

ДОПИРОВАННЫЕ АЗОТОМ ПОЛЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МИКРОСФЕРЫ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СИСТЕМОЙ ПОР ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ¹

© 2019 г. Л. Дон^{a, b}, С. Чен^a, Ж. Ма^c, К. Шао^a, А. Ли^a, В. Ян^{a, *}, Ж. Жан^{a, **}

^aШанхайский Университет, Шанхай, 200444 КНР

^bКомпания Чжаоцин Леоч Баттери Текнолоджи, Шэньчжэнь, 518000 КНР

^cНаучно-технологический Шанхайский Университет, Шанхай, 200093 КНР

*e-mail: yveyan@shu.edu.cn

**e-mail: jiujuan.zhang@i.shu.edu.cn

Поступила в редакцию 12.01.2019 г.

После доработки 01.04.2019 г.

Принята к публикации 20.05.2019 г.

Допированные азотом полые углеродные микросферы с иерархической системой пор синтезированы с использованием меламина-формальдегидной смолы в качестве источника углерода и азота, микросфер из сульфированного полистирола в качестве шаблона ядра и наночастиц SiO₂ в качестве агента, стимулирующего образование мезопор. Полученные микросферы имеют ядро из сульфированного полистирола и оболочку из композита меламина-формальдегидной смолы и SiO₂. Эти микросферы прокаливали и подвергали кислотной обработке для получения допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор. В процессе прокаливания ядро из сульфированного полистирола удалялось, а в оболочке образовывались микропоры в результате термического разложения меламина-формальдегидной смолы. После химического вытравливания наночастиц SiO₂ в углеродной оболочке образовывались мезопоры. Свежеприготовленные образцы допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор имеют большую площадь поверхности и большой объем пор; они демонстрируют каталитическую активность по отношению к реакции восстановления кислорода. Электрокаталитическую активность допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор можно приписать атомам допанта-азота, но также и иерархической структуре пор.

Ключевые слова: меламина-формальдегидная смола, допированные азотом углеродные материалы, полые углеродные микросферы, иерархическая структура пор, реакция восстановления кислорода

DOI: 10.1134/S0424857019110057

ВВЕДЕНИЕ

Морфологически управляемый синтез — это “горячая” тема в химии, потому что свойства материалов определяются его структурой и составом, а именно от этих свойств зависит и применение материала [1]. Недавно все возрастающее внимание было приковано к полым углеродным микросферам, благодаря их уникальным физико-химическим свойствам и потенциально широкому применению. Благодаря внутренним полостям, эти микросферы имеют большую площадь поверхности и низкую удельную плотность, а их полости можно использовать для запасаания различного содержимого. Полые углеродные микросферы используют во многих областях техники, таких как топливные элементы, суперконденса-

торы, катализаторы, литий-ионные аккумуляторы, металл-воздушные аккумуляторы, сенсоры и адсорбенты [2, 3].

В настоящее время для изготовления полых углеродных сфер применяются методы шаблонов в твердой и жидкой фазе и внутреннего шаблона. Из них для изготовления полых углеродных сфер часто используется метод шаблона в твердой фазе, путем покрытия поверхности сферического шаблона ядра (core) углеродным прекурсором; за этим следует карбонизация в инертной атмосфере с последующим вытравливанием шаблона. Хотя получаемые в форме полых углеродных сфер материалы обладают рядом привлекательных свойств, таких как большое отношение поверхности/объем, низкая плотность и большая доля внутренних полостей, но закрытый характер последних затрудняет использование внутреннего пространства этих полостей. Имея это в виду, для образования пор в углеродной оболочке исполь-

¹ Статья посвящена 80-летию юбилею профессора В.В. Малева, внесшего большой вклад в развитие ряда современных направлений в электрохимии.

зуют как методы химической активации [4], так и растворяющиеся шаблоны [5]. В электрохимии на работу электродных материалов оказывает большое влияние их пористая структура. Было показано, что макропоры (>50 нм), мезопоры (2–50 нм) и микропоры (<2 нм) играют разные роли: макропоры служат буферными резервуарами для ионов, уменьшая расстояние диффузии; мезопоры предлагают эффективный путь переноса для реакций на подложках с ограниченно доступной площадью поверхности, а микропоры сохраняют преимущество избирательности по отношению к форме и размеру молекулы-“гостя” [6–8]. Имея в виду эти продвинутое функциональности, исследователи повсюду фокусируют свое внимание на создании полых углеродных микросфер с иерархической системой пор, состоящих из макропористого ядра и микро/мезопористой оболочки, рассчитывая на их потенциальные электрохимические применения [9–11].

Дальнейшее усовершенствование поведения таких электродных материалов, а именно допированного азотом углерода, стало предметом широких исследований. Причина этого в том, что атомы азота могут повышать полярность поверхностей и электропроводность, создавая как основные места на поверхности, так и электронодонорную тенденцию углеродной матрицы; результатом этого является улучшение электрохимического поведения [12, 13]. По этой причине ожидается, что допированные азотом полые углеродные микросферы с иерархической системой пор будут демонстрировать улучшенные электрохимические свойства, благодаря комбинации атомов допанта-азота и структуры пор. Для синтеза допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор используют полимеры, содержащие азот, включая полидопамин [14], полиакриламид [15] и полианилин [16]. меламина-формальдегидная смола — это полимер с высоким содержанием азота, поскольку сам по себе меламин — богатая азотом молекула (67 вес. % N) [17]. Насколько нам известно, до сих пор опубликованы лишь отдельные сообщения о синтезе допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор или хотя бы допированных азотом полых углеродных микросфер с помощью метода шаблона в твердой фазе с использованием меламина-формальдегидной смолы в качестве прекурсора. Так, полые углеродные микросферы получали нагреванием микросфер из меламина-формальдегидной смолы диаметром приблизительно 5 мкм в атмосфере азота при 800°C в течение 5 ч. В работе [18] были приготовлены микросферы из меламина-формальдегидной смолы диаметром 1.5 мкм. После их прогрева в аргоне при 1000°C получались твердые углеродные сферы. В работе [19] получены микросферы из SiO₂, покрытые меламина-формальдегидной смолой.

В наших опытах мы обнаружили, что допированный азотом углерод, полученный из меламина-формальдегидной смолы, очень твердый, и что он способен сохранять исходную морфологию даже после продолжительного измельчения растиранием. Таким образом, причина может заключаться в том, что оболочка настолько жесткая и замкнутая, что химическим реагентам трудно проникнуть внутрь нее, чтобы удалить SiO₂-микросферу-ядро. Однако, было опубликовано сообщение [20] об изготовлении допированных азотом твердых мезопористых углеродных сфер путем прокалывания композитных сфер из наночастиц меламина-формальдегидной смолы/SiO₂ с последующим вытравливанием наночастиц SiO₂ во фтористоводородной кислоте (HF).

В настоящей работе мы синтезировали образцы допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор, используя меламина-формальдегидную смолу в качестве источника углерода и азота, микросферы из сульфированного полистирола в качестве шаблона ядра и наночастицы SiO₂ в качестве агента, стимулирующего образование мезопор. В этом синтезе вначале получают микросферы с ядром из сульфированного полистирола и оболочкой из композита меламина-формальдегидной смолы и SiO₂, а затем, в результате прокалывания и химического травления, — допированные азотом полые углеродные микросферы с иерархической системой пор. В процессе прокалывания ядро из сульфированного полистирола удаляется, а в оболочке образуются микропоры в результате термического разложения меламина-формальдегидной смолы. После химического вытравливания наночастиц SiO₂ в углеродной оболочке образуются мезопоры. Образцы допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор демонстрируют каталитическую активность по отношению к реакции восстановления кислорода. Для сравнения мы также приготовили допированные азотом полые углеродные микросферы с помощью пиролиза микросфер, состоящих из ядра из сульфированного полистирола и оболочки из меламина-формальдегидной смолы. Мы обнаружили, что такие микросферы содержат только макропоры, образовавшиеся в результате удаления ядра из сульфированного полистирола, и микропоры, образовавшиеся в результате термического разложения меламина-формальдегидной смолы. Эти допированные азотом полые углеродные микросферы проявляют более низкую электрокаталитическую активность по отношению к реакции восстановления кислорода, чем вышеупомянутые микросферы с иерархической системой пор. Полученные результаты показывают, что существует тесная связь между иерархической системой пор и электрохимическими свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поливиниловый спирт (средний молекулярный вес 1750) был приобретен у компании Sino-pharm Chemical Reagents Co. Ltd. (Шанхай, КНР). Катализатор Pt/C (20% Pt на саже Vulcan XC-72, HiSPEC 2000) был приобретен у компании Johnson Matthey. Раствор нафiona (Nafion[®], 5 вес. %) и наночастицы SiO₂ (Ludox SM-30, 30 вес. % оксида кремния в воде, номинальный диаметр 7 нм) были приобретены у компании Sigma-Aldrich. Меламин, водный раствор формальдегида (37 вес. %), ледяная уксусная кислота, стирол, метакриловая кислота, персульфат калия (K₂S₂O₈), фтористоводородная кислота (HF), серная кислота (H₂SO₄, 98%) и кислый карбонат натрия (NaHCO₃) имели квалификацию “ч. д. а.” и были приобретены у компании Aladdin Co. Ltd. Перед употреблением стирол и метакриловую кислоту перегоняли при пониженном давлении, а K₂S₂O₈ очищали перекристаллизацией. Все остальные реактивы использовались без дополнительной очистки. Во всех опытах пользовались деионизованной водой.

При создании допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор в качестве шаблона ядра использовали сферы из сульфированного полистирола (диаметр около 195 нм). Микросферы из полистирола были приготовлены полимеризацией, не содержащей мыла эмульсии, согласно методике, описанной в работе [21]. Микросферы из полистирола были выделены центрифугированием, промыты и диспергированы

в этаноле. Сульфирование микросфер из полистирола было проведено путем смешивания полученной суспензии с H₂SO₄. Это сульфирование проводили при 40°C в течение 12 ч, затем микросферы из сульфированного полистирола были выделены центрифугированием, промыты и диспергированы в воде (содержание диспергированных веществ в суспензии 4 мг мл⁻¹). Предполимер меламино-формальдегида готовили, смешивая 2.8 г меламина с 5.3 мл раствора формальдегида. Смесь перемешивали в течение 20 мин при 60°C до получения прозрачного раствора.

Процесс синтеза допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор иллюстрируется схемой. По ходу синтеза 30 мл суспензии микросфер из сульфированного полистирола смешивали с раствором поливинилового спирта (5 вес. %) и перемешивали в течение нескольких минут при 60°C, а затем добавляли 4 мл наночастиц SiO₂. Затем добавляли предполимер меламино-формальдегида, значение pH смеси довели до 4.5 с помощью ледяной уксусной кислоты. Через 7 мин микросферы с ядром из сульфированного полистирола и оболочкой из композита меламино-формальдегидной смолы и SiO₂ отделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой и лиофилизировали. Микросферы с ядром из сульфированного полистирола и оболочкой из композита меламино-формальдегидной смолы готовили таким же способом, но без добавления наночастиц SiO₂.



Схема. Схематическая иллюстрация процесса синтеза допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор.

После нагревания микроффер с ядром из сульфированного полистирола и оболочкой из композита меламина-формальдегидной смолы и SiO_2 до 800°C в течение 2 ч при скорости нагрева $5^\circ\text{C}\text{ мин}^{-1}$ в атмосфере азота получались полые микрофферы с оболочкой из допированного азотом углерода и SiO_2 . Удаление наночастиц SiO_2 из этих микроффер проводили их обработкой в 10%-ном растворе фтористоводородной кислоты (HF) в течение 24 ч. Затем эти допированные азотом полые углеродные микрофферы с иерархической системой пор отделяли центрифугированием, промывали и сушили при 60°C в печи в течение ночи. Допированные азотом полые углеродные микрофферы синтезировали простым прокаливанием микроффер с ядром из сульфированного полистирола и оболочкой из композита меламина-формальдегидной смолы в атмосфере азота.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК МИКРОСФЕР

Морфологию образцов исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-200CX, работающего при ускоряющем напряжении 120 кэВ. Изображения поверхности получали методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) на приборе JEM-2100F при ускоряющем напряжении 200 кВ. Инфракрасные спектры с преобразованием Фурье получали на спектрометре Nicolet Avatar 370 FTIR (Thermo Nicolet, США), используя таблетку KBr. Рентгеновские дифрактограммы записывали на дифрактометре 18KW D/MAX2500V, управляемом персональным компьютером, с графитовым монохроматором, с CuK_α -излучением ($\lambda = 0.15406\text{ нм}$). Рамановские спектры снимали на приборе Jobin-Yvon LabRam HR с охлаждаемым жидким азотом многоканальным детектором – прибором с зарядовой связью – на длине волны 633 нм. Дзета-потенциал (ζ) измеряли на светорассеивающем оборудовании Zetasizer 3000HSA (Malvern). Химический состав образцов определяли с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре VG ESCALAB 250 (Thermo Electron, Великобритания), используя источник рентгеновского AlK_α -излучения (1486 эВ). Перед РФЭС-измерениями все образцы тщательно измельчали. Изотермы адсорбции–десорбции азота снимали при 77 К на анализаторе площади поверхности NOVA 2000 (Quantachrome). Удельную площадь поверхности и распределение пор по размерам рассчитывали на основе метода Брунауэра–Эмметта–Теллера (ВЕТ) и модели функциональной теории плотности (модель QSDFT).

Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке на электрохимическом комплексе CHI760e (Chenghua, КНР). Рабочим электродом служил стеклоуглеродный электрод (3 мм в диаметре) с нанесенным катализатором, противоэлектродом и электродом сравнения – соответственно, платиновая проволока и $\text{Hg}/\text{HgO}/1\text{ М KOH}$ -электрод. Электролитом служил водный 0.1 М раствор KOH, продуваемый азотом или кислородом в течение 30 мин перед электрохимическими измерениями. Вольтамперограммы при линейной развертке потенциала снимали на вращающемся дисковом электроде (Autolab, RDE). Каталитическую печатную краску готовили, диспергируя 2 мг катализатора (допированные азотом полые углеродные микрофферы, допированные азотом полые углеродные микрофферы с иерархической системой пор, Pt/C или RuO_2) и 25 мкл раствора нафiona в 0.5 мл смеси вода–изопропанол (1/1 по объему) под воздействием ультразвука в течение 30 мин до получения однородной дисперсии. Электрод с нанесенным катализатором получали, наливая 2.0 мкл каталитической печатной краски на поверхность предварительно отполированного стеклоуглеродного электрода с последующей сушкой при 60°C в течение 2 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Допированные азотом полые углеродные микрофферы с иерархической системой пор синтезированы с использованием микроффер из сульфированного полистирола в качестве шаблона ядра и наночастиц SiO_2 в качестве агента, стимулирующего образование мезопор. Процесс их образования контролировали с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ). На рис. 1а показана ТЕМ-микрофотография микроффер из полистирола. Эти микрофферы демонстрируют регулярную сферическую морфологию с весьма равномерным размером частиц: 195 нм. Дзета-потенциал микроффер из полистирола равняется -42.0 мВ . Это показывает, что микрофферы заряжены отрицательно, благодаря присутствию карбоксильных групп на их поверхности [21]. После сульфирования, дзета-потенциал сульфированного полистирола снизился до -57.1 мВ , что является следствием появления сульфогрупп ($-\text{SO}_3\text{H}$) на поверхности. На рис. 1б показана ТЕМ-микрофотография сульфированного полистирола, на которой видно, что частицы сульфированного полистирола по-прежнему сохраняют сферическую морфологию. После сульфирования размер частиц уменьшился до 189 нм.

Каждая молекула меламина содержит три первичных аминогруппы ($-\text{NH}_2$), которые могут прореагировать с одной–шестью молекулами

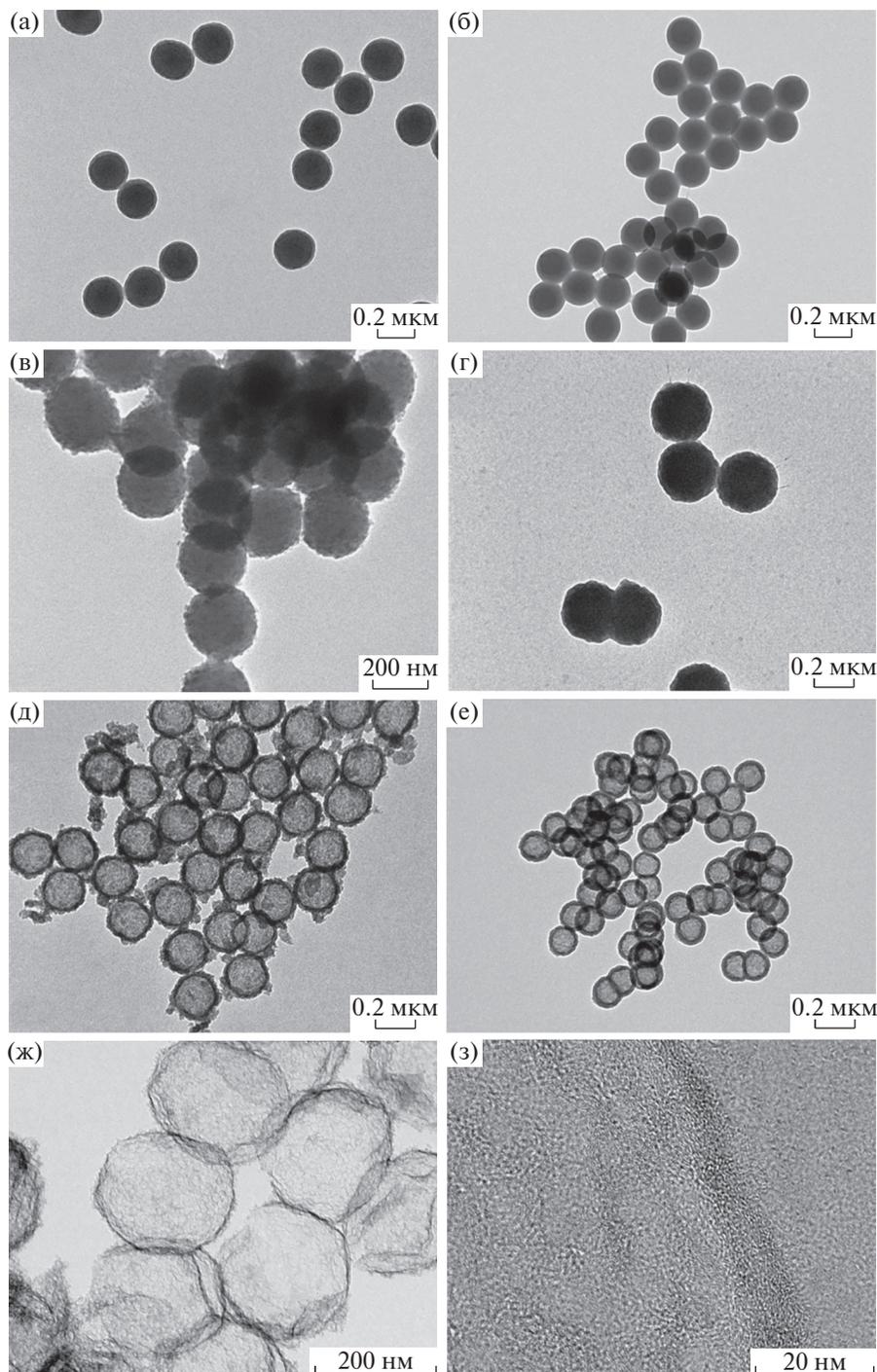


Рис. 1. ТЕМ-микрофотографии: (а) полистирола, (б) сульфированного полистирола, (в) композита меламин–формальдегид/SiO₂ вокруг ядра из сульфированного полистирола, (г) композита меламин–формальдегид вокруг ядра из сульфированного полистирола, (д) допированных азотом полых углеродных microsфер/SiO₂, (е) допированных азотом полых углеродных microsфер, (ж) допированных азотом полых углеродных microsфер с иерархической системой пор; (з) HRTEM-микрофотографии высокого разрешения допированных азотом полых углеродных microsфер с иерархической системой пор.

формальдегида с образованием молекул гидроксиметилмеламин (предполимер меламин–формальдегида) [22]. Эти гидроксиметильные группы могут быть подвержены перекрестному “сшива-

нию” в результате реакции конденсации, с образованием метилен-эфирных ($-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$) и метиленовых ($-\text{CH}_2-$) мостиков в меламин-формальдегидной смоле [17, 22]. При смешивании

наночастиц SiO_2 с предполимером меламина–формальдегида и суспензией сульфированного полистирола, группы $\text{Si}-\text{OH}$ на наночастицах SiO_2 могут участвовать в этой реакции конденсации, образуя оболочку из композита меламина–формальдегид/ SiO_2 вокруг ядра из сульфированного полистирола. Как показано на рис. 1в, наночастицы SiO_2 равномерно распределены в меламина–формальдегидной матрице, результатом чего является шероховатая поверхность. Напротив, поверхность частиц сульфированного полистирола с оболочкой из композита меламина–формальдегидной смолы намного более гладкая (рис. 1г). Диаметр таких частиц с SiO_2 составляет около 255 нм, показывая, что оболочка из композита меламина–формальдегид/ SiO_2 имеет толщину около 33 нм. Однако диаметр частиц сульфированного полистирола с оболочкой из меламина–формальдегидной смолы составляет 317 нм; отсюда, меламина–формальдегидная оболочка имеет толщину около 64 нм. Таким образом, оболочка из композита меламина–формальдегид/ SiO_2 вдвое тоньше, чем оболочка, состоящая только из меламина–формальдегидной смолы, потому что наночастицы SiO_2 могут участвовать в вышеупомянутой реакции конденсации, так что в композитной оболочке, содержащей SiO_2 , остается намного меньше меламина–формальдегидной смолы. Благодаря остаточным аминогруппам на меламина–формальдегидной оболочке, дзета-потенциал сульфированного полистирола после покрытия меламина–формальдегидной оболочкой меняется с -57.1 до $+18.3$ мВ. Однако, дзета-потенциал частиц сульфированного полистирола в оболочке из композита меламина–формальдегид/ SiO_2 равняется -21.3 мВ, так как дзета-потенциал наночастиц SiO_2 равен -31.3 мВ.

Прокаливание сульфированного полистирола с оболочками из композита меламина–формальдегид и меламина–формальдегид/ SiO_2 проводили в атмосфере азота при 800°C в течение 2 ч. На рис. 1д и 1е даны ТЕМ-микротографии допированных азотом полых углеродных микросфер, соответственно, с SiO_2 и не содержащих SiO_2 . В обоих случаях их полая структура доказывается резким контрастом между темными оболочками и серыми центральными областями. Диаметр полого пространства микросфер с SiO_2 составляет около 178 нм, а без SiO_2 – только около 105 нм. Благодаря усадке, вызванной разложением ядра из сульфированного полистирола и меламина–формальдегидной оболочки в ходе пиролиза, диаметр полого пространства в допированных азотом полых углеродных микросферах намного меньше диаметра частиц сульфированного полистирола. Однако, в ходе карбонизации сульфированного полистирола с меламина–формальдегид-

ной/ SiO_2 -оболочкой неорганические наночастицы SiO_2 ведут себя, как жесткий “скелет”, предохраняя оболочку от сжигания в радиальном направлении. Поэтому диаметр полого пространства в допированных азотом полых углеродных микросферах/ SiO_2 всего лишь на 11 нм меньше, чем диаметр частиц сульфированного полистирола.

Допированные азотом полые углеродные микросферы с иерархической системой пор получают в результате травления допированных азотом полых углеродных микросфер в HF. На рис. 1ж показаны ТЕМ-микротографии допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор. Полученный после травления в HF образец сохраняет полую структуру. Диаметр полого пространства в нем все еще равняется 175 нм, как и в допированных азотом полых углеродных микросферах с SiO_2 . В результате удаления наночастиц SiO_2 возникает мезопористость, заметная на ТЕМ- и HRTEM-микротографиях образцов (соответственно, рис. 1ж и 1з). HRTEM-микротография допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор содержит интерференционные полосы от разупорядоченной решетки, указывающие на слабую графитизацию углеродной оболочки.

Измерения методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии были проведены для определения химического состава и конфигурации связывания. На рис. 2а дан РФЭС-спектр допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор и, для сравнения, спектр допированных азотом полых углеродных микросфер. В обоих спектрах наблюдаются пики углерода ($\text{C}1s \sim 284$ эВ), кислорода ($\text{O}1s \sim 532$ эВ) и азота ($\text{N}1s \sim 400$ эВ). Отношение углерод/кислород (C/O) для этих двух типов образцов равняется, соответственно, 20.05 и 11.27. В ходе процесса пиролиза высвобождается большое количество кислородсодержащих молекул в результате разложения меламина–формальдегидной смолы [23]. Эти кислородсодержащие молекулы, такие как формальдегид и оксид углерода, могут способствовать внедрению атомов кислорода в углеродную матрицу. Поскольку композитная меламина–формальдегидная оболочка с SiO_2 содержит гораздо меньше меламина–формальдегида, она высвобождает меньше кислородсодержащих молекул, а потому внедряется меньше атомов кислорода. Дополнительно, кислотное травление может удалять атомы кислорода, связанные с атомами Si. Поэтому отношение C/O в допированных азотом полых углеродных микросферах с иерархической системой пор намного больше, чем в допированных азотом полых углеродных микросферах. Содержание азота в первых (2.94%)

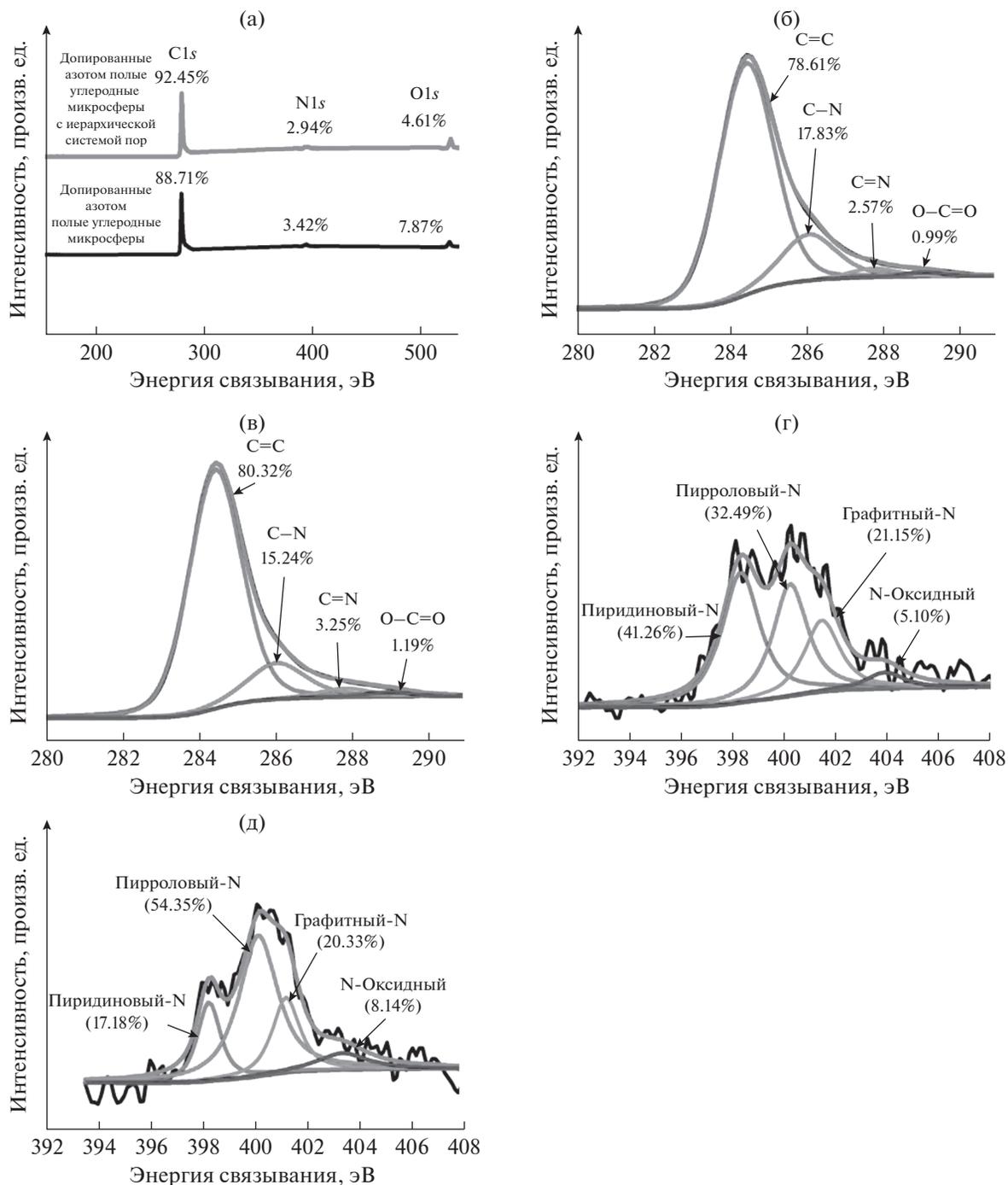


Рис. 2. Рентгеновские фотоэлектронные спектры (а) допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор и допированных азотом полых углеродных микросфер. РФЭС-спектры фотоэлектронов внутренних оболочек C1s: (б) допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор и (в) допированных азотом полых углеродных микросфер. РФЭС-спектры фотоэлектронов внутренних оболочек N1s: (г) допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор и (д) допированных азотом полых углеродных микросфер.

меньше, чем во вторых (3.42%), что также можно объяснить меньшим содержанием меламин-формальдегидной смолы в образце сульфированного полистирола с меламино-формальдегидной/SiO₂-оболочкой.

На рис. 2б и 2в даны спектры фотоэлектронов внутренних оболочек C1s для образцов, соответственно, допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор и допированных азотом полых углеродных микро-

Таблица 1. Процентные содержания различных азот-содержащих остатков в допированных азотом полых углеродных микросферах с иерархической системой пор и в допированных азотом полых углеродных микросферах

Образец	Общий N	Пиридиновый N	Пирроловый N	Графитовый N	Оксидный N
	(ат. %)				
Допированные азотом полые углеродные микросферы с иерархической системой пор	2.94	1.21	0.96	0.62	0.15
Допированные азотом полые углеродные микросферы	3.42	0.59	1.86	0.69	0.28

сфер. В спектрах наблюдаются четыре пика с центрами при 284.5, 286.1, 287.8 и 289.0 эВ, относящиеся, соответственно, к sp^2C и связям C–N, C=N и O–C=O [24, 25]. Общий вклад связей C–N и C=N для допированных азотом полых углеродных микросфер равен 18.49%, а в микросферах с иерархической системой пор он увеличивается до 20.40%. На рис. 2в и 2г даны спектры фотоэлектронных внутренних оболочек N1s, соответственно, для тех же двух образцов микросфер. В этих спектрах обоих образцов наблюдаются четыре пика с центрами при 398.1, 399.8, 401.1 и 403.3 эВ, относящиеся, соответственно, к N в пиридине, пирроле, графите и оксиде N [26]. “Пиридиновый” азот – это атомы N, находящиеся на ребрах графеновых граней, где каждый атом N связан с двумя атомами углерода и отдает один p -электрон ароматической системе. “Пирроловый” азот относится к атомам N, встроенным в пятиатомные гетероциклические кольца, которые связаны с двумя атомами углерода и отдают π -системе два p -электрона. “Графитовые” атомы N встроены в графеновый слой, где они замещают атомы углерода графеновых граней, а N-оксидные атомы связаны с системой двух атомов углерода и одного атома кислорода [27]. В табл. 1 даны рассчитанные по рис. 2 процентные содержания различных азотсодержащих остатков в допированных азотом полых углеродных микросферах с иерархической системой пор и в допированных азотом полых углеродных микросферах. В первом образце содержание “графитового” N равняется 0.62, что близко к содержанию во втором. Содержание “пиридинового” N в первом образце равно 1.21, что больше чем вдвое превышает его содержание во втором образце. Чем выше содержание “пиридинового” N, тем выше электрокаталитическая активность по отношению к реакции восстановления кислорода [28].

На рис. 3а показаны ИК-спектры с преобразованием Фурье образцов сульфированного полистирола с меламина-формальдегидной и с меламина-формальдегидной/SiO₂-оболочками. Для сравнения дан такой же спектр для меламина-формальдегидных микросфер. (Описание процесса синтеза меламина-формальдегидных микро-

сфер можно найти в работе [29].) В спектре меламина-формальдегидных микросфер широкая полоса поглощения при 3378 см⁻¹ относится к валентным колебаниям групп NH₂ [26, 30]. Пики поглощения при 1565, 1505, 1342 и 813 см⁻¹ отвечают колебаниям в плоскости триазинового кольца [20]. В спектре сульфированного полистирола с меламина-формальдегидной оболочкой можно наблюдать все характеристические пики поглощения меламина-формальдегидных микросфер. Дополнительно можно видеть еще два пика при 752 и 697 см⁻¹, относящихся к валентным колебаниям в однозамещенном фенильном кольце полистирольной группы [31]. В ИК-спектре с преобразованием Фурье образца сульфированного полистирола с меламина-формальдегидной/SiO₂-оболочкой, помимо характеристических пиков поглощения сульфированного полистирола с меламина-формальдегидной оболочкой, видны асимметричные валентные колебания (1112 см⁻¹), симметричные валентные колебания (810 см⁻¹) и изгибные колебания (478 см⁻¹) связей Si–O–Si [32, 33]. Это указывает на то, что наночастицы SiO₂ успешно внедрены в оболочку из меламина-формальдегидной смолы.

На рис. 3в показаны ИК-спектры с преобразованием Фурье образцов допированных азотом полых углеродных микросфер, допированных азотом полых углеродных микросфер с SiO₂ и допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор. В спектрах допированных азотом полых углеродных микросфер характеристические пики меламина-формальдегидной смолы исчезли; появились широкие слабые полосы поглощения между 1350 и 1650 см⁻¹. Их можно приписать валентным колебаниям связей C–N и C=N [29]. По-видимому, при 800°C протекают термически индуцированные реакции (включая разрыв первоначальных метиленовых мостиков, разложение метилоловых групп, удаление карбонильной группы из свободного формальдегида и сублимацию меламина, входящего в состав меламина-формальдегидной смолы), и это приводит к исчезновению характеристических особенностей поглощения

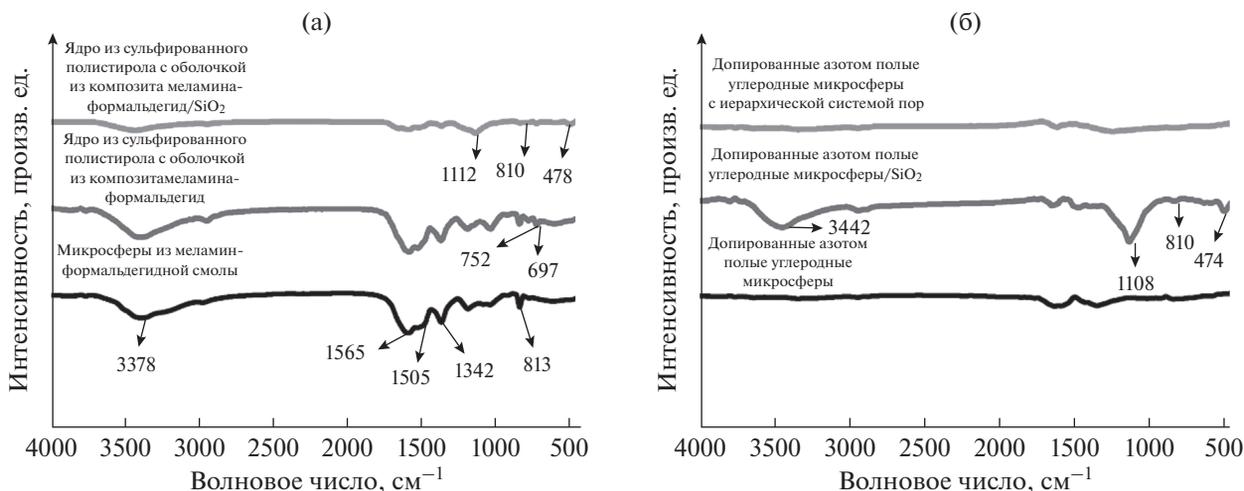


Рис. 3. (а) ИК-спектры с преобразованием Фурье композита меламина–формальдегид/SiO₂ вокруг ядра из сульфированного полистирола, композита меламина–формальдегид вокруг ядра из сульфированного полистирола и меламина-формальдегидных микросфер. (б) ИК-спектры с преобразованием Фурье допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор, допированных азотом полых углеродных микросфер с SiO₂ и без SiO₂.

меламина-формальдегидных микросфер [18, 29]. В спектре допированных азотом полых углеродных микросфер с SiO₂, благодаря присутствию наночастиц SiO₂, наблюдаются характеристические пики поглощения Si–O–Si (1108, 810 и 474 см⁻¹). Полосу при 3442 см⁻¹ можно отнести за счет валентных колебаний Si–OH-групп. После удаления наночастиц SiO₂ исчезают и относящиеся к ним пики в спектре, и в ИК-спектре с преобразованием Фурье образцов допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор остаются только пики поглощения связей C–N и C=N.

Рамановская спектроскопия – это прямой и неразрушающий способ для того, чтобы охарактеризовать структуру углеродных материалов. На рис. 4а показаны Рамановские спектры допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор и допированных азотом полых углеродных микросфер. В обоих спектрах видны два пика, соответственно, при 1336 см⁻¹ (полоса D) и 1588 см⁻¹ (полоса G). Полоса D возникла как дыхательная мода колебаний к-точечных фононов A_{1g}, а полоса G соответствует фононам E_{2g} атомов sp²C. Относительная интенсивность полосы D в сравнении с полосой G (I_D/I_G) дает возможность выявить изменение в электронном сопряжении. Значение I_D/I_G для допированных азотом полых углеродных микросфер равняется 0.857; для допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор оно возрастает до 1.026. Обычно величина sp²-доменов с ростом числа допантов уменьшается. Хотя содержание азота в допированных азотом полых углеродных микросферах с

иерархической системой пор меньше, чем в обычных допированных азотом полых углеродных микросферах, величина I_D/I_G в первом случае много больше, чем во втором, из-за оболочки из композита меламина–формальдегид/SiO₂. Эти наночастицы SiO₂ могут играть такую же роль, что и гетероатомы, т.е. уменьшать sp²-домены в углеродной матрице. На рис. 4б приведены рентгеновские дифрактограммы образцов допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор и допированных азотом полых углеродных микросфер. На дифрактограммах образцов второго типа мы видим репрезентативный пик (002) при угле 24.6°, отвечающий межслойному расстоянию d , равному $d_{002} = 3.6$ Å. Пик (002) допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор расположен при 25.6°, что соответствует межслойному расстоянию d , равному $d_{002} = 3.5$ Å. Меньшую величину межслойного расстояния в допированных азотом полых углеродных микросферах с иерархической системой пор можно объяснить меньшим содержанием в них азота.

Площадь поверхности и структуру пор в допированных азотом полых углеродных микросферах и в допированных азотом полых углеродных микросферах с иерархической системой пор анализировали, снимая изотермы адсорбции–десорбции азота (рис. 4в) и кривые распределения пор по размеру (рис. 4г). Удельная площадь поверхности допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор равняется 777 м² г⁻¹, что намного больше, чем у допированных азотом полых углеродных микросфер (232 м² г⁻¹).

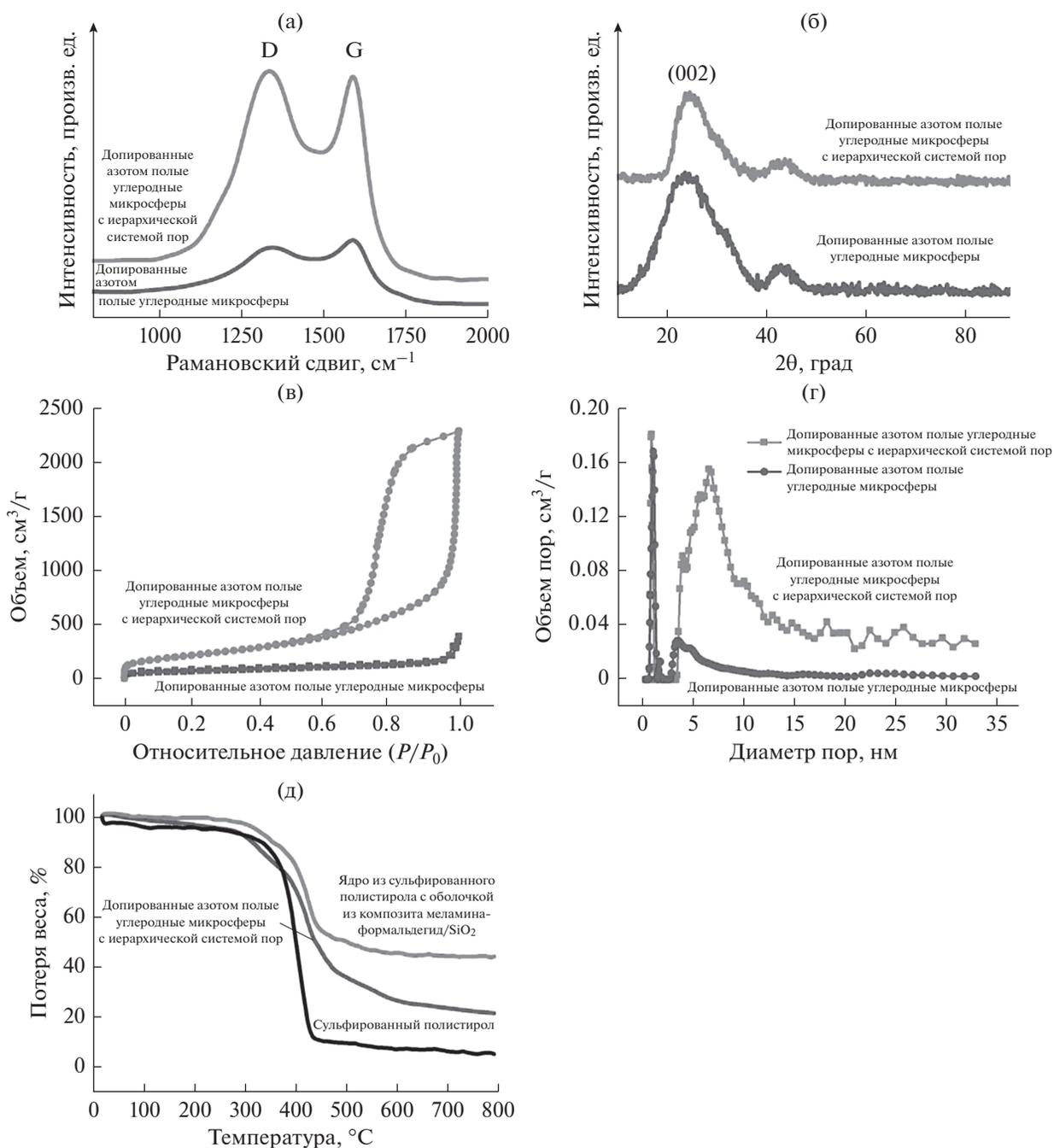


Рис. 4. (а) Рамановские спектры, (б) рентгеновские дифрактограммы, (в) изотермы адсорбции–десорбции азота, (г) кривые распределения пор по размеру допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор и допированных азотом полых углеродных микросфер, (д) кривые термогравиметрического анализа композита меламина–формальдегид/SiO₂ вокруг ядра из сульфированного полистирола, композита меламина–формальдегид вокруг ядра из сульфированного полистирола и сульфированного полистирола.

Из рис. 4в видно, что во втором случае наблюдается изотерма типа I с небольшим гистерезисом; это, в общем, скорее указывает на микропористую структуру [34]. Изотерма допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор относится к типу IV, с отчетливым гистерезисом типа H2, что указывает на

совместное присутствие микропор и мезопор [35]. Как видно на рис. 4г, на кривой распределения пор по размеру имеется интенсивный пик при 1.28 нм. Наблюдались и мезопоры размером от 2.9 до 14.5 нм; это показывает, в целом, что термический нагрев произвел в оболочке большое число микропор и сравнительно немного мезо-

пор. На кривой распределения пор по размеру в допированных азотом полых углеродных микросферах с иерархической системой пор также виден интенсивный резкий пик при 1.3 нм. Дополнительно наблюдаются и мезопоры вследствие удаления наночастиц оксида кремния; у них широкое распределение по размеру – следствие удаления наночастиц SiO_2 и их агрегатов. Удельный объем пор в допированных азотом полых углеродных микросферах равен $0.33 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$, а в допированных азотом полых углеродных микросферах с иерархической системой пор – $1.56 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$. Наночастицы SiO_2 действуют как шаблон, производящий много мезопор, что приводит к росту объема пор в допированных азотом полых углеродных микросферах с иерархической системой пор.

На рис. 4д приведена кривая термогравиметрического анализа для сульфированного полистирола с оболочкой из композита меламина-формальдегидной смолы и SiO_2 . Для сравнения даны также кривые для сульфированного полистирола и для сульфированного полистирола с оболочкой из меламина-формальдегидной смолы, не содержащей SiO_2 . На кривой для сульфированного полистирола наблюдаются два главных процесса потери массы. Непрерывная потеря массы от комнатной температуры и до 370°C отвечает потере воды, а потеря массы от 370 до 430°C связана с разложением сульфированного полистирола. В отличие от собственно полистирола, от которого почти ничего не остается при температурах выше 450°C , процент остаточного веса сульфированного полистирола составляет 5.36%, что можно объяснить присутствием солей натрия [36]. На кривой термогравиметрического анализа для сульфированного полистирола с оболочкой из композита меламина-формальдегидной смолы наблюдаются три главных процесса потери массы. Непрерывная потеря массы от комнатной температуры до 300°C , вероятно, связана с потерей воды и свободного формальдегида [37], а потеря массы между 300 и 500°C , по-видимому, есть результат разложения ядра сульфированного полистирола, а также индуцированных нагревом реакций меламина-формальдегидной смолы [29]. Дальнейшая потеря массы от 500 до 800°C может быть связана с выделением аммиака и цианистого водорода [29]. Процент остаточного веса для сульфированного полистирола с оболочкой из меламина-формальдегидной смолы равен 21.1%, а для того же материала с наночастицами SiO_2 – 54.9%; это указывает на то, что содержание SiO_2 в образце составляет около 33.8%.

Электрокаталитическую активность в допированных азотом полых углеродных микросферах с иерархической системой пор в отношении реакции восстановления водорода исследовали с помощью электрохимического комплекса с систе-

мой вращающегося дискового электрода из исследуемого материала. На рис. 5а даны циклические вольтамперограммы, снятые в 0.1 М растворах КОН, насыщенных азотом или кислородом. Для сравнения приведены циклические вольтамперограммы, снятые на электроде из полых углеродных микросфер и на Pt/C-электроде в тех же 0.1 М растворах КОН. Как видно из рис. 5а, Pt/C-электрод проявляет электрокаталитическую активность по отношению к реакции восстановления водорода. В растворе КОН, насыщенном азотом, допированные азотом полые углеродные микросферы как с иерархической системой пор, так и без нее демонстрируют лишенный характерных черт емкостной фоновый ток в форме “столика” между -0.7 и 0.2 В . Напротив, в растворе КОН, насыщенном кислородом, на циклических вольтамперограммах допированных азотом полых углеродных микросфер наблюдается небольшой пик тока катодного восстановления кислорода при -0.31 В , характеризующий их каталитическую активность в отношении реакции восстановления кислорода. На циклических вольтамперограммах допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор пик тока реакции восстановления кислорода наблюдается при -0.17 В , т.е. приблизительно на 140 мВ положительнее, чем на углеродных микросферах без иерархической системы пор, причем плотность тока в пике также выше. Этот “положительный” сдвиг потенциала пика тока, как и рост плотности тока в пике, ясно свидетельствует о том, что допированные азотом полые углеродные микросферы с иерархической системой пор могут придать электроду дополнительную электрокаталитическую активность в отношении реакции восстановления кислорода.

Для дальнейшего исследования поведения допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор в реакции восстановления кислорода были предприняты вольтамперометрические измерения при линейной развертке потенциала со скоростью 5 мВ с^{-1} в насыщенном кислородом 0.1 М растворе КОН при скорости вращения электрода 1600 об/мин . Как показано на рис. 5б, потенциал начала реакции восстановления кислорода на допированных азотом полых углеродных микросферах с иерархической системой пор составляет приблизительно -0.016 В , что на 68 мВ положительнее, чем на допированных азотом полых углеродных микросферах. Плотность предельного тока реакции восстановления кислорода при потенциале -0.7 В на электроде из допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор составляет 3.15 мА см^{-2} , что выше, чем на допированных азотом полых углеродных микросферах (2.41 мА см^{-2}). Тот факт, что допированные азотом полые углеродные микросферы с

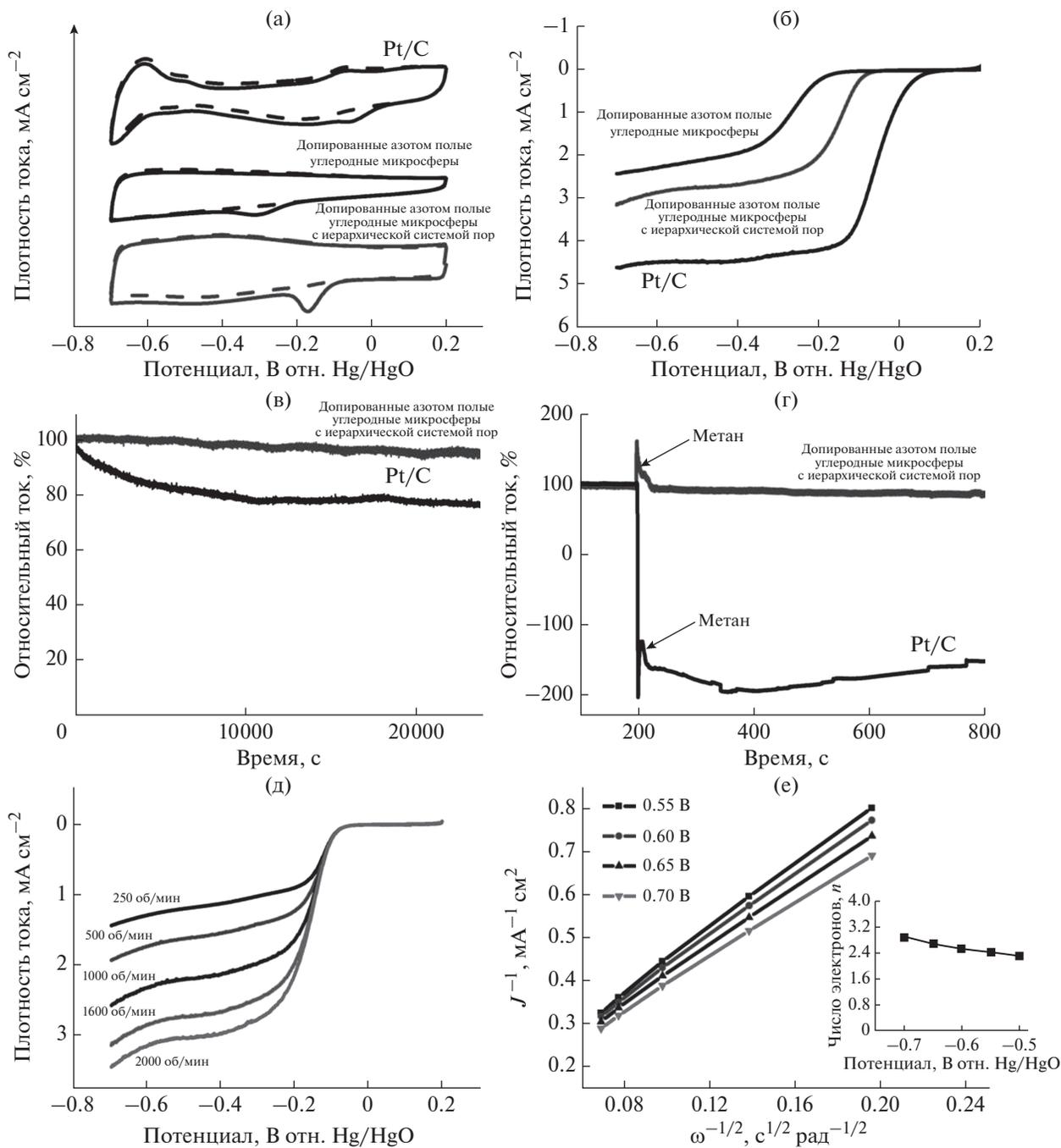


Рис. 5. (а) Циклические вольтамперограммы электродов из допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор, допированных азотом полых углеродных микросфер и Pt/C в 0.1 М растворах КОН, насыщенных кислородом (сплошные линии) и азотом (пунктир), снятые при скорости развертки потенциала 5 мВ с⁻¹. (б) Вольтамперограммы при линейной развертке потенциала электродов из допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор, допированных азотом полых углеродных микросфер и Pt/C, снятые в 0.1 М растворе КОН, насыщенном кислородом, при скорости развертки потенциала 5 мВ с⁻¹ и скорости вращения электрода 1600 об/мин. (в) Оценка долговременной устойчивости электродов из допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор и Pt/C в течение 24000 с при потенциале -0.3 В и скорости вращения электрода 1600 об/мин. (г) Хроноамперограммы реакции восстановления кислорода на электродах из допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор и Pt/C при потенциале -0.3 В в 0.1 М растворе КОН, насыщенном кислородом, в присутствии 1.0 М метанола, снятые за 200 с. Стрелками показано добавление 1.0 М метанола к электролиту. (д) Вольтамперограммы при линейной развертке потенциала электродов из допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор в 0.1 М растворе КОН, насыщенном кислородом, снятые при скорости развертки потенциала 5 мВ с⁻¹ и скорости вращения электрода от 250 до 2000 об/мин. (е) Графики Коутецкого–Левича для реакции восстановления кислорода, снятые на электроде из допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор. Врезка: число перенесенных в реакции восстановления кислорода электронов (*n*) в зависимости от потенциала на электроде из допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор.

иерархической системой пор демонстрируют гораздо более высокую электрокаталитическую активность в реакции восстановления кислорода, чем просто допированные азотом полые углеродные микросферы, можно объяснить большей площадью поверхности, более высоким содержанием “пиридинового” N и наличием иерархической системы пор. Хотя электрокаталитическая активность Pt/C-электрода в реакции восстановления кислорода еще выше, но его долговременная устойчивость в этой реакции намного хуже, чем у электрода из допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор. Как показано на рис. 5в, на последнем относительный ток составляет приблизительно 94% от своей первоначальной активности по прошествии 24000 с, в то время как Pt/C-электрод потерял 24%.

Был исследован также возможный эффект кроссовера метанола в реакции восстановления кислорода на этих двух электродах; результат представлен на рис. 5г. Он заключается в том, что электрод из допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор отличается более высокой избирательностью по отношению к реакции восстановления кислорода, чем Pt/C-электрод, и большей устойчивостью против возможного эффекта кроссовера метанола.

С помощью уравнений Коутецкого–Левича было определено число электронов на молекулу кислорода, переносимых в реакции восстановления кислорода, катализируемой допированными азотом полыми углеродными микросферами с иерархической системой пор:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_L} + \frac{1}{j_K}, \quad (1)$$

$$j_L = 0.62nFD^{2/3}v^{-1/6}c_0\omega^{1/2}, \quad (2)$$

где j – измеряемая плотность тока, j_K и j_L – плотности кинетического и диффузионно-лимитируемого токов, F – постоянная Фарадея, D – коэффициент диффузии O_2 в электролите 0.1 М КОН ($1.9 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$), ω – скорость вращения электрода, v – кинематическая вязкость ($0.01 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$), c_0 – концентрация кислорода в объеме раствора ($1.2 \times 10^{-6} \text{ моль см}^{-3}$), а n – число переносимых электронов [38].

На рис. 5д показаны вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала, снятые на электроде из допированных азотом полых углеродных микросфер с иерархической системой пор при скоростях вращения электрода от 250 до 2000 об/мин, а на рис. 5е – графики Коутецкого–Левича, полученные из этих вольтамперограмм. Значения n можно получить из наклонов графиков Коутецкого–Левича, пользуясь уравнениями (1) и (2). Число переносимых электронов при потенциале

–0.7 В равняется 2.9, при уменьшении потенциала до –0.55 В оно падает до 2.3, указывая на то, что кислород восстанавливается одновременно по двухэлектронному и четырехэлектронному механизмам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Допированные азотом полые углеродные микросферы с иерархической системой пор синтезированы по методу шаблона в твердой фазе, с использованием меламина-формальдегидной смолы в качестве источника углерода и азота. Благодаря атомам допанта-азота и иерархической системе пор, эти свежеприготовленные допированные азотом полые углеродные микросферы с иерархической системой пор демонстрируют как хорошую электрокаталитическую активность, так и стабильность в реакции восстановления кислорода. Ожидается, что этот материал можно будет использовать в качестве электрокатализатора катодов как металл-воздушных аккумуляторов, так и низкотемпературных топливных элементов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа поддержана Национальным Фондом естественных наук КНР (проекты №№ 51602189, 51803116), Фондом авиации КНР (проекты №№ 2016ZFS6001, 2017ZFS6001) и Чжаоцин-Синьцзянской Программой для талантливых ученых.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khan, M.A., Zhao, H., Zou, W., Chen, Z., Cao, W., Fang, J., Xu, J., Zhang, L., and Zhang, J., *Electrochem. Energ. Rev.*, 2018, vol. 1, p. 483.
2. Wang, X., Feng, J., and Bai, Y., *Chem. Rev.*, 2016, p. 10983.
3. Li, S., Pasc, A., Fierro, V., and Celzard, A., *J. Mater. Chem. A*, 2016, p. 12686.
4. Ng, S., Yilmaz, G., and Ong, W.L., *Appl. Catal. B Environ.*, 2018, vol. 220, p. 533.
5. Roberts, A.D., Li, X., and Zhang, H., *Chem. Soc. Rev.*, 2014, p. 4341.
6. Gong, Y., Wei, Z., and Wang, J. P., *Sci. Rep.*, 2014, vol. 4, p. 6349.
7. Du, G., Bian, Q., and Zhang, J., *Rsc Adv.*, 2017, vol. 7, p. 46329.
8. Cychosz, K.A., Guillet-Nicolas, R., and Garcia-Martinez, J., *Chem. Soc. Rev.*, 2017, vol. 46, p. 389.
9. Liu, J., Wickramaratne, N.P., and Qiao, S.Z., *Nat. Mater.*, 2015, vol. 14, p. 763.

10. Zhang, W., Cui, T., and Yang, L., *J. Colloid Interface Sci.*, 2017, vol. 497, p. 108.
11. Wenelska, K., Ottmann, A., and Moszyński, D., *J. Colloid Interface Sci.*, 2018, vol. 511, p. 203.
12. Wang, H., Maiyalagan, T., and Wang, X., *Acs Catal.*, 2012, vol. 2, p. 781.
13. Geng, D., Ding, N., and Hor, T.S.A., *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 1795.
14. Zhou, W., Xiao, X., and Cai, M., *Nano. Lett.*, 2014, vol. 14, p. 5250.
15. Chen, X.Y., Chen, C., Xe, D.H., and Zhang, J.C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, vol. 52, p. 12025.
16. Han, J., Xu, G., and Ding, J., *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, p. 5352.
17. Wang, L., Gao, Z., and Chang, J., *Acs Appl. Mater. Interfaces*, 2015, vol. 7, p. 20234.
18. Friedel, B. and Greulich-Weber, S., *Small*, 2006, vol. 2, p. 859.
19. Mou, S., Lu, Y., and Jiang, Y., *Appl. Surf. Sci.*, 2016, vol. 384, p. 258.
20. Li, W., Chen, D., and Li, Z., *Carbon*, 2007, vol. 9, p. 1757.
21. Zhang, J., Wang, M., and Ge, J., *Colloid Interface Sci.*, 2011, vol. 353, p. 16.
22. Wu, Y., Li, Y., and Qin, L., *J. Mater. Chem. B*, 2013, vol. 1, p. 204.
23. Hay, J.N., *Br. Polym. J.*, 1971, vol. 3, p. 74.
24. Yamamoto, K., Koga, Y., and Fujiwara, S., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, vol. 40, p. 123.
25. You, S., Ma, M., and Wang, W., *Adv. Energy Mater.*, 2017, vol. 7, p. 1601364.
26. Sun, G., Ma, L., and Ran, J., *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 194, p. 168.
27. Yan, W., Wang, L., and Chen, C., *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 188, p. 230.
28. Guo, D., Shibuya, R., and Akiba, C., *Science*, 2016, vol. 22, p. 361.
29. Ma, F., Zhao, H., and Sun, L., *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, p. 13464.
30. Li, M., Zhang, Y., and Yang, L., *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 166, p. 310.
31. Tan, Y.T., Ran, F., and Wang, L.R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, vol. 127, p. 1544.
32. Sun, D., Zhang, R., and Liu, Z., *Macromolecules*, 2005, vol. 38, p. 5617.
33. Liu, C., Ge, C., and Wang, A., *Korean J. Chem. Eng.*, 2011, vol. 28, p. 1458.
34. Qian, Y., Hu, Z., and Ge, X., *Carbon*, 2017, vol. 111, p. 641.
35. Lin, Z., Waller, G.H., and Liu, Y., *Carbon*, 2013, vol. 53, p. 130.
36. Jiang, D.D., Yao, Q., and McKinney, M.A., *Polym. Degr. Stab.*, 1999, vol. 63, p. 423.
37. Zhou, Y., Yu, J., and Wang, X., *Fiber. Polym.*, 2015, vol. 16, p. 1772.
38. Wang, Y.-J., Fang, B., Zhang, D., Li, A., Wilkinson, D.P., Ignaszak, A., Zhang, L., and Zhang, J., *Electrochem. Energ. Rev.*, 2018, vol. 1, p. 1.