第 49 卷第 10 期
2021 年 10 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 10
October，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210226

壳聚糖碳气凝胶原位负载 Fe_3O_4 的制备及其电化学性能

周亚丽[1]，雷西萍[1,3]，于 婷[1]，关晓琳[2]，袁蝴蝶[1]

(1. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院，西安 710055；2. 西北师范大学化学化工学院，兰州 730070；
3. 陕西省纳米材料与技术重点实验室，西安 710055)

摘 要：以壳聚糖(CS)、$FeCl_3·6H_2O$ 为原料，通过原位生长制备了较高比电容的 Fe_3O_4/CS 碳气凝胶电极材料，改善了碳基材料比电容低的问题。采用 X 射线衍射仪、Raman 光谱仪分析了样品的晶体结构和结构缺陷，通过 X 射线光电子能谱仪和扫描电子显微镜对样品的成分和形貌进行了表征，并在三电极体系中测试了其电化学性能。结果表明：Fe_3O_4 成功地负载在 CS 碳气凝胶上，且两者之间具有良好的结合力。壳聚糖分子上的氨基在碳化过程中实现了 N 原子自掺杂，复合材料的 N 含量高达 7.21% (摩尔分数)。此外，当在 1.0 g CS 中引入 0.4 g $FeCl_3·6H_2O$ 时，在 0.5 A/g 的电流密度下复合碳气凝胶表现出 315.5 F/g 的比容量，与单纯 CS 碳气凝胶相比，比电容提升了约 3 倍。

关键词：壳聚糖；四氧化三铁；碳气凝胶；电化学性能；超级电容器
中图分类号：TB332　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)10–2164–08
网络出版时间：2021–09–03

Preparation and Electrochemical Properties of Carbon Aerogel *In-situ* Loaded Fe_3O_4 Based on Chitosan

ZHOU Yali[1], *LEI Xiping*[1,3], *YU Ting*[1], *GUAN Xiaolin*[2], *YUAN Hudie*[1]
(1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi′an 710055, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China;
3. Shaanxi Key Laboratory of Nano Materials and Technology, Xi′an 710055, China)

Abstract: Fe_3O_4/CS carbon aerogel electrode material with a high specific capacitance was prepared *via in-situ* growth with chitosan (CS) and $FeCl_3·6H_2O$ as raw materials. The crystal structure and structural defects of the samples were analyzed by X-ray diffraction and Raman spectroscopy, and the composition and morphology were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy and scanning electron microscopy, and their electrochemical properties were tested in a three-electrode system. The results show that Fe_3O_4 can be loaded on the CS carbon aerogel with their effective bonding. The amino groups on the chitosan molecules achieve self-doping of N atoms during the carbonization process, and the N content of the composite is as high as 7.21% (mole fraction). In addition, the composite carbon aerogel exhibits a high specific capacitance of 315.5 F/g at a current density of 0.5 A/g when introducing 0.4 g $FeCl_3·6H_2O$ into 1.0 g CS. The specific capacitance of the composite carbon aerogel is approximately 3 times greater than that of original chitosan carbon aerogel.

Keywords: chitosan; ferroferric oxide; carbon aerogel; electrochemical properties; supercapacitor

随着便携式电子设备和混合动力汽车的快速发展，对于二次电池、燃料电池和电容器等高性能能量存储设备的需求急剧增长[1–3]。碳材料因具有良好的循环稳定性，较好的导电性和相对低廉的价格，因而被广泛用于超级电容器的商用电极材料[4]。但是，碳基材料大多数都来自石油基化学产品，易造

收稿日期：2021–04–04。　修订日期：2021–05–12。
基金项目："超级电容器电极材料设计与应用"团队建设资金；生态环境相关高分子材料教育部重点实验室开放基金(KF-18-01)。
第一作者：周亚丽(1993—)，女，硕士研究生。
通信作者：雷西萍(1979—)，女，博士，教授。

Received date: 2021–04–04.　**Revised date:** 2021–05–12.
First author: ZHOU Yali (1993–), female, Master candidate.
E-mail: 1272723470@qq.com
Correspondent author: LEI Xiping (1979–), female, Ph.D., Professor.
E-mail: leixiping123456@163.com

成环境污染。因此，研究人员将注意力转向使用绿色可再生的生物质及其衍生物碳[5–9]。

甲壳素是地球上第 2 大丰富的天然生物聚合物，而壳聚糖(CS)是甲壳素脱乙酰化的产物。由于良好的生物相容性以及丰富的官能团使其在生物传感器、分离膜、水处理等领域被深入研究[10–13]。此外，壳聚糖丰富的氨基基团成为碳的天然掺杂剂，使其在电极材料中具有较好的应用潜能[14]。如 Hao 等[15]以壳聚糖为原料，经 KOH 活化，制备了石墨烯基氮掺杂多孔碳气凝胶，得益于良好的孔结构和杂原子掺杂，比电容可达 197.0 F/g。尽管壳聚糖碳基材料具有诸多优势，但仍存在电容不足且能量密度差的问题，限制了其在超级电容器电极材料中的应用。目前，研究者们通过将壳聚糖碳基材料与高性能赝电容材料复合的方法解决了该材料比电容差的问题[14]。Cheng 等 [16]通过在壳聚糖多孔碳上负载四方双锥形 Mn_3O_4，制备出具有优良电化学性能 Mn_3O_4 /多孔碳复合材料，与壳聚糖碳相比其比电容提升了近 5 倍。

赝电容材料中，Fe_3O_4 具有可逆氧化还原反应、较大的理论电容、储量丰富以及环境友好等优势，是一种具有发展潜力的电极材料[17–19]。Chen 等[17]通过化学共沉淀法制备了 Fe_3O_4/生物碳复合材料，由于生物质碳和 Fe_3O_4 的协同效应，所制备的电极具有良好的电化学性能。然而，Fe_3O_4/生物碳复合材料的制备方法较为复杂。通常是先制备碳材料，然后负载 Fe_3O_4，存在 Fe_3O_4 分布不均匀，且碳基底与 Fe_3O_4 的结合力较弱的问题，复合材料的比电容还有待提高。

以壳聚糖和 $FeCl_3·6H_2O$ 为原料，通过简单的冷冻干燥及碳化的方式制备了高比电容的 Fe_3O_4/CS 碳气凝胶，实现了 Fe_3O_4 与碳材料的原位复合生长，壳聚糖分子表面大量的氨基可与 Fe^{3+}形成配位作用，有利于 Fe_3O_4 在碳基底上均匀分布，同时氨基在碳化过程中可产生 N 原子自掺杂作用，进一步提高了复合材料的电容存储性能。以 Fe_3O_4/CS 碳气凝胶为超级电容器的电极材料，研究了其微观结构和晶体缺陷，并在三电极体系中测试了其电化学性能。

1　实验

1.1　Fe_3O_4/CS 碳气凝胶的制备

将 1.0 g 壳聚糖分散于去离子水中，分别加入 0.2、0.4、0.6 g $FeCl_3·6H_2O$ 和 1 mL 乙酸，搅拌至完全溶解。随后将得到的溶液转移至聚四氟乙烯模具中，冷冻干燥 48 h 后获得 Fe_3O_4/CS 气凝胶，并在 N_2 气氛中于 600 ℃碳化 2 h，得到 Fe_3O_4/CS 碳气凝胶(Fe_3O_4/CSC)。根据 $FeCl_3·6H_2O$ 的加入量将获得的碳气凝胶分别标记作样品 Fe_3O_4/CSC-0.2、样品 Fe_3O_4/CSC-0.4、样品 Fe_3O_4/CSC-0.6。重复上述步骤，制备不含 Fe_3O_4 的 CS 碳气凝胶记为样品 CSC。

1.2　材料表征

利用荷兰 PANalytical Empyrean 型衍射仪进行 X 射线粉末衍射(XRD)测试，表征样品的晶体结构。利用英国 Renishaw in Via 型 Raman 型光谱仪对样品的石墨化程度进行表征。采用日本 Hitachi SU8010 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)对样品的微观形貌进行表征。通过美国 Thermo Fisher ESCALAB 250Xi 型光电子能谱仪(XPS)分析了样品的化学组成与结构。

1.3　电化学性能测试

工作电极的制备：将 Fe_3O_4/CSC，聚偏氟乙烯和乙炔黑以 8:1:1 的质量比充分混合制成浆料，将浆料涂覆在尺寸为 1 cm×1 cm 的泡沫镍上，在 80 ℃真空干燥 4 h，10 MPa 进行压制。固定电极负载活性物质约 2 mg /cm^2。以 Pt 为对电极，Hg/HgO 为参比电极。在三电极体系中，采用上海辰华 CHI 660E 型电化学工作站进行恒电流充放电(GCD)，循环伏安法(CV)和电化学阻抗谱(EIS)测试。电解液为 1 mol/L KOH 水溶液，电压窗口为–1.0～0 V，在 5～100 mV/s 的扫描速率进行了循环伏安测试，在 0.5～20.0 A/g 的电流密度下进行恒流充放电测试，在 0.01 Hz～0.10 MHz 的频率范围进行电化学阻抗测试，比电容(C)根据 GCD 测试结果由式(1)计算[20]：

$$C=\frac{2i_{\mathrm{m}}\int V\mathrm{d}t}{V^2\Big|_{V_{\mathrm{i}}}^{V_{\mathrm{f}}}} \tag{1}$$

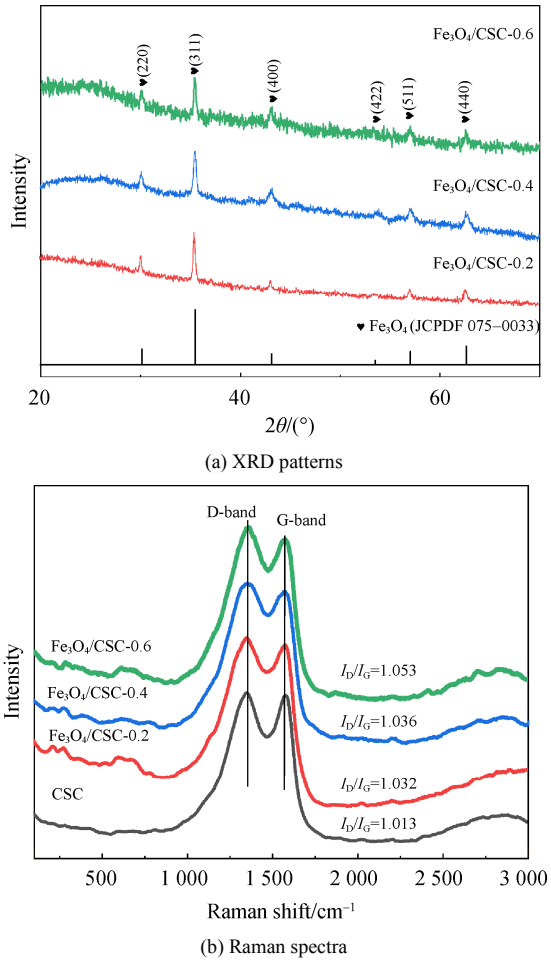
式中：i_{m} 为电流密度；$\int V\mathrm{d}t$ 为 GCD 放电曲线面积积分；V_{f}、V_{i} 分别为电压初终值。

2　结果与讨论

2.1　XRD 与 Raman 分析

通过 XRD 对最终产物进行物相表征，结果如图 1a 所示，3 种样品在 2θ=30.12°、35.48°、43.12°、57.03°和 62.63°处均存在明显的衍射峰，分别归属于立方相 Fe_3O_4 (JCPDS 75–0033)的(220)、(311)、(400)、(511)和(440)晶面。衍射峰强而尖锐，且随着氯化铁掺量的改变，衍射峰相对强度未出现明显变化，

说明 3 种样品均具有良好的结晶度[21]。但在 20°～30°范围内，存在宽而弱的非晶衍射峰，这是由非晶的 CSC 引起的[22]，表明获得了 Fe_3O_4/CSC。



CSC is chitosan carbon aerogel.

图 1 Fe_3O_4/壳聚糖碳气凝胶(CSC)的 XRD 谱以及 Raman 光谱

Fig. 1 XRD patterns and Raman spectra of Fe_3O_4/chitosan carbon aerogel (CSC)

Raman 光谱是分析碳结构中缺陷程度和石墨化程度的有效手段。CSC 和 Fe_3O_4/CSC 的 Raman 光谱如图 1b 所示。所有样品在 1 350 cm^{-1} 和 1 600 cm^{-1} 处均出现特征峰，分别代表碳材料的 D 带和 G 带。D 带和 G 带的相对强度比(I_D/I_G)可以用来描述碳材料中结构的缺陷程度[23]。I_D/I_G 值越高，碳材料结构中的缺陷越多，当该值接近零时，表明碳具有高度对称的石墨结构[24–25]。由图 1 可见，与 CSC 相比，Fe_3O_4/CSC 的 I_D/I_G 值较高，这可能是由于原位生长过程中 Fe^{3+}插入碳骨架，导致相邻石墨畴之间晶格畸变，石墨化程度降低[26]。对于掺杂 N、S、B 或金属原子的石墨烯已有类似报道[27–29]。实验结果说明碳基体与 Fe_3O_4 的结合是通过相邻石墨烯域之间的晶格级中断实现的，Fe_3O_4 与碳层之间存在良好的结合。同时，碳缺陷可以为电解液离子在电极表面上的可逆吸附提供更多活性位点，增加电极材料的电化学活性[30]，但过量的缺陷会导致电极材料的导电性下降，影响材料的电化学性能。

2.2 XPS 分析

由样品 Fe_3O_4/CSC-0.4 的 XPS 谱可见，该气凝胶由 C、O、N 和 Fe 组成(图 2a)，N 元素的含量为 7.21%，Fe_3O_4 的相对负载量为 4.12%。样品 Fe_3O_4/CSC-0.4 的 C 1*s* XPS 光谱如图 2b 所示，C 1*s* 峰经拟合可分为 4 个峰，结合能为 284.6，285.4，286.6 eV 和 288.3 eV 的峰，主要对应碳元素的 C=C、C—C、C—O/C=N 和 C=O 存在方式[31–33]，其中 C—O 和 C═O 可增加材料表面的润湿性，提高碳材料的比电容[34]。样品 Fe_3O_4/CSC-0.4 的 N 1*s* 谱如图 2c 所示，N 1*s* 峰可以分为 4 个组分，表明在复合材料中，氮原子以 4 种不同的成键状态存在。结合能为 398.7、400.2、401.2 eV 和 403.0 eV 处的峰，分别对应于吡啶-N、吡咯-N、石墨-N 和 N-氧化物[35, 36]。吡啶-N 和吡咯-N 有助于增加材料的比容量，而石墨-N 和 N-氧化物可促进碳中的电子转移，增加材料的电导率[36–37]。由图 2d 可见，Fe 2*p* 的高分辨谱中存在 2 个主峰，分别位于 711.4 eV 和 725.0 eV，对应为 Fe $2p_{3/2}$ 和 Fe $2p_{1/2}$ 峰，可分峰拟合为键能为 710.6、712.0、724.1 eV 和 725.6 eV 的 4 个峰[38]，其中键能为 710.6 eV 和 724.1 eV 的峰对应为 Fe^{2+}的 Fe $2p_{3/2}$ 和 Fe $2p_{1/2}$ 峰，712.0 eV 和 725.6 eV 的峰对应为 Fe^{3+}的 Fe $2p_{3/2}$ 和 Fe $2p_{1/2}$ 峰[17, 39]，这进一步证实了样品中的氧化物是 Fe_3O_4，该结果与 XRD 测试结果一致。

2.3 SEM 分析

通过 FESEM 观察了 CSC 与 Fe_3O_4/CSC 的微观形貌。图 3a 为 CSC 的显微结构。由图 3 可见，CSC 是由多层碳片堆叠而成的，碳片表面光滑无孔洞存在。负载 Fe_3O_4 后，由图 3b～图 3d 可见，Fe_3O_4 颗粒均匀负载在碳片表面。随着 $FeCl_3·6H_2O$ 用量的增加，CS 碳上负载的 Fe_3O_4 颗粒逐渐增多。如图 3d 所示，当 $FeCl_3·6H_2O$ 的加入量达到 0.6 g 时，产生了过多的 Fe_3O_4 导致团聚现象出现，这可能会对复合材料的电化学性能产生不利的影响[40]。此外，碳片出现直径范围为 60 nm～2 μm 的孔洞，这是因为 $FeCl_3·6H_2O$ 在转变为 Fe_3O_4 的过程中，溢出 CO、CO_2 等气体，在碳薄片表面生成孔洞，反应方程为[41–42]：

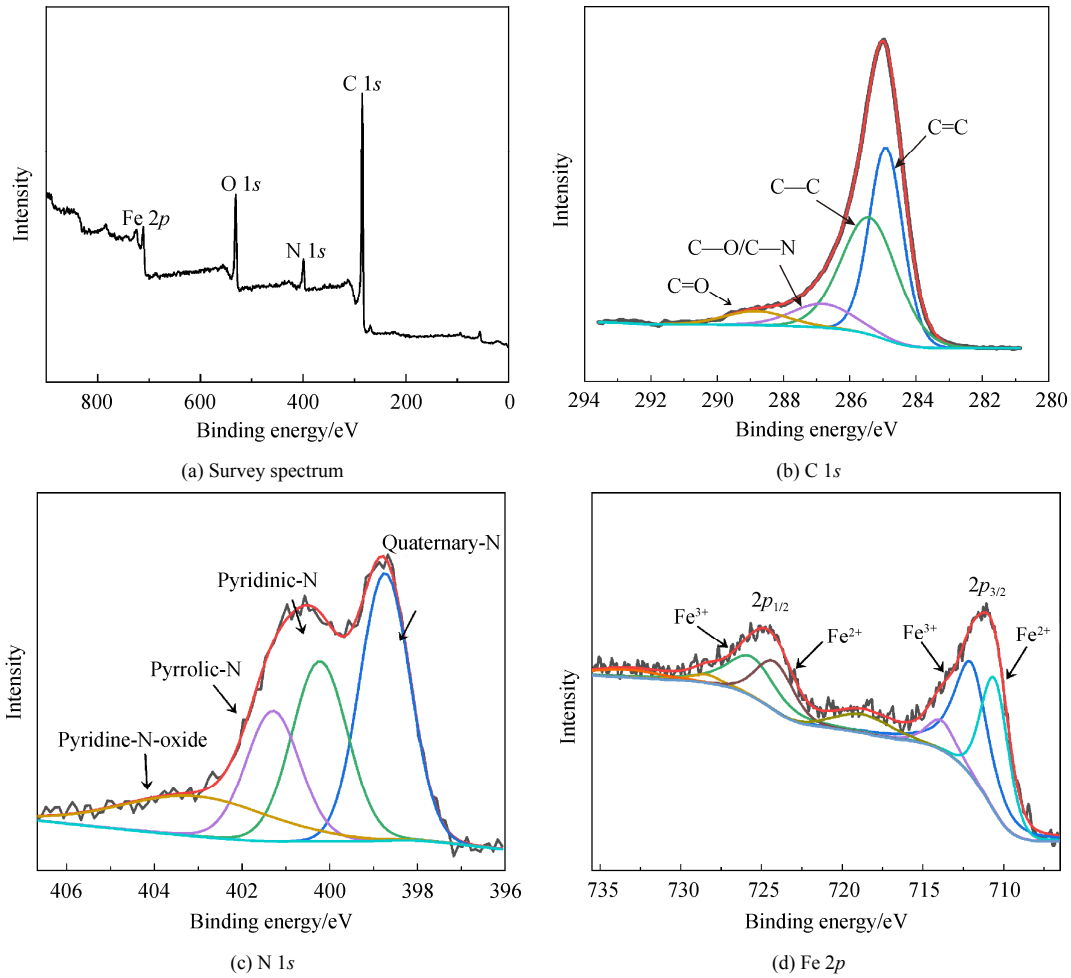


图 2　样品 Fe_3O_4/CSC-0.4 的 XRS 谱

Fig. 2　XPS spectra of Fe_3O_4/CSC-0.4 sample

$$Fe^{3-} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3H^- \quad (2)$$

$$Fe(OH)_3 \rightarrow FeO(OH) \rightarrow Fe_2O_3 \quad (3)$$

$$3Fe_2O_3 + C(CO) \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO(CO_2)\uparrow \quad (4)$$

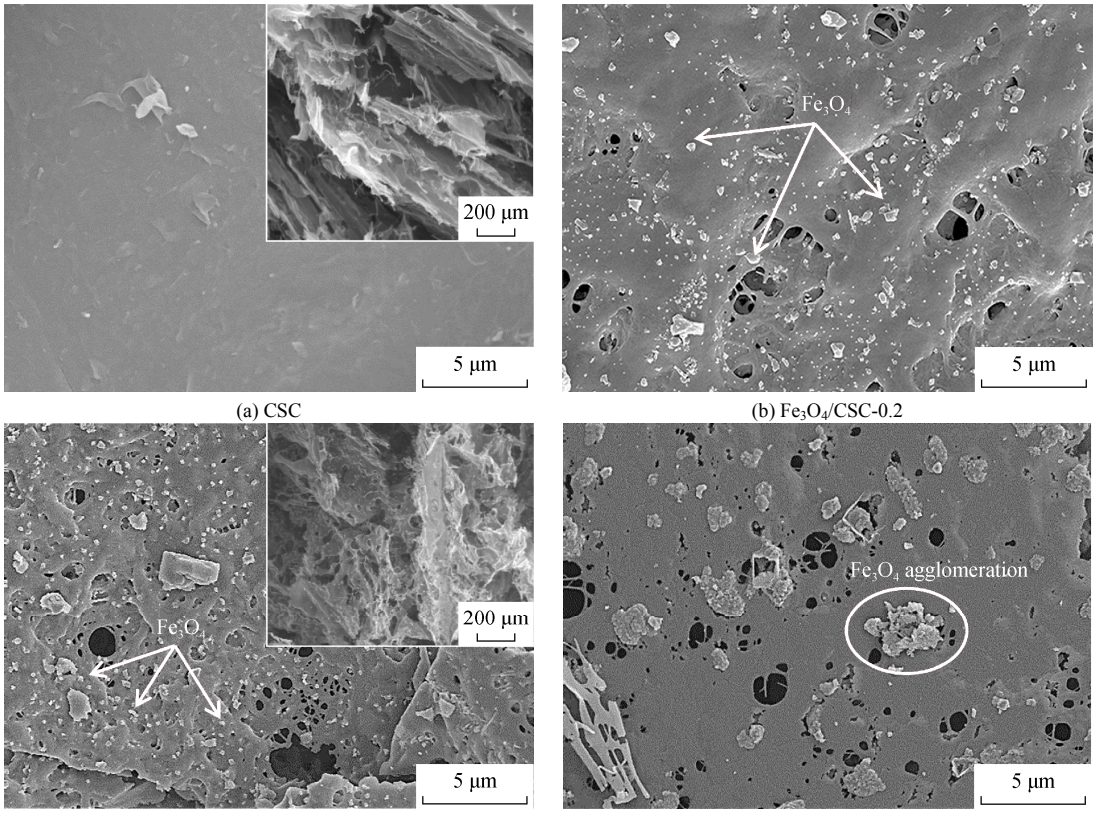
孔洞的存在为电解质离子的快速进出电极内部提供了有效通道，有利于提高复合材料的电化学性能[43]。

2.4　电化学性能分析

图 4a 为 CSC 与 Fe_3O_4/CSC 的 CV 测试结果，由图 4a 可见，CSC 的 CV 曲线近似为矩形，这是典型的双电层电容特征[44–45]。而负载 Fe_3O_4 后的 CV 曲线在–0.6～–1 V 电压范围内出现 1 对较弱的氧化还原峰，这归属于电极表面 Fe^{3+}的电子转移过程[17, 46]：

$$Fe_3O_4 + 2e^- + 4H_2O \rightleftharpoons 3Fe(OH)_2 + 2OH^- \quad (5)$$

对比 4 条 CV 曲线所围成的面积，Fe_3O_4/CSC 的面积明显大于 CSC，说明 Fe_3O_4/CSC 具有更高的比电容。这归因于 Fe_3O_4 颗粒的引入对复合材料的赝电容贡献，其中，样品 Fe_3O_4/CSC-0.4 的 CV 曲线围成的面积最大，说明其比电容最高。结合 SEM 和 Raman 测试，分析产生这种现象的原因是：1) 样品 Fe_3O_4/CSC-0.4 的 Fe_3O_4 负载量较高，颗粒分布均匀为复合材料带来了较大的赝电容；2) 样品 Fe_3O_4/CSC-0.4 中存在适量的缺陷，为电解液离子的吸脱附提供更多的活性位点。图 4b 为 4 种样品在 0.5 A/g 电流密度的 GCD 曲线。如图 4b 所示，CSC 的充放电曲线呈对称三角形，表现出明显的双电层电容。而 Fe_3O_4/CSC 的充放电曲呈现明显的赝电容特性[18, 47]。可经式(1)计算，在 0.5 A/g 的电流密度，CSC、样品 Fe_3O_4/CSC-0.2 、样品 Fe_3O_4/CSC-0.4 、样品 Fe_3O_4/CSC-0.6 的比电容分别为 102.9、130.3、315.5、241.4 F/g，由此可以看出 Fe_3O_4/CSC 的比电容远高于 CSC，且随着 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 用量的增加，Fe_3O_4/CSC 的比电容增大，这是由于赝电容材料 Fe_3O_4 与导电网络 CSC 发生了协同作用，大幅提高了复合材料的电容性能。然而，当 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 用量增加到 0.6 g 时，过多的 Fe_3O_4 出现团聚现象，减少了活性位点，复合材料的比电容明显下降。

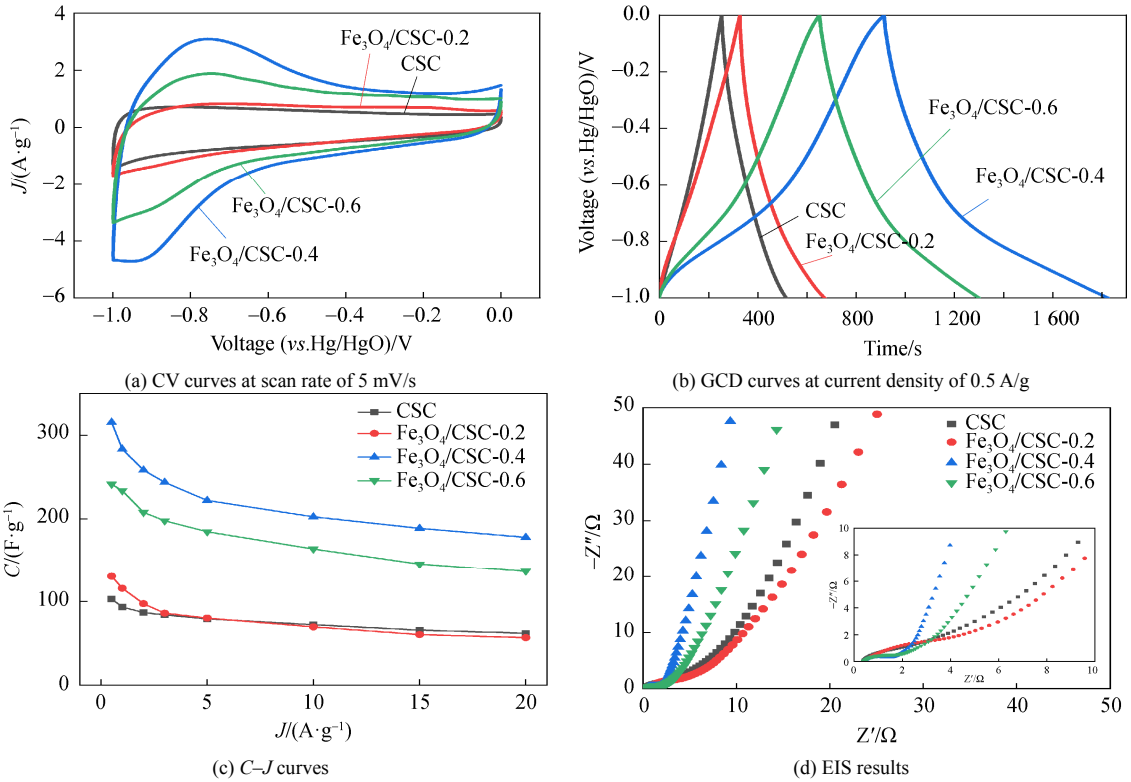


(a) CSC (b) Fe_3O_4/CSC-0.2

(c) Fe_3O_4/CSC-0.4 (d) Fe_3O_4/CSC-0.6

图 3 CSC 和 Fe_3O_4/CSC 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of CSC and Fe_3O_4/CSC



(a) CV curves at scan rate of 5 mV/s (b) GCD curves at current density of 0.5 A/g

(c) *C*–*J* curves (d) EIS results

J is current density; CV is cyclic voltammetry; GCD is galvanostatic charge–discharge; *C* is specific capacitance; EIS is electrochemical impedance spectroscopy.

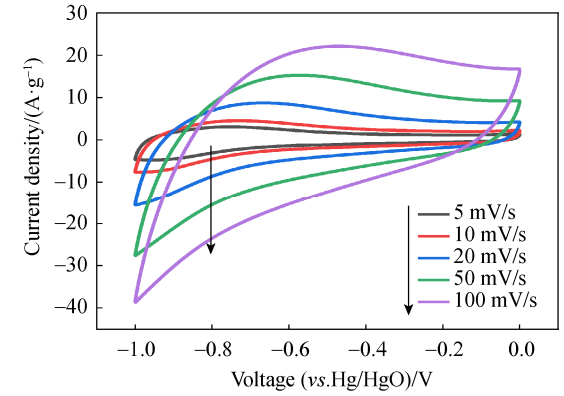
图 4 CSC 与 Fe_3O_4/CSC 的电化学性能

Fig. 4 Electrochemical performance of CSC and Fe_3O_4/CSC

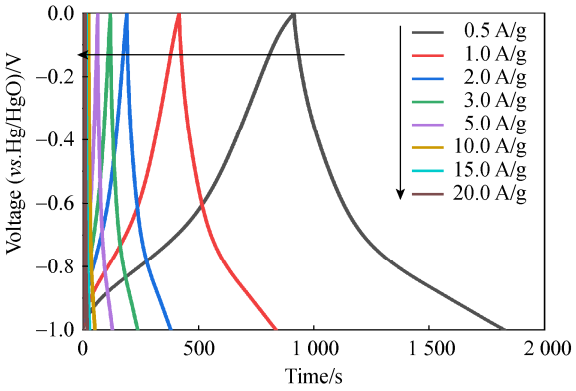
为探究该复合气凝胶的倍率性能，计算出 4 种样品在不同电流密度下的比电容，结果如图 4c 所示。在 0.5 A/g 的电流密度，样品 Fe_3O_4/CSC-0.4 的比电容可达 315.5 F/g，即使在 20 A/g 的大电流密度下，仍具有 177.8 F/g 的比电容，显示出良好的倍率性能。良好的电容性能可归因于 Fe_3O_4/CSC 上含有较多的孔洞，为其提供了更大的活性表面，增大了离子接触机率[48]。在 0.01 Hz 至 100 kHz 范围内对 4 种样品进行了 EIS 测试，结果如图 4d 所示。样品的阻抗曲线均由 2 部分组成，即低频区的直线与高频区的圆弧。低频区直线的斜率可以反映样品中离子扩散电阻的大小。高频区的半圆与横坐标 x 轴第 1 个交点的表示电极活性物质的内部电阻(R_s)，而半圆弧的直径大小为电荷转移电阻(R_{ct})[49–51]。

对比发现，样品 Fe_3O_4/CSC-0.4 的直线斜率最大，其次为样品 Fe_3O_4/CSC-0.6、样品 CSC、样品 Fe_3O_4/CSC-0.2，说明样品 Fe_3O_4/CSC-0.4 具有最小的离子扩散电阻，有利于电荷在电解液中的传输[52]。经过拟合，样品 CSC、样品 Fe_3O_4/CSC-0.2、样品 Fe_3O_4/CSC-0.4，样品 Fe_3O_4/CSC-0.6 的电荷转移电阻分别为 1.08、3.00、0.84、1.36 Ω，其中，样品 Fe_3O_4/CSC-0.4 的电荷转移电阻最小，说明样品 Fe_3O_4/CSC-0.4 具有最优异的内部电荷传输能力。综上所述，样品 Fe_3O_4/CSC-0.4 具有最小的电阻，这有利于电荷在气凝胶本体内部和电解液中的传输。

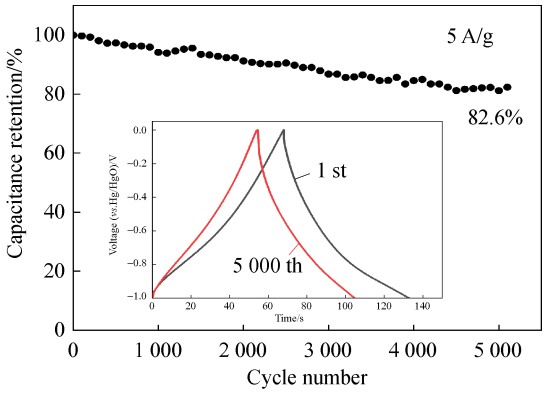
为进一步探究最优样品 Fe_3O_4/CSC-0.4 的电化学性能，对其进行了 CV 测试，结果如图 5a 所示。对比发现，不同扫描速率下 CV 曲线的形状基本没有发生改变，说明样品 Fe_3O_4/CSC-0.4 具有较快的电子转移速率和良好的倍率性能[53]。图 5b 为样品 Fe_3O_4/CSC-0.4 在不同电流密度下的 GCD 曲线。由于赝电容的存在，在不同电流密度下，放电曲线出现放电平台但仍具有良好的对称性，这是电化学可逆性的表现[47, 54]。对样品 Fe_3O_4/CSC-0.4 的循环稳定性进行测试，在 5 A/g 电流密度经过 5 000 次循环后，其电容保持率为 82.6%。对循环前后的试样进行 EIS 测试，结果如图 6d 所示。经过 5 000 次循环后，样品的接触电阻、电荷转移电阻和离子扩散电阻均显著增加。产生这种现象的原因是在循环测试过程中，电解液离子的脱附与嵌入导致 Fe_3O_4 发生体积膨胀，阻碍了电荷的传输，影响材料的电化学性能[40, 43]。



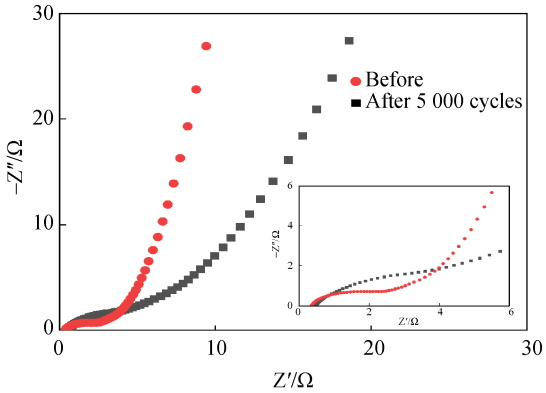
(a) CV curves at different scan rates



(b) GCD curves at different current densities



(c) Cyclic performance curve



(d) EIS curves before and after cyclic test

图 5　样品 Fe_3O_4/CSC-0.4 的电化学性能

Fig. 5　Electrochemical performance of Fe_3O_4/CSC-0.4 sample

3 结论

利用壳聚糖表面丰富的氨基、羟基官能团与铁离子构造出配位作用，然后通过冷冻干燥和高温碳化过程，在壳聚糖碳气凝胶表面原位生成了 Fe_3O_4。对比了 $FeCl_3·6H_2O$ 的引入量对复合材料电化学性能的影响。结果表明：引入适量的 Fe_3O_4 可以使复合电极材料的电化学性能最佳。样品 Fe_3O_4/CSC-0.4 在 0.5 A/g 的电流密度，比电容可达 315.5 F/g，经 5 000 次循环后，其电容保持率为 82.6%。

参考文献:

[1] YADAV N, SINGH M K, YADAV N, et al. High performance quasi-solid-state supercapacitors with peanut-shell-derived porous carbon[J]. J Power Sources, 2018, 402: 133–146.

[2] ETACHERI V, MAROM R, ELAZARI R, et al. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review[J]. Energ Environ Sci, 2011, 4(9): 3243–3262.

[3] YU A, CHABOT V, ZHANG J. Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery: Fundamentals and applications[M]. Boca Raton: CRC Press, 2013.

[4] CANDELARIA S L, SHAO Y, ZHOU W, et al. Nanostructured carbon for energy storage and conversion[J]. Nano Energy, 2012, 1(2): 195–220.

[5] LV Y, GAN L, LIU M, et al. A self-template synthesis of hierarchical porous carbon foams based on banana peel for supercapacitor electrodes[J]. J Power Sources, 2012, 209: 152–157.

[6] WANG Q, CAO Q, WANG X, et al. A high-capacity carbon prepared from renewable chicken feather biopolymer for super-capacitors[J]. J Power Sources, 2013, 225: 101–107.

[7] INGANäS O, ADMASSIE S. Organic photovoltaic modules and biopolymer supercapacitors for supply of renewable electricity: A perspective from Africa[J]. Adv Mater, 2014, 26(6): 830–848.

[8] BICHAT M P, RAYMUNDO-PIñERO E, BéGUIN F. High voltage supercapacitor built with seaweed carbons in neutral aqueous electrolyte[J]. Carbon, 2010, 48(15): 4351–4361.

[9] PRIMO A, ATIENZAR P, SANCHEZ E, et al. From biomass wastes to large-area, high-quality, N-doped graphene: Catalyst-free carbonization of chitosan coatings on arbitrary substrates[J]. Chem Commun, 2012, 48(74): 9254–9256.

[10] RAVI KUMAR M N V. A review of chitin and chitosan applications[J]. React Funct Polym, 2000, 46(1): 1–27.

[11] CATALDO S, CREA F, GIANGUZZA A, et al. Solubility and acid-base properties and activity coefficients of chitosan in different ionic media and at different ionic strengths, at *T*=25°C[J]. J Mol Liq, 2009, 148(2): 120–126.

[12] CATALDO S, DE STEFANO C, GIANGUZZA A, et al. Speciation of chitosan with low and high molecular weight carboxylates in aqueous solution[J]. Chem Spec Bioavailab, 2009, 21(2): 81–91.

[13] KURITA K. Controlled functionalization of the polysaccharide chitin[J]. Prog Polym Sci, 2001, 26(9): 1921–1971.

[14] ARICò A S, BRUCE P, SCROSATI B, et al. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices[J]. Nat Mater, 2005, 4(5): 366–377.

[15] HAO P, ZHAO Z, LENG Y, et al. Graphene-based nitrogen self-doped hierarchical porous carbon aerogels derived from chitosan for high performance supercapacitors[J]. Nano Energy, 2015, 15: 9–23.

[16] CHENG Y, LI B, WEI Z, et al. Mn_3O_4 tetragonal bipyramid laden nitrogen doped and hierarchically porous carbon composite as positive electrode for high-performance asymmetric supercapacitor[J]. J Power Sources, 2020, 451: 227775.

[17] CHEN J, QIU J, WANG B, et al. Fe_3O_4/biocarbon composites with superior performance in supercapacitors[J]. J Electroanal Chem, 2017, 804: 232–239.

[18] GUAN D, GAO Z, YANG W, et al. Hydrothermal synthesis of carbon nano-tube/cubic Fe_3O_4 nanocomposite for enhanced performance supercapacitor electrode material[J]. Mater Sci Eng-B, 2013, 178(10): 736–743.

[19] LI Q, LI H, XIA Q, et al. Extra storage capacity in transition metal oxide lithium-ion batteries revealed by *in situ* magnetometry[J]. Nat Mater, 2021, 20(1): 76–83.

[20] XIONG X, DING D, CHEN D, et al. Three-dimensional ultrathin $Ni(OH)_2$ nanosheets grown on nickel foam for high-performance supercapacitors[J]. Nano Energy, 2015, 11: 154–161.

[21] WANG Q, JIAO L, DU H, et al. Fe_3O_4 nanoparticles grown on graphene as advanced electrode materials for supercapacitors[J]. J Power Sources, 2014, 245: 101–106.

[22] WU Q, HU J, CAO S, et al. Heteroatom-doped hierarchical porous carbon aerogels from chitosan for high performance supercapacitors[J]. Int J Biol Macromol, 2020, 155: 131–141.

[23] 王芳平, 周凯玲, 马婧, 等. 葡萄柚皮多孔碳高性能对称性超级电容器电极材料的制备及性能[J].硅酸盐学报, 2021, 49(3): 495–502.
WANG Fangping, ZHOU Kailing, MA Jing, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(3): 495–502.

[24] GANG B, ZHANG F, LI X, et al. A ulva lactuca-derived porous carbon for high-performance electrode materials in super-capacitor: Synergistic effect of porous structure and graphitization degree[J]. J Energy Storage, 2021, 33: 102132.

[25] HOU L, YANG W, LI Y, et al. Dual-template endowing N, O co-doped hierarchically porous carbon from potassium citrate with high capacitance and rate capability for supercapacitors[J]. Chem Eng J, 2021: 129289.

[26] LI X, ZHANG L, HE G. Fe_3O_4 doped double-shelled hollow carbon spheres with hierarchical pore network for durable high-performance supercapacitor[J]. Carbon, 2016, 99: 514–522.

[27] YANG S, ZHI L, TANG K, et al. Efficient synthesis of heteroatom (N or S)-doped graphene based on ultrathin graphene oxide-porous silica sheets for oxygen reduction reactions[J]. Adv Funct Mater, 2012, 22(17): 3634–3640.

[28] LI L, DOU Y, WANG L, et al. One-step synthesis of high-quality N-doped graphene/Fe_3O_4 hybrid nanocomposite and its improved supercapacitor performances[J]. RSC Adv, 2014, 4(49): 25658–25665.

[29] ZHAO L, HE R, RIM K T, et al. Visualizing individual nitrogen dopants in monolayer graphene[J]. Science, 2011, 333(6045): 999–1003.

[30] ITO Y, CONG W, FUJITA T, et al. High catalytic activity of nitrogen and sulfur Co-doped nanoporous graphene in the hydrogen evolution reaction[J]. Angew Chem Int Ed, 2015, 54(7): 2131–2136.

[31] GAO Y, ZHENG S, FU H, et al. Three-dimensional nitrogen doped hierarchically porous carbon aerogels with ultrahigh specific surface area for high-performance supercapacitors and flexible micro-supercapacitors[J]. Carbon, 2020, 168: 701–709.

[32] TONG X, CHEN Z, ZHUO H, et al. Tailoring the physicochemical

properties of chitosan-derived N-doped carbon by controlling hydrothermal carbonization time for high-performance super-capacitor application[J]. Carbohydr Polym, 2019, 207: 764–774.

[33] HU L, LIAO Y, XIA D, et al. Engineered photocatalytic fuel cell with oxygen vacancies-rich rGO/BiO_{1-x} I as photoanode and biomass-derived N-doped carbon as cathode: Promotion of reactive oxygen species production *via* Fe^{2+} /Fe^{3+} redox[J]. Chem Eng J, 2020, 385: 123824.

[34] ZHU L, SHEN F, SMITH R L, et al. High-performance supercapacitor electrode materials from chitosan *via* hydrothermal carbonization and potassium hydroxide activation[J]. Energy Technol, 2017, 5(3): 452–460.

[35] SUN G, MA L, RAN J, et al. Templated synthesis and activation of highly nitrogen-doped worm-like carbon composites based on melamine-urea-formaldehyde resins for high performance supercapacitors[J]. Electrochim Acta, 2016: 168–178.

[36] WANG S, DONG L, LI Z, et al. Sustainable supercapacitors of nitrogen-doping porous carbon based on cellulose nanocrystals and urea[J]. Int J Biol Macromol, 2020, 164: 4095–4103.

[37] LIN T, CHEN I W, LIU F, et al. Nitrogen-doped mesoporous carbon of extraordinary capacitance for electrochemical energy storage[J]. Science, 2015, 350(6267): 1508–1513.

[38] HU B, WANG Y, SHANG X, et al. Structure-tunable Mn_3O_4-Fe_3O_4@C hybrids for high-performance supercapacitor[J]. J Colloid Interf Sci, 2021, 581: 66–75.

[39] ZENG X, ZHU L, YANG B, et al. Necklace-like Fe_3O_4 nanoparticle beads on carbon nanotube threads for microwave absorption and supercapacitors[J]. Mater Design, 2020, 189: 108517.

[40] PAN J, SUN H, YAN X, et al. Cube Fe_3O_4 nanoparticles embedded in three-dimensional net porous carbon from silicon oxycarbide for high performance supercapacitor[J]. Ceram Int, 2020, 46(16): 24805–24815.

[41] ZHU X, LIU Y, LUO G, et al. Facile fabrication of magnetic carbon composites from hydrochar *via* simultaneous activation and magnetization for triclosan adsorption[J]. Environ Sci Technol, 2014, 48(10): 5840–5848.

[42] ZHANG S, SU Y, ZHU S, et al. Effects of pretreatment and $FeCl_3$ preload of rice husk on synthesis of magnetic carbon composites by pyrolysis for supercapacitor application[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2018, 135: 22–31.

[43] VENKATESWARLU S, MAHAJAN H, PANDA A, et al. Fe_3O_4 nano assembly embedded in 2D-crumpled porous carbon sheets for high energy density supercapacitor[J]. Chem Eng J, 2020: 127584.

[44] CHENG J, LU Z, ZHAO X, et al. Green needle coke-derived porous carbon for high-performance symmetric supercapacitor[J]. J Power Sources, 2021, 494: 229770.

[45] ZHAO Z, WANG S, WAN F, et al. Scalable 3D self-assembly of MXene films for flexible sandwich and microsized supercapacitors[J]. Adv Funct Mater, 2021:2101302.

[46] XUAN D, WANG C, CHEN M, et al. Electrochemical performances of nanoparticle Fe_3O_4/activated carbon supercapacitor using KOH electrolyte solution[J]. J Phys Chem C, 2009, 113(6): 2643–2646.

[47] ZHU X, HOU D, TAO H, et al. Simply synthesized N-doped carbon supporting Fe_3O_4 nanocomposite for high performance super-capacitor[J]. J Alloy Compd, 2020, 821: 153580.

[48] AFTAB F, TANVEER S, REHMAN S U, et al. Encapsulation of Fe/Fe_3O_4 in carbon nanotubes grown over carbon nanofibers for high performance supercapacitor electrodes[J]. Synthetic Met, 2020, 269: 116575.

[49] LOW Q X, HO G W. Facile structural tuning and compositing of iron oxide-graphene anode towards enhanced supacapacitive perfor-mance[J]. Nano Energy, 2014, 5: 28–35.

[50] TAN S, KRAUS T J, LI-OAKEY K D. Understanding the supercapacitor properties of electrospun carbon nanofibers from Powder River Basin Coal[J]. Fuel, 2019, 245: 148–159.

[51] LI J, LU W, YAN Y, et al. High performance solid-state flexible supercapacitor based on Fe_3O_4/carbon nanotube/polyaniline ternary films[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(22): 11271–11277.

[52] 李明伟, 杨绍斌. 低结晶度$NiMn_2O_4$/还原氧化石墨烯复合材料的制备及其超级电容性能[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(3): 503–510.
LI Mingwei, YANG Shaobin. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(3): 503–510.

[53] WU Q, GAO M, CAO S, et al. Chitosan-based layered carbon materials prepared *via* ionic-liquid-assisted hydrothermal carbonization and their performance study[J]. J Taiwan Inst Chem E, 2019, 101: 231–243.

[54] LIANG H, HU Z, ZHAO Z, et al. Dendrite-structured FeF_2 consisting of closely linked nanoparticles as cathode for high-performance lithium-ion capacitors[J]. J Energy Chem, 2021, 55: 517–523.