

磁性介孔碳微球的制备及其对红霉素的吸附性能研究

梁圣吉, 陈葵*, 朱家文, 韩金玲
(华东理工大学化学工程研究所, 上海 200237)

摘要:构建了一种在磁性纳米颗粒表面包覆介孔碳层的制备方法。探究了2种硅前驱体四乙氧基硅烷(TEOS)和四丙氧基硅烷(TPOS)造孔剂对碳层表面孔结构的影响,同时研究了在碳微球制备过程中硅前驱体引入方式对碳层孔结构形成的影响。利用X射线衍射仪、透射电子显微镜、全孔分析等手段对材料的组成、形貌、比表面和孔结构进行表征。结果表明,采用TEOS和TPOS造孔剂,碳微球的比表面积较硅前驱体引入前有显著提高,在选定实验条件下比表面积可提高1.5倍;同时丰富了介孔结构,介孔孔容占比由引入前的18%提高至90%以上。考察了该材料对抗生素红霉素的吸附性能,硅前驱体引入后的磁性介孔碳微球的吸附量提高3.1~5.5倍。

关键词:磁性碳微球;介孔;核壳结构;吸附;红霉素

中图分类号: TB333

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)02-0181-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.02.038

Preparation of magnetic mesoporous carbon microspheres and their adsorption properties for erythromycin

LIANG Sheng-ji, CHEN Kui*, ZHU Jia-wen, HAN Jin-ling

(Chemical Engineering Research Center, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: A preparation method for coating a mesoporous carbon layer on the surface of magnetic nanoparticles is built. The effects of two silicon precursors, tetraethoxysilane (TEOS) and tetrapropoxysilane (TPOS), as pore forming agents on the surface pore structure of the carbon layer are investigated. The influence of the silicon precursor feeding method on the pore structure formation is also studied in the preparation process of carbon microspheres. The composition, morphology, specific surface and pore structure of the carbon microspheres material are characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM) and full pore analysis. It is shown that the specific surface area of carbon microspheres is significantly improved compared with that before modification when TEOS and TPOS are used as pore-forming agents. The specific surface area is increased by 1.5 times under the selected experimental conditions. At the same time, the mesoporous pore volume ratio is increased to above 90% from 18% before modification, proving an enriched mesoporous structure. The carbon microspheres' adsorption performance on erythromycin is investigated, and the adsorption capacity is improved by 3.1~5.5 times after modification.

Key words: magnetic carbon microspheres; mesopore; core-shell structure; adsorption; erythromycin

我国水体中抗生素污染问题日渐突出。利用传统吸附法处理低含量抗生素废水工艺中常常采用活性炭作吸附剂。活性炭的吸附效果较好,但是由于废水中含有多成分的生物物质,造成固液分离困难、过滤效率低,尤其是粉末状的活性炭。近年来,人们把目光投向一种非接触式的分离方法——磁分离技术。为了构建一种磁性复合粒子,将磁性纳米粒子引入传统的碳材料,2种材料的组合方式采用近年来应用广泛的核壳结构^[1-3]。该材料的制备主要包含两个方面:一是磁芯的合成;二是碳层材料的构建。磁芯材料选用四氧化三铁,其制备工艺成熟且原料廉价易得^[4]。目前制备四氧化三铁磁性粒子

的工艺繁多^[5-6]。为了得到磁饱和强度高、粒径均匀的 Fe_3O_4 亚微米粒子,采用溶剂热法制备磁芯材料^[7]。

碳包覆层的获得工艺方法有水热法获得生物质碳层^[8]、热解高残碳率的聚合物球和自组装法等^[9]。考虑到工艺的简便性和易调控,笔者选用热解高残碳率的树脂来获得碳层。但树脂碳化后获得的孔结构主要为微孔,而抗生素分子的结构较大,微孔结构对其的吸附效果不佳。为了增加表面碳层的介孔结构,通常采用软模板法^[10]或硬模板法^[11]造孔。鉴于软硬模板法各自的优缺点,引入硅源TEOS^[12]和TPOS^[13],他们经酸或碱催化得到的水解

收稿日期:2019-04-16;修回日期:2019-12-12

作者简介:梁圣吉(1993-),女,硕士研究生,研究方向为磁性碳微球的制备与应用,alex_lsj@foxmail.com;陈葵(1965-),女,博士,副教授,研究方向为传质与分离研究,通讯联系人,chenkui@ecust.edu.cn。

产物 SiO_2 作造孔剂,最后采用 HF 或 NaOH 溶液浸泡洗去。

笔者采用溶剂热法合成 Fe_3O_4 ^[7],采用聚电解质 PSSMA 作分散剂,以获得亲水性更好、不容易团聚的亚微米级 Fe_3O_4 ,有利于后期树脂层的包覆。包覆材料用间苯二酚-甲醛树脂(RF)为碳前体^[14]。为了使碳层获得更丰富的孔结构,在合成 RF 过程中分别引入硅源 TEOS 和 TPOS,以其水解形成的 SiO_2 初级粒子为造孔剂,通过碳化和除 SiO_2 获得具有空腔和介孔碳层的磁性复合材料。重点比较了 2 种硅源和其加料方式对磁性复合粒子碳层孔结构的影响。

1 实验部分

1.1 实验及分析仪器

100 mL 不锈钢水热合成反应釜(包含聚四氟乙烯内胆),上海一凯仪器设备有限公司生产;电热鼓风机干燥箱,DHG-9076A 型,上海精宏实验设备有限公司生产;超声波清洗器,SK1200H 型,上海科导超声仪器有限公司生产;真空管式炉,QSH-VTF-1200T 型,上海全硕电炉有限公司生产;紫外-可见分光光度计,UV1800 型,上海菁华科技仪器有限公司生产;水浴恒温振荡器,SHZ-B 型,上海博迅实业有限公司生产。

X 粉末衍射仪(XRD),D/Max-2550 型,日本理学株式会社生产;纳米粒度测试仪(DLS),Litesizer 500 型,奥地利安东帕生产;透射电镜(TEM),JEM 2100F 型,日本电子株式会社生产;热重分析仪(TGA),TGA-400 型,美国 PerkinElmer 生产;比表面积分析仪,ASAP 2020 型,美国 Micromeritics 生产。

1.2 实验试剂

六水合氯化铁、无水乙酸钠、乙二醇、无水乙醇、氨水(质量分数为 25%),均为 AR 级,上海泰坦科技股份有限公司生产;聚(4-苯乙烯磺酸-共聚-马来酸)钠盐(摩尔比率 3:1, M_w 约 20 000)、间苯二酚、四乙氧基硅烷 TEOS,均为 AR 级,上海麦克林生化科技有限公司生产;甲醛溶液(质量分数为 35%~40%)、氢氧化钠,均为 AR 级,上海凌峰化学试剂有限公司生产;四丙氧基硅烷 TPOS,AR,上海笛柏化学品技术有限公司生产;浓硫酸(质量分数为 98%),AR 级,国药集团化学试剂有限公司生产。

1.3 材料合成方法

1.3.1 磁性碳微球 $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$ 的合成

通过溶剂热法制备 Fe_3O_4 纳米颗粒。将 2.04 g

六水合氯化铁溶解于 60 mL 乙二醇中,加入 3.6 g 无水乙酸钠,剧烈搅拌 15 min,再加入分散剂 PSSMA 0.9 g,剧烈搅拌 15 min 后将混合溶液转移至 100 mL 水热合成反应釜中,置于烘箱中加热至 200℃,保温 10 h。反应结束后,用钕磁铁分离出黑色固体,用去离子水和乙醇洗涤至上层液体澄清,得到 Fe_3O_4 纳米颗粒作为磁核。

对磁核 Fe_3O_4 进行碳层包覆。将合成得到的 Fe_3O_4 转移至乙醇、水混合物[无水乙醇 80 mL,去离子水 32 mL, $V(\text{乙醇}):V(\text{水})=5:2$]中,加入 0.4 mL 氨水,搅拌 30 min。随后加入 0.6 g 间苯二酚(R)和 0.84 mL 甲醛溶液(F),在水浴 40℃ 下搅拌反应 24 h。反应结束之后,分离,洗涤,置于 60℃ 烘箱内干燥 5 h,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@RF$ 。

磁碳微球的制备。将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@RF$ 置于管式炉中进行碳化处理。碳化程序为以 2℃/min 的升温速率升至 600℃,在 600℃ 下灼烧 4 h,整个过程在 N_2 气氛下进行。得到的黑色固体为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$ 。

1.3.2 磁性介孔碳微球 $\text{Fe}_3\text{O}_4@C-M$ 的合成

基于 1.3.1 中所述的合成方法,在合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4@RF$ 步骤中引入模板剂。

将合成得到的 Fe_3O_4 转移至醇水比更高的混合物[无水乙醇 98 mL,去离子水 14 mL, $V(\text{乙醇}):V(\text{水})=7:1$]中,加入 3 mL 氨水,搅拌 30 min。一次性加入 TEOS 3.1 mL(30 mmol),随后加入 0.6 g 间苯二酚(R)和 0.84 mL 甲醛溶液(F),在水浴 40℃ 下搅拌 24 h,分离后得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@RF-T-0$ 。

同理,引入模板剂四丙氧基硅烷(TPOS),分 3 种方式加入,加入的总量为 4 mL(30 mmol)。(1)与 R 和 F 一同加入,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@RF-T-1$;(2)在 R 与 F 加入后,在 2 h 内分批加入 TPOS(每隔 30 min 加入 1 mL),得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@RF-T-2$ 。利用离心分离和钕磁铁磁分离得到以上固体,洗涤后,置于 60℃ 烘箱内干燥 5 h。随后进行碳化处理,碳化程序与 1.3.1 中所述的工艺方法相同。得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@C-T-0$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@C-T-1$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@C-T-2$ 。

最后,对他们进行模板剂 SiO_2 的移除。取 1 g 碳球,用 1 mol/L NaOH 溶液 100 mL 于 60℃ 水浴下浸渍处理 3 h,用去离子水洗涤至上清液呈中性。将得到的磁性介孔碳微球置于 60℃ 烘箱内干燥 5 h,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@C-M-0$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@C-M-1$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@C-M-2$ 。

1.4 磁性介孔碳微球对红霉素的吸附实验

红霉素吸附的实验采用 50 mL 样品瓶,加入 30 mg 磁性介孔碳微球,再加入 30 mL 质量浓度为

200 mg/L 的红霉素溶液。在 2 min 短时超声振荡处理后,在摇床下振荡(转速为 200 r/min,温度为 30℃)。达到吸附平衡后,样品通过磁铁快速分离,溶液通过硫酸显色法处理^[15],在 483 nm 处测定其吸光值。每个实验进行 2 个平行样测试,取 2 次实验的平均值得到平衡浓度。

表 1 实验现象和结果^[31]

实验组	1	2	3	4
包覆产物	Fe ₃ O ₄ @RF	Fe ₃ O ₄ @RF-T-0	Fe ₃ O ₄ @RF-T-1	Fe ₃ O ₄ @RF-T-2
实验现象	上层为微黄色澄清液体	上层为微黄色浑浊液体	上层为白色浑浊液体	上层为微黄色澄清液体
得到产品的质量(干燥后)/g	1.29	1.41	1.47	1.52
碳化后产物	Fe ₃ O ₄ @C	Fe ₃ O ₄ @C-T-0	Fe ₃ O ₄ @C-T-1	Fe ₃ O ₄ @C-T-2
碳化后的剩余率/%	64.8	75.3	80.3	79.3

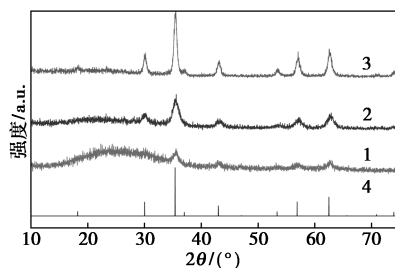
通过对 2 组和 3 组的比较,说明 3 组利用了更多的 SiO₂,使之与 RF 共同形成包覆层。同时比较 2 组和 3 组的碳化剩余率,也可以认为 2 组的包覆层中 SiO₂ 的组成更少。形成这个差异的原因在于 TPOS 的水解速率低于 TEOS,这是由于 TPOS 更长的丙酯链导致的。

分批次加入方式比一次性加入更容易实现减缓水解速度的目的,因为 RF 的形成过程比较长,分批加入的方式可以控制一定时间段内硅源的浓度不至于太高,避免快速水解形成 SiO₂ 初级粒子并长大, SiO₂ 粒子过大不利于其作为模板剂与 RF 联结共同沉积在 Fe₃O₄ 表面。通过比较 3 组、4 组,后者产量增加,说明对 SiO₂ 的利用率有所增加。

2.2 材料表征

2.2.1 XRD 分析

将通过溶剂热法合成得到的 Fe₃O₄ 磁核与标准卡片对比(magnetite, PDF#89-4319),结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,Fe₃O₄ 磁核的出峰位置与特征峰吻合,证明是结晶完善的四氧化三铁晶体,而无定型的包覆层使衍射峰减弱。但 Fe₃O₄@C 峰宽较



1—Fe₃O₄ 磁核;2—Fe₃O₄@RF;3—Fe₃O₄@C;4—Fe₃O₄ 标准卡

图 1 Fe₃O₄、Fe₃O₄@RF、Fe₃O₄@C 的 XRD 图

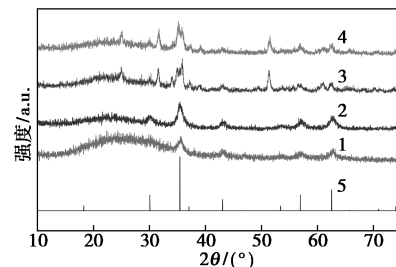
2 结果与讨论

2.1 实验现象与结果

在包覆反应结束后,先离心 2 遍,至上层液体澄清;将下层沉淀用去离子水分散后,用钕磁铁分离,观察上层液体,结果如表 1 所示。

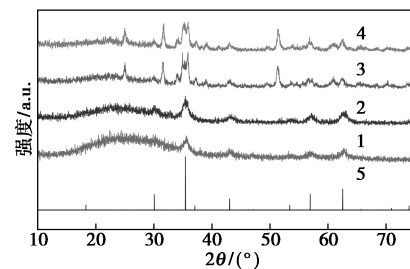
Fe₃O₄@RF 窄且峰强度增强,这是由于碳化后表面包覆层变薄所致。

Fe₃O₄、Fe₃O₄@RF-T-0、Fe₃O₄@C-T-0、Fe₃O₄@C-M-0 的 XRD 谱图如图 2 所示,Fe₃O₄、Fe₃O₄@RF-T-1、Fe₃O₄@C-T-1、Fe₃O₄@C-M-1 的 XRD 谱图如图 3 所示。由图 2、图 3 可以看出,在包覆 RF 树脂层过程中添加硅源后,得到的 Fe₃O₄@RF-T-0



1—Fe₃O₄ 磁核;2—Fe₃O₄@RF-T-0;3—Fe₃O₄@C-T-0;
4—Fe₃O₄@C-M-0;5—Fe₃O₄ 标准卡

图 2 Fe₃O₄、Fe₃O₄@RF-T-0、Fe₃O₄@C-T-0、
Fe₃O₄@C-M-0 的 XRD 图



1—Fe₃O₄ 磁核;2—Fe₃O₄@RF-T-1;3—Fe₃O₄@C-T-1;
4—Fe₃O₄@C-M-1;5—Fe₃O₄ 标准卡

图 3 Fe₃O₄、Fe₃O₄@RF-T-1、Fe₃O₄@C-T-1、
Fe₃O₄@C-M-1 的 XRD 图

和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{RF-T-1}$ 中未出现新的峰,因为在这个过程中硅源水解得到的是无定型结构的 SiO_2 ,在 XRD 未显现出峰。

2.2.2 TEM 分析

$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{C}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{C-M-1}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{C-M-2}$ 的 TEM 图如图 4 所示。由图 4(a)~图 4(d)中可以看

出,RF 树脂层在 Fe_3O_4 表面形成致密的包覆层结构,碳化以后这一结构没有发生变化。而由图 4(e)~图 4(h)可以看出,在包覆过程中加入 TEOS 模板剂后得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{C-M-0}$ 形成一个中空结构,这是去硅前 SiO_2 填充的位置。说明 TEOS 的水解速度明显快于 RF 树脂层的形成速度。

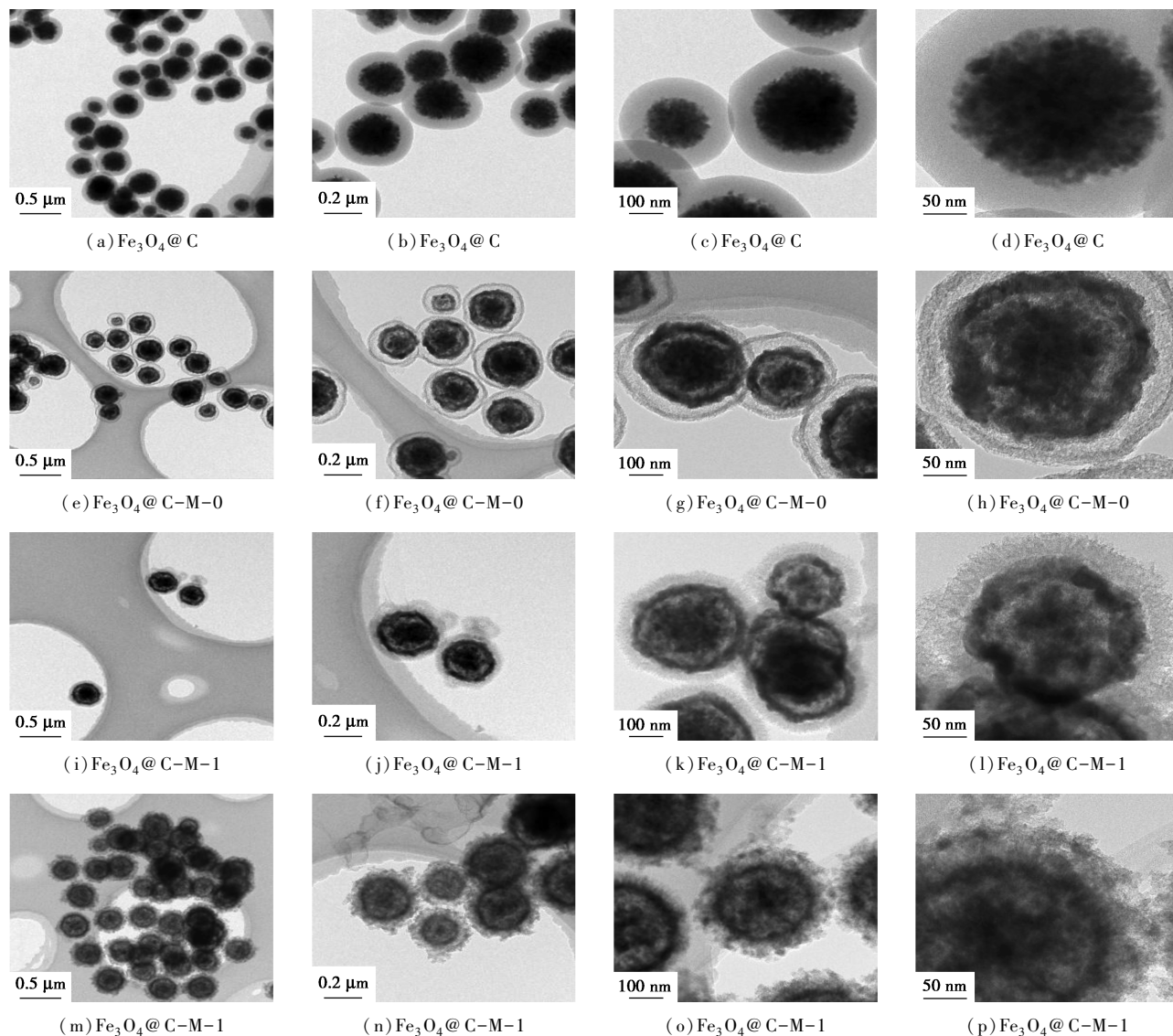


图 4 磁性介孔碳微球的 TEM 图

由图 4(i)~图 4(l)可以看出,由于 TPOS 的丙酯链比 TEOS 的乙酯链长,所以水解生成 SiO_2 的速度更慢。因此, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{C-M-1}$ 的空腔位置较少,但仍有存在缝隙,说明仍有一小部分 TPOS 先完成水解形成 SiO_2 包覆在 Fe_3O_4 表面,剩余的 SiO_2 与 RF 共同沉积在 Fe_3O_4 表面。由图 4(m)~图 4(p)可以看出,因在 2 h 内分批添加 TPOS,可见最终产物的表面更加粗糙,另一方面说明孔结构更丰富,同时空腔位置很小,说明 SiO_2 单独作为包覆层包覆在

Fe_3O_4 表面的情况没有出现,这是由于分批加入使硅源在环境中浓度较低,无法达到快速水解形成 SiO_2 并成长的条件。

2.2.3 比表面和孔径分析

磁性介孔碳微球的表面积和孔结构参数见表 2。

磁性介孔碳微球的等温吸附脱附曲线如图 5 所示。由图 5 可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{C}$ 的等温吸附脱附曲线属于 I 型,表示朗格缪尔单层可逆吸附的过程,说

表2 磁性介孔碳微球的表面积和孔结构参数

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	介孔孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	介孔孔容占比/ %
$\text{Fe}_3\text{O}_4@C$	204	170	0.11	0.02	18
$\text{Fe}_3\text{O}_4@C-M-0$	318	*	0.48	0.46	96
$\text{Fe}_3\text{O}_4@C-M-1$	414	*	0.56	0.54	94
$\text{Fe}_3\text{O}_4@C-M-2$	515	*	0.64	0.58	91

注: * 表示检测的微孔比表面积为负数。

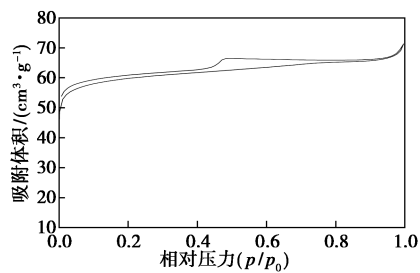
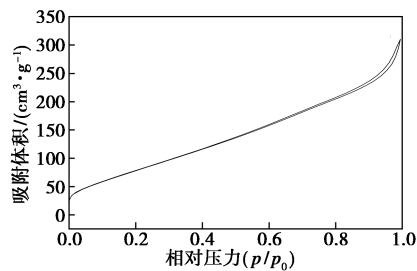
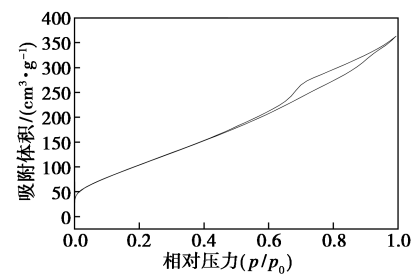
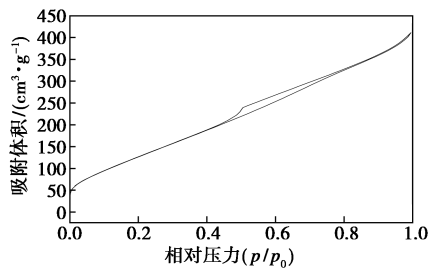
(a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$ (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@C-M-0$ (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@C-M-1$ (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@C-M-2$

图5 磁性介孔碳微球的等温吸附脱附曲线

明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$ 主要具有微孔结构。在曲线中的中压

段有轻微的滞后环出现,这是由于微粒间的堆叠出现空隙,从而发生类似介孔的毛细管凝聚现象。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@C-M-0$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@C-M-1$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@C-M-2$ 的等温吸附脱附曲线都属于 II 型,同时存在显著的滞后环,由此可知材料具有介孔结构^[16]。

磁性介孔碳微球的孔径分布如图 6 所示。从图 6 中可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@C-M-0$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@C-M-1$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@C-M-2$ 都具有明显的介孔结构,介孔峰值出现在 3~4 nm 之间,并且介孔体积在依次增长。因此,添加模板剂显著地提高了材料的比表面积。通过对比 $\text{Fe}_3\text{O}_4@C-M-0$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@C-M-1$ 表明, TPOS 比 TEOS 的筑孔效果好。

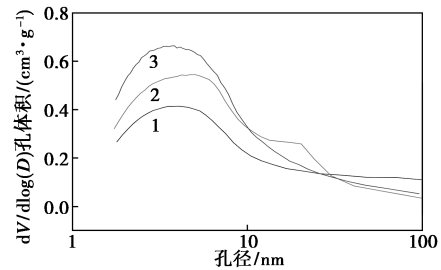
1— $\text{Fe}_3\text{O}_4@C-M-0$; 2— $\text{Fe}_3\text{O}_4@C-M-1$; 3— $\text{Fe}_3\text{O}_4@C-M-2$

图6 磁性介孔碳微球的孔径分布

2.3 吸附红霉素性能

磁性介孔碳微球对红霉素的吸附性能如表 3 所示。

表3 磁性介孔碳微球对红霉素的吸附性能

吸附剂	$\text{Fe}_3\text{O}_4@C$	$\text{Fe}_3\text{O}_4@C-M-0$	$\text{Fe}_3\text{O}_4@C-M-1$	$\text{Fe}_3\text{O}_4@C-M-2$
吸附红霉素量/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	20.3	63.8	79.6	112.4

从表 3 中可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$ 对红霉素的吸附量仅为 20.3 mg/g,在经过添加模板剂对包覆碳层进行筑孔后,吸附量有了一个显著的提升。但当总孔容和介孔量提高到一定程度, $\text{Fe}_3\text{O}_4@C-M-2$ 的吸附量达到最高值 112.4 mg/g。根据吸附量,包覆过程中优化后的工艺为:在加入 R 与 F 后使用模板剂四丙氧基硅烷 (TPOS),并且在 2 h 内分批加入 (每隔 30 min 加入 1 mL)。

3 结论

引入硅前驱体模板剂使微孔碳结构转化为介孔结构为主的碳层,将其作为包覆材料包覆在磁核 Fe_3O_4 表面,合成了磁性介孔碳颗粒,从而提高了其在吸附应用方面的潜力。在未使用硅模板剂时,核

壳结构的磁性碳微球 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C}$ 的比表面积为 $204 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔结构以微孔为主, 介孔的孔容占比仅为 18%, 其对红霉素的吸附量仅为 20.3 mg/g 。采用 TEOS 作为硅前体合成硅模板, 得到的磁性碳微球为中空的核心壳结构, 比表面积提高至 $318 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔结构以介孔为主, 其对红霉素吸附量达到 63.8 mg/g 。采用 TPOS 作硅前体, 中空层不明显, 孔径结构仍然以介孔为主, 介孔孔容占比可达 90% 以上。TPOS 分批加料方式优于一次性加料, 可使比表面积和介孔结构显著提升。在 2 h 内分 4 批次加 TPOS 的方式, 得到的磁性碳微球对红霉素的吸附量可达 112.4 mg/g 。该材料具有的磁性可方便其在使用后快速地与处理液分离, 同时, 表面的介孔碳层除了有利于扩大该材料在吸附领域的应用, 同时, 在药物包埋控释和示踪粒子等领域也有着较高的应用潜力。

参考文献

- [1] Liu D H, Guo Y, Zhang L H, *et al.* Switchable transport strategy to deposit active Fe/Fe₃C cores into hollow microporous carbons for efficient chromium removal [J]. *Small*, 2013, 9(22): 3852–3857.
- [2] Yang T Y, Zhou R F, Wang D W, *et al.* Hierarchical mesoporous yolk-shell structured carbonaceous nanospheres for high performance electrochemical capacitive energy storage [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(13): 2518–2521.
- [3] 孙涛, 王光辉, 陆安慧, 等. 磁性氧化铁纳米颗粒的研究进展 [J]. *化工进展*, 2010, 29(7): 1241–1250.
- [4] Lu A H, Salabas E L, Schuth F. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application [J]. *Angew Chem Int Edit*, 2010, 46(8): 1222–1244.
- [5] Morel A L, Sergej I N, Gionnet K, *et al.* Sonochemical approach to the synthesis of Fe₃O₄@SiO₂ core-shell nanoparticles with tunable properties [J]. *ACS Nano*, 2008, 2(5): 847–856.
- [6] Hyeon T, Lee S S, Park J, *et al.* Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(51): 12798–12801.
- [7] Deng H, Li X, Peng Q, *et al.* Monodisperse magnetic single-crystal ferrite microspheres [J]. *Angew Chem*, 2005, 117(18): 2842–2866.
- [8] 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.
- [9] Hano N, Takafuji M, Ihara H. One-pot preparation of polymer microspheres having wrinkled hard surfaces through self-assembly of silica nanoparticles [J]. *Chemical Communications*, 2017, 53: 9147–9150.
- [10] 张雅心, 张学军. 酚醛树脂对介孔碳孔结构及有序性的影响 [J]. *化工进展*, 2010, 29(9): 1700–1704.
- [11] Shi J, Li W, Dan L. Synthesis, nickel decoration, and hydrogen adsorption of silica-templated mesoporous carbon material with high surface area [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(41): 23430–23435.
- [12] Wang J, Chen Q, Liu X, *et al.* Hard-templating synthesis of mesoporous carbon spheres with controlled particle size and mesoporous structure for enzyme immobilization [J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2011, 129(3): 1035–1041.
- [13] 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.
- [14] Liu J, Qiao S, Liu H, *et al.* Extension of the Stober method to the preparation of monodisperse resorcinol-formaldehyde resin polymer and carbon spheres [J]. *Angew Chem Int Edit*, 2011, 50(26): 5947–5951.
- [15] 傅燕芳. 硫酸呈色—分光光度法测定红霉素片的溶出度 [J]. *中国药科大学学报*, 1994, (1): 18–19.
- [16] 周志明, 李卓, 程振民, 等. 加温加压下苯和环己烷在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的吸附 [J]. *自然科学进展*, 2004, 14(2): 161–165. ■

(上接第 180 页)

- [2] 姜旭萍, 张楠, 姜晓晴, 等. Ce_{0.4}Zr_{0.6}O₂ 催化超临界二氧化碳与甲醇直接合成碳酸二甲酯的研究 [J]. *河北科技大学学报*, 2013, 34(2): 147–151.
- [3] Michael A P, Christopher L M. Review of dimethyl carbonate (DMC) manufacture and its characteristics as a fuel additive [J]. *Energy Fuels*, 1997, 11(1): 2–29.
- [4] 纪莹莹, 徐瑶, 牛梦婷, 等. La₂O₃ 加入分子筛催化甲醇与 CO₂ 反应合成碳酸二甲酯的研究 [J]. *化学工程师*, 2015, 243(12): 4–7.
- [5] 杨永红. 碳酸二甲酯的催化偶联合成及作汽油添加剂探索 [J]. *当代化工*, 2014, 43(12): 2539–2541.
- [6] 郝小兰, 姚晓明, 徐卡秋. 碳酸二甲酯生产工艺的分析比较 [J]. *天然气化工*, 2003, 28(4): 42–46.
- [7] 董睿敏, 刘致强. 浅析碳酸二甲酯生产工艺的发展 [J]. *西部煤化工*, 2014, (1): 61–63.
- [8] Xu J, Long K, Wang Y, *et al.* Fast and facile preparation of metal-doped g-C₃N₄ composites for catalytic synthesis of dimethyl carbonate [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 496: 1–8.
- [9] 王宝荣, 林民, 朱斌, 等. 碳酸二甲酯的合成与应用研究进展 [J]. *天然气化工 (C1 化学与化工)*, 2014, 39(6): 90–96.
- [10] Kumar P, With P, Srivastava V C, *et al.* Conversion of carbon dioxide along with methanol to dimethyl carbonate over ceria catalyst [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, 3(4): 2943–2947. ■