形成空心碳球,惰性气体起到保护作用,对反应环境起到调节作用。胡枫香等^[5]选用电弧放电法,采用填充法制成阳极棒,以石墨和三聚氰胺为填充物,将这种阳极棒置于800℃的高温环境中,逐渐形成石墨烯晶种或掺杂氮气的碎片,在氮气的氛围中。然后,在诸多因素的综合影响和协同作用下,这些氮掺杂石墨烯晶种或碎片快速发生自组装过程,最终生成氮掺杂空心碳球。制备的氮掺杂了空心碳球,主要有三种元素:碳、氮、氧。其直径范围大多处于110至543 nm之间,球壁厚度则在2至12 nm。球壁内侧结构呈现较为完整的石墨结构,而外侧部分则呈现层状结构,形状不连贯,类似波浪。

2.4 化学气相沉积法

化学气相沉积法是以有机气体为碳源,在高温反应区热解产生碳原子或基团,借助催化剂吸附活性物种,经过聚合、碳化等过程,使碳层沉积生长,形成由于表面张力、碳源分布等因素而形成的空心结构。马亮^[6]等采用乙酰丙酮铜为原料,通过金属有机物的化学气相沉积大量制备直径约30nm的C/Cu壳/纳米颗粒,并通过反应气氛对C壳层厚度进行调节。将C/Cu壳/核纳米颗粒在1300℃真空环境下退火,得到C壳层在2 nm至10 nm范围内厚度调控的中空碳纳米球。黄求来等^[7]化学气相沉积法制备过程将前驱体乙酰丙酮铜汽化,经氢气载运至高温沉积区反应生成碳包铜纳米颗粒,再经抽真

空高温处理,制得粒径10-30 nm、碳层厚度2-3nm的空心碳纳米球。

3 空心碳球材料的应用

3.1 能源储存

锂离子电池方面,空心碳球作为负极材料取得新进展。旋瀚霖等^[8]报道了一种椭球状多孔微米硅通过两次酸刻蚀法制备,然后基于原位聚合反应设计合成氮掺杂纳米碳层包覆椭球状多孔微米硅(CPSi@CN)复合物。该复合材料具有优异的气孔结构,比表面积高,作为锂离子电池负极材料CPSi@CN,显示了较高的初始库伦效率,倍率好稳定性好。中空结构可以有效地吸收锂离子在嵌入和脱嵌过程中产生的体积变化,减少电极材料的粉化和脱落现象,使蓄电池的性能和寿命大大提高。李永素^[9]通过以苯胺-吡咯共聚物空心球为碳源,碳化得到中空碳球,具有高能量密度(15.1 wh·kg⁻¹)和高功率密度(10550 W·kg⁻¹)的特点,并保持长循环稳定性,表明中空碳球作为辅材的空心化导电剂,能有效增强超级电容器的整体能量。

3.2 催化领域

由于空心微碳球结构和表面性质独特,在催化领域表现出良好的应用前景。朱伟俊等^[10]通过碳球和氟化铵的碳化制备杂原子双掺杂多孔空心碳催化剂,不仅实现了N和F的双掺杂,而且使直径300-400 nm的开放的空腔结构。结果表明,该催化剂具有很高的双电子氧还原反应活性,在0.3-0.5V宽电位范围内,H₂O₂选择性高达60%,表明其应用于H₂O₂合成领域的巨大潜力。

3.3 吸附领域

在吸附领域,中空微碳球依靠孔隙结构,成为吸附的绝佳材料。李伟伟等^[11]以多巴胺为二氧化硅作硅源,原位掺杂制磁杂氮介孔空心碳球。通过对Cu²⁺的吸附性能测试发现,随着Cu²⁺初始浓度的升高,吸附量也逐渐增加,当平衡浓度为0.92 mg·L⁻¹时,最大吸附量为53 mg·g⁻¹,此时溶液中的Cu²⁺含量完全符合饮用水标准。验证了该吸附剂对Cu²⁺具有良好的吸附能力。仲辉等^[12]以正硅酸丙酯为硅源,在非表面活性剂条件下,一步制得SiO₂@SiO₂/RF复合物微球,经高温煅烧得到空心介孔碳纳米球。以甲基蓝模拟废水为模型,对其吸附性能进行研究发现,对于亚甲基蓝,碳球在吸附方面表现出良好的吸附性,较大的腔体和较薄的壳壁对吸附性

能的改善更为有利。微碳中空球吸附能力出色,针对重金属离子和有机污染物等污染物质,效果显著,在环境修复、资源回收等领域发挥重要作用。

3.4 生物医药领域

空心微碳球在生物医药领域的应用也日益受到人们的重视。柴进等^[13]蛋黄蛋壳结构纳米复合材料 Au@HCN,采用一步共聚碳化法制备,由金芯和空心碳纳米球壳组成,具有双重抗菌机制,通过电子掠夺的方式去极化菌膜,增强活性氧代谢,抑制耐药菌作用明显。协同光热效应杀菌率达98%,体内实验证明能有效清除感染伤口的耐药菌,促进愈合,抗药性潜力显著。

4 结语

空心碳球凭借其中空构造、可灵活调整的孔隙特征和化学稳定性,在储能、催化反应、吸附处理和生物医药等诸多方面,都显示出极其广泛的应用潜力。目前,如模板合成法、水热合成技术、电弧放电工艺以及化学气相沉积法等制备手段,都在一定程度上实现了对空心碳球结构的精确控制。但在实际应用推进过程中,仍需应对一些挑战,如开发成本更低、环境友好的模板制备技术,在降低能耗和环境污染的同时,优化制备流程,提升规模化生产效率。随着材料科学和技术的不断飞跃,空心碳球在跨学科领域展现出巨大的应用潜力,为解决能源短缺、环境恶化和医疗健康等全球性挑战提供了新的视角。

参考文献

- [1] Z. Zhu, Z. Chen, G. Lin, et al. Buckled amorphous hollow carbon spheres: facile fabrication, buckling process, and applications as electrode materials for supercapacitors [J]. ACS applied materials & interfaces, 2019, 11(33):
- [2] 李登臣, 黄玲, 杨树豪. 超轻型微球介电吸波材料性能及应用研究[J]. 宇航材料工艺, 2024, 54(4): 57-62.
- [3] 郭德才, 卢雪, 米娟, 等. N、B 共掺杂空心碳球结构设计及其锂硫电池性能研究[J]. 电源技术, 2024, 48(8): 1580-1587.
- [4] 余龙, 王德贵, 刘天鸿, 等. 功能化氮掺杂空心碳球的制备及其对 Pb²⁺ 的吸附特性[J]. 广东石油化工学院学报, 2024, 34(04): 46-52.
- [5] 胡枫香, 李玲, 林奎, 等. 氮掺杂空心碳球的制备及其光学性质研究[J]. 无机材料学报, 2016, (8): 827-833.
- [6] 马亮, 侯丽珍, 喻博闻, 等. 空心碳纳米球的可控制备[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2015, 20(2): 225-229.
- [7] 黄求来, 罗海东. 空心碳纳米球在锂离子电池中的性能[J]. 微纳电子技术, 2017, 54(4): 243-248.
- [8] 旋瀚霖, 孙京菲, 郑昕睿, 等. 氮掺杂碳层包覆椭球状多孔微米硅负极材料的制备及储能研究[J]. 材料研究与应用, 2024, 18(6): 969-976.
- [9] 李永素, 易泽军, 邵亚欣, 等. 基于高导电中空碳纳米球的超级电容器性能研究[J]. 功能材料与器件学报, 2024, 30(3): 126-133.
- [10] 朱伟俊, 蔡业钊. N 与 F 共掺杂空心碳球用于电催化合成 H₂O₂ 的试验研究[J]. 中国资源综合利用, 2023, 41(12): 28-30.
- [11] 李伟伟, 姬海洋, 赵兴中, 等. 磁性杂氮介孔空心碳纳米球的制备及吸附 Cu²⁺ 性能测试[J]. 化工技术与开发, 2019, 48(9): 11-14.
- [12] 仲辉, 傅敬, 高栋, 等. 空心介孔碳球的制备及吸附亚甲基蓝性能测试[J]. 安徽化工, 2018, 44(5): 33-36.
- [13] 柴进, 曲昌镇, 李琨鹏, 等. 具有光热和电子掠夺杀菌功能的蛋黄-蛋壳结构金@多孔碳纳米球用于感染伤口愈合[J]. 中国科学: 材料科学(英文版), 2025, 68(2): 597-609.

作者简介: 周婷婷(2000.12-)女,苗族,贵州遵义人,本科在读。

作者简介: 张星(1980.01-)男,汉族,河南南阳人,博士研究生,教授,研究方向:碳纳米材料。

基金项目: 兴义民族师范学院博士科研启动基金(21XYBS18); 贵州省大学生创新创业训练计划项目(202310666107); 兴义民族师范学院科学研究基金(23XYXS25, 23XYTD02)资助项目。