磁性Fe,N共掺杂分级多孔石墨化碳气凝胶的制备及其电化学、吸附性能

曹启花^{1,2}, 谷雨星¹, 刘雅茜¹, 肖玲^{1*}, 汪的华¹

1. 武汉大学资源与环境科学学院, 武汉 430072;

2. 武汉大学科技期刊中心, 武汉 430072

* 联系人, E-mail: xiaoling9119@whu.edu.cn

2021-04-24 收稿, 2021-06-03 修回, 2021-06-30 接受, 2021-07-13 网络版发表

国家自然科学基金(21673162)资助

摘要 以天然含氮聚多糖壳聚糖作为碳源和氮源, FeCl_3 作为铁源, 经溶胶-凝胶、高温碳化和KOH高温活化3个步骤, 得到一种Fe,N共掺杂的分级多孔石墨化纳米碳材料(FeNC气凝胶)。该系列样品均具有大的比表面积(最高达 $3103 \text{ m}^2/\text{g}$)、较低的密度(约 $27 \text{ mg}/\text{cm}^3$)和良好的磁响应能力, 氮掺杂量接近4%, Fe以纳米 $\text{Fe}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和Fe-N形式掺杂。电催化氧还原(ORR)性能测试表明, FeNC气凝胶样品均表现出良好的ORR活性, 且随着铁掺入量的增加而增强; 电容性能测试表明, FeNC气凝胶均表现出良好的双电层电容性能和循环使用稳定性, 且随着铁掺入量的增加而减弱。吸附性能测试表明, FeNC(1-20)-K800样品对阴离子染料甲基橙、中性染料罗丹明B、阳离子染料结晶紫和孔雀石绿的饱和吸附量均在 $400 \text{ mg}/\text{g}$ 以上; 其中, 对孔雀石绿表现出特异性吸附, 饱和吸附量达 $816 \text{ mg}/\text{g}$, 且能通过外加磁场很好地分离回收。

关键词 纳米碳气凝胶, 铁氮共掺杂, 分级多孔结构, 氧还原反应, 超级电容器, 吸附

纳米尺寸的碳材料被视为解决能源危机和化石类燃料环境污染最有效的新型材料之一^[1]。碳材料中的碳气凝胶(carbon aerogels)具有三维网络结构、丰富的孔结构^[2], 石墨烯(graphene)具有由 sp^2 杂化碳原子组成的六角形蜂巢结构^[3], 而石墨化碳气凝胶则具有可控的孔结构、大的比表面积、良好的导电、机械、化学和热稳定性, 可以作为吸附介质、催化剂载体和电极材料, 在环境污染处理、能量储存和转换领域有着非常广阔的应用前景。

在碳材料中掺入杂原子能够增强其电子传输特性和化学反应活性, 改变能带结构, 提高导电性和化学稳定性, 从而改善材料的吸附和催化活性。Yuan等人^[4]以环境友好的天然含氮聚多糖甲壳素为前驱物制备了氮

杂碳纳米片, 该材料对氧还原反应和析氧反应均表现出良好的催化活性。Hao等人^[5]利用壳聚糖(甲壳素的脱乙酰产物)作前驱物, 得到一种具有分级多孔结构的石墨化含氮碳气凝胶, 该材料表现出良好的电容性能和优异的稳定性。碳材料与过渡金属氧化物复合能有效改善其导电性能, 进而提高碳材料的电化学性能^[6]。Du等人^[7]在纳米碳纤维(CNF)上生长片状纳米结构的 Fe_3O_4 , 得到一种项链状形貌的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNF}$ 复合材料, 在 $1 \text{ A}/\text{g}$ 条件下的比电容达到 $225 \text{ F}/\text{g}$, 且使用2000个循环后, 仍能保留85%。Wang等人^[8]制备了一种具有三维空间结构的 Fe_3O_4 与介孔碳纳米棒的复合物, 多孔的结构和良好的导电性有利于电荷传递和传质, $0.5 \text{ A}/\text{g}$ 条件下的比电容达到 $375.2 \text{ F}/\text{g}$ 。

引用格式: 曹启花, 谷雨星, 刘雅茜, 等. 磁性Fe,N共掺杂分级多孔石墨化碳气凝胶的制备及其电化学、吸附性能. 科学通报, 2021, 66: 4129–4143

Cao Q H, Gu Y X, Liu Y X, et al. Preparation of magnetic Fe,N co-doped nano-sized graphitized carbon aerogel with hierarchical porous structure and its electrochemical and adsorption performance (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 4129–4143, doi: 10.1360/TB-2021-0396

本文在已有研究的基础上,探讨以壳聚糖作为软模板制备高附加值氮杂碳材料的可行性.首先,以壳聚糖为软模板与 FeCl_3 形成的螯合物作为碳源、氮源和铁源,再经过溶胶-凝胶、高温热分解碳化和 KOH 高温活化3个步骤,制备了一种磁性 Fe,N 共掺杂的石墨化分级多孔碳气凝胶,采用场发射扫描电子显微镜(FESEM)、高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)及元素分布、Raman光谱、物理吸附仪(BET)、X射线光电子能谱仪(XPS)、X射线衍射仪(XRD)等技术对其形貌、结构、组成及孔隙特征进行表征,并考察了其作为电极材料的电催化氧还原(ORR)活性和电容性能,以及作为吸附材料的磁响应吸附和分离性能.

1 实验

(i) 试剂与仪器. 主要试剂包括,壳聚糖(chitosan,简称CS,脱乙酰度为88%, $M_w = 538 \times 10^3$)购自浙江金壳生物化学公司; Nafion溶液(全氟磺酸,质量分数为5%); KOH 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等均为国产分析纯试剂,使用前未作进一步纯化处理;实验用水为超纯水(电阻率为 $18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$).

主要仪器包括,OTF-1200X型管式炉(合肥科晶材料技术有限公司)、Ultra 55型超高分辨率扫描电子显微镜(Zeiss公司)、FEI tecnai G2 F30型透射电子显微镜(FEI公司)、BELSORP-max型物理吸附仪(Ankersmid公司)、RM-1000型激光共聚焦拉曼光谱仪(Re-nishaw公司)、PPMS-9T型振动样品磁强计(Quantum Design公司)、PGSTAT302N型Autolab电化学工作站(Netherland公司)、CHI 660E型电化学工作站(上海辰华公司).

(ii) 样品制备. 样品的制备按溶胶-凝胶、高温热分解碳化、高温活化共3个步骤进行.

(1) CS-Fe^{3+} 螯合物气凝胶(aerogel). 将3 g CS溶于110 mL 2%的HAc溶液中,待完全溶解后,加入10 mL溶解有一定质量 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的铁盐溶液,混匀,继续搅拌30 min. 静置数小时除泡,得到均一稳定的红棕色黏稠透明溶液,倾入24孔板中,于 -75°C 冷冻12 h,在真空冷冻干燥除去水分,得到 CS-Fe^{3+} 螯合物气凝胶. 根据壳聚糖的热重分析曲线,壳聚糖在 800°C 、 N_2 气氛焙烧后,残留物质量约为初始质量的36%. 故以加入Fe元素的质量与壳聚糖焙烧后残留质量比($m(\text{Fe}):m(\text{C})$)分别为1:20、1:40、1:100计算加入 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量,得到的样品分别命名为 $\text{FeCS}(1-20)$ 、 $\text{FeCS}(1-40)$ 、 $\text{FeCS}(1-100)$.

(2) 碳化样品(carbonized aerogel). 将上述冻干后的气凝胶置于管式炉内,在 N_2 气氛中以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 800°C 焙烧,保持3 h,自然冷却至室温,得到黑色气凝胶碳化样品,分别命名为 $\text{FeNC}(1-20)$ 、 $\text{FeNC}(1-40)$ 、 $\text{FeNC}(1-100)$.

(3) 活化样品(activated aerogel). 将上述碳化后样品加入到少量溶有碳化样品3倍质量的活化剂(KOH 或 ZnCl_2)溶液中,恒温振荡30 min. 于 100°C 蒸干水分,置于管式炉内,在 N_2 气氛中,以不同升温速率($2^\circ\text{C}/\text{min}$)升至一定温度($700\sim 1000^\circ\text{C}$)焙烧,保持2 h,自然冷却至室温. 取出样品,水洗至上清液呈中性,于 70°C 空气中干燥,即得到 Fe,N 共掺杂的碳气凝胶材料. 分别命名为 $\text{FeNC}(1-20)\text{-M}$ T 、 $\text{FeNC}(1-40)\text{-M}$ T 、 $\text{FeNC}(1-100)\text{-M}$ T (M 指活化剂 KOH 或 ZnCl_2 中的K或Zn, T 为活化温度).

(iii) 样品表征方法. 采用FESEM、HRTEM观察样品的微观形貌与结构, FESEM测试前样品作喷金处理以消除静电; HRTEM测试前用乙醇悬浮法制样,滴于铜网上,干燥后用于观测. 采用XRD测试样品的晶型结构,激发源为 $\text{Cu K}\alpha$,工作电压为40 kV,工作电流为40 mA,扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$,扫描范围(2θ)为 $10^\circ\sim 80^\circ$. 采用XPS测试样品表面的元素组成及化学态. 采用Raman技术(激光器激发波长为514.5 nm,扫描范围为 $800\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$)分析样品中不同类型碳组分的组成. 采用物理吸附仪于77 K(通 N_2 气)吸附/脱附实验获取碳样品的比表面积、孔径分布、孔体积等参数,样品的预处理温度为 100°C .

(iv) 电化学性能测试. (1) ORR性能测试. 采用AutoLab电化学工作站用旋转圆盘电极进行循环伏安(CV)扫描和线性极化(LSV)扫描,测试 FeNC 气凝胶样品的ORR催化性能. 将5 mg FeNC 气凝胶样品分散于含15 μL Nafion的0.5 mL乙醇溶液中(Nafion质量分数为5%),混匀. 取10 μL 涂布于直径为5 mm的玻璃电极上,涂覆面积为 0.1963 cm^2 ,自然晾干制成工作电极. 作为对照,取商用铂碳(20%Pt-C)以相同质量制备工作电极. 以铂丝为对电极, Ag/AgCl (3 mol/L KCl)为参比电极,分别在碱性电解质0.1 mol/L KOH 溶液或酸性电解质0.05 mol/L H_2SO_4 溶液中,于 20°C 测试 FeNC 气凝胶样品的ORR催化性能. 所测电极电势 $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 分别按Nernst方程换算为标准氢电极电势的 E_{RHE} :

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} + 0.059\text{pH} + E^\circ_{\text{Ag}/\text{AgCl}} \quad (1)$$

式中, $E_{\text{Ag/AgCl}}^0 = 0.21 \text{ V} (20^\circ\text{C})^{[9]}$.

循环伏安扫描测试范围为 $-0.8 \sim 0 \text{ V} (\text{vs. Ag/AgCl})$, 扫描速度为 50 mV/s . 测试前, 通 30 min 的 O_2 至饱和. LSV恒电位电解电流-时间曲线测试范围为 $-1 \sim 0.1 \text{ V} (\text{vs. Ag/AgCl})$, 扫描速度为 0.5 mV/s .

(2) 电容性能测试. 采用CHI660E工作站对FeNC气凝胶样品制备的电极进行循环伏安、恒流充放电测试. 样品的CV曲线、恒电流充放电测试(GCD)及交流阻抗测试(EIS)等电容性能测试在CHI660E电化学工作站上进行. 对于电极制备, 按FeNC:乙炔黑:PVDF(聚偏二氟乙烯膜)质量比为8:1:1称取样品, 加入适量乙醇超声 10 min 配制成浆液. 待乙醇挥发后制成膜, 压于泡沫镍集流体上(压强约为 4 MPa), 有效电极面积为 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$.

根据恒电流充放电曲线计算比电容:

$$C = It / mV. \quad (2)$$

再根据得到的电容值计算能量密度 E 和功率密度 P :

$$E = 1/2 CV^2, \quad (3)$$

$$P = E / t, \quad (4)$$

其中, I 为放电电流, t 为放电时间, V 为工作电压窗口, m 为工作电极上活性物质的质量.

对于三电极体系, 电解液为 6 mol/L KOH , 对电极为Pt片, 参比电极为饱和甘汞(SCE). 在电化学工作站上进行CV扫描及GCD测试: 采用不同扫速(100 、 50 、 20 、 10 、 5 mV/s), 扫描范围为 $-1 \sim 0 \text{ V} (\text{vs. SCE})$; 充放

电电流密度分别为 0.5 、 1 、 2 、 5 、 10 A/g .

对于两电极体系, 电解液为 6 mol/L KOH , 对电极和工作电极均为碳材料样品制成的碳膜, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 镍作为集流体.

(V) 吸附性能测试. 选用有机染料甲基橙、罗丹明B、结晶紫、孔雀石绿、金属离子 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 初步考察碳材料的吸附性能. 吸附实验前绘制各物质的标准曲线. 取一定量碳材料样品, 加入到待测溶液中, 于室温振荡直至达到吸附-脱附平衡, 磁分离. 取上清液测其吸光度, 根据标准曲线计算相应浓度, 根据式(5)计算平衡吸附量 Q_e :

$$Q_e = (c_0 - c_e)V / m, \quad (5)$$

式中, $c_0(\text{mg/L})$ 和 $c_e(\text{mg/L})$ 分别为染料初始浓度和平衡时浓度, $V(\text{L})$ 为染料溶液体积, $m(\text{g})$ 为加入吸附剂的质量.

2 结果与讨论

2.1 材料的制备机制

磁性Fe,N共掺杂石墨化纳米碳气凝胶的制备机制如图1所示. 首先壳聚糖与 Fe^{3+} 发生螯合, Fe^{3+} 均匀分布于壳聚糖的三维分子网络中, 生成 CS-Fe^{3+} 前驱物. 在高温碳化阶段, Fe^{3+} 在 N_2 气氛下, 受到壳聚糖空间结构的调控, 被还原生成纳米尺寸的Fe原子, 壳聚糖热裂解重组, 形成含N的碳材料. 在高温活化阶段, 活化剂与碳材料剧烈反应, 部分无定形碳被反应除去^[5,10], 在碳基底

图1 磁性Fe,N共掺杂石墨化纳米碳气凝胶的制备机制

Figure 1 Schematic for the preparation of Fe,N co-doped nano-sized graphitized carbon aerogels

上“刻蚀”出纳米级的微孔和介孔。活化样品取出后,在水洗过程中,Fe原子与水反应生成Fe的水合物,于70°C、空气气氛中干燥时,纳米Fe原子被空气中的氧气所氧化,水合物脱水,逐渐在表面生成 Fe_3O_4 ^[11],得到磁性Fe,N共掺杂石墨化纳米碳气凝胶。

2.2 FeNC活化样品的磁性和密度

图2(a)显示FeNC(1-100)-K800样品悬浮在水中液面以下,说明材料密度较低,且具有一定的亲水性,在外加磁场作用下表现出明显的磁响应性能。3个FeNC气凝胶样品的磁滞回归曲线见图2(b),FeNC(1-100)-K800、FeNC(1-40)-K800及FeNC(1-20)-K800的比饱和磁化强度分别为0.34、3.4及13.4 emu/g,磁响应能力随着Fe含量的增加而增强;3个样品的磁滞回归曲线均呈S形曲线,但并未通过原点,表明材料并非超顺磁性材料,而表现出一定的铁磁性。这可能是由于铁单质表面包覆了 Fe_3O_4 所致。将一个FeNC(1-100)-K800气凝胶小柱体置于一朵小野菊花上,纤细的花瓣未被压弯变形(图2(c)),说明FeNC气凝胶是一种密度很小的轻质碳材料。根据测得的直径 $d(\text{cm})$ 、高 $h(\text{cm})$ 及质量 $m(\text{mg})$,按式(6)计算密度 $\rho(\text{mg}/\text{cm}^3)$:

$$\rho = m / V = m / (\pi(d/2)^2 h). \quad (6)$$

计算得到FeNC(1-100)-K800的密度在25~30 mg/cm^3 ,平均为27 mg/cm^3 。上述结果表明,通过一步螯合和两步高温热处理,可以得到具有磁性、轻质的Fe,N共掺杂石墨化纳米碳气凝胶,且该气凝胶密度还可进一步优化减小。

2.3 样品的形貌与结构

采用HRTEM观察FeNC(1-20)-K800样品的显微结构。如图3(a)所示,样品在电子束照射下呈透明片状的典型石墨烯褶皱形貌,其表面均匀分散纳米尺寸黑色颗粒(图3(b))。由局部放大图(图3(c), (d))可以观察到黑色颗粒(小于10 nm)清晰的晶格条纹及透明碳基底上明显的有序晶格条纹和“蠕虫状”无序结构。0.48和0.26 nm两种间距的晶格条纹分别对应于立方尖晶石相结构的 Fe_3O_4 (111)和(311)晶面间距^[12,13]。碳基底上的有序晶格条纹间距为0.33 nm,表明碳材料中有一定量的石墨烯碳(GO)存在^[4,14,15]。“蠕虫状”无序结构则表明碳材料中的无定形碳表面存在大量纳米级的孔通道,这些通道有利于吸附、脱附和扩散过程^[5]。 Fe_3O_4 材料的尺寸和形貌极大地影响材料的电容性能。Zhao等人^[16]发现纳米尺寸 Fe_3O_4 用于超级电容器时,由于固相扩散路径大大缩短而使导电性极大增强,更有利于电荷扩散,能够明显提高电容的比容量、扩大电势窗口。

图S1(a), (b)为FeNC(1-20)-K800气凝胶样品局部的明场和暗场照片,图S1(c)~(f)则为图S1(a), (b)对应的C、O、N、Fe四种元素分布图(elemental mapping),进一步证实样品中Fe和N元素的存在,且在样品中的分布非常均匀。从Fe原子的分布与O、N原子分布的相关度推断,Fe可能与O和N原子存在相互作用。

图S2所示为3个配比FeNC-K800气凝胶样品的XRD谱图,3个样品均在 23.1° 附近出现明显的宽衍射峰,对应于石墨烯的(002)晶面^[17,18],即晶面间距 $d=0.335$ nm晶面产生的特征衍射峰。该衍射峰强度较弱,说明材料中还含有结晶度较低的无序碳结构。

图2 FeNC气凝胶的磁性和密度。(a) FeNC(1-100)-K800的磁响应;(b) 磁滞回归曲线;(c) FeNC(1-100)-K800的密度

Figure 2 Magnetism and density of FeNC aerogel. (a) Magnetic response of FeNC(1-100)-K800; (b) magnetic hysteresis curves; (c) density of FeNC(1-100)-K800

图3 FeNC(1-20)-K800气凝胶的HRTEM图(a, b)和局部HRTEM图(c, d)
Figure 3 HRTEM (a, b) and local HRTEM (c, d) images of the FeNC(1-20)-K800 aerogel

图S3为不同活化温度(700和800°C)下FeNC气凝胶样品的Raman光谱。碳化后样品的Raman光谱中均出现了位于1354和1600 cm^{-1} 两处的特征峰,称为D带和G带^[4,5,17,18],分别对应于无序排列的碳原子和石墨烯晶格中有序排列的 sp^2 杂化碳原子。其中, sp^2 杂化碳原子具有拉曼活性 E_{2g} 面内对称振动模式,G带碳峰和D带碳峰的强度比(I_G/I_D)常用来表征碳材料中石墨化的程度。根据Tuinstra-Koenig关系式^[19],700°C活化后样品(图S3(a))的 I_G/I_D 值分别为1.21(1:20)、1.22(1:40)、1.22(1:100);而800°C活化后样品的 I_G/I_D 值均有所上升,分别为1.33(1:20)、1.32(1:40)、1.32(1:100)。同时峰形变窄、更加尖锐,说明活化温度较高的气凝胶样品石墨化碳的含量增加,石墨化程度增大。同时,800°C活化后的样品在2700 cm^{-1} 处出现石墨烯的2D特征峰^[5](图S3(b)),进一步确证了3个配比FeNC气凝胶样品中石墨烯的存在。不同配比FeNC气凝胶样品的 I_G/I_D 值接近,表明不同的Fe含量并未影响FeNC气凝胶样品的石墨化程度。

以800°C活化样品为例,比较了活化前后的XPS谱图。如图S4所示,所有气凝胶活化前后的样品均可以观察到C 1s(285.21 eV)、N 1s(401.21 eV)、O 1s(533.21 eV)和Fe 2p(711.21 eV)的特征峰^[4,20,21];3个配

比样品中,Fe原子的含量活化前和活化后差异不大,N原子含量均接近4%。N原子的掺入能够改变石墨烯原有的 sp^2 杂化电子结构,影响C原子的自旋密度(sp spin density)和电荷分布(charge distribution)^[18],有利于提高石墨烯的催化活性。

进一步分析了FeNC(1-20)-K800气凝胶样品中各元素的XPS谱图。如图S5(a)所示,C 1s谱可以拟合为3个峰:284.8 eV处的拟合峰归属于 sp^2 杂化形式的C原子,对应于石墨烯的碳骨架^[9,17],与HRTEM图和Raman光谱的结果吻合;285.5 eV则对应 sp^3 杂化形式的C原子, sp^2 与 sp^3 峰的面积比为2.1:1,结合Raman光谱中的 I_G/I_D 值(1.33),证明FeNC(1-20)-K800是石墨化碳含量较高的碳材料;289.3 eV处拟合峰对应于分子中的C-N和C-O基团^[22], sp^2 -C在碳元素中所占比例较大,说明材料中的碳以 sp^2 杂化为主。图S5(b)所示为FeNC(1-20)-K800气凝胶样品中的O 1s XPS谱图,O 1s谱拟合得到3个峰:533.6 eV处拟合峰归属为气凝胶材料中C-OH,532.2 eV处拟合峰归属为C=O,而530.4 eV处则归属为O-Fe的结合。图S5(c)所示为FeNC(1-20)-K800气凝胶样品中的N 1s XPS谱图。398.3 eV处为吡啶氮(pyridinic-N)峰,归属为Fe-N化合物^[21]。由于 Fe^{3+} 是通过与壳聚糖的氨基和羟基相互作用形成螯合物^[23],故在高温碳化和活化处理后O-Fe和N-Fe仍得到保留。另外,吡啶N位于石墨烯六边形结构的空位缺陷或边缘,每一个N原子与两个C原子键合,贡献一个p电子给共轭体系,同时留下 sp^2 轨道上的一对孤对电子。因而,吡啶氮能够与Fe离子配位,在氧还原过程中形成活性中心。400.9和402.8 eV两处分别对应石墨氮(graphitic-N)和氧化物吡啶氮(pyridine N-O)^[5],3种氮含量分别为34.6%、48.7%、16.7%。含有一对孤对电子的N通过进入石墨烯的六元环结构而掺入碳材料,引起石墨烯层状结构的电子给体和受体性能的变化,因而氮掺杂能够明显改善碳材料的吸附、催化等活性。图S5(d)所示为FeNC(1-20)-K800气凝胶样品中铁原子的Fe 2p XPS谱图。Fe 2p谱拟合得到4个峰,其中,711.3和715.1 eV处拟合峰分别对应 Fe^{3+} 2 $\text{p}_{3/2}$ 和 Fe^{2+} 2 $\text{p}_{3/2}$ ^[20,21], $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 峰面积之比为2.06,接近2:1,与 Fe_3O_4 中的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 原子比相吻合。结合HRTEM结果,进一步证实样品中 Fe_3O_4 的存在。同时,712 eV附近的 Fe^{3+} 2 $\text{p}_{3/2}$ 峰被指认为N-Fe结合峰,结合N 1s的XPS光谱(图S5(c)),证明了样品中一部分吡啶N与Fe配位^[24,25]。725.0 eV为 Fe^{3+} 2 $\text{p}_{1/2}$ 和 Fe^{2+} 2 $\text{p}_{1/2}$ 复合峰。733.7 eV处为Fe 2 $\text{p}_{1/2}$ 的伴峰,是 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

共存的指示峰,结合O 1s的XPS光谱(图S5(b)),证明材料中含有尖晶石相 Fe_3O_4 ^[20],与HRTEM照片中观察到的晶格条纹一致.图S5(d)中未观察到 Fe^0 的峰,推测是因为XPS仅检测样品表面~4 nm深度, Fe^0 的信号可能被表面 Fe_3O_4 壳层的信号所遮蔽.

综上所述,该样品为磁性Fe,N共掺杂石墨化碳气凝胶,样品中的Fe以纳米 $\text{Fe}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和Fe-N化合物两种形式存在.

2.4 样品的孔隙结构

2.4.1 影响孔隙结构的因素

考察不同活化剂、活化阶段升温速率、活化温度等条件对不同配比FeNC气凝胶材料孔隙结构的影响.从图S6可以看出,KOH对材料的活化效果远远大于 ZnCl_2 ;升温速率较快($5^\circ\text{C}/\text{min}$)更有利于得到比表面积更大的气凝胶样品;活化温度从 700°C 增加至 800°C 时,材料的比表面积增长明显,但继续升高活化温度,材料的比表面积反而急剧下降.Zhou和Qiao^[18]的研究也发现活化温度过高时,C与痕量的O或Fe发生反应而逸出,会导致碳材料产量减少.

详细比较了FeNC气凝胶活化前(FeNC)、 700°C KOH活化后(FeNC-K700)和 800°C KOH活化后(FeNC-K800)比表面积、孔体积以及平均孔径的变化,如图4所示.活化前的3个样品比表面积及孔体积均较小,其中,FeNC(1-100)样品比表面积最高($634.6\text{ m}^2/\text{g}$),孔体积最大($0.30\text{ m}^3/\text{g}$),平均孔径最大(3.1 nm).经过 700°C 活化后均有较大幅度提高,FeNC(1-100)-K700气凝胶样品的比表面积增至 $1894.8\text{ m}^2/\text{g}$,孔体积增至 $1.04\text{ m}^3/\text{g}$,

平均孔径增至 3.5 nm .而在 800°C 活化后增加幅度更为明显,FeNC(1-100)-K800气凝胶样品的比表面积增至 $3103.4\text{ m}^2/\text{g}$,孔体积增至 $1.82\text{ m}^3/\text{g}$,平均孔径增至 5.0 nm .

采用FESEM观测FeNC(1-20)-K800气凝胶的微观形貌(图S7).FeNC(1-20)-K800样品表面有大量尺寸为几纳米至几十纳米不等的介孔和大孔以及大量纳米级的细小裂纹,说明CS- Fe^{3+} 螯合样品经过碳化和KOH活化处理后,得到了三维多孔的石墨烯框架.在醋酸溶液中,壳聚糖分子中的氨基($-\text{NH}_2$)与溶液中的 H^+ 结合形成质子化- NH_3^+ ,由于快速冷冻和冷冻干燥过程,长链壳聚糖分子中的疏水部分相互纠缠,组装形成三维网络结构,在高温分解时形成三维多孔的形貌. 700°C 活化样品表面还有大量未形成孔洞的凹痕,表明气凝胶在该温度下还存在未活化或活化不充分的情况;而 800°C 活化样品中未活化或活化不充分的凹痕明显减少,孔洞更加密集且分布更均匀,表明 800°C 条件下气凝胶样品的活化程度更高,孔隙率也更大.孔隙率对用作超级电容器、燃料电池的电极材料极为重要,多孔意味着材料可能具有很大的比表面积,利于电极与电解液的充分接触以及在电极反应过程中提供更多的活性位点^[1,14].FESEM观测结果进一步验证了图4所示孔隙结构的表征结果.

2.4.2 吸附-脱附动力学曲线及孔径分布

图5(a)所示为3个 800°C 活化FeNC气凝胶样品的 N_2 吸附-脱附等温线.3个配比样品的等温线均为典型的IV型吸附等温线,吸附质表面存在较强的相互作用.在较低的相对压力($<0.1\text{ Pa}$)下吸附量迅速上升,说明样品中微孔含量很高.在中等的相对压力段($0.4\sim0.8\text{ Pa}$),出

图4 不同配比FeNC气凝胶活化前和在700和 800°C 活化样品的孔隙结构数据。(a)比表面积;(b)孔体积;(c)平均孔径

Figure 4 Pore structure of FeNC areogels unactivated and activated at 700 and 800°C , respectively. (a) Specific surface area; (b) pore volume; (c) mean pore diameter

图5 FeNC-K800气凝胶的 N_2 吸附-脱附曲线(a)、BJH孔径分布(b)和MP孔径分布(c)

Figure 5 The N_2 adsorption-desorption curves (a), pore size distribution of BJH (b) and MP (c) of FeNC-K800 aerogels

现毛细凝聚现象,待介孔毛细凝聚填满后,吸附等温线继续上升,说明样品中含有一定比例的介孔.在高压段(接近0.8~1 Pa),吸附剂中的大孔与吸附质分子相互作用,吸附等温线继续上升,等大多数毛细凝聚结束后,吸附终止,表明样品含有大孔.脱附阶段由于发生毛细管凝聚,而出现滞后现象,产生H3型滞后环,FeNC(1-100)-K800气凝胶样品的滞后环较FeNC(1-20)-K800、FeNC(1-40)-K800气凝胶样品更加明显.滞后环的始点表示最小毛细孔开始凝聚,终点表示最大的孔被凝聚液充满,是介孔存在的有力证据.图5(b), (c)为相应的孔径分布图.由图5(b)可以看,3个FeNC气凝胶样品均含有大量的微孔和一定量的介孔,FeNC(1-100)-K800样品的10~20 nm范围的介孔较其他两个比例的样品更多一些,与吸附-脱附曲线吻合.图5(c)所示为3个FeNC气凝胶样品表面微孔的分布,可以看出,孔径为0.9~1.6 nm的微孔含量更为集中.上述结果与FESEM和HRTEM观察到的结果一致,进一步证实3个配比的FeNC气凝胶样品均含有微孔、介孔和大孔结构,是典型的分级多孔结构材料.

研究表明,微孔(孔径小于2 nm)利于电荷的储存;介孔(孔径介于2~50 nm)利于电荷和离子的传递;大孔(孔径大于50 nm)利于储存电解液或吸附质.因此,分级多孔的结构使FeNC气凝胶材料具备了作为高效能量储存和传递体系的电极材料和优良吸附剂的优势.

2.5 样品的电化学性能

2.5.1 ORR催化性能

图6(a), (b)展示了活化温度为700和800°C时得到的3个配比FeNC气凝胶在氧饱和的0.1 mol/L KOH电解液

中的CV曲线.结果显示:(1)同一活化温度得到的样品,其还原峰电流密度随Fe含量的增加而明显增大,顺序为FeNC(1-20)>FeNC(1-40)>FeNC(1-100);(2)同样配比但不同活化温度得到的样品,其氧还原峰电流密度随活化温度的升高而显著提高,800°C活化样品普遍高于700°C活化样品;(3)FeNC(1-20)-K800气凝胶表现出最好的ORR催化性能.结果表明,样品的催化活性随Fe掺杂量的增加和石墨化程度的增大而明显增加,Fe的掺杂量和石墨化程度是影响材料催化活性的主要因素.Peng等人^[21]发现Fe(II)和Fe原子能够极大地增强材料的ORR催化活性.Ferrero等人^[9]也发现Fe与N配位后,能极大地促进电子的传递,进而增强材料的ORR催化活性.电极材料的比表面积并不完全等同于电极上的电化学活性面积^[26,27].材料的比表面积主要由微孔或超细微孔贡献,但由于电解质离子很难进入孔径极小的超细微孔,故材料的比表面积与其电化学活性并非呈线性正相关关系. FeNC(1-20)-K800与FeNC(1-100)-K700两个样品比表面积相近,但电化学活性差别极大,也证实了这一结论.

Raman光谱(图S3)结果显示, K800系列样品有更高的 I_G/I_D 值,且在2700 cm^{-1} 处出现较K700系列样品更加明显的石墨烯2D峰,说明前者具有更高的石墨化程度.由此可知, FeNC(1-20)-K800气凝胶的高催化活性应解释为多个因素:分级多孔结构、石墨化程度、比表面积以及Fe@Fe₃O₄和Fe-N共掺杂等因素共同作用的结果.

进一步测试了800°C活化条件下,3个FeNC气凝胶在氧饱和0.1 mol/L KOH溶液中的稳态极化曲线,并与商用20%Pt-C电极材料进行对比,结果如图6(c)所示.可以明显看出,3个配比的FeNC气凝胶样品的电流起始

电位(E_{onset})均大于0.94 V, 其中, 催化活性最高的FeNC(1-20)-K800起始电位为0.98 V, 接近20%Pt-C的数据(0.99 V). 将本文结果与近几年Fe,N共掺杂碳材料文献

[9,28~30]的ORR催化性能参数进行比较(表1), 结果显示, 3个800°C活化样品均优于已报道材料的ORR催化性能.

图6 不同活化条件FeNC气凝胶的ORR催化性能. 700(a)和800°C(b)活化样品的CV曲线; (c) 800°C活化样品1600 r/min的LSV曲线; (d) FeNC(1-20)-K800不同转速的LSV曲线及对应的K-L拟合曲线(插图)

Figure 6 ORR catalytic performance for carbon materials with different activation conditions. CV curves of FeNC aerogels activated at 700 (a) and 800°C (b), respectively; (c) LSV curves (1600 r/min) of FeNC aerogels activated at 800°C, and (d) LSV curves of the FeNC(1-20)-K800 aerogel at different electrode rotation rates and its corresponding K-L analysis curves (inset)

表1 Fe,N共掺杂碳材料在碱性介质中的ORR活性参数

Table 1 Parameters of ORR activity of Fe,N co-doped carbon materials in alkaline medium

材料	电解质	$E_{\text{onset}}(\text{V})$	$E_{1/2}(\text{V})$	文献
FeNC(1-20)-K800	0.1 mol/L KOH	0.98	0.82	本研究
FeNC(1-40)-K800	0.1 mol/L KOH	0.96	0.81	本研究
FeNC(1-100)-K800	0.1 mol/L KOH	0.94	0.84	本研究
Fe-N-掺杂碳胶囊	0.1 mol/L KOH	0.94	0.83	[9]
FC-NH ₄ Cl-800-1.0	0.1 mol/L KOH	0.94	0.85	[28]
Fe-N/C-800	0.1 mol/L KOH	0.92	0.81	[21]
Fe-N/C-700	0.1 mol/L NaOH	0.910	0.821	[29]
Fe ₃ O ₄ /N-掺杂石墨烯	0.1 mol/L NaOH	0.785 ^{a)}	— ^{b)}	[30]

a) 电位值(vs. Ag/AgCl)使用Nernst方程(1)换算为标准氢电极电势值(vs. RHE); b) “—”表示原文未给出

为了解材料表面的氧还原反应机制,测试了FeNC(1-20)气凝胶在不同转速(400、800、1600、2400、3200 r/min)下得到的极化曲线,如图6(d)所示.并根据Koutecky-Levich方程(7)拟合得到图6(d)插图,再根据式(8)计算电极反应的电子转移数:

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_L} + \frac{1}{J_K} = \frac{1}{B\omega^{1/2}} + \frac{1}{J_K}, \quad (7)$$

$$B = 0.62nF c_0 D_0^{2/3} \nu^{-1/6}, \quad (8)$$

其中, J 为测得的电流密度, J_K 为反应动力学电流密度, J_L 为扩散限制电流密度, ω 为圆盘电极转速, F 为Faraday常数(96485 C/mol), c_0 为 O_2 在溶液中的浓度(在0.1 mol/L KOH溶液中为 1.2×10^{-3} mol/L), D_0 为 O_2 的扩散系数(在0.1 mol/L KOH溶液中为 1.9×10^{-5} cm²/s, 20°C), ν 为电解液的黏度系数(0.1 mol/L KOH溶液的黏度系数为0.01 cm²/s, 20°C).

计算得到平均电子转移数约为3.93, 接近4.0, 说明电极反应为准四电子转移过程, 对应于氧气的四电子还原反应 $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$.

测试了在800°C活化条件下, 系列FeNC气凝胶在氧饱和0.05 mol/L H_2SO_4 溶液中的LSV曲线(图S8). 可以看出, 3个配比FeNC气凝胶样品在酸性介质中的催化活性要逊于在碱环境中的催化活性, E_{onset} 分别为0.92 V(FeNC(1-20)-K800)、0.85 V(FeNC(1-40)-K800)和0.84 V(FeNC(1-100)-K800). FeNC(1-20)-K800表现出最好的催化活性, 半波电位($E_{1/2}$)为0.62 V. 但在氧饱和0.05 mol/L H_2SO_4 溶液中, 仅FeNC(1-20)-K800检测到明显的还原峰. 这可能是FeNC(1-20)-K800中Fe含量较高所致. Malko等人^[31]的研究也发现, Fe,N共掺杂碳材料中, Fe原子与N原子之间配合后嵌入C的晶格能够提供更多的活性位点, 因而Fe含量较高的碳材料表现出更强的ORR催化活性.

2.5.2 电容性能

测试在800°C活化的3个配比FeNC气凝胶在6 mol/L KOH电解液中的三电极循环伏安曲线, 以考察其电容性能, 所有气凝胶样品的电压工作窗口为-1~0 V. 如图S9(a)~(c)所示, 3个样品的CV曲线均呈现典型的类矩形形状, 即使扫描速度为100 mV/s时也未发生明显变形, 表明3个样品均具有理想的双电层电化学特征. 比较3个样品在扫描速度为100 mV/s时的CV曲线(图S9(d)), 电流密度由高到低的顺序为FeNC(1-100)-K800>FeNC(1-40)-K800>FeNC(1-20)-K800, 比表面积

最大的FeNC(1-100)样品表现出最好的电容性能.

测试了在800°C活化的3个配比FeNC气凝胶在6 mol/L KOH电解液中的恒电流充放电曲线, 以计算3个样品的比电容. 如图7(a)~(c)所示, 3个样品在不同电流密度下的充放电曲线均呈现对称的三角形状, 表明具有良好的充放电能力. 3个样品在不同电流密度下充放电时的比电容变化如图7(d)所示, 计算得到, 当电流密度为0.5 A/g时, FeNC(1-20)-K800、FeNC(1-40)-K800、FeNC(1-100)-K800的比电容分别为170、253和264 F/g, 能量密度分别为23.6、35.1、36.4 W h/kg, 功率密度分别为244.2、249.7、248.6 W/kg, 与图S9结果一致. 然后随着电流密度增加逐渐减小, 在电流密度为10 A/g时, 分别降低至140、160、165 F/g, 电容保持率均较高, 分别为82.4%、63.2%、63.0%. 将上述样品的比电容值与已有文献值比较, 列于表2, 按本方法制备的Fe,N共掺杂纳米碳材料的电容性能均优于纯石墨烯、石墨烯基网络结构、石墨烯/碳复合材料, 其中FeNC(1-100)-K800优于目前已报道的其他Fe,N共掺杂石墨化碳材料.

图S10(a)为800°C活化的3个配比FeNC气凝胶的EIS Nyquist图, 测试的频率范围是0.01 Hz~100 kHz, 图S11(b)为局部放大图. 理想的超级电容器电极材料应具有尽可能小的 R_s (溶液阻抗, solution resistance)和 R_{ct} (电荷转移阻抗, charge transfer resistance)值. 阻抗谱半圆在实轴(Z')上的截距反映电池的 R_s , 与电解液和材料的固有电阻及其与泡沫Ni的接触电阻有关; R_{ct} 值为材料在电极和电解质之间界面处的电荷转移电阻. 由图S10(b)可知, 3个样品的Nyquist图均表现为一个半圆和一条直线的组合, 根据拟合计算, 得到的 R_s 值分别为0.15 Ω (FeNC(1-20)-K800)、0.16 Ω (FeNC(1-40)-K800)、0.14 Ω (FeNC(1-100)-K800); R_{ct} 值分别为2.58 Ω (FeNC(1-20)-K800)、1.91 Ω (FeNC(1-40)-K800)、0.66 Ω (FeNC(1-100)-K800). 3个样品的 R_s 值相近, 均小于0.2 Ω , 说明3个体系均具有良好的导电性; R_{ct} 值表现出随Fe含量减小而降低的趋势, 表明该气凝胶材料的导电性能与Fe的加入量呈负相关. Gryglewicz等人^[37]发现, 多孔碳材料表面的微孔主要影响双电层电容器的充电过程, 而介孔主要影响电荷转移过程. BET结果(图5)说明, 无论是比表面积、孔体积还是平均孔径, 都存在如下规律: FeNC(1-20)-K800<FeNC(1-40)-K800<FeNC(1-100)-K800, 因此FeNC(1-100)-K800表现出最好的导电性.

图 7 800°C活化样品在O₂饱和6 mol/L KOH溶液中的恒电流充放电曲线(a)~(c)及不同电流密度下的比电容(d)

Figure 7 Charge-discharge curves of aerogels activated at 800°C in O₂-saturated 6 mol/L KOH at different current densities (a)~(c), and specific capacitance at different current densities (d)

表 2 Fe,N共掺杂碳材料的电容性能参数^{a)}

Table 2 Parameters of capacitor performance of Fe,N co-doped carbon materials

材料	电解质	比电容(F/g)	文献
FeNC(1-100)-K800	6 mol/L KOH	264	本研究
FeNC(1-40)-K800	6 mol/L KOH	253	本研究
FeNC(1-20)-K800	6 mol/L KOH	170	本研究
纯石墨烯	—	70~250	[32,33]
石墨烯基网络结构	—	166	[34]
石墨烯/碳复合材料	—	150~210	[35,36]
石墨烯基氮自掺杂分级多孔碳气凝胶	6 mol/L KOH	197	[5]
FC-NH ₄ Cl-800-1.0	6 mol/L KOH	242	[28]
碳气凝胶	6 mol/L KOH	152.6	[14]

a) “—”表示原文未给出

以FeNC(1-40)-K800为例测试了FeNC气凝胶作为超级电容器电极材料在10 A/g充电电流密度下的循环稳定性. 由图S11可以看出, FeNC(1-40)-K800的比电容

在10 A/g充放电循环6000次时, 电容保持率达到92.9%; 充放电循环10000次时, 电容保持率仍达到88.6%, 表现出良好的循环稳定性.

2.6 样品的吸附性能

以FeNC(1-20)-K800为例考察了FeNC气凝胶的吸附性能. 根据XPS分析结果(图S5), FeNC系列气凝胶中C存在C=O和C-OH结合, 以及C-N、N-Fe等基团, 在较低pH条件下, 易发生质子化而带正电荷-NH⁺; 在一定pH(等电点)下, 电荷达到平衡, 形成分子内盐, 对外不显电性; 而在较高pH, 发生去质子化, 同时羧基带负电荷-COO⁻. 根据FeNC(1-20)-K800的Zeta电势图(图S12), FeNC(1-20)-K800的等电点出现在4.48, 在pH 3.0~4.48范围内, 表面带正电荷, 在pH 4.48~9.0范围内, 表面带负电荷. 吸附实验中各染料溶液的天然初始pH均在5.0~8.0, 此时, FeNC(1-20)-K800表面带负电荷.

选取阴离子染料甲基橙(methyl orange, MO)、中性染料罗丹明B(Rhodamine B, RhB)、两种阳离子染料结晶紫(crystal violet, CV)、孔雀石绿(malachite green, MG), 初步探讨了材料的吸附性能, 如图8所示. 测得FeNC(1-20)-K800对4种染料的饱和吸附量, 如表3所示. 可以看出, FeNC(1-20)-K800对3种不同表面电荷的染料甲基橙、罗丹明B以及结晶紫均有良好的吸附, 饱和吸附量均大于400 mg/g(表3), 但该碳材料对染料的吸附性能与静电作用相关性较小.

对比FeNC(1-20)-K800对两种分子结构相似的阳离子染料结晶紫和孔雀石绿的吸附发现, 对孔雀石绿的饱和吸附量高达816 mg/g, 是前者的1.9倍. 结晶紫和孔雀石绿同为三苯甲烷类染料, 但结晶紫的分子中多出一个-N(CH₃)₂官能团, 使其在酸性条件下的亲水性高于孔雀石绿的亲水性. 因此可以推断, FeNC(1-20)-K800对染料的吸附与表面电荷相关性较小, 而与染料的亲/疏水性质相关性较大. 通过考察FeNC(1-20)-K800对亲水的金属离子, 如Cu²⁺和Pb²⁺的吸附性能对上述结论进行验证. 结果表明, Cu²⁺和Pb²⁺的饱和吸附量仅为14.7和87.0 mg/g, 证实该系列碳气凝胶材料的吸附性能确实与吸附质的表面电荷相关性小. FeNC(1-20)-K800对孔雀石绿表现出特异性吸附, 其饱和吸附量(816 mg/g)是Yu等人^[14]报道的石墨烯结构多孔碳气凝胶对孔雀石绿的饱和吸附量(245.3 mg/g)的3.3倍(表3). 其吸附机制有待进一步深入研究.

3 结论

本研究使用天然含氮聚多糖壳聚糖作为碳源和氮源, FeCl₃作为铁源, 利用壳聚糖分子的三维网络结构和

图8 FeNC(1-20)-K800的染料吸附实验. (a) 甲基橙; (b) 罗丹明B; (c) 结晶紫; (d) 孔雀石绿

Figure 8 Adsorption experiments of dyes on FeNC(1-20)-K800. (a) Methyl orange; (b) Rhodamine B; (c) crystal violet; (d) malachite green

表3 4种有机染料的饱和吸附量

Table 3 Saturated adsorption capacities of four organic dyestuffs

有机染料	分子量	最大吸收波长(nm)	饱和吸附量(mg/g)	
			本研究	文献值
甲基橙	327.3	463.5	425	<352 ^[38-40]
罗丹明B	479.0	554	622	<254 ^[41-45]
结晶紫	408.0	590	422	<353 ^[46-48]
孔雀石绿	364.9	617.5	816	<264 ^[14,49,50]

丰富的活性位点与Fe³⁺形成螯合物, 经过溶胶-凝胶、高温碳化和KOH活化3个步骤, 得到了Fe,N共掺杂的分级多孔石墨化纳米碳气凝胶. 制备过程不需要特殊仪器、复杂操作、严苛实验条件以及有毒前驱物. 对其在电催化氧化还原反应活性、电容性能和吸附性能进行了测试, 该系列FeNC气凝胶具有如下特征: (1) 是以石墨化碳为主的磁性分级多孔碳气凝胶, 氮掺杂量接近4%, Fe以纳米Fe@Fe₃O₄和Fe-N形式掺杂, 具有较低的密度和良好的磁响应能力, 其磁响应能力随着Fe加入量的增加而增大; 具有微孔、介孔和大孔的分级多孔结构, 其比表面积随铁加入量的增加而递减. (2) 在碱性介质中均具有良好的电催化氧化还原活性, 且随着Fe掺杂量的增加而增强, 其高活性主要受到Fe含量和石墨化程度的影响, 比表面积及孔隙结构也有重要影响; 同时还表现出良好的双电层电容性能和较好的循环稳定性, 且随着比表面积的增加(铁加入量的降低)而增强. (3) FeNC(1-20)-K800气凝胶对阳离子、中性及阴

离子染料均表现出良好的吸附活性, 且对孔雀石绿表现出特异性吸附, 饱和吸附量达 816 mg/g; 其吸附性能

与染料表面电荷无关, 而与染料分子的结构及亲/疏水性密切相关。

参考文献

- 1 Zhang J, Terrones M, Park C R, et al. Carbon science in 2016: Status, challenges and perspectives. *Curr Alzheimer Reson*, 2016, 98: 708–732
- 2 Pekala R W, Farmer J C, Alviso C T, et al. Carbon aerogels for electrochemical applications. *J Non-Cryst Solids*, 1998, 225: 74–80
- 3 Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene. *Nat Mater*, 2007, 6: 183–191
- 4 Yuan H, Deng L, Cai X, et al. Nitrogen-doped carbon sheets derived from chitin as non-metal bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution. *RSC Adv*, 2015, 5: 56121–56129
- 5 Hao P, Zhao Z, Leng Y, et al. Graphene-based nitrogen self-doped hierarchical porous carbon aerogels derived from chitosan for high performance supercapacitors. *Nano Energy*, 2015, 15: 9–23
- 6 Nithya V D, Sabari Arul N. Progress and development of Fe_3O_4 electrodes for supercapacitors. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 10767–10778
- 7 Du Q, Ma T, Fu C, et al. Encapsulating ionic liquid and Fe_3O_4 nanoparticles in gelatin microcapsules as microwave susceptible agent for MR imaging-guided tumor thermotherapy. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 13612–13619
- 8 Wang L, Yu J, Dong X, et al. Three-dimensional macroporous carbon/ Fe_3O_4 -doped porous carbon nanorods for high-performance supercapacitor. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4: 1531–1537
- 9 Ferrero G A, Preuss K, Marinovic A, et al. Fe-N-doped carbon capsules with outstanding electrochemical performance and stability for the oxygen reduction reaction in both acid and alkaline conditions. *ACS Nano*, 2016, 10: 5922–5932
- 10 Rodríguez-Reinoso F, Molina-Sabio M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: An overview. *Curr Alzheimer Reson*, 1992, 30: 1111–1118
- 11 Wang Z, Li B, Ge X, et al. $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4@\text{PPD}$ core@bshell nanoparticle-based composite as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Small*, 2016, 12: 2580–2587
- 12 Wu S, He Q, Zhou C, et al. Synthesis of Fe_3O_4 and Pt nanoparticles on reduced graphene oxide and their use as a recyclable catalyst. *Nanoscale*, 2012, 4: 2478–2483
- 13 Zhang J, Wang K, Xu Q, et al. Beyond yolk-shell nanoparticles: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{C}$ core@shell nanoparticles as yolks and carbon nanospindles as shells for efficient lithium ion storage. *ACS Nano*, 2015, 9: 3369–3376
- 14 Yu M, Li J, Wang L. KOH-activated carbon aerogels derived from sodium carboxymethyl cellulose for high-performance supercapacitors and dye adsorption. *Chem Eng J*, 2017, 310: 300–306
- 15 Zhang S, Zhang H, Liu Q, et al. Fe-N doped carbon nanotube/graphene composite: Facile synthesis and superior electrocatalytic activity. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 3302–3308
- 16 Zhao X, Johnston C, Crossley A, et al. Printable magnetite and pyrrole treated magnetite based electrodes for supercapacitors. *J Mater Chem*, 2010, 20: 7637–7644
- 17 Yu Z L, Xin S, You Y, et al. Ion-catalyzed synthesis of microporous hard carbon embedded with expanded nanographite for enhanced lithium/sodium storage. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 14915–14922
- 18 Zhou R, Qiao S Z. An Fe/N co-doped graphitic carbon bulb for high-performance oxygen reduction reaction. *Chem Commun*, 2015, 51: 7516–7519
- 19 Wang H, Maiyalagan T, Wang X. Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterization, and its potential applications. *ACS Catal*, 2012, 2: 781–794
- 20 Domínguez C, Pérez-Alonso F J, Salam M A, et al. Effect of the N content of Fe/N/graphene catalysts for the oxygen reduction reaction in alkaline media. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 24487–24494
- 21 Peng H, Mo Z, Liao S, et al. High performance Fe- and N-doped carbon catalyst with graphene structure for oxygen reduction. *Sci Rep*, 2013, 3: 1765
- 22 Zhang C, Fu L, Liu N, et al. Synthesis of nitrogen-doped graphene using embedded carbon and nitrogen sources. *Adv Mater*, 2011, 23: 1020–1024
- 23 Cao C, Xiao L, Chen C, et al. *In situ* preparation of magnetic Fe_3O_4 /chitosan nanoparticles via a novel reduction-precipitation method and their application in adsorption of reactive azo dye. *Powder Technol*, 2014, 260: 90–97
- 24 Lin L, Zhu Q, Xu A W. Noble-metal-free Fe-N/C catalyst for highly efficient oxygen reduction reaction under both alkaline and acidic conditions. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 11027–11033
- 25 Zhou M, Yang C, Chan K Y. Structuring porous iron-nitrogen-doped carbon in a core/shell geometry for the oxygen reduction reaction. *Adv Energy Mater*, 2014, 4: 1400840

- 26 Liu R, Wu D, Feng X, et al. Nitrogen-doped ordered mesoporous graphitic arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction. *Angew Chem Int Edit*, 2010, 49: 2565–2569
- 27 Qu D. Studies of the activated carbons used in double-layer supercapacitors. *J Power Sources*, 2002, 109: 403–411
- 28 Zhu J, Xu D, Wang C, et al. Ferric citrate-derived N-doped hierarchical porous carbons for oxygen reduction reaction and electrochemical supercapacitors. *Curr Alzheimer Reson*, 2017, 115: 1–10
- 29 Liu Y, Ruan J, Sang S, et al. Iron and nitrogen co-doped carbon derived from soybeans as efficient electro-catalysts for the oxygen reduction reaction. *Electrochim Acta*, 2016, 215: 388–397
- 30 He T, Li Z, Sun Z, et al. From supramolecular hydrogels to functional aerogels: A facile strategy to fabricate Fe₃O₄/N-doped graphene composites. *RSC Adv*, 2015, 5: 77296–77302
- 31 Malko D, Kucernak A, Lopes T. Performance of Fe-N/C oxygen reduction electrocatalysts toward NO₂[−], NO, and NH₂OH electroreduction: From fundamental insights into the active center to a new method for environmental nitrite destruction. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 16056–16068
- 32 Sun Y, Wu Q, Shi G. Graphene based new energy materials. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 1113–1132
- 33 Vivekchand S R C, Rout C S, Subrahmanyam K S, et al. Graphene-based electrochemical supercapacitors. *J Chem Sci*, 2008, 120: 9–13
- 34 Chen W, Yan L. *In situ* self-assembly of mild chemical reduction graphene for three-dimensional architectures. *Nanoscale*, 2011, 3: 3132–3137
- 35 Yan J, Wei T, Shao B, et al. Electrochemical properties of graphene nanosheet/carbon black composites as electrodes for supercapacitors. *Curr Alzheimer Reson*, 2010, 48: 1731–1737
- 36 Yang S, Feng X, Wang L, et al. Graphene-based nanosheets with a sandwich structure. *Angew Chem Int Edit*, 2010, 49: 4795–4799
- 37 Gryglewicz G, Machnikowski J, Lorenc-Grabowska E, et al. Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance. *Electrochim Acta*, 2005, 50: 1197–1206
- 38 Jiao Y, Xu L, Sun H, et al. Synthesis of benzoxazine-based nitrogen-doped mesoporous carbon spheres for methyl orange dye adsorption. *J Porous Mater*, 2017, 24: 1–10
- 39 Khan T A, Rahman R, Khan E A. Adsorption of malachite green and methyl orange onto waste tyre activated carbon using batch and fixed-bed techniques: Isotherm and kinetics modeling. *Model Earth Syst Environ*, 2017, 3: 38
- 40 Mokhtari P, Ghaedi M, Dashtian K, et al. Removal of methyl orange by copper sulfide nanoparticles loaded activated carbon: Kinetic and isotherm investigation. *J Mol Liquids*, 2016, 219: 299–305
- 41 Arivoli S, Thenkuzhali M. Kinetic, mechanistic, thermodynamic and equilibrium studies on the adsorption of Rhodamine B by acid activated low cost carbon. *E-J Chem*, 2012, 5: 187–200
- 42 Arivoli S, Thenkuzhali M, Prasath P M D. Adsorption of Rhodamine B by acid activated carbon-Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *Orbital*, 2009, 1: 138–155
- 43 Arivoli S, Vijayakumaran V. Rhodamine B adsorption kinetic, mechanistic and thermodynamic studies. *E-J Chem*, 2009, 6: S363–S373
- 44 Li L H, Ma M M, Ren Q J, et al. Adsorption of Rhodamine B on carboxylated ordered mesoporous carbon (in Chinese). *Environ Prot Chem Ind*, 2016, 36: 157–162 [李丽华, 马明明, 任庆军, 等. 羧基化改性有序介孔碳对罗丹明B的吸附. *化工环保*, 2016, 36: 157–162]
- 45 Sharifzade G, Asghari A, Rajabi M. Highly effective adsorption of xanthene dyes (rhodamine B and erythrosine B) from aqueous solutions onto lemon citrus peel active carbon: Characterization, resolving analysis, optimization and mechanistic studies. *RSC Adv*, 2017, 7: 5362–5371
- 46 Gao M N, Tang R X, Zhai Y Z, et al. Adsorption of magnetic mesoporous carbon for crystal violet from model wastewater (in Chinese). *Chin J Environ Eng*, 2015, 9: 4883–4889 [高美娜, 唐然肖, 翟焱洲, 等. 磁性介孔碳吸附模拟废水中的结晶紫. *环境工程学报*, 2015, 9: 4883–4889]
- 47 Hosseinzadeh H. Synthesis of carrageenan/multi-walled carbon nanotube hybrid hydrogel nanocomposite for adsorption of crystal violet from aqueous solution. *Polish J Chem Technol*, 2015, 17: 70–76
- 48 Shoukat S, Bhatti H N, Iqbal M, et al. Mango stone biocomposite preparation and application for crystal violet adsorption: A mechanistic study. *Microporous Mesoporous Mater*, 2017, 239: 180–189
- 49 Hameed B H, El-Khaiary M I. Equilibrium, kinetics and mechanism of malachite green adsorption on activated carbon prepared from bamboo by K₂CO₃ activation and subsequent gasification with CO₂. *J Hazard Mater*, 2008, 157: 344–351
- 50 Zhang H, Zhang F, Huang Q. Highly effective removal of malachite green from aqueous solution by hydrochar derived from phycocyanin-extracted algal bloom residues through hydrothermal carbonization. *RSC Adv*, 2017, 7: 5790–5799

补充材料

- 图S1 FeNC(1-20)-K800气凝胶的HRTEM图明场像、暗场像以及对应的元素分布图
图S2 FeNC气凝胶的XRD图
图S3 FeNC-K700和FeNC-K800系列气凝胶的Raman光谱
图S4 FeNC-K800气凝胶活化前和活化后样品的XPS光谱
图S5 FeNC(1-20)-K800气凝胶样品中各元素的XPS光谱
图S6 活化条件对FeNC气凝胶样品比表面积的影响
图S7 FeNC(1-20)-K700和FeNC(1-20)-K800气凝胶的FESEM图
图S8 FeNC-K800系列样品在O₂饱和0.05 mol/L H₂SO₄溶液中的LSV曲线以及FeNC(1-20)-K800在O₂饱和0.05 mol/L H₂SO₄溶液中的CV曲线
图S9 FeNC-K800气凝胶样品在O₂饱和6 mol/L KOH溶液中的三电极CV曲线及其在扫描速度为100 mV/s时的CV曲线对比
图S10 FeNC-K800气凝胶样品在6 mol/L KOH溶液中的交流阻抗测试Nyquist图和高频区放大图
图S11 FeNC(1-40)-K800气凝胶在电流密度为10 A/g时的循环使用性能
图S12 FeNC(1-20)-K800气凝胶的Zeta电势随pH的变化曲线

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “磁性Fe,N共掺杂分级多孔石墨化碳气凝胶的制备及其电化学、吸附性能”

Praperation of magnetic Fe,N co-doped nano-sized graphitized carbon aerogel with hierarchical porous structure and its electrochemical and adsorption performance

Qihua Cao^{1,2}, Yuxing Gu¹, Yaxi Liu¹, Ling Xiao^{1*} & Dihua Wang¹

¹ School of Resource and Environmental Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China;

² Wuhan University Scientific Journals Press, Wuhan 430072, China

* Corresponding author, E-mail: xiaoling9119@whu.edu.cn

Nano-sized carbon materials have received intensive preoccupation owing to their extraordinary properties such as high specific surface area, abundant porous structure, and excellent electronic properties. Doping non-metallic element N can effectively modulate the electronic properties of graphene, and doping metallic element Fe can further improve their catalytic activity. To date, applications of Fe-N/C materials are mostly concentrated in supercapacitors, electrochemical double layer electrode materials or adsorption. In this communication, we present a novel route for fabricating Fe,N co-doped nano-sized graphitized carbon materials (FeNC aerogels) by a chelate-carbonization-activation process using chitosan-Fe³⁺ chelate and KOH as precursor and activator respectively. Chitosan-Fe³⁺ chelate aerogel was first formed via sol-gel process, and Fe³⁺ was chelated by chitosan and evenly distributed in 3D networks of aerogel. Then in a nitrogen atmosphere, Chitosan-Fe³⁺ chelate aerogel was pyrolyzed at elevated temperature, and Fe³⁺ was reduced to Fe nanoparticles under the control of chitosan molecular in this carbonization process. At the last stage of KOH activation process, most of the amorphous carbon was etched, and abundant nanoscale pores appeared. Upon mild heating at 70°C in air, core@shell Fe@Fe₃O₄ nanoparticles were formed due to the reaction of Fe nanoparticles inside the Fe-N/C aerogels with oxygen in air.

The morphology, structure, and properties of the obtained FeNC aerogels were characterized using field emission scanning electron microscope (FESEM), high-resolution transmission electron microscope (HRTEM), element mapping, Raman spectra, X-ray diffraction analysis (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and vibrating-sample-magnetometer (VSM). FeNC aerogels were confirmed to be Fe,N-contained carbon aerogels with 3D hierarchical porous scaffold including macropores, micropores and mesopores, displayed low density and good magnetic response. The as-prepared FeNC(1-100)-K800 showed extremely large specific surface area (3103 m²/g), low density (27 mg/cm³), and high nitrogen content (4%). The magnetic response ability of FeNC aerogels increased with the increase of Fe content, and Fe was doped as Fe@Fe₃O₄ and Fe-N. FeNC aerogels exhibited good electrocatalytic oxidation-reduction activity, which increased with the increase of Fe doping amount, graphitization degree, and specific surface area. The obtained FeNC(1-20)-K800 with the highest Fe doping amount showed the highest initial potential of 0.98 V, half-wave potential of 0.82 V in 0.1 mol/L KOH electrolyte saturated with O₂, and the highest initial potential of 0.92 V, half-wave potential of 0.62 V in 0.05 mol/L H₂SO₄ electrolyte, respectively. Meanwhile, FeNC aerogels showed good performance of the electric double layer capacity and good cycling stability, and the specific capacitance enhanced with the increase of specific surface area. The specific capacitance, energy density, and power density of FeNC(1-40)-K800 was 253 F/g, 35.1 W h/kg, and 249.7 W/kg respectively. And its specific capacitance retention rates were 92.9% and 88.6% respectively after 6000 times and 10000 times continuous charge-discharge cycles at a current density of 10 A/g. Furthermore, The saturated adsorption capacities of four kinds of dyes: Methyl orange (anionic dye), Rhodamine B (neutral dye), crystal violet and malachite green (cationic dyes), on FeNC(1-20)-K800 all exceeded 400 mg/g, and the saturated adsorption capacity of malachite green reached up to 816 mg/g.

FeNC aerogel prepared here is a new type of carbon materials with application potential in the field of new energy and environmental remediation. The novel aerogel preparation process we preposed is suitable for large-scale industrial preparation without environmental risks because complex nitrogen and iron treatment steps and expensive equipments are not needed.

nano-sized carbon aerogel, Fe,N co-doped, hierarchical porous structure, oxygen reduction reaction, supercapacitor, adsorption

doi: [10.1360/TB-2021-0396](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0396)