

碳基空心结构纳米材料的制备与应用

张兴淼, 张威, 李伟*

(复旦大学 化学系, 上海 200433)

摘要: 碳基空心结构纳米材料以其独特的结构、优异的物理化学性能及广阔的应用前景, 成为空心结构纳米材料研究和开发的热点领域之一。设计合成新颖的碳基空心结构纳米材料具有重要科学意义和广泛的应用价值。综述近年来碳基空心结构纳米材料在合成、结构、功能化设计以及其相关的应用研究。简要介绍碳基空心结构纳米材料的基本合成策略, 对碳基空心结构纳米材料的结构设计、材料功能化以及其主要应用做了详细叙述。最后对碳基空心结构纳米材料当前在合成及应用方面存在的挑战及机遇进行探讨。

关键词: 空心结构; 碳基纳米材料; 制备方法

中图分类号: TB383 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-008X(2021)03-0042-15

Synthesis and application of carbon-based hollow nanomaterials

ZHANG Xing-Miao, ZHANG Wei, LI Wei*

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Carbon-based hollow nanomaterials have recently become one of the hot research topics because of their unique structures, outstanding physicochemical properties and potential applications. The design and synthesis of novel carbon-based hollow nanomaterials have important scientific significance and wide application value. The recent researches on designing of synthesis, structure, function and applications of carbon-based hollow nanomaterials are reviewed. The common synthesis strategies of carbon-based hollow nanomaterials are briefly introduced. It is described in detail about the structural designing, material functionalization and main applications of carbon-based hollow nanomaterials. At the end of this review, the current challenges as well as opportunities in the synthesis and application of carbon-based hollow nanomaterials are discussed.

Key words: hollow structure; carbon-based nanomaterials; preparation methods

0 引言

空心结构纳米材料由于其较低的质量密度、高的孔隙率和大的表面积一直是先进的纳米材料中最引人关注的材料之一。空心结构纳米材料独特的性质使其在各大领域被广泛应用, 例如: 能量存储与转换、

收稿日期: 2021-05-11; 修订日期: 2021-07-02

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFE201701); 国家自然科学基金面上项目(21975050)

作者简介: 张兴淼(1988-), 男, 博士, 研究方向: 介孔材料的合成及其能源存储及转化。E-mail: xmzhang16@fudan.edu.cn

* 通讯作者: 李伟(1986-), 男, 教授, 博士, 博士研究生导师, 研究方向: 介孔材料的合成及其能源存储及转化。E-mail: weilichen@fudan.edu.cn

引文格式: 张兴淼, 张威, 李伟. 碳基空心结构纳米材料的制备与应用[J]. 黑龙江大学工程学报, 2021, 12(3): 42-56.

催化、水和空气的纯化以及吸附等^[14]。近年来, 研究者们致力于空心结构的合成、表征以及应用探究。许多研究工作在空心结构纳米材料的结构及功能性的设计合成方面提出了许多新颖的见解, 对空心结构纳米材料的发展起到了积极的推动作用^[5~8]。在众多空心结构纳米材料中, 碳基空心结构纳米材料由于碳材料在能源及催化领域巨大的潜在应用价值而备受关注^[9]。

碳基空心结构纳米材料由于比表面积、空腔尺寸、形貌结构和成分可调备受研究者的青睐。基于不同应用的需求, 碳基空心结构纳米材料的研究主要集中于空腔结构、壳层结构以及功能性3个方面的设计合成。研究者们致力于得到具有以下优异性能的碳基空心结构纳米材料: ①大的比表面积和在其表面上有效分散和负载金属纳米粒子或其它活性物质, 功能化表面结构; ②优异的导电性; ③可调的孔隙率及颗粒尺寸; ④较高的机械稳定性^[10]。为了赋予碳材料这些优异性能, 一系列的合成策略已被成功开发, 例如: Stöber法、模板法、微乳液法等^[11~13]。这些工作推动了碳基空心结构纳米材料的发展, 为更深层次理解其合成机理以及拓展相关应用起到了重要作用。

本文总结了近年来碳基空心结构纳米材料在合成、结构、功能化设计以及其相关的应用研究, 碳基空心结构纳米材料的基本合成策略。对碳基空心结构纳米材料的结构设计、材料功能化以及其主要应用做了详细叙述。讨论碳基空心结构纳米材料目前在合成及应用方面存在的挑战及机遇。

1 碳基空心结构纳米材料的合成及应用

1.1 碳基空心结构纳米材料的合成

碳基空心结构纳米材料的合成方法与其它空心结构的制备方法基本一致(图1)^[9]。可分为硬模板法、软模板法和自模板法。最显著的特征是壳层为碳材料。因此, 在已合成模板上成功包覆碳的前驱物是制备碳基空心结构纳米材料的关键。其中软模板法和自模板法在制备碳基空心结构纳米材料时局限性相对较大。软模板法通常采用稳定的表面活性剂胶束或者乳液作为模板, 只能在液相体系中进行碳前驱体的包覆, 其形貌结构, 孔径尺寸相对较难调控^[14]。自模板法指无模板策略, 利用此方法制备碳基空心结构纳米材料一般是碳化一些空心碳前驱物。此外, 近年来一些新型金属有机骨架材料也可通过适当控制煅烧条件得到碳基空心结构, 极大丰富了自模板法制备碳基空心结构纳米材料的范围^[15~16]。

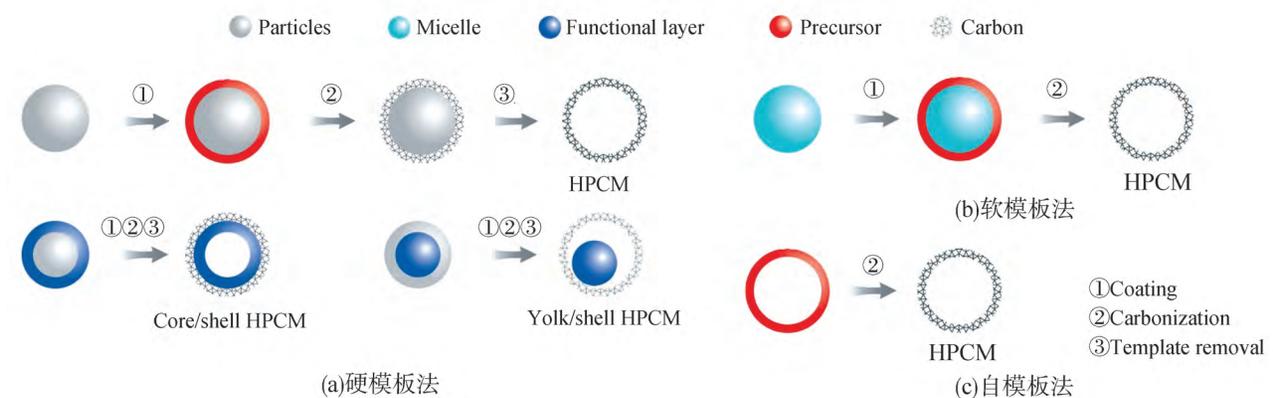


图1 碳基空心结构的合成策略^[9]

Fig. 1 Synthesis of carbon-based hollow nanomaterials^[9]

与软模板法和自模板法相比较, 硬模板法在设计制备碳基空心结构纳米材料方面具有更多优势, 考虑到价格及易操作性, 常选用的硬模板有二氧化硅、金属氧化物和高分子聚合物等。可选择的碳源有甲烷、糠醇、葡萄糖、沥青和酚醛树脂等。此外, 一些含氮化合物(例如苯胺、吡咯、多巴胺和离子液体)

也被用于合成杂原子掺杂的碳^[17]。

碳的前驱物在模板上的包覆策略一般分为物理包覆和化学包覆。物理包覆一般采用气相沉积(CVD)的方法,其中碳源通常选用苯乙烯、乙腈、苯和甲烷等。CVD法的最大优势在于可精确控制碳层厚度,特别是沉积原子层厚度的碳层。但采用此方法制备的碳球尺寸大多局限于较大尺寸(>500 nm),小尺寸空心碳球很难采用这种方法获得。Chen X等^[18]以核壳结构的 $\text{SiO}_2@m\text{-SiO}_2$ 为硬模板,乙烷作为碳源,采用CVD的方法将碳源沉积入介孔氧化硅孔道,后经过氢氟酸将氧化硅模板刻蚀后得到了空心介孔碳材料。通过控制模板的尺寸大小,控制了空心介孔碳球的壳层厚度和空腔大小。此外,由于选用乙烷作为碳源,获得的空心介孔碳球具有较高的石墨化程度,比表面积为 $771 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

化学包覆法是将化学前驱物利用化学反应将其包覆在模板外表面形成模板@碳前驱物核壳结构复合物,然后将复合物在惰性气体中煅烧使得碳前驱物转化为碳层,最后刻蚀模板得到空心结构。碳前驱物化学的发展是这种方法的关键。考虑到酚醛树脂的水解聚合过程及结构都类似于 SiO_2 的形成过程。乔世璋课题组采用了类似的Stöber法的溶胶凝胶过程合成了间苯二酚-甲醛(RF)树脂(酚醛树脂)球,并通过焙烧成功将其转化为碳球^[19],反应机制见图2,间苯二酚和甲醛单体可在乙醇和水混合物体系中通过氢键的相互作用形成乳液液滴,再经过氨水催化发生聚合反应形成酚醛树脂胶体微球。后续的研究表明,这种Stöber法还可以扩展到其它碳前驱物的水解聚合,如酚醛树脂衍生物,聚多巴胺和聚苯并恶嗪等^[20-21]。

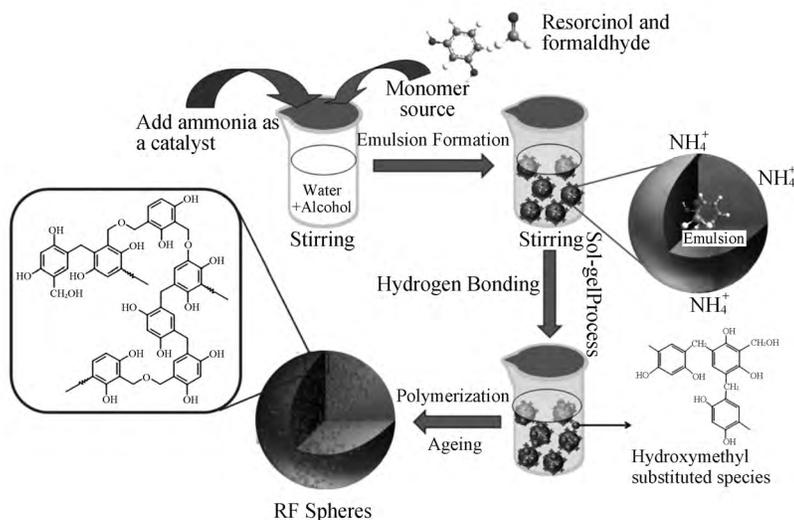


图2 酚醛树脂微球的合成^[19]

Fig. 2 Synthesis of phenolic resin microspheres^[19]

受到硅酸盐溶胶—凝胶工艺成功应用制备空心结构材料的启发,Stöber法体系也被用于合成碳基空心结构纳米材料。用Stöber法体系将 SiO_2 和RF的合成过程相结合,Fuertes等^[22]在水、乙醇和氨水混合体系中加入TEOS、间苯二酚和甲醛一锅法合成了核—壳结构的 $\text{SiO}_2@ \text{RF}$ 微球和空心多孔碳球。殷亚东、郑南峰和霍启升等^[23-25]课题组均独立研究了在氧化硅或者氧化硅核壳结构的纳米粒子表面沉积酚醛树脂与阳离子表面活性剂复合物包覆层,可控的合成空心结构或者Yolk-shell结构的碳基材料。带正电荷的阳离子表面活性剂与酚醛树脂(RF)在带负电荷的氧化硅表面共组装是RF包覆过程中的关键。阳离子表面活性剂的引入,增强了两个带负电荷材料RF和氧化硅内核之间的相互作用,使得RF可以成功包覆在氧化硅核的表面。为了进一步增加空心碳球的孔隙率,郑南峰课题组^[26]开发了一种多步包覆的过程合成三明治结构的 $\text{SiO}_2@ \text{RF}/\text{CTAB} @ \text{SiO}_2$ 复合物。这种结构得到的空心碳球壳层呈泡沫状,与 $\text{SiO}_2@ \text{RF}/\text{CTAB}$ 衍生的空心碳球(比表面积和孔隙率分别为 $639 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.56 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)相比较,具有更高的比表面积($1286 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)和较大孔隙($2.25 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)。此外,在改进的Stöber法体系中,基于氧化硅的寡聚物,

十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)和 RF 共组装的机制, Qiao Z A 等发展了一种氧化硅辅助的过程用来调控孔的结构和尺寸(图 3)^[27]。通过利用 TEOS、甲醛和间苯二酚在乙醇/水/氨水/CTAC 的体系中一步反应制备了 SiO₂@RF/CTAC/SiO₂ 复合微球。在 RF/CTAC/SiO₂ 复合壳层中, SiO₂ 可作为造孔剂, 在去除模板时空心碳球壳层孔径可在 3.2 ~ 3.6 nm 调节。此外, 空心球的尺寸(直径 180 ~ 800 nm)也可通过 TEOS 的用量以及水/乙醇比例得以调控。

随着研究者对碳前驱物化学有了更深入的理解后, 开始致力于简化 Stöber 法体系可控合成空心碳球。近几年, 从不使用表面活性剂到不使用氧化硅, 已经发展了系列通用的合成方法用于空心碳球的制备。Wang S 等^[28]报道了一种氮掺杂聚苯并恶嗪微球和氮掺杂碳微球的简易合成方法。这种聚合物微球由间苯二酚、甲醛和 1, 6-二氨基己烷缩聚得到, 其尺寸可通过调控温度参数进行调节。考虑到带正电的聚苯并恶嗪可以通过静电相互作用吸附在带负电荷的 SiO₂ 表面, 郑南峰课题组进一步设计了无表面活性剂的 Stöber 体系合成氮掺杂的空心碳球。其合成路线及所得产物扫描电镜照片见图 4。当使用间苯二酚/甲醛/乙二胺作为聚苯并恶嗪(PB)前驱体, TEOS 作为 SiO₂ 前驱体时, 在水和乙醇的混合溶剂中可直接在 SiO₂ 球内核表面包覆 PB/SiO₂ 复合材料壳层。在此体系中乙二胺扮演了碱催化剂作用促使 TEOS 的水解。带正电荷的聚苯并恶嗪和带负电荷的氧化硅寡聚体共组装沉积在带负电的 SiO₂ 内核表面, 形成 SiO₂@PB/SiO₂ 核壳结构。该核壳结构可进一步转化为氮掺杂空心碳材料。也可通过改变 TEOS 和 PB 的比例改变空心碳球的结构, 使其从球形形貌转变为碗状空心结构^[29]。

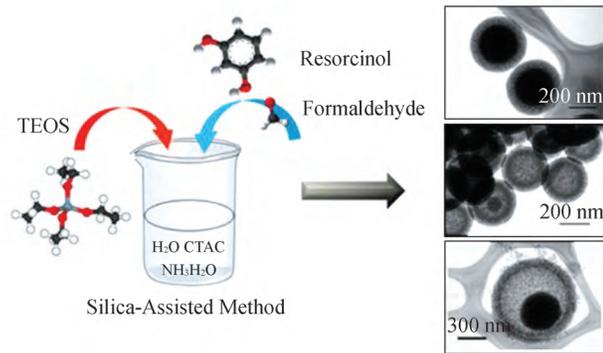


图 3 氧化硅辅助的 Stöber 法制备空心碳球^[27]

Fig. 3 Synthesis of hollow Carbon Nanostructures via a “Silica-Assisted” Strategy^[27]

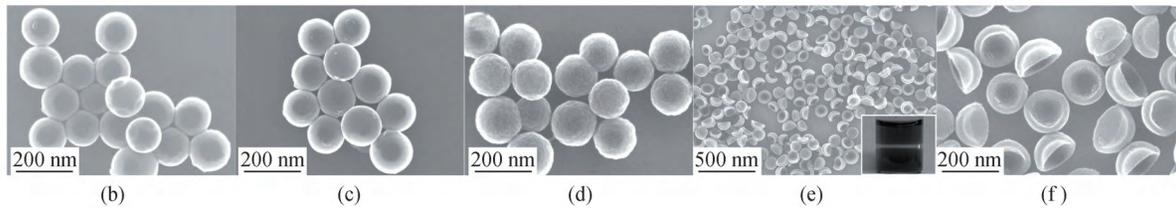
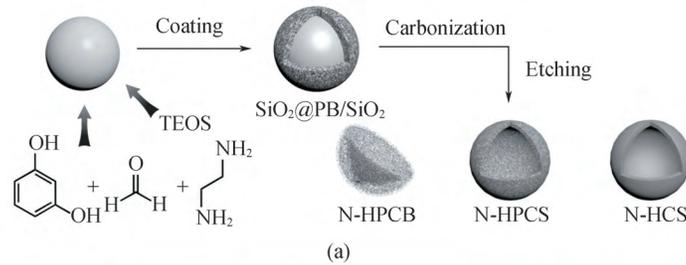


图 4 SiO₂ 辅助的聚苯并恶嗪包覆策略制备氮掺杂空心碳球 (a) ; 获得产物的扫描电镜照片 (b - f)^[29]

Fig. 4 Silica-assisted polybenzoxazine coating strategy for the synthesis of N doped hollow carbon spheres (a) ; SEM images of as-obtained products (b - f)^[29]

此外, 近期万立骏课题组通过选择性的溶解 3-氨基苯酚/甲醛树脂微球(3-AF)的方法制备空心碳球, 这种方法摒弃了之前方法中所使用的表面活性剂和氧化硅模板(图 5)^[30]。在水和 NH₄OH 混合体系中

3-氨基苯酚和甲醛的聚合生成的 3-氨基苯酚/甲醛树脂微球具有不均匀化学组成。微球由 3-AF 低聚物和聚合度较高的高分子量 3-AF 构成，整体呈现寡聚物@高聚合物的核壳结构形态。由于内部的低聚物 3-AF 可被丙酮溶解，制备的 3-氨基苯酚/甲醛树脂微球经过丙酮的处理后可得空心的 3-AF 微球。当以空心 3-AF 微球为模板，重复生长和溶解过程可进一步获得多壳层 3-AF 球。将其碳化可得相应的多壳层空心碳球。此工作提供了一条可控的途径用于合成多壳层空心碳球。此外，近年来，基于 Stöber 法合成聚合物微球的策略也被扩展到其它聚合物，例如，聚多巴胺的成功应用，为直接制备氮掺杂碳基材料提供了有效途径^[31]。

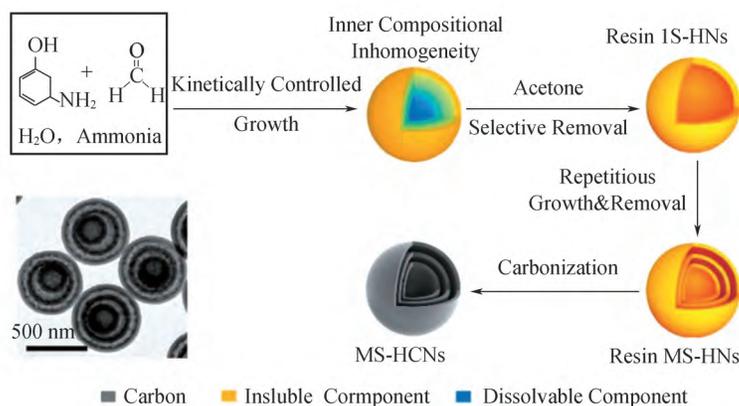


图 5 利用 3-氨基苯酚/甲醛树脂微球制备多壳层空心碳球^[30]

Fig. 5 Fabrication of multi-shells hollow carbon spheres using 3-aminophenol/formaldehyde resin^[30]

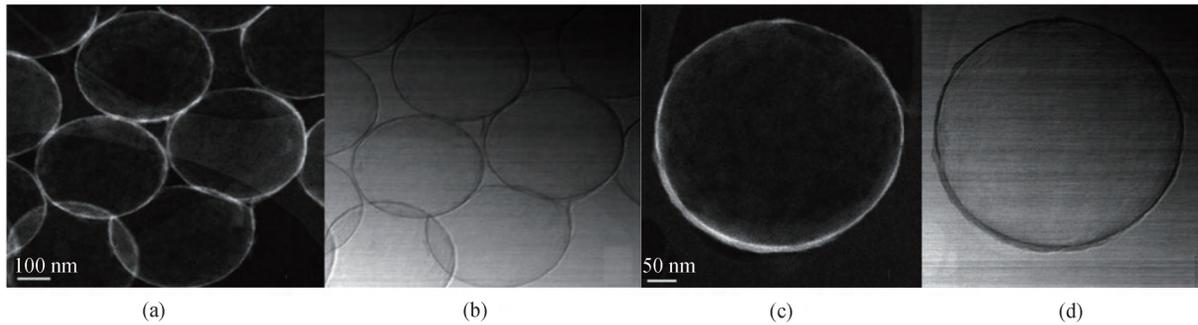
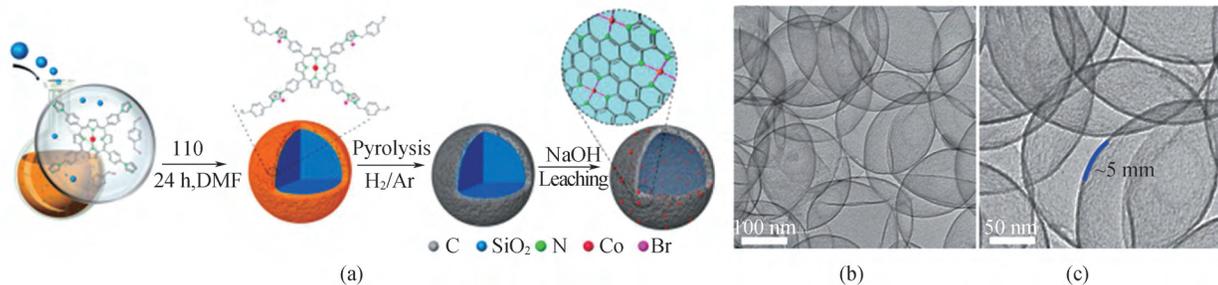
1.2 碳基空心结构纳米材料的形貌及结构设计

与其它空心材料制备相似，可通过控制模板的形貌和结构得到不同形貌的空心碳结构，其形貌可以从简单的球体扩展到管装、纳米片、多面体、甚至层次结构。更重要的是，可通过合理设计模板@碳前驱物复合物来丰富碳基空心结构纳米材料的形态和功能多样性。当核/壳结构材料被用作模板时，碳前驱物包覆模板后，可得到两种典型的三明治状中间体（例如：牺牲层@功能层@碳前体结构和功能层@牺牲层@碳前驱体结构），相应的去除模板后分别可转换为空心核/壳结构碳基材料和 Yolk@Shell 空心碳基结构。这种修饰硬模板的策略为直接设计多功能碳基功能材料提供了有效途径，极大的促进了碳基空心结构纳米材料的应用^[32]。

碳基空心结构纳米材料在催化、载药和电池等领域均有大的应用潜能。对于这些应用，壳层结构的设计是进一步提高空心纳米材料应用性能的重要方面。

1.2.1 超薄壳层设计

在碳基空心结构纳米材料中，壳层结构对其性能具有决定性作用。壳层厚度直接影响材料的物理化学性能，比如：材料的电导率、比表面积、孔隙率、密度以及可利用的活性位点数等。在能源存储，催化应用中，具有超薄空心壳层的纳米材料更受研究者的青睐。Liu R 等以多巴胺为绿色碳源，在碱性条件下，首先合成了 SiO_2 @PDA 核壳结构，进一步碳化，刻蚀内核模板得到了超薄的空心碳球，其壳层厚度仅有 4 nm (图 6)。此外还通过 $\text{Au}@ \text{SiO}_2$ 核壳结构为模板，制备了 $\text{Au}@ \text{C}$ Yolk-Shell 结构，并用于硝基苯酚的还原反应中，该催化剂展现出了较高的催化活性及稳定性^[33]。Han Y 等也发展了一种模板辅助热分解的方法，制备了负载有单原子 Co 活性位点的超薄空心氮掺杂碳球 (图 7)^[34]，其壳层厚度为 5 nm。其负载单原子 Co 的超薄碳壳层有利于提高活性位点的利用。此外，超薄的壳层还有利于反应物种的传输。该材料用于酸性条件下氧还原催化反应展现出较高的催化活性及稳定性。

图6 超薄空心碳球的 TEM 照片^[33]Fig. 6 TEM image of super-thin hollow carbon spheres^[33]图7 超薄空心碳球的合成示意图(a)及 TEM 照片(b, c)^[34]Fig. 7 Schematic illustration of the fabrication (a) and TEM of images of super-thin hollow carbon spheres(b, c)^[34]

1.2.2 多孔壳层设计

具有多孔壳层结构的纳米材料与具有实心壳层的空心微/纳结构材料相比,壳层多孔化可以进一步提高空心结构材料的比表面积。在此方面的研究大多基于软硬模板相结合的合成方法。在使用硬模板法制造空腔的同时,壳层材料的包覆过程中引入造孔剂,可在去除空腔模板和壳层造孔剂后获得具有多孔壳层结构的空心微/纳结构材料^[35]。例如澳大利亚昆士兰大学余承忠课题组采用有机高分子和无机硅源前驱体共水解的方法也成功合成了空心介孔碳微球^[36]。以间苯二酚、甲醛和硅源为原料,在乙醇/水体系中,利用氨水催化作用使其共同水解/交联成功制备了酚醛树脂/硅复合壳层包覆氧化硅内核的核壳结构材料,随后碳化除去模板可得到空心介孔碳微球(图8)。还可通过控制体系中硅源的用量以及硅源的种类来调控最终的空心结构及介孔壳层结构。南洋理工大学的楼雄文课题利用软硬模板相结合的方法制备空心介孔碳。在醇/水体系中,采用碳源多巴胺、造孔剂 F127、扩孔剂三甲基苯在氨水催化的作用下共组装将其多元复合胶束包覆在不同基底上。经过高温碳化后,成功得到了介孔碳壳层包覆的核壳结构纳米复合材料(图9)。去除基底模板后可得到不同形貌的空心介孔碳球^[37]。

1.3 碳基空心结构纳米材料功能化

1.3.1 杂原子掺杂效应

为了创建更多活性位点并进一步提高电导率,催化活性以及碳复合材料和反应物之间的相互作用,在碳骨架中掺入其它杂原子如:氮(N)、硼(B)、硫(S)、磷(P)或者组合已被广泛采用^[38]。其中,由于N元素引入碳骨架其化学反应活性、电导率、对CO₂的吸附亲和力及用于超级电容器时比容量都远优于纯碳材料而被关注^[39-40]。氮掺杂碳材料的制备方法可分为:①直接碳化含有杂原子的前驱物,得到杂原子掺杂的碳材料;②后处理法,指将杂原子后合并到纯碳材料骨架的方法。通常将碳材料和氨气或者硫脲等含杂原子的前驱物一起煅烧所得。后处理掺杂方法最大的缺点是,杂原子很难进入碳骨架内部,只

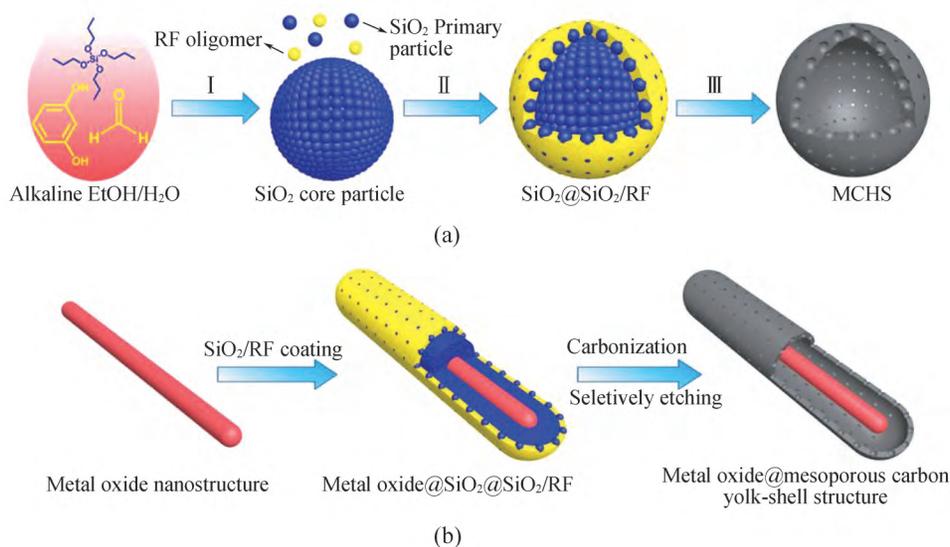


图8 碳/硅复合壳层合成具有介孔壳层的碳基空心结构纳米材料^[36]

Fig. 8 Fabrication of mesoporous carbon structures via a carbon/silica composite shell method^[36]

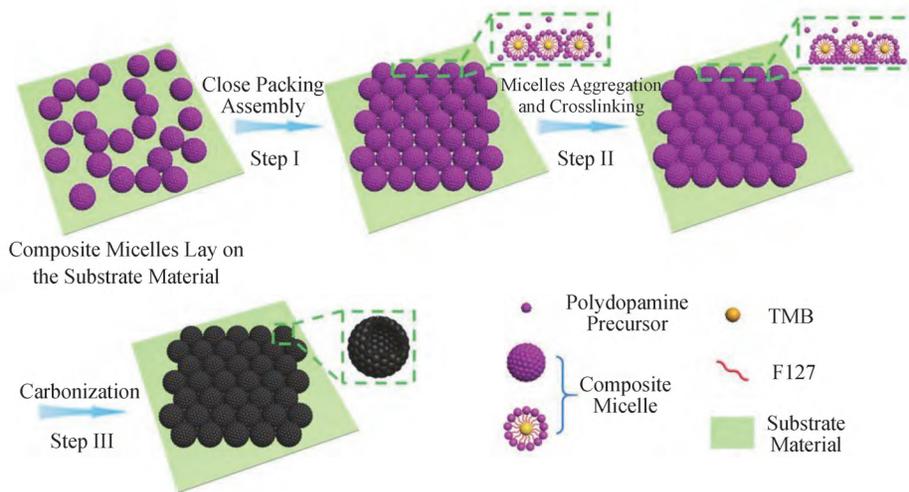


图9 胶束组装策略制备空心介孔碳球^[37]

Fig. 9 Fabrication of mesoporous carbon spheres via a micelle assembly strategy^[37]

能对表面碳原子进行一定的修饰。因此，大多致力于合成均匀的杂原子掺杂碳材料而采用第一种方法。至今，基于分子水平杂原子掺杂碳材料的设计已经取得了较大进展，特别是使用酚醛树脂聚合物前驱物。一系列含氮化合物被用来制备氮掺杂碳材料，如：三聚氰胺、氨基苯酚、4-氨基-3-硝基苯酚、4-氨基苯酚、六亚甲基四胺和1,6-二氨基己烷等。此外，一些含氮单体，如：苯胺、吡咯、多巴胺也被用来制备氮掺杂碳材料。氮掺杂碳材料中氮元素的含量可通过调控含氮前体的加入量及煅烧条件等参数进行调节。同样，在制备硫掺杂碳及硼掺杂碳材料时引入相应的单体即可得到相应杂原子掺杂的碳材料。多原子掺杂碳材料的制备可通过引入含有不同元素的单体，或可结合多种方法分别引入不同的元素。

1.3.2 碳材料表面改性

碳材料通常用作催化剂的载体以增强催化活性物质的应用性能，对碳材料表面的改性至关重要。两

种主要方法可以使碳的表面功能化: ①纳米颗粒的沉积; ②官能团表面嫁接。

纳米颗粒或单原子在碳表面的负载通常被认为是一种调整界面性能和改善分子之间的相互作用以达到理想的催化及电化学性能的有效途径。对于在碳材料表面高度分散的纳米粒子, 其尺寸可以从纳米级到单个原子进行调节, 尺寸越小, 暴露的催化位点数越多, 相应的电化学性能和催化性能也更为理想。例如, 李亚栋课题组采用一种热分解的方法在空心氮掺杂碳球表面成功负载了高度分散的钴原子。将这种材料用于氧还原反应, 其原子级分散的钴位点最大程度的暴露了催化位点数, 空心结构促进了氧还原相关物种的快速传输。这种结构的结合赋予了材料较高的催化性能^[34]。此外, 还利用相似的结构, 将钴原子以 Co-N_5 的配位方式负载在氮掺杂空心介孔碳球, 将其用于二氧化碳还原反应, 展现出了接近 100% 一氧化碳选择性及较高稳定性^[41]。为了防止催化反应中, 高温使得碳载体表面的贵金属析出聚集, 空心碳球和碳基 Yolk-shell 结构被认为是较理想的载体。Liu R 等采用一步 Stöber 法制备了 $\text{Ag/AgBr@SiO}_2\text{@RF}$ 核壳结构, 将其碳化刻蚀模板后得到了 Ag@C Yolk-shell 纳米结构微球^[42]。另外, Galeano C 等将小尺寸的 Pt 纳米颗粒限域在介孔空心碳材料中, 将其用于电化学氧还原反应时, 其稳定性远优于商业化 Pt/C ^[43-44]。

碳材料表面的官能团可用作金属催化剂的锚定位点, 并有助于金属在碳表面上的吸附。这通常可使金属物种在碳表面高度分散并增强化学性能。常用的氧化、KOH 活化和磺化等方法已被广泛应用于功能化官能团在碳材料表面的嫁接^[45]。此外, 也可通过官能团的嫁接改变碳材料的极性, 如碳材料表面可通过引入羧基、硝酸根、磺酸和羟基等各种极性基团使其本身非极性的表面转化为极性表面。例如, Wang L 等将 $\text{SiO}_2\text{@C}$ 的核壳结构经过氢氟酸刻蚀及氯磺酸的进一步处理得到了磺化的空心介孔碳球 ($\text{ArSO}_3\text{H-HMCS}$)^[46]。

Song D 等采用硬模板法, 以糠醇为碳前体通过重氮偶合的方法成功合成了芳基磺酸功能化的空心介孔碳球, 其合成路线见图 10^[47]。 ArSO_3H 在碳材料表面的嫁接量可通过磺胺酸用量进行可控调节。结果表明, 制备的磺酸功能化的空心介孔碳球用作固体酸催化剂, 对乙酰丙酸酯化制备乙酰丙酸乙酯或糠醇的醇解反应具有较高的催化活性及稳定性。 $\text{ArSO}_3\text{H-HMCS}$ 具有的较强 Brönsted 酸度对催化活性起着至关重要的作用。其较薄的碳壳层及其空心结构缩短了反应物种的扩散距离, 促进了反应物和产物之间的快速传递。

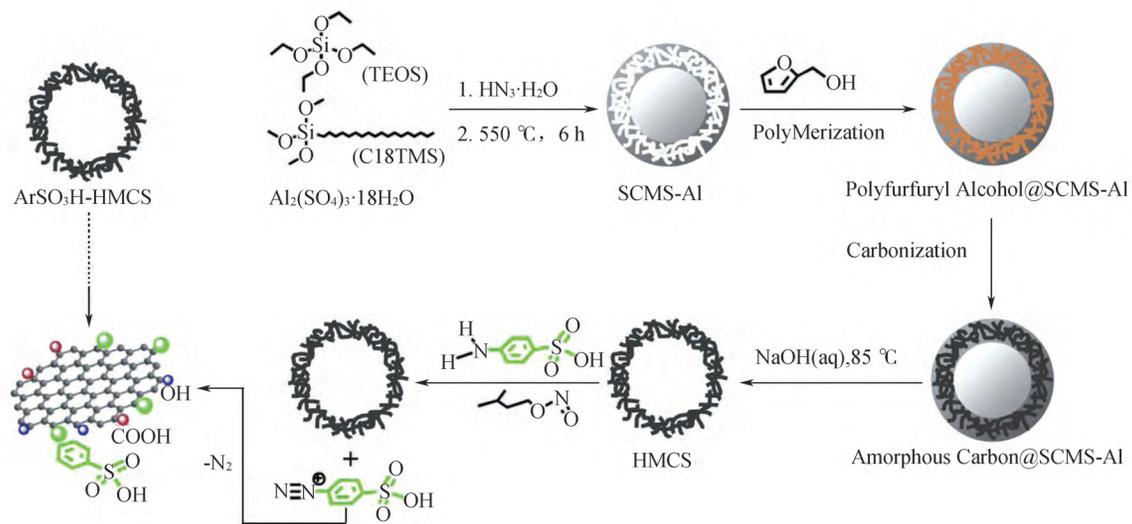


图 10 ArSO_3H -空心介孔碳球的合成^[47]

Fig. 10 Fabrication of ArSO_3H -mesoporous hollow carbon spheres^[47]

1.4 碳基空心结构纳米材料的应用

1.4.1 在储能方面的应用

对于化学电池而言,较高的循环稳定性及倍率性能是设计任何类型的电池都要追求的一个目标。快速的离子和电子传输,要求电极材料具有较高的电导率及开放的结构。较高的循环稳定性要求电极活性材料相对稳定以及宿主电极材料具有可以缓解活性材料在充放电过程中较大的体积膨胀,或有效抑制某些特定的活性材料在电解液中的溶解等特性。碳基空心结构纳米材料由于具有较高的电导率、开放的结构和较大的空腔等独特的结构性质,被广泛应用于负载各种电池电极活性材料,缓解活性材料体积膨胀等问题。空心碳球作为宿主材料可负载高容量但不稳定的电极活性材料。例如,硅作为电池负极材料时,由于材料结构的破裂导致容量快速衰减,循环稳定性较差^[48]。Chen S等通过多步包覆和刻蚀策略将Si纳米颗粒限域在具有双层壳结构的空心碳球中。内层碳壳提供的空隙可用于缓冲硅纳米粒子大的体积膨胀变化,而外壳则有助于形成稳定的SEI膜(图11)^[49]。相似的策略也被应用保护其它稳定性较差的活性材料,如Sn、SnO₂、MoS₂等^[50~52]。

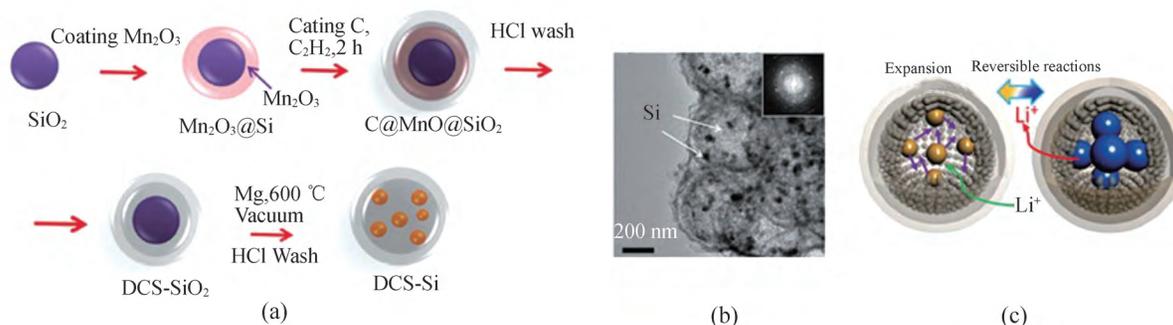


图11 (a) 双壳层空心碳球中硅纳米颗粒的合成; (b) 相应材料的TEM图像, 插图为选区电子衍射; (c) 充放电过程中材料结构变化^[49]

Fig. 11 (a) Fabrication of silicon nanoparticles confined in double-shell carbon nanoparticles; (b) Corresponding TEM image of the material, with the selected area electron diffraction (SAED) pattern in the inset; (c) Structural change of the material during the charge-discharge process^[49]

Li-S 电池由于其较高的能量密度被认为是最具潜力的二次电池之一。其正极活性材料是非金属 S, 尽管其具有较高的理论容量, 但 S 作为电池电极材料时具有非常多的不足。S 较低的导电性, 多硫化锂的穿梭效应, 高的体积膨胀等缺陷限制了 Li-S 电池的实际应用^[53~54]。为缓解以上缺陷, 空心碳球作为 S 宿主材料被广泛应用于 Li-S 电池。负载极性无机纳米颗粒的碳基空心结构纳米材料是解决 Li-S 电池缺陷问题最为有效的策略^[55~58]。Wu S 等在空心碳球中负载氧化钴纳米颗粒(HPCS/CoO)用于 Li-S 电池, 表现出优异的循环稳定性^[59]。由于极性的 CoO 纳米颗粒与多硫化锂具有强的相互作用, 可抑制穿梭效应现象的发生。与 HPCS/S 电极材料相比, HPCS/CoO/S 复合电极材料的循环稳定性明显增强, 在 1.0 C 的电流密度下, 循环 1 000 圈后其容量仍可达到 629 mAh · g⁻¹。相反 HPCS/S 电极在 1 000 圈循环后, 比容量只有 302 mAh · g⁻¹(图 12)。研究者还开发出了 C/Co₉S₈、C/TiO₂、Fe₃O₄@C、MnO₂@HCF 等复合材料用于 Li-S 电池, 有效的解决了 S 正极的缺陷问题, 并取得了优异的电池性能^[60-63]。

不同于将锂离子存储在电池负极材料中, 锂金属电池直接利用金属锂作为负极材料。与用于锂离子电池的传统石墨负极材料相比, 锂金属具有更高的比容量(3 860 mAh · g⁻¹)^[64]。当锂金属负极与其它高容量正极材料(如氧气和硫正极)耦合时, 可以获得到非常具有吸引力的能量密度(例如, 对于 Li-O₂ 电池其能量密度为 3 500 Wh · kg⁻¹, 对于 Li-S 电池其能量密度为 2 600 Wh · kg⁻¹ S 电池)^[65]。尽管锂金属有这些优点, 但锂金属固有的缺陷也很明显, 包括高反应活性, 循环过程中巨大的体积变化以及锂枝晶的形

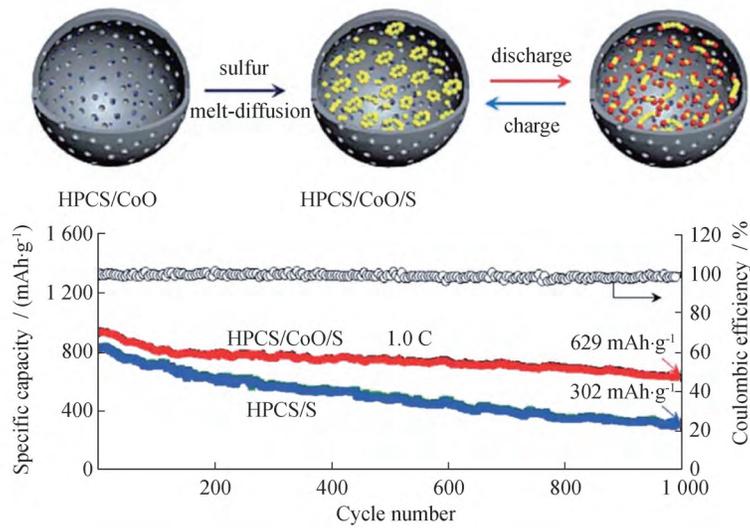


图 12 HPCS/CoO/S 复合材料的合成示意图及 Li-S 电池循环性能图^[59]

Fig. 12 Schematic illustration of the fabrication of HPCS/CoO/S and cycling performance of HPCS/CoO/S for Li-S battery^[59]

成等^[66]。为了解决这个问题，锂金属的表面保护是必不可少的，空心碳微球是解决这一问题较为理想的宿主材料。由于在金属锂沉积时很难控制其形貌及沉积位置，Li 金属在空心碳球中的沉积一致是很大的挑战。直到近期，研究者在空心碳球中先沉积 Au 纳米颗粒，然后以 Au 为种子成功可控的在空心碳球中实现了金属锂的可控沉积(图 13)。由于避免了锂金属和电解液之间的直接接触，这种限域空间可以有效地改善锂金属的电化学循环的稳定性，并且使锂金属与电解液之间的不良副反应最小化。改善了锂金属电池的循环性能，在碳酸盐电解液中的库仑效率高达 98%，并且在 300 多个循环中具有出色的循环稳定性^[67]。

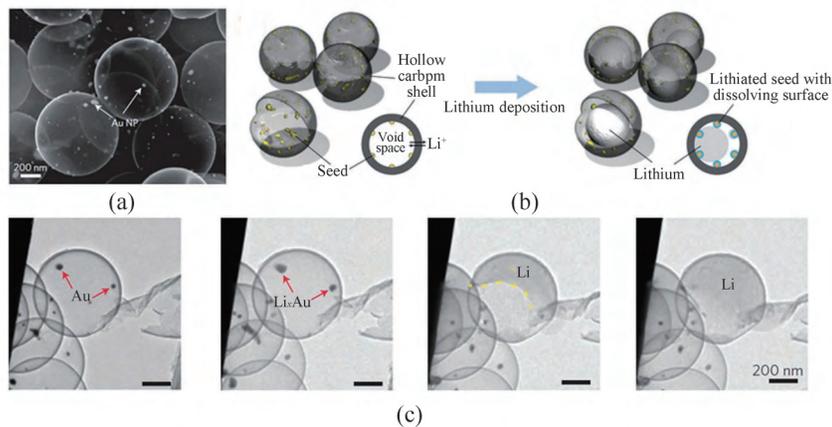


图 13 (a)负载 Au 纳米颗粒空心碳球的 SEM 照片；(b) 锂金属在空心碳球中沉积；

(c) 在负载 Au 颗粒空心碳球中沉积金属锂的原位 TEM 照片^[67]

Fig. 13 (a) TEM images of gold nanoparticles trapped inside hollow carbon nanospheres;

(b) Lithium deposition process inside the hollow carbon structure;

(c) Corresponding TEM images of the lithium disposition at different stages^[67]

1.4.2 在电催化方面的应用

电催化是清洁能源转换领域(燃料电池、水分解和金属—空气电池)的重要过程。但是,由于析氢反应(HER)、析氧反应(OER)、氧还原反应(ORR)等迟缓的动力学过程使得这些领域在实际应用中受到很大限制。此外,二氧化碳还原、甲醇氧化和氮还原也是可再生能源转化过程中的关键因素。高电导率的碳基空心结构纳米材料可以提高电荷转移效率。此外,空心结构及多孔结构可以提高传质效率。基于上述碳基空心结构纳米材料独特的结构特征,研究者普遍认为碳基空心结构纳米材料是具有高活性和稳定性的电催化剂最佳候选者之一。

氧还原反应(ORR)在金属—空气电池和燃料电池中扮演着非常重要的角色。Pt电催化剂在酸性碱性条件下都表现出优异的ORR活性,但由于其较高的成本及较差的稳定性使得贵金属Pt的大批量生产和进一步的实际应用受到了很大限制。近年来,研究者们致力于合成成本低廉,性能稳定的电催化剂。碳基空心结构纳米材料由于价格低廉,活性及稳定性较高越来越受到广泛关注。非金属碳基材料可通过掺杂各种杂原子如N、S以及P等来修饰它们的电子结构和化学活性。杂原子与碳原子之间的电负性及原子半径差异,使得杂原子邻位的C原子电子结构发生改变,有利于氧物种的吸附及电子转移,增强其ORR活性。例如,楼修文课题组发展了高分子嵌段共聚物F127和聚多巴胺复合胶束自组装的策略合成了超薄空心氮掺杂碳球。其单层介孔结构的超薄壳层确保了传质过程的快速进行以及较高的催化活性^[37]。尽管杂原子掺杂的碳材料在碱性溶液中表现出稳定而高效的ORR特性,但其在酸性条件下的ORR活性却差强人意^[68]。为解决此问题,非贵金属(Fe、Co以及Ni)修饰的碳基材料被广泛研究。

1.4.3 碳基空心结构纳米材料作为纳米反应器用于催化反应

在化学反应工程中设计合适的反应器至关重要。为了获得最佳的反应条件,必须考虑流体动力学、传质、传热和反应动力学等因素。纳米技术的发展使得反应容器从宏观转变至微观结构,开启了新型纳米反应器的理念。从化学工程角度来看,设计和制备的催化剂被看作为纳米反应器。与常规反应器相比,纳米反应器具有可进行平行化学反应,避免不良产物的形成以及增强催化性能的优势。多个反应位点可以可控地位于纳米反应器的不同空间位置,例如,在空心碳基催化剂中,多个催化位点可位于碳壳的内外面,碳颗粒的空隙和各向异性的位置,以获得最佳的催化性能。与实心碳球催化剂相比,空心碳球催化纳米反应器有以下优势:①催化活性物种可以负载在空腔内部,防止催化反应过程中活性颗粒发生迁移团聚而导致催化活性降低;②选择性催化活性可以通过壳层结构的调控进一步增强;③与相同质量的块体催化剂相比,催化反应过程中传质过程可以进一步提高;④通过调控空腔内亲/疏水性使得反应产物在空腔富集进而提高催化反应速率^[69]。

选择性加氢反应在有机合成中至关重要,如环氧化合物的合成。大部分的催化须在高温下进行,这使得在反应中活性纳米颗粒很容易被烧结而丧失活性。Schüth与合作者发展了一种简易的方法,将4 nm的PtCo纳米颗粒限域在空心碳球空腔内部(图14)^[2]。选用这种材料作为催化剂,在10 min内,将5-羟甲基糠醛催化转化为2,5-二甲基呋喃的转换效率高达100%。2 h后2,5-二甲基呋喃的产率高达98%。在另一项工作中,Wang G H等通过水热处理含有P123/油酸钠/PdCl₂-和2,4-二羟基苯甲酸和六亚甲基四胺的聚合物前体的乳液,成功制备了Pd@C Yolk-Shell结构催化剂^[70]。最近,Tian H等还报道了一种负载金属纳米颗粒的Yolk-Shell结构亚—微米反应器,其结构为Pd@Zn/C Yolk-Shell结构^[71]。当用作苯乙炔加氢制备苯乙烯的催化剂时,该催化剂选择性可达99%,并具有较高的转化率及优异的催化稳定性。

2 总结及展望

在过去的十几年中,碳基空心结构纳米材料已经得到了飞跃式的发展,在合成、表征及应用各方面都取得了丰硕的成果。本文对碳基空心结构纳米材料的基本合成策略、结构设计、材料功能化以及其主要应用做了总结。碳基空心结构纳米材料独特的结构使其在多个应用领域表现出巨大的潜在应用价值。

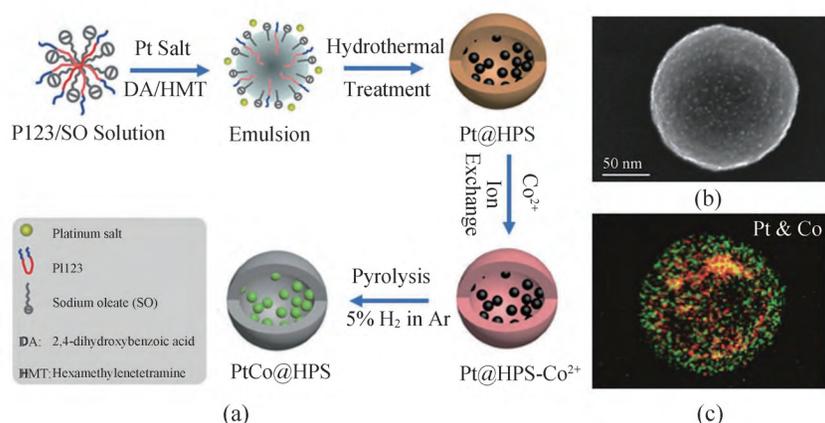


图 14 (a) PtCo@C Yolk-shell 结构微球合成示意图; (b) PtCo@C Yolk-shell 结构微球的 SEM 照片; (c) PtCo@C Yolk-shell 结构微球的 EDX 元素分布图^[70]

Fig. 14 (a) Schematic illustration of the synthesis of PtCo@C Yolk-shell micro-spheres; (b) TEM image; (c) EDX mapping images of PtCo@C Yolk-shell micro-spheres^[70]

正是这广阔的应用前景, 该类材料的研究、开发和应用仍然是空心结构材料研究领域的热点。未来研究的重点应是对碳基空心结构材料组成、壳层结构和厚度、壳层内外表面性质及负载成分的精确调控。针对不同应用需求, 制备具有期望物性的碳基空心结构材料。理解材料结构与应用性能之间的构效关系是推动碳基空心结构纳米材料发展的动力, 也是这一领域的一大挑战。

参考文献:

- [1] Liu J, Wickramaratne N P, Qiao S Z, et al. Molecular-based design and emerging applications of nanoporous carbon spheres [J]. Nature Materials, 2015, 14(8): 763-774.
- [2] Wang G H, Hilgert J, Richter F H, et al. Platinum-cobalt bimetallic nanoparticles in hollow carbon nanospheres for hydrogenolysis of 5-hydroxymethylfurfural[J]. Nature Materials, 2014, 13(3): 293-300.
- [3] Wang X, Feng J I, Bai Y, et al. Synthesis, properties, and applications of hollow micro-/nanostructures [J]. Chemical Reviews, 2016, 116(18): 10983-11060.
- [4] Xiao M, Wang Z, Lyu M, et al. Hollow nanostructures for photocatalysis: advantages and challenges [J]. Advanced Materials, 2019, 31(38): 1801369.
- [5] Wang J, Cui Y, Wang D. Design of hollow nanostructures for energy storage, conversion and production [J]. Advanced Materials, 2019, 31(38): 1801993.
- [6] Feng J, Yin Y. Self-templating approaches to hollow nanostructures [J]. Advanced Materials, 2019, 31(38): 1802349.
- [7] Mao D, Wan J, Wang J, et al. Sequential templating approach: A ground breaking strategy to create hollow multishelled structures [J]. Advanced Materials, 2019, 31(38): 1802874.
- [8] Li H H, Yu S H. Recent advances on controlled synthesis and engineering of hollow alloyed nanotubes for electrocatalysis [J]. Advanced Materials, 2019, 31(38): 1803503.
- [9] Fu A, Wang C, Pei F, et al. Recent advances in hollow porous carbon materials for lithium-sulfur batteries [J]. Small, 2019, 15(10): 1804786.
- [10] Tian H, Liang J, Liu J. Nanoengineering carbon spheres as nanoreactors for sustainable energy applications [J]. Advanced Materials, 2019, 31(50): 1903886.
- [11] Shen Y L, Jin J L, Chen N, et al. Controllable synthesis of porous tubular carbon by a Ag^+ -ligand-assisted Stober-silica/carbon assembly process [J]. Nanoscale, 2021, 13(4): 2534-2541.
- [12] Liu J, Yang T, Wang D W, et al. A facile soft-template synthesis of mesoporous polymeric and carbonaceous nanospheres [J].

- Nature Communications, 2013, 4(1): 1-7.
- [13] White R J, Tauer K, Antonietti M, et al. Functional hollow carbon nanospheres by latex templating [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(49): 17360-17363.
- [14] Xu F, Tang Z, Huang S, et al. Facile synthesis of ultrahigh-surface-area hollow carbon nanospheres for enhanced adsorption and energy storage [J]. Nature Communications, 2015, 6(1): 7221.
- [15] Chen T, Zhang Z, Cheng B, et al. Self-templated formation of interlaced carbon nanotubes threaded hollow Co_3S_4 nanoboxes for high-rate and heat-resistant lithium-sulfur batteries [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(36): 12710-12715.
- [16] Yao L, Gu Q, Yu X. Three-dimensional MOFs@MXene Aerogel composite derived MXene threaded hollow carbon confined CoS nanoparticles toward advanced alkali-ion batteries [J]. ACS nano, 2021, 15(2): 3228-3240.
- [17] Schneider A, Suchowski C, Sommer H, et al. Free-standing and binder-free highly N-doped carbon/sulfur cathodes with tailorable loading for high-areal-capacity lithium-sulfur batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(41): 20482-20486.
- [18] Chen X, Kierzek K, Jiang Z, et al. Synthesis, growth mechanism, and electrochemical properties of hollow mesoporous carbon spheres with controlled diameter [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(36): 17717-17724.
- [19] Liu J, Qiao S Z, Liu H, et al. Extension of the Stöber method to the preparation of monodisperse resorcinol-formaldehyde resin polymer and carbon spheres [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(26): 5947-5951.
- [20] Ai K, Liu Y, Ruan C, et al. Sp² C-dominant N-doped carbon sub-micrometer spheres with a tunable size: A versatile platform for highly efficient oxygen-reduction catalysts [J]. Advanced Materials, 2013, 25(7): 998-1003.
- [21] Lu A H, Sun T, Li W C, et al. Synthesis of discrete and dispersible hollow carbon nanospheres with high uniformity by using confined nanospace pyrolysis [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(49): 11765-11768.
- [22] Noonan O, Zhang H, Song H, et al. In situ Stöber templating: Facile synthesis of hollow mesoporous carbon spheres from silica-polymer composites for ultra-high level in-cavity adsorption [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(23): 9063-9071.
- [23] Li N, Zhang Q, Liu J, et al. Sol-gel coating of inorganic nanostructures with resorcinol-formaldehyde resin [J]. Chemical Communications, 2013, 49(45): 5135-5137.
- [24] Fang X, Liu S, Zang J, et al. Precisely controlled resorcinol-formaldehyde resin coating for fabricating core-shell, hollow, and yolk-shell carbon nanostructures [J]. Nanoscale, 2013, 5(15): 6908-6916.
- [25] Guan B, Wang X, Xiao Y, et al. A versatile cooperative template-directed coating method to construct uniform microporous carbon shells for multifunctional core-shell nanocomposites [J]. Nanoscale, 2013, 5(6): 2469-2475.
- [26] Fang X, Zang J, Wang X, et al. A multiple coating route to hollow carbon spheres with foam-like shells and their applications in supercapacitor and confined catalysis [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(17): 6191-6197.
- [27] Qiao Z A, Guo B, Binder A J, et al. Controlled synthesis of mesoporous carbon nanostructures via a “silica-assisted” strategy [J]. Nano Letters, 2013, 13(1): 207-212.
- [28] Wang S, Li W C, Hao G P, et al. Temperature-programmed precise control over the sizes of carbon nanospheres based on benzoxazine chemistry [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(39): 15304-15307.
- [29] Pei F, An T H, Zang J, et al. From hollow carbon spheres to N-doped hollow porous carbon bowls: Rational design of hollow carbon host for li-s batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6(8): 1502539.
- [30] Bin D S, Chi Z X, Li Y, et al. Controlling the compositional chemistry in single nanoparticles for functional hollow carbon nanospheres [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(38): 13492-13498.
- [31] Liu C, Wang J, Li J S, et al. Controllable synthesis of functional hollow carbon nanostructures with dopamine as precursor for supercapacitors [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(33): 18609-18617.
- [32] Liu J, Qiao S Z, Chen J S, et al. Yolk/shell nanoparticles: New platforms for nanoreactors, drug delivery and lithium-ion batteries [J]. Chemical Communications, 2011, 47(47): 12578-12591.
- [33] Liu R, Mahurin S M, Li C, et al. Dopamine as a carbon source: The controlled synthesis of hollow carbon spheres and yolk-structured carbon nanocomposites [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(30): 6799-6802.
- [34] Han Y, Wang Y G, Chen W, et al. Hollow N-doped carbon spheres with isolated cobalt single atomic sites: Superior

- electrocatalysts for oxygen reduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(48): 17269-17272.
- [35] Wan X K, Wu H B, Guan B Y, et al. Confining sub-nanometer Pt clusters in hollow mesoporous carbon spheres for boosting hydrogen evolution activity[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(7): 1901349.
- [36] Zhang H, Noonan O, Huang X, et al. Surfactant-free assembly of mesoporous carbon hollow spheres with large tunable pore sizes [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(4): 4579-4586.
- [37] Guan B Y, Yu L, Lou X W. Chemically assisted formation of monolayer colloidosomes on functional particles [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(43): 9596-9601.
- [38] Jiao Y, Zheng Y, Jaroniec M, et al. Design of electrocatalysts for oxygen-and hydrogen-involving energy conversion reactions [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(8): 2060-2086.
- [39] Wickramaratne N P, Xu J, Wang M, et al. Nitrogen enriched porous carbon spheres: attractive materials for supercapacitor electrodes and CO₂ adsorption[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(9): 2820-2828.
- [40] Su F, Poh C K, Chen J S, et al. Nitrogen-containing microporous carbon nanospheres with improved capacitive properties[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(3): 717-724.
- [41] Pan Y, Lin R, Chen Y, et al. Design of single-atom Co-N₅ catalytic site: A robust electrocatalyst for CO₂ reduction with nearly 100% CO selectivity and remarkable stability[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(12): 4218-4221.
- [42] Liu R, Yeh Y W, Tam V H, et al. One-pot Stöber route yields template for Ag@carbon yolk-shell nanostructures [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(65): 9056-9059.
- [43] Galeano C, Meier J C, Soorholtz M, et al. Nitrogen-doped hollow carbon spheres as a support for platinum-based electrocatalysts [J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(11): 3856-3868.
- [44] Galeano C, Meier J C, Peinecke V, et al. Toward highly stable electrocatalysts via nanoparticle pore confinement[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(50): 20457-20465.
- [45] Tang J, Liu J, Torad N L, et al. Tailored design of functional nanoporous carbon materials toward fuel cell applications[J]. *Nano Today*, 2014, 9(3): 305-323.
- [46] Wang L, Zhang J, Yang S, et al. Sulfonated hollow sphere carbon as an efficient catalyst for acetalisation of glycerol [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(33): 9422-9426.
- [47] Song D, An S, Lu B, et al. Arylsulfonic acid functionalized hollow mesoporous carbon spheres for efficient conversion of levulinic acid or furfuryl alcohol to ethyl levulinate[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 179: 445-457.
- [48] Boukamp B A, Lesh G C, Huggins R A. All-solid lithium electrodes with mixed-conductor matrix [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1981, 128(4): 725.
- [49] Chen S, Shen L, van Aken P A, et al. Dual-functionalized double carbon shells coated silicon nanoparticles for high performance lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(21): 1605650.
- [50] Zhang W M, Hu J S, Guo Y G, et al. Tin-nanoparticles encapsulated in elastic hollow carbon spheres for high-performance anode material in lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(6): 1160-1165.
- [51] Yang T, Liang J, Sultana I, et al. Formation of hollow MoS₂/carbon microspheres for high capacity and high rate reversible alkali-ion storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(18): 8280-8288.
- [52] An W, Fu J, Su J, et al. Mesoporous hollow nanospheres consisting of carbon coated silica nanoparticles for robust lithium-ion battery anodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 345: 227-236.
- [53] Liang J, Sun Z H, Li F, et al. Carbon materials for Li-S batteries: Functional evolution and performance improvement[J]. *Energy Storage Materials*, 2016, 2: 76-106.
- [54] Hong X, Mei J, Wen L, et al. Nonlithium metal-sulfur batteries: Steps toward a leap[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(5): 1802822.
- [55] Li L, Chen L, Mukherjee S, et al. Phosphorene as a polysulfide immobilizer and catalyst in high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(2): 1602734.
- [56] Tao Y, Wei Y, Liu Y, et al. Kinetically-enhanced polysulfide redox reactions by Nb₂O₅ nanocrystals for high-rate lithium-sulfur battery[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(10): 3230-3239.
- [57] Hu L, Dai C, Liu H, et al. Double-shelled NiO-NiCo₂O₄ heterostructure@carbon hollow nanocages as an efficient sulfur host

- for advanced lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(23): 1800709.
- [58] Ye C, Zhang L, Guo C, et al. A 3D hybrid of chemically coupled nickel sulfide and hollow carbon spheres for high performance lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(33): 1702524.
- [59] Wu S, Wang Y, Na S, et al. Porous hollow carbon nanospheres embedded with well-dispersed cobalt monoxide nanocrystals as effective polysulfide reservoirs for high-rate and long-cycle lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(33): 17352-17359.
- [60] Chen T, Ma L, Cheng B, et al. Metallic and polar Co_9S_8 inlaid carbon hollow nanopolyhedra as efficient polysulfide mediator for lithium-sulfur batteries[J]. *Nano Energy*, 2017, 38: 239-248.
- [61] Li Z, Zhang J, Guan B, et al. A sulfur host based on titanium monoxide@ carbon hollow spheres for advanced lithium-sulfur batteries[J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 13065.
- [62] Li Z, Zhang J, Lou X W. Hollow carbon nanofibers filled with MnO_2 nanosheets as efficient sulfur hosts for lithium-sulfur batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(44): 12886-12890.
- [63] Liang Z, Ma Y J, Song J, et al. Study on preparation of B/P/N/O Co-doped carbon nanofibers and its properties for super capacitors[J]. *Journal of Engineering of Heilongjiang University*, 2020, 11(2): 38-43.
- [64] He J, Luo L, Chen Y, et al. Yolk-shelled $\text{C}@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoboxes as efficient sulfur hosts for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(34): 1702707.
- [65] Ye H, Xin S, Yin Y X, et al. Advanced porous carbon materials for high-efficient lithium metal anodes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(23): 1700530.
- [66] Wang L, Zhou Z, Yan X, et al. Engineering of lithium-metal anodes towards a safe and stable battery[J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 14: 22-48.
- [67] Yan K, Lu Z, Lee H W, et al. Selective deposition and stable encapsulation of lithium through heterogeneous seeded growth [J]. *Nature Energy*, 2016, 1(3): 16010.
- [68] Yang T, Liu J, Zhou R, et al. N-doped mesoporous carbon spheres as the oxygen reduction reaction catalysts[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(42): 18139-18146.
- [69] Prieto G, Tuüysüüz H, Duyckaerts N, et al. Hollow nano-and microstructures as catalysts[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(22): 14056-14119.
- [70] Wang G H, Chen K, Engelhardt J, et al. Scalable one-pot synthesis of yolk-shell carbon nanospheres with yolk-supported Pd nanoparticles for size-selective catalysis[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(8): 2483-2487.
- [71] Tian H, Huang F, Zhu Y, et al. The Development of yolk-shell-structured Pd&ZnO@ carbon submicroreactors with high selectivity and stability[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(32): 1801737.