

中空碳球粒径对其氧气还原反应的影响

徐晨洪, 陈奕, 宋诗竹, 李奇*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2022年8月8日; 录用日期: 2022年11月2日; 发布日期: 2022年11月11日

摘要

利用软模板法合成聚吡咯包覆聚苯乙烯(Polystyrene@Polypyrrole, PS@PPy)微球, 通过改变十二烷基硫酸钠的用量调控其粒径。采用扫描电镜、透射电镜、X射线衍射和氮气吸脱附技术对其形貌、结构、比表面积进行表征; 并通过旋转圆盘电极对其在碱性条件下的氧气还原(Oxygen Reduction Reaction, ORR)性能进行测试。探究PS@PPy微球衍生的不同粒径(50 nm, 80 nm, 160 nm, 200 nm, 400 nm)中空碳球(Hollow Carbon Spheres, HCS)对ORR性能的影响。结果表明, 200 nm直径的HCS具有最高的Langmuir比表面积($732.9 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)和孔体积($0.45 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$), 展现出更高的半波电位, 经过10,000s加速耐久性测试, 循环稳定性保持最初电流的92.1%。

关键词

聚吡咯, 聚苯乙烯微球, 氧气还原反应

The Effect of Size of Hollow Carbon Spheres on Oxygen Reduction Reaction

Chenqi Xu, Yi Chen, Shizhu Song, Qi Li*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Aug. 8th, 2022; accepted: Nov. 2nd, 2022; published: Nov. 11th, 2022

Abstract

Polypyrrole-coated polystyrene (PS@PPy) microspheres were synthesized by the soft template method, and the particle size of PS@PPy could be controlled by changing the dosage of sodium dodecyl sulfate. Their morphologies, structures, and surface area were characterized by scanning electron microscope, transmission electron microscope, X-ray diffraction and N_2 adsorption-desorption anal-

*通讯作者。

ysis. The rotation disk electrode was used to measure its Oxygen Reduction Reaction (ORR) under alkaline electrolytes. To explore the effect of different particle sizes (50 nm, 80 nm, 160 nm, 200 nm, 400 nm) of PS@PPy derived Hollow Carbon Spheres (HCS) on ORR performance. The results showed that the HCS with a diameter of 200 nm had the highest Langmuir surface area (732.9 m²·g⁻¹) and pore volume (0.45 cm³·g⁻¹), exhibited higher half-wave potential, and maintained a cyclic stability of 92.1% of the initial current after 10,000s accelerated durability test.

Keywords

Polypyrrole, Polystyrene Microspheres, Oxygen Reduction Reaction

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

环境污染和能源短缺的问题日益严重, 如何利用可再生清洁能源发电是燃料电池研究的重要方向。燃料电池是一种能直接将化学能转化为电能的装置。然而, 阴极催化剂的性能对整个装置的能量转化效率有很大的影响, 因此, 制备性能优异、稳定性高的阴极 ORR 催化剂具有十分重要的意义[1] [2]。随着时代的发展, 非金属催化剂得到了极大关注, 氮掺杂多孔碳材料就是目前的热点之一。多孔碳材料具有良好的导电性、比表面积大、循环稳定、价格低廉等优点, 在现代新型能源领域展现出了美好的前景[3] [4] [5]。氮掺杂碳材料是指将氮原子通过化学键连接或结合到碳材料骨架中产生的新型材料, 由于氮碳两种原子的尺寸差不多, 在氮原子取代碳原子连接到碳材料骨架的过程中, 碳材料骨架结构的破坏程度较小, 从而能够保持碳材料的稳定性。在此基础上, 由于氮原子负电性大, 掺杂后的碳材料具有更优异的电子传输能力[6] [7]。

聚吡咯具有成本低、易成型、富含氮元素等诸多优点, 已经被广泛用于制备功能碳材料[8]-[13]。Zeng 等人[14]制备了新型二氧化锰 - 聚吡咯 - 改性碳布柔性复合材料, 通过引入聚吡咯中间层后, 复合物的电催化性能得到显著提升。Li 等人[15]合成的 PCN@PPy-C-900 材料在 0.1 M KOH 水溶液中表现出优异的电催化性能, 优异的电化学性能为这类多功能碳基材料的结构设计提供了指导, 可大规模应用于超级电容器、ORR 等领域。Shen 等人[16]制备了大小均匀的聚吡咯纳米球, 这些聚吡咯纳米球在高温热解后形成了氮掺杂碳纳米球, 在一定的电流密度下, 具有良好的电导率、优异的电催化活性和稳定性。然而, 目前对中空碳球粒径的 ORR 性能分析还未见报道。因此, 我们研究了 PPy 衍生的不同粒径的 HCS, 对其做了表征和 ORR 性能测试。

本文以不同粒径的聚苯乙烯微球为模板, 通过聚合反应将聚吡咯包覆在聚苯乙烯微球表面, 再经过碳化制备出不同粒径的中空碳球。通过扫描电镜、透射电镜、X 射线衍射、N₂ 吸脱附等温线分析对催化剂的形貌、结构和比表面积进行了一系列表征, 并通过电化学测试比较了材料的 ORR 性能。结果表明, 200 nm 粒径 PS@PPy 的 ORR 性能最好。

2. 实验部分

2.1. 试剂

苯乙烯(C₈H₈, >99.5%)、吡咯(C₄H₅N, CP)、十二烷基硫酸钠(SDS, >99.0%)和 N,N-二甲基甲酰胺(DMF,

≥99.8%)购自阿拉丁化学有限公司,在使用前已经对吡咯和苯乙烯单体做了相应的纯化处理。碳酸钠(Na_2CO_3 , >98.0%)、过硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, >98.0%)、过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, >99.0%)、氢氧化钾(KOH, >95.0%)和乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 95%)购自国药化学股份有限公司。

2.2. 实验过程

2.2.1. 聚苯乙烯微球的制备

聚苯乙烯微球的制备:以 80 nm 聚苯乙烯微球的制备为例,将无水碳酸钠(0.0068 g, 0.0640 mmol)溶解到 20 mL 蒸馏水中,然后将溶液转移至 50 mL 茄形瓶中,通入 N_2 鼓气 30 分钟。鼓气结束后向溶液中加入十二烷基硫酸钠(0.02345 g, 0.0805 mmol)并静置 10 分钟。静置结束后,向溶液中快速加入 2 mL 苯乙烯,并在 60°C 下剧烈搅拌 30 分钟。最后,将 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.062 g, 0.2300 mmol)溶于 2 mL 蒸馏水中并倒入上述反应体系中,然后将油浴温度升高到 70°C,保持 14 h。冷却至室温后,用蒸馏水在 11,000 rpm/min 的转速下离心所得产物数次,每次 20 分钟。将所得固体产物分散于 20 mL 蒸馏水中,命名为聚苯乙烯母液(Polystyrene, PS 母液)。通过改变十二烷基硫酸钠的用量,制备出不同粒径的聚苯乙烯微球,其部分参数如表 1 所示,其他实验条件均不变。

Table 1. SDS dosage and particle size of PS microspheres

表 1. PS 微球的 SDS 用量、粒径

SDS 用量/mmol	0.0920	0.0805	0.0550	0.0460	0.0230
粒径/nm	50	80	160	200	400

2.2.2. PS@PPy 微球的制备

PS@PPy 微球的制备:将 PS 溶液(2 mL)分散到提前准备好的装有 100 mL 蒸馏水的烧杯中,一边搅拌一边向上述溶液中加入 150 μL 吡咯单体,然后使用恒压漏斗向体系中逐滴加入过硫酸铵溶液(0.173 g, 40 mL)进行化学聚合。聚合反应发生 4 小时后,用循环水式真空泵抽滤。然后使用蒸馏水和乙醇对抽滤所得固体产物进行数次洗涤,洗涤后的固体产物置于真空干燥箱中 60°C 真空干燥 10 小时。

2.2.3. 中空碳球的制备

干燥后的固体置于管式炉中,在氮气环境下以 5°C/min 的升温速率从 20°C 升温到 800°C,保温 2 小时后自然冷却到室温,所得粉末材料即为 HCS。将由 50 nm PS@PPy 微球制得的 HCS 标记为 HCS-50,由 80 nm PS@PPy 微球制得的 HCS 标记为 HCS-80,其他产物依次标记为 HCS-160、HCS-200 和 HCS-400。

3. 结果与讨论

3.1. 催化剂形貌表征及结构分析

扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)用于分析样品的宏观形貌和表面结构。图 1 分别是 HCS-50、HCS-80、HCS-160、HCS-200 和 HCS-400 样品的 SEM 图片。结果表明, HCS 呈现出规则中空球形结构,且随着 PS 粒径的增加而增加。小球表面比较粗糙,这是由于在碳化过程成 PS 分解和 PPy 收缩导致的结果,这种表面粗糙结构能提供丰富的活性位点,提高其电催化性能。从部分破裂的 HCS 小球中可以看到 HCS 具有非常薄的碳壳(约 20 nm),这种超薄 HCS 极大增加了其比表面积。另一方面, HCS 粒径均匀,这是因为乳液聚合法得到的 PS 小球均匀分散在乳液中,借助静电作用, PPy 均匀沉积在 PS 表面,进而得到粒径均匀的 HCS。

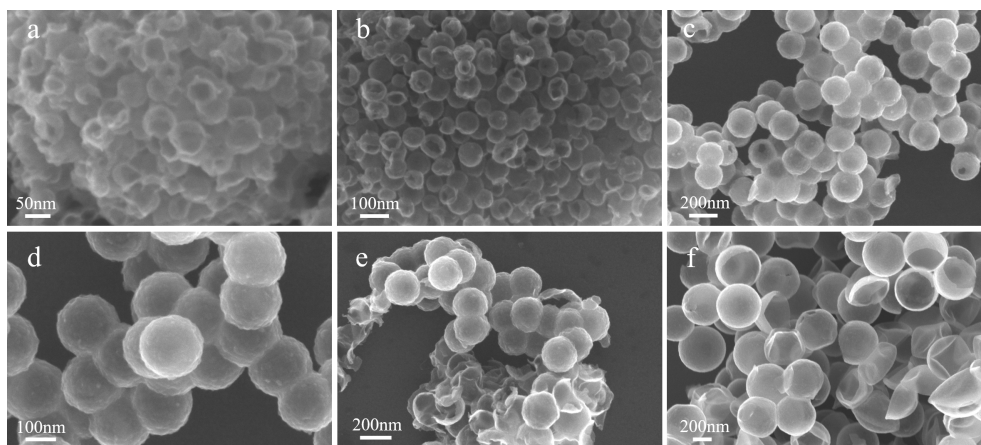


Figure 1. SEM of HCS-50 (a), HCS-80 (b), HCS-160 (c) (d), HCS-200 (e), HCS-400 (f)

图 1. HCS-50 (a), HCS-80 (b), HCS-160 (c) (d), HCS-200 (e), HCS-400 (f) 的扫描电镜图像

透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)用于表征 HCS 的微观形貌和结构及元素分布。图 2(a)显示了具有明显核壳状的 HCS-200, 球壳的厚度在 20 ± 2 nm 且表面粗糙, 与 SEM 的分析一致。这种结构使得 HCS 具有高比表面积, 为提高其 ORR 性能提供可能性。选取图 2(b)的 HCS-200 微球进行元素映射, 可以看出图 2(c)和图 2(d)表面碳、氮均匀的分散在整个中空碳球表面。经过分析我们可以得到结论, HCS-200 微球呈现出较好的包覆状态, 碳球表面的氮掺杂含量得到了明显提高。与此同时, 这种独特的核壳结构有利于 O_2 渗透到催化剂表面, 更有利于氧还原反应的发生。

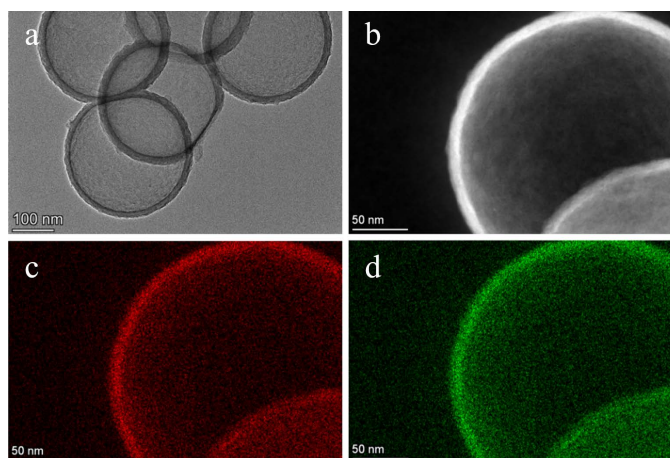


Figure 2. (a) (b) TEM of HCS-200; (c) (d) Element mapping representation of HCS-200

图 2. (a) (b) HCS-200 的透射电镜图像; (c) (d) HCS-200 的元素映射图像

我们进一步通过 X 射线衍射仪(X-Ray Diffractometer, XRD)对样品的微观结构进行表征分析。图 3 是 HCS-50、HCS-80、HCS-160、HCS-200 和 HCS-400 的 XRD 谱图, 在 $2\theta = 25.1^\circ$ 附近可以看出一个弥散的衍射宽峰, 这是样品经过高温煅烧后产生的石墨化碳的(002)晶面特征峰, HCS-50 在 $2\theta = 44^\circ$ 附近有一个很弱的峰, 这对应了具有一定结晶度的无定形碳(100)晶面, HCS-160、HCS-200 和 HCS-400 在 $2\theta = 25.1^\circ$ 附近的衍射峰相较于 HCS-50 和 HCS-80 的更加弥散, 表明这三个样品更加偏向无定形碳。

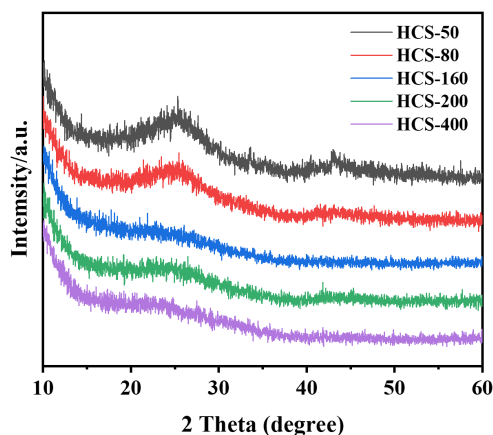


Figure 3. XRD image of HCS with different sizes
图 3. 不同粒径的 HCS 的 X 射线衍射图

HCS-50、HCS-80、HCS-160、HCS-200 和 HCS-400 的 N_2 吸附 - 脱附等温线如图 4 所示, BET 比表面积、Langmuir 比表面积和孔体积见表 2。由图 4 可以看出, 所有材料的等温线均为典型的 IUPAC 型 II 型, BET 滞后环为 H3 型, 表明具有不均一孔结构, 存在中孔和微孔[17] [18]。比较表 2 中的数据, HCS-160 和 HCS-200 的数据可以看出 HCS-160 的 BET 比表面积比 HCS-200 高出许多, 但是 HCS-160 的 Langmuir 比表面积只有 HCS-200 的一半而且孔体积也比 HCS-200 小了很多, 这说明 HCS-200 的缺陷更多, 即能提供更多的活性位点, 这导致提高了它的电催化性能。

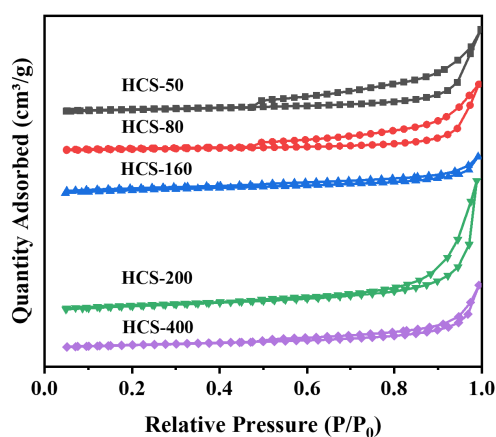


Figure 4. N_2 adsorption-desorption isotherms of HCS with different sizes

图 4. 不同粒径 HCS 的 N_2 吸附 - 脱附等温线

Table 2. BET surface area, Langmuir surface area and pore volume of HCS with different sizes

表 2. 不同粒径 HCS 的 BET 比表面积、Langmuir 比表面积和孔体积

样品	BET 比表面积(m^2/g)	Langmuir 比表面积(m^2/g)	孔体积(cm^3/g)
HCS-50	44.4148	344.3188	0.224328
HCS-80	36.2989	325.8922	0.230262
HCS-160	213.3578	466.3214	0.128118
HCS-200	97.0208	732.9081	0.447644
HCS-400	63.0808	391.8410	0.222747

3.2. 材料的电催化性能

为了评估不同粒径 HCS 的电催化活性, 使用电化学工作站在三电极体系下, 将汞/氧化汞电极作为参比电极, Pt 电极作为对电极以及经过材料修饰的玻碳电极作为工作电极, 在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 碱性电解液中, 在电压区间 0.1 V 到 1.2 V (vs. RHE) 上对材料的 ORR 电催化性能进行测试。在测试前通氧半小时, 保持电解液内的氧气饱和。

HCS-50、HCS-80、HCS-160、HCS-200 和 HCS-400 样品在扫描速率为 $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的循环伏安曲线(CV) 如下图 5(a)所示。从图中可以很明显地观察到氧化还原峰, 表明五种样品都有一定的 ORR 活性。但是比较之下, HCS-200 的阴极峰电流密度是五个样品中最大, 电势最正的。由此可以看出, HCS-200 表现出最好的 ORR 催化性能。

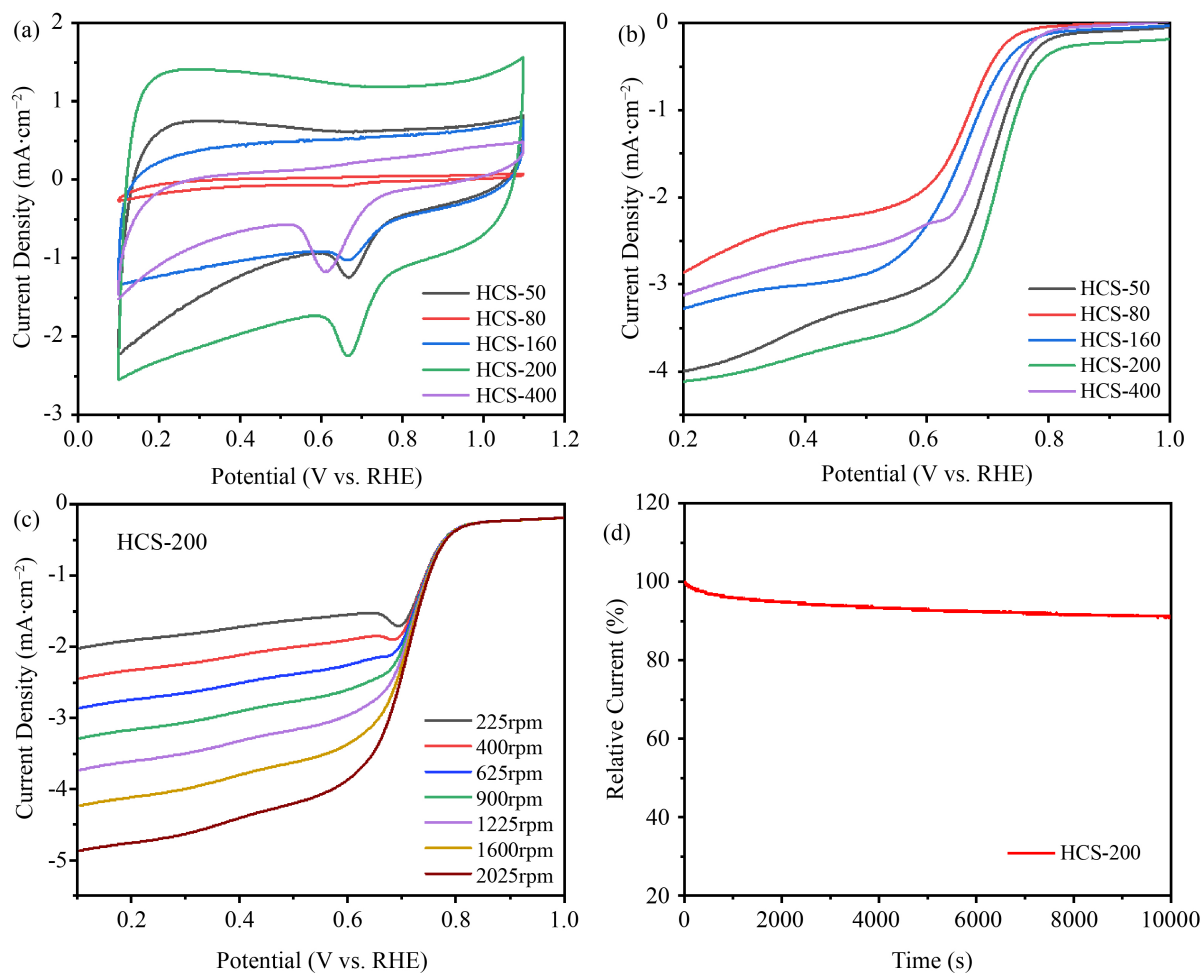


Figure 5. (a) CV curves of HCS with different sizes at the scanning rate of $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) LSV curves of HCS with different sizes at 1600 rpm ; (c) LSV curves of HCS-200 at different rotating speeds; (d) I-T curve of HCS-200

图 5. (a) 不同粒径 HCS 在 $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率下的 CV 曲线; (b) 不同粒径 HCS 在 1600 rpm 下的 LSV 曲线; (c) HCS-200 在不同转速下的 LSV 曲线; (d) HCS-200 的 I-T 曲线

为进一步探究比较样品的 ORR 活性, 我们利用旋转圆盘电极测试五个样品在 1600 rpm 转速下的 LSV 曲线如图 5(b)所示, 在电流密度为 $-0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, HCS-200 的起始电位(1.0587 V)比 HCS-50 (0.8777 V)、HCS-80 (0.7589 V)、HCS-160 (0.8215 V)、HCS-400 (0.8007 V)表现的更正, 与此同时, HCS-200 的半波

电位也是五个样品中最正的。图中很容易看出, HCS-200 在电势 0.4 V (vs. RHE)的极限电流密度($3.799 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)要高于 HCS-50 ($3.476 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)、HCS-160 ($3.003 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)、HCS-400 ($2.711 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)、HCS-80 ($2.290 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), 这更加证实了 HCS-200 的 ORR 性能要优于其它粒径 HCS。HCS-200 在不同转速下的线性扫描伏安曲线(LSV)如图 5(c)所示, 图中可以看出, HCS-200 的响应电流与旋转速率呈等距离增加, 表明 HCS-200 在碱性条件下具有优秀的电子转移能力, 能实现较好的 ORR 过程。

采用 10,000 s 恒电位测试, 进一步评价 HCS-200 的电催化稳定性能, I-T 曲线如图 5(d)所示。由图中可以看出, HCS-200 在 10,000 s 后的相对电流密度能达到 92.1%, 由此可见, 材料的催化性能降低轻微, 说明 HCS-200 的活性位点在碱性条件下比较稳定。

4. 结论

本文实现了将聚吡咯包覆在聚苯乙烯微球表面, 使聚吡咯由无定形的块状变为核壳状的纳米结构。聚吡咯具有含氮量高、电化学活性优异的优点, 因此, HCS 表现出良好的 ORR 性能和稳定性, 而通过比较不同粒径的 HCS, 我们得出, HCS-200 的综合性能最优秀。我们在之后的实验工作中, 会进一步探索在此复合催化剂表面接枝金属或非金属纳米粒子, 来制备更加优异的 ORR 催化剂。

基金项目

这项工作受江苏省高等学校自然科学研究面上项目(20KJB430046)和南通大学科研启动金(03083030)支持。

参考文献

- [1] 单雪松, 宋叙锋, 赵东宇. 聚苯乙烯微球模板法石墨烯类多孔碳材料的制备及电催化性能[J]. 黑龙江大学学报, 2022, 13(2): 34-41.
- [2] 吴霞, 齐艳杰, 周瑞, 等. 氮掺杂碳材料的制备及电容性能测试[J]. 安徽化工, 2021, 47(2): 43-45.
- [3] 张植娟. 氮掺杂碳材料的制备及其化学活性位点研究[J]. 云南化工, 2019, 46(7): 125-126+129.
- [4] Li, Q., Zhu, H., Tang, Y.F., *et al.* (2019) Chemically Grafting Nanoscale UIO-66 onto Polypyrrole Nanotubes for Long-Life Lithium-Sulfur Batteries. *Chemical Communications*, **55**, 12108-12111. <https://doi.org/10.1039/C9CC06362E>
- [5] Niu, W.H. and Yang, Y. (2018) Graphitic Carbon Nitride for Electrochemical Energy Conversion and Storage. *ACS Energy Letters*, **3**, 2796-2815. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b01594>
- [6] Cao, Y.L., Mao, S.J., Li, M.M., Chen, Y.Q. and Wang, Y. (2017) Metal/Porous Carbon Composites for Heterogeneous Catalysis: Old Catalysts with Improved Performance Promoted by N-Doping. *ACS Catalysis*, **7**, 8090-8112. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02335>
- [7] Liu, P., Du, P.C., Guo, J.S., *et al.* (2015) Facile Mass Production of Semi-Conductive Polypyrrole/Polystyrene Composite with Enhanced Mechanical Strength via *In-Situ* Bulk Polymerization. *Materials Letters*, **139**, 191-193. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.10.062>
- [8] 曹利静, 杨穆, 王戈, 等. 聚苯乙烯/聚吡咯复合微球催化剂性能[J]. 北京科技大学学报, 2011, 33(1): 76-79.
- [9] 方俊飞, 宣益民, 李强. 不同粒径聚苯乙烯微球的制备及其胶体晶体的组装[J]. 中国科学 E 辑, 2010, 40(11): 1383-1388.
- [10] 黄俐研, 杜江, 刘正平. 壳层可控导电聚吡咯/聚苯乙烯复合微球及聚吡咯中空微胶囊的制备[J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(6): 1186-1188.
- [11] 杨正龙, 侯文博, 刘正平, 等. 单分散核/壳结构导电高分子复合材料的研究(I)——单分散核/壳结构聚苯乙烯/聚吡咯的结构表征[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(10): 2014-2016.
- [12] Ma, G., Wen, Z., Wang, Q., *et al.* (2015) Enhanced Performance of Lithium Sulfur Battery with Self-Assembly Polypyrrole Nanotube Film as the Functional Interlayer. *Journal of Power Sources*, **273**, 511-516. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.141>
- [13] Ishpal, R. and Amarjeet, K. (2014) Effect of Anionic Surfactant Concentration on the Variable Range Hopping Con-

- duction in Polypyrrole Nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, **115**, Article ID: 043717. <https://doi.org/10.1063/1.4863179>
- [14] 曾永康, 徐晋扬, 陈远远, 等. 二氧化锰-聚吡咯-改性碳布柔性复合材料的制备及其在超级电容器中的应用[J]. 广东化工, 2022, 49(8): 21-23.
- [15] Li, Q., Xu, D., Guo, J.N., Ou, X. and Yan, F. (2017) Protonated g-C₃N₄@Polypyrrole Derived N-doped Porous Carbon for Supercapacitors and Oxygen Electrocatalysis. *Carbon*, **124**, 599-610. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.09.029>
- [16] Shen, C., Sun, Y.P., Yao, W. and Lu, Y. (2014) Facile Synthesis of Polypyrrole Nanospheres and Their Carbonized Products for Potential Application in High-Performance Supercapacitors. *Polymer*, **55**, 2817-2824. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.04.042>
- [17] Liu, L.Z., Zhou, B., Liu Y.W., *et al.* (2021) *In-Situ* Regulation of Acid Sites on Mn-Based Perovskite@Mullite Composite for Promoting Catalytic Oxidation of Chlorobenzene. *Journal of Colloid and Interface Science*, **606**, 1866-1873. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.145>
- [18] Liu, R.Y., Zhou, B., Liu, L.Z., *et al.* (2020) Enhanced Catalytic Oxidation of Vocs over Porous Mn-Based Mullite Synthesized by *In-Situ* Dismutation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **585**, 302-311. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.11.096>