



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20200225

数字出版日期: 2021-06-07; 数字出版网址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/12.1355.N.20210604.1637.004.html>

## 氧化铁负载多孔炭材料的制备及其电化学性能

马 兰<sup>1</sup>, 王慧梅<sup>2</sup>, 刘 忠<sup>1</sup>, 惠岚峰<sup>1</sup>, 程金茹<sup>1</sup>

(1. 中国轻工业造纸与生物质精炼重点实验室, 天津科技大学轻工科学与工程学院, 天津 300457;  
2. 生物基材料与绿色造纸国家重点实验室, 齐鲁工业大学, 济南 250353)

**摘要:** 以杨木蒸汽爆破后的固体残渣(SEP)为原料, 采用两步协同活化法制备多孔炭材料, 并对制备的多孔炭材料的电化学性能进行分析. 结果表明: 所制备的多孔炭(PC800-4)的比表面积最高(3 282 m<sup>2</sup>/g), 首次放电比电容也最高, 为 319 F/g. 以此多孔炭材料为前驱体, 硝酸铁为铁源对多孔炭材料进行金属离子的负载. 采用比表面积及孔径分析仪、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射仪(XRD)、拉曼光谱技术(Raman)、X射线光电子能谱仪(XPS)对负载有金属氧化物的多孔炭材料进行结构表征并对其电化学性能进行分析. 结果表明:  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成功负载在所制备的多孔炭材料上, 其比电容由原来的 319 F/g 增加到 419 F/g.

**关键词:** 多孔炭; 电化学; 比表面积; 铁氧化物

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2021)05-0016-06

## Preparation and Electrochemical Properties of Iron Oxide Supported Porous Carbon Materials

MA Lan<sup>1</sup>, WANG Huimei<sup>2</sup>, LIU Zhong<sup>1</sup>, HUI Lanfeng<sup>1</sup>, CHENG Jinru<sup>1</sup>

(1. China Light Industry Key Laboratory of Papermaking and Biorefinery, College of Light Industry Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;

2. State Key Laboratory of Biobased Material and Green Papermaking, Qilu University of Technology, Jinan 250353, China)

**Abstract:** This study prepared porous carbon materials from a solid residue (SEP) of poplar wood after steam explosion by a two-step activation method and then analyzed their electrochemical properties. The study showed that the prepared porous carbon (PC800-4) had the highest specific surface area (3 282 m<sup>2</sup>/g), with 319 F/g as the first discharge specific capacitance. We used this material as the precursor and ferric nitrate as the iron source when loading metal ions on the porous carbon material. The structure of porous carbon materials loaded with metal oxides was characterized by specific surface area and pore size analysis, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. Then, we analyzed their electrochemical properties. In conclusion,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was successfully loaded on the prepared porous carbon materials, and its specific capacitance increased from 319 F/g to 419 F/g.

**Key words:** porous carbon; electrochemistry; specific surface area; iron oxide

随着经济的快速发展, 各种能量储备问题日益突出, 寻找可再生、低成本的材料解决材料储能的问题成为众多科学家的研究课题. 多孔炭由于其良好的孔隙结构、优良的导电性能以及成本低等特点, 已被作为超级电容器电极材料的首选<sup>[1-5]</sup>. 随着化石原料的日益减少以及人们环保意识的增强, 生物质多

孔炭材料已引起研究者的广泛关注. 多孔炭材料具有较高的比表面积和优异的导电性<sup>[6-8]</sup>, 作为电极材料, 其表面可以通过电荷吸附将能量储存在内部, 所以, 多孔炭材料的比表面积的大小对电极材料的影响较大<sup>[9]</sup>. 一般情况下, 具有高比表面积的多孔炭, 电解液中的离子更易在其表面被吸附. 同时, 多孔炭

收稿日期: 2020-12-23; 修回日期: 2021-03-21

基金项目: 科技部重点研发计划项目(2017YFB0307901)

作者简介: 马 兰(1993—), 女, 河北廊坊人, 硕士研究生; 通信作者: 刘 忠, 教授, [mglz@tust.edu.cn](mailto:mglz@tust.edu.cn)

材料的孔径大小也会影响其电化学性能, 2 ~ 10 nm 的孔径是最优的, 这是因为该尺寸的孔径可以赋予电解液中离子更好的扩散路径<sup>[10]</sup>. 传统的多孔炭材料虽然比表面积较高, 但其在制备、表征、性能研究以及离子在材料内部结构的扩散等方面的表现并不乐观<sup>[11]</sup>. 为进一步提高多孔炭的电化学性能, 很多研究者在炭材料中掺杂 N、P、S 等杂原子, 旨在提高比电容, 这主要是通过提高炭材料的导电率以及浸润性实现的<sup>[12]</sup>. 当多孔炭中负载金属氧化物时, 其电容性能可以得到显著提高. Fang 等<sup>[13]</sup>以麦秸为前驱体, 通过高温炭化制得多孔炭材料, 并在所制备的材料上成功添加  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 以 KOH 为活化剂, 得到了具有分级多孔结构的材料 BPC, 再将 BPC 与  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  混合制得复合材料 BPC/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . 所制备的 BPC/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  与未经  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  包覆的多孔炭相比, 在超级电容器方面表现出优异的性能. 在电流密度为 1 A/g 时, 比电容达 987.9 F/g, 3 000 次充放电循环后, 循环稳定性达到 82.6%. 用 BPC/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  制备的超级电容器电极比能量为 96.7 W·h/kg, 比功率为 20.65 kW/kg. 氧化铁具有来源丰富、价格低廉、无毒无害等优势, 因此得到科研人员的广泛关注<sup>[14]</sup>. 用氧化铁与多孔炭进行复合制得的复合材料具有成本低、性能优良等优点.

本文以杨木蒸汽爆破后的固体残渣 (SEP) 为前驱体, 采用 KOH-尿素协同活化法, 制备了一种比表面积高、电容性能良好、循环稳定性好的电极材料. 为了进一步提高电极材料的电化学性能, 又进行氧化铁负载的多孔炭材料的制备. 通过比表面积及孔径分析仪、SEM、TEM、XRD 和 XPS 等测试技术对负载氧化铁前后的多孔炭材料进行结构特性表征, 并对其电化学性能进行分析, 以期进一步提高电极材料的电化学性能.

## 1 材料与方法

### 1.1 原料与仪器

杨木片, 山东太阳纸业有限公司; 氢氧化钾、尿素、盐酸, 分析纯, 天津市江天化工技术股份有限公司; 硝酸铁, 分析纯, 福晨(天津)化学试剂有限公司; 无水乙醇, 工业级, 天津市津东天正精细化学试剂厂; N-甲基吡咯烷酮 (NMP), 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司; 乙炔炭黑 (电池级)、聚偏二氟乙烯 (分析纯), 购自太原市迎泽区力之源电池销售部; 液氮、高纯氮气, 纯度 99.99%, 天津市军粮城常福气体有限公司.

EL204 型电子分析天平, 瑞士梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; DFT-50 A 型 50 克手提式高速粉碎机, 温岭市林大机械有限公司; OTF-1200X 小型管式炉, 合肥科晶材料技术有限公司; autosorb iQ 型比表面积及孔径分析仪, 美国康塔仪器公司; LEO 1530 VP 型扫描电子显微镜, 德国 LEO 公司; talos G2 200X 型透射电子显微镜、ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪, 美国 Thermo Fischer 公司; CHI650E 型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; Ultima IV 型 X 射线衍射仪, 日本理学公司; RM5 XploRA 型拉曼光谱仪, 英国爱丁堡公司.

### 1.2 多孔炭材料的制备

以 SEP 为前驱体, 将 SEP 置于室温下自然风干; 将干燥后的 SEP 装入手提式高速粉碎机中, 在 25 000 r/min 的恒定转速下进行粉碎, 并筛分出实验所需要的 40 ~ 60 目的样品放于密封袋中保存, 备用.

称取 1 g KOH 于 50 mL 烧杯中, 加入 10 mL 去离子水至溶解; 然后将 40 ~ 60 目的 SEP 与 KOH 溶液充分混合, 室温下反应 2 h 后置于 105 °C 的烘箱中烘干备用. 将烘干后的原料与 KOH 混合物分别置于小型管式炉中, 在 400 °C 进行低温预炭化, 最终得到预炭化产物. 称取 1 g 的尿素与预炭化产物于 10 mL 的去离子水中充分混合, 将混合的产物在室温下静置 2 h 后置于烘箱中烘干备用. 将烘干后的样品置于管式炉中, 在 800 °C 进行高温炭化, 最终得到黑色粉末样品. 将所得样品先用无水乙醇进行洗涤, 然后用 2 mol/L 的盐酸洗涤, 最后用去离子水进行多次洗涤直到洗涤液为中性; 随后在 105 °C 的烘箱中干燥, 得多孔炭样品, 标记为 PC800-4.

将硝酸铁和 PC800-4 加入含有去离子水的烧杯中, 混合均匀后置于恒温 60 °C 的磁力搅拌器上, 500 r/min 搅拌 2 h 后置于 80 °C 的烘箱中直接烘干. 将烘干后的样品在 200 °C 管式炉中进行加热处理, 最终得到含铁的黑色粉末, 使用酒精和去离子水反复洗涤, 得到的沉淀产物在 60 °C 烘箱中烘干后即可得到所需的复合材料, 样品标记为 PC800-Fe.

### 1.3 结构表征

通过比表面积及孔径分析测试仪对样品进行检测, 由 BET 方法计算比表面积, DFT 方法计算孔径分布, t-plot 方法计算微孔孔容和微孔表面积以及外表面积; 通过扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 观察样品表面形貌, EDS-mapping 扫描观察元素分布情况; 用拉曼光谱和 X 射线衍射仪 (XRD) 分析样品的结晶度; 用 X 射线光子能谱

(XPS)分析样品中的 C1s、O1s 和 Fe 的结合能;用循环伏安法(CV)、恒流充放电法(GCD)、交流阻抗法(EIS)和循环寿命测试进行样品的电化学性能分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 比表面积及孔径分布分析

多孔炭样品 PC800-Fe 与 PC800-4 的氮气吸附-脱附等温线及孔径分布曲线如图 1 所示,比表面积及孔容数据见表 1。

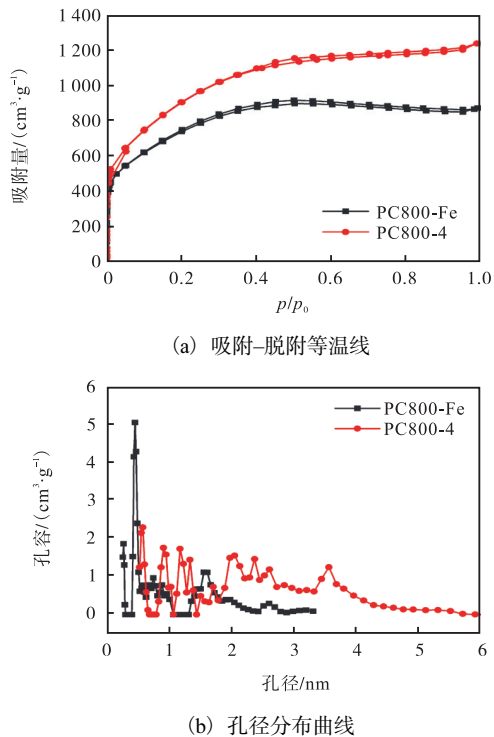


图 1 不同条件下多孔炭样品的氮气吸附-脱附等温线及孔径分布曲线

Fig. 1 Nitrogen adsorption-desorption isotherm and the curves of pore size distribution of porous carbon under different conditions

表 1 不同条件下多孔炭材料孔隙结构具体参数

Tab. 1 Summary of the pore structures of the carbon materials under different conditions

样品	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )			孔容/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )		
	微孔	介孔	总计	微孔	介孔	总计
PC800-Fe	962	1 626	2 588	1.318	0.023	1.341
PC800-4	1 232	2 050	3 282	1.162	0.950	2.112

由表 1 可以发现,当样品 PC800-4 结合铁氧化物后,会使其样品的比表面积由原来的 3 282 m<sup>2</sup>/g 降到 2 588 m<sup>2</sup>/g,这可能是由于铁氧化物负载在多孔炭的孔中,使其比表面积降低。由图 1(a)可见:样品均呈现为 I 型吸附等温线,在相对压力较小时,氮气的

吸附量上升较快,这说明材料具有丰富的微孔结构;在相对压力进一步升高时,其吸附量增加变缓,其吸附曲线逐渐水平,此时表明材料中的孔结构以微孔为主。以样品的氮气吸附等温线为原始数据,采用 DFT 模型计算炭材料的孔径分布,如图 1(b)所示。从孔径分布曲线上可以看出其内部存在着大量的微孔和介孔,样品 PC800-4 孔的尺寸大约为 0.5~6 nm,而样品 PC800-Fe 的微孔的含量较样品 PC800-4 明显增加,介孔的含量显著减少,由此可以进一步证明这是由于铁氧化物负载在多孔炭上导致的。

### 2.2 微观形貌分析

通过扫描电镜和透射电镜对 PC800-Fe 的微观形貌进行观察,并对样品进行 EDS-mapping 检测,结果如图 2 所示。

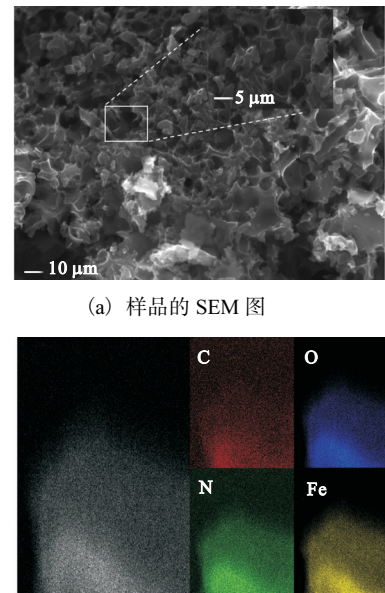


图 2 铁基负载多孔炭样品的形貌分析

Fig. 2 Morphology analysis of Fe based porous carbon samples

由图 2(a)看出,当结合了铁氧化物后,可以清晰明显观察到多孔炭材料的孔结构,说明铁氧化物的加入不会对多孔炭的孔结构造成坍塌等问题。从图 2(b)中可以看出,对材料进行 EDS-mapping 检测,可以检测到 C、O、N 和 Fe 元素,说明铁氧化物成功负载在多孔炭材料中。多孔炭材料呈现蠕虫状结构,相比未添加铁氧化物的多孔炭材料来说,孔的数量稍微变少,这可能是由于铁氧化物负载在多孔炭上造成的。

### 2.3 XRD 分析

多孔炭样品 PC800-4 与负载铁的多孔炭样品 PC800-Fe 的 XRD 图谱如图 3 所示。

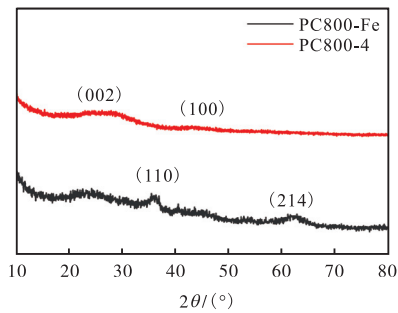
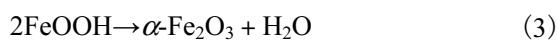
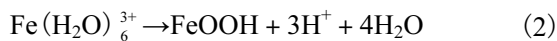
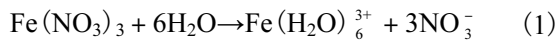


图3 PC800-Fe和PC800-4的XRD图

Fig. 3 XRD patterns of PC800-Fe and PC800-4

从图3可知:两个样品均具有尖锐的衍射峰,表明样品的结晶度良好.样品PC800-4存在两个峰,两峰对应的角度约为 $23^\circ$ 和 $43.8^\circ$ ,此处存在的峰与无定形碳结构的(002)晶面和(100)晶面相吻合<sup>[15]</sup>,这表明所制备的样品中存在石墨结构很不完整的微晶.而样品PC800-Fe在 $2\theta$ 为 $35.63^\circ$ 和 $62.46^\circ$ 处的衍射峰分别对应 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相的(110)和(214)晶面,从而证明制备的样品含有 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .以硝酸盐为前驱体,可以制备得到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,其反应过程<sup>[16]</sup>如下:



## 2.4 Raman光谱分析

为了进一步证明样品中Fe的化学态,对样品进行拉曼光谱分析,如图4所示.众所周知,炭材料的特征峰分别位于 $1320\text{ cm}^{-1}$ (D峰)和 $1580\text{ cm}^{-1}$ (G峰)处.一般来说, $1320\text{ cm}^{-1}$ 处表示 $\text{sp}^2$ 杂化的炭晶体的无序程度,在此处催化剂可以形成具有活性的缺陷位点, $1580\text{ cm}^{-1}$ 处则表示多孔炭材料的石墨化程度.D峰的强度标志着石墨中微晶的尺寸<sup>[17-19]</sup>.一般

炭基材料的缺陷程度由D峰和G峰强度的比值( $I_D/I_G$ )表示( $I$ 指拉曼峰的强度),其值越大,说明炭材料的缺陷程度越高,其石墨化程度就越低<sup>[20-21]</sup>.

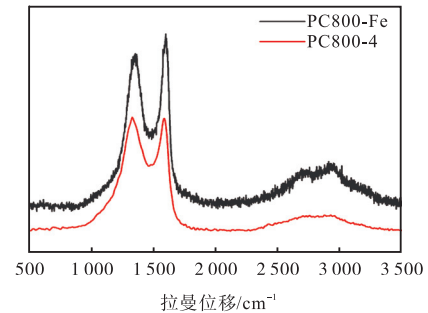


图4 不同条件下多孔炭样品的拉曼图谱

Fig. 4 Raman of porous carbon samples under different conditions

样品PC800-Fe在 $1356\text{ cm}^{-1}$ 和 $1600\text{ cm}^{-1}$ 处出现了两个尖锐突出的峰,这两个峰被认为是石墨碳峰,而石墨的峰约为 $1350\text{ cm}^{-1}$ ,与其峰位置相比,PC800-Fe的D峰位置非常接近.这样的结果进一步证实了样品中含有大量的晶格缺陷.此外,在约 $2840\text{ cm}^{-1}$ 处的峰是非常明显的2D峰.最后,与 $1600\text{ cm}^{-1}$ 处的G峰相比, $1356\text{ cm}^{-1}$ 处的峰比较弱,表明炭的缺陷域远远低于炭石墨域.对D峰和G峰强度的比值进行比较后发现,PC800-4的 $I_D/I_G = 1.009$ ,PC800-Fe的 $I_D/I_G = 0.84$ ,由此可知PC800-Fe的无序化程度是小的<sup>[22-23]</sup>.由于铁氧化物是负载在炭材料上,所以会使其石墨化程度增加.

## 2.5 XPS分析

为了进一步证明样品PC800-Fe中含有 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,对样品PC800-Fe进行XPS分析,结果如图5所示.

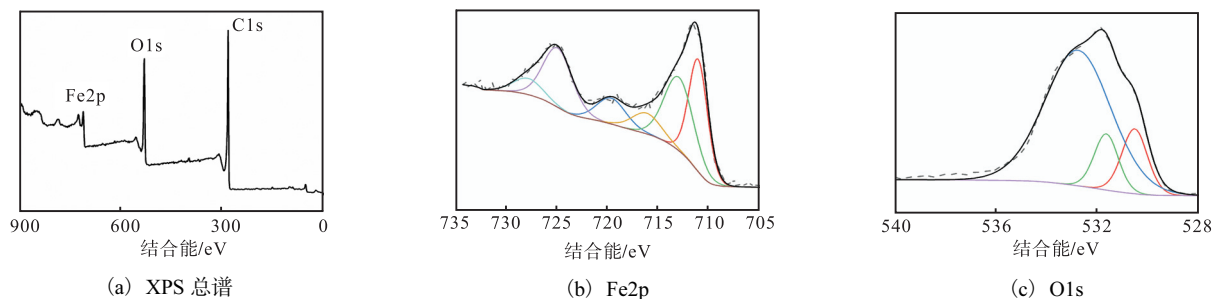


图5 PC800-Fe的XPS元素分析

Fig. 5 XPS elemental analysis of PC800-Fe

在图5(a)检测光谱中可见Fe2p、O1s和C1s的光谱,从而证明了样品PC800-Fe中Fe、O和C的存在.对于Fe2p光谱而言,Fe2p<sub>3/2</sub>的结合能在 $710.0\text{ eV}$ 和 $711.9\text{ eV}$ 左右,Fe2p<sub>1/2</sub>的结合能在

$718.9\text{ eV}$ 和 $724.0\text{ eV}$ 附近<sup>[24]</sup>.由图5(b)可以看出,结合能在 $711.17\text{ eV}$ 和 $724.98\text{ eV}$ 左右有两个明显的分裂峰,分别对应着Fe2p<sub>3/2</sub>和Fe2p<sub>1/2</sub>,这特征与先前报道的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相同<sup>[25-26]</sup>.由此证明样品PC800-Fe中

含有价态为 3 的铁. 图 5(c) 是氧元素的拟合峰, 表明样品表面的氧化态存在一定差异. 结合能为 530 eV 的  $O_L$  组分为晶格氧化物, 能量为 531.70 eV 的峰是样品 PC800-Fe 的  $Fe_2O_3$  中的氧空位区的  $O_V$  分量. 在 532.81 eV 处的峰的  $O_C$  组分被确定为化学吸附和解离氧化物种<sup>[27]</sup>.

## 2.6 电化学性能分析

两种样品的电化学性能分析结果如图 6 所示. 图 6(a) 为 PC800-4 与 PC800-Fe 在扫描速率为 10 mV/s 下的 CV 曲线, 测试窗口为 -1 ~ 0 V. 从图 6(a) 中可以明显看出: PC800-Fe 含有明显的氧化还原峰, 说明其具有赝电容的特性, 这是  $\alpha-Fe_2O_3$  作用的结果; 而样品 PC800-4 的 CV 曲线为近似矩形的形状, 表明样品具有双电层电容的特性. 图 6(b) 为样品

PC800-4 与 PC800-Fe 在电流密度为 0.5 A/g 下的 GCD 曲线. 从图 6(b) 中可以看出: 样品 PC800-4 呈现近似对称的充放电曲线, 说明其具有双电层电容的特性; 而 PC800-Fe 具有明显的氧化还原峰, 说明其具有赝电容的特性, 这与上述的 CV 曲线结论相同. 从 GCD 曲线中得出, PC800-4 与 PC800-Fe 的比电容分别为 319 F/g 与 419 F/g, 可以明显看出当样品结合了铁源后比电容显著提高, 说明电极材料的性能得到了极大的提高. 图 6(c) 是两种条件下样品在 0.01 Hz ~ 10 kHz 间进行 EIS 测试的 Nyquist 曲线. PC800-4 的 Nyquist 曲线在低频区近乎是垂直的, 表明其具有双电层电容的特性; 而 PC800-Fe 的 Nyquist 曲线明显看出与实轴有一定的夹角, 体现了其赝电容的特性, 这与 CV 和 GCD 的结果一致.

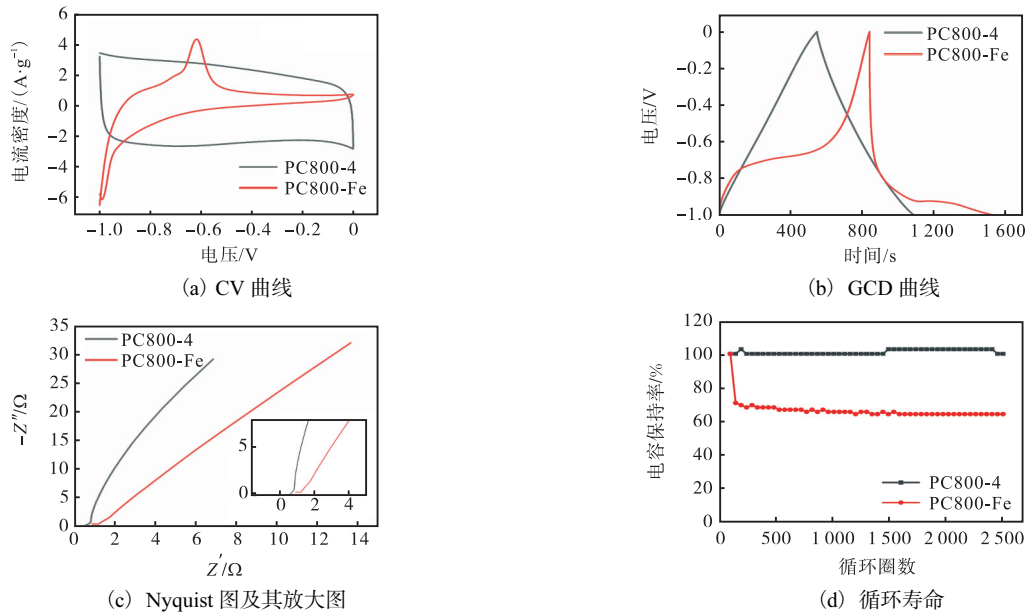


图 6 两种样品的电化学性能分析

Fig. 6 Analysis of electrochemical performance of two samples

除了样品的高比电容外, 电极材料的使用寿命和稳定性在实际应用中也具有重要意义. 通过在 20 A/g 的电流密度下重复充-放电 5 000 次, 研究 PC800-4 与 PC800-Fe 电极的循环性能, 结果如图 6(d) 所示. PC800-4 与 PC800-Fe 在经过 2 500 次循环测试后, 电容保持率分别为 102.70% 和 64%, 表明当结合铁氧化物后, 其样品的比电容提高的同时, 其循环稳定性有所下降, 这可能是样品 PC800-Fe 在充放电过程中  $\alpha-Fe_2O_3$  体积发生膨胀所导致的.

## 3 结论

以杨木蒸汽爆破后的固体残渣 (SEP) 为前驱体,

通过两步协同活化法制备了多孔炭材料, 标记为 PC800-4; 以 PC800-4 为前驱体, 进行铁氧化物的负载, 所得多孔炭材料 PC800-Fe 的比电容由原来的 319 F/g 增至 419 F/g, 极大地提高了电极材料的比电容. 对样品 PC800-4 和 PC800-Fe 进行循环稳定性的测试, 在恒定 20 A/g 电流密度下进行 2 500 次循环后, PC800-4 电容保持率为 102.70%, 而 PC800-Fe 的电容保持率为 64%. 虽然 PC800-Fe 的循环稳定性较 PC800-4 的低, 但比电容的提高说明了铁系材料作为高性能的能量存储电极材料, 具有很大潜力.

## 参考文献:

- [1] JANG J H, OH S M. Complex capacitance analysis of



- porous carbon electrodes for electric double-layer capacitors[J]. *Journal of the electrochemical society*, 2004, 151(4): A571–A577.
- [ 2 ] CALO J M, HALL P J. The application of small angle scattering techniques to porosity characterization in carbons[J]. *Carbon*, 2004, 42(7): 1299–1304.
- [ 3 ] PÉREZ-MENDOZA M, SCHUMACHER C, SUÁREZ-GARCIA F, et al. Analysis of the microporous texture of a glassy carbon by adsorption measurements and Monte Carlo simulation. Evolution with chemical and physical activation[J]. *Carbon*, 2006, 44(4): 638–645.
- [ 4 ] ENDO M, MAEDA T, TAKEDA T, et al. Capacitance and pore-size distribution in aqueous and nonaqueous electrolytes using various activated carbon electrodes[J]. *Bulletin of the nippon veterinary & zootechnical college*, 2001, 148(8): 39–45.
- [ 5 ] QU D Y. Studies of the activated carbons used in double-layer supercapacitors[J]. *Journal of power sources*, 2002, 109(2): 403–411.
- [ 6 ] WANG Y Y, QU Q L, GAO S T, et al. Biomass derived carbon as binder-free electrode materials for supercapacitors[J]. *Carbon*, 2019, 155: 706–726.
- [ 7 ] KHAN A, SENTHIL R A, PAN J Q, et al. A new biomass derived rodlike porous carbon from tea-waste as inexpensive and sustainable energy material for advanced supercapacitor application[J]. *Electrochim acta*, 2020, 335: 135588.
- [ 8 ] PÉREZ-CABERO M, ESTEVE-TURRILLAS F A, BELTRÁN D, et al. Hierarchical porous carbon with designed pore architecture and study of its adsorptive properties[J]. *Solid state sciences*, 2009, 12(1): 15–25.
- [ 9 ] MILLER E E, HUA Y, TEZEL F H. Materials for energy storage: review of electrode materials and methods of increasing capacitance for supercapacitors[J]. *Journal of energy storage*, 2018, 20: 30–40.
- [ 10 ] ZHANG D D, HE C, ZHAO J H, et al. Facile synthesis of hierarchical mesopore-rich activated carbon with excellent capacitive performance[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2019, 546: 101–112.
- [ 11 ] 姜晓萍. 新型多孔碳材料的制备、表征及性能研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2016.
- [ 12 ] 田忠卫. 高附加值水生植物基多孔炭材料的制备表征及其性能研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2018.
- [ 13 ] FANG K, CHEN J, ZHOU X, et al. Decorating biomass-derived porous carbon with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ultrathin film for high-performance supercapacitors[J]. *Electrochimica acta*, 2018, 261: 198–205.
- [ 14 ] 马艳梅. 低温合成  $\alpha\text{-LiFeO}_2$  及其电化学性质的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2012.
- [ 15 ] JOHN M J, THOMAS S. Biofibres and biocomposites[J]. *Carbohydrate polymers*, 2008, 71(3): 343–364.
- [ 16 ] ZHOU P, FAN L, WU J, et al. Facile hydrothermal synthesis of NiTe and its application as positive electrode material for asymmetric supercapacitor[J]. *Journal of alloys & compounds*, 2016, 685: 384–390.
- [ 17 ] DRESSELHAUS M S, DRESSELHAUS G, JORIO A, et al. Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes[J]. *Carbon*, 2002, 40(12): 2043–2061.
- [ 18 ] MO Y W, XIA Y B, HUANG X Q, et al. Raman spectroanalyses of diamond films deposited on alumina ceramics[J]. *Acta physica sinica*, 1997, 46(3): 618–624.
- [ 19 ] FERRARI A C, MEYER J C, SCARDACI V, et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers[J]. *Physical review letters*, 2006, 97: 187401.
- [ 20 ] DAS S, IRIN F, AHMED H S T, et al. Non-covalent functionalization of pristine few-layer graphene using triphenylene derivatives for conductive poly(vinyl alcohol) composites[J]. *Polymer*, 2012, 53(12): 2485–2494.
- [ 21 ] VIDANO R P, FISCHBACH D B, WILLIS L J, et al. Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites[J]. *Solid state communications*, 1981, 39(2): 341–344.
- [ 22 ] POIZOT P, LARUELLE S, GRUGEON S, et al. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries[J]. *Nature*, 2000, 407(6803): 496–499.
- [ 23 ] SADEZKY A, MUCKENHUBER H, GROTHE H, et al. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information[J]. *Carbon*, 2005, 43(8): 1731–1742.
- [ 24 ] RAVICHANDRAN S, BHUVANENDRAN N, KAI P, et al. Pt nanoparticles decorated on  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{N}$ , P-doped mesoporous carbon for enhanced oxygen reduction activity and durability[J]. *Journal of electrochemical energy conversion and storage*, 2020, 18(2): 1–27.
- [ 25 ] 李琳洁. 基于碳球模板法  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  空心球的制备与性能研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2017.
- [ 26 ] 梁小玉. 铁基纳米材料的制备及其电化学性能研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2017.
- [ 27 ] TARHINI A, TEHRANI-BAGHA A R, KAZAN M. Graphene based polymer composites with ultra high in plane thermal conductivity: a comparison study between optothermal Raman spectroscopy and laser flash method[J]. *Journal of applied polymer science*, 2020, 137(31): 48927.