

基于甲壳素/ NiCo_2O_4 纳米复合材料构建超级电容器及其性能研究

贺孜博, 郭昕茹, 何琪琪, 王家佳*

滁州学院材料与化学工程学院, 安徽 滁州

收稿日期: 2026年4月3日; 录用日期: 2026年5月12日; 发布日期: 2026年5月25日

摘要

全球碳中和进程深入推进, 新型能源体系加速构建, 传统化石能源依赖正被逐步打破。与此同时, 随着人类对生态环境质量的日益重视以及可持续发展战略的全面落地, 节能减排与绿色低碳已成为工业和交通领域发展的硬性指标。研究在 160°C 下水热反应10 h制得钴酸镍(NiCo_2O_4), 并使用盐酸酸解法制得甲壳素(Ch), 将钴酸镍与甲壳素按质量比1.5:1的比例进行物理复合, 得到产物甲壳素/钴酸镍($\text{Ch}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$), 然后将其与乙炔黑、聚偏二氟乙烯(PVDF)按质量比8:1:1的比例混合, N-甲基吡咯烷酮作为粘结剂将PVDF溶解并将活性材料粘在一起, 形成均匀浆料, 将其均匀涂覆在泡沫镍上制备成超级电容器反应电极。通过扫描电镜(SEM)、X射线光电子能谱(XPS)、X射线衍射(XRD)、循环伏安法(CV)、恒电位法(CP)等手段对该材料性能进行表征。研究结果表明, 在 0.1 A/g 的电流密度下, 比电容为 905.9 F/g , 2000次充放电循环后仍保持初始比电容的98%, 说明该材料具有优异的性能和循环稳定性。

关键词

超级电容器, 甲壳素, 钴镍化合物, 电极材料, 泡沫镍

Construction of Supercapacitors Based on Chitin/ NiCo_2O_4 Nanocomposite and Study of Their Performance

Zibo He, Xinru Guo, Qiqi He, Jiajia Wang*

School of Materials and Chemical Engineering, Chuzhou University, Chuzhou Anhui

Received: April 3, 2026; accepted: May 12, 2026; published: May 25, 2026

*通讯作者。

文章引用: 贺孜博, 郭昕茹, 何琪琪, 王家佳. 基于甲壳素/ NiCo_2O_4 纳米复合材料构建超级电容器及其性能研究[J]. 环境保护前沿, 2026, 16(5): 854-867. DOI: 10.12677/aep.2026.165085

Abstract

With the in-depth advancement of the global carbon neutrality process and the accelerated construction of a new energy system, the reliance on traditional fossil energy is being gradually broken. Concurrently, the growing emphasis of human society on the quality of the ecological environment and the full implementation of sustainable development strategies have made energy conservation, emission reduction, green and low-carbon development rigid indicators for the progress of the industrial and transportation sectors. In this study, nickel cobaltite (NiCo_2O_4) was synthesized via a hydrothermal reaction at 160°C for 10 hours, and chitin nanocrystals (Ch) were prepared by hydrochloric acid hydrolysis. The two materials were physically compounded at a mass ratio of 1.5:1 (NiCo_2O_4 :Ch) to obtain the chitin/nickel cobaltite composite (Ch/ NiCo_2O_4). The composite was then mixed with acetylene black and polyvinylidene fluoride (PVDF) at a mass ratio of 8:1:1. N-Methylpyrrolidone is used as a binder solvent to dissolve PVDF and bind the active materials together, forming a uniform slurry, and the mixture was coated on nickel foam to fabricate the reactive electrode for supercapacitors. The performance of the material was characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD), cyclic voltammetry (CV), chronopotentiometry (CP), and other techniques. The results show that the material exhibits a specific capacitance of 905.9 F/g at a current density of 0.1 A/g , and retains 98% of its initial specific capacitance after 2000 charge-discharge cycles, indicating that it possesses excellent electrochemical performance and outstanding cyclic stability.

Keywords

Supercapacitor, Chitin, Nickel-Cobalt Compound, Electrode Material, Nickel Foam

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

1. 引言

随着化石燃料的不断消耗和环境污染问题的日益加剧,清洁能源日渐兴起。超级电容器,又称双电层电容器或法拉第电容器,是一类依托界面静电吸附与可逆法拉第电化学反应实现电荷存储的高效电化学储能器件[1][2]。其构型设计以实现快速充放电与超高功率输出为核心导向,储能机制与性能特征介于传统电容器与电化学电池之间,兼具静电储能的高功率特性与化学储能的高容量潜力。凭借其卓越的功率密度、超长的循环稳定性、极快的充放电速率及优异的低温适应性,已成为电化学储能领域极具战略价值的研究前沿。

甲壳素作为自然界中储量仅次于纤维素的天然线性氨基多糖,是一种典型的阳离子型生物高聚物,其分子骨架主要由 2-乙酰氨基-2-脱氧- β -D-吡喃葡萄糖单元通过 β -(1,4)-糖苷键共价连接而成,化学结构与纤维素具有高度相似性[3]。此外,甲壳素兼具独特的生物可降解性、优异的生物相容性及良好的结构可设计性[4][5],主要提取自甲壳类生物资源(如虾、蟹等)。我国拥有丰富的甲壳类生物资源,这为其开发利用甲壳素提供了得天独厚的物质基础。然而,由于其分子链间及分子内存在极强的氢键网络,导致甲壳素结晶度高,在水及常规有机溶剂中均呈现难溶特性,极大地制约其在电化学领域的应用潜力[6]。鉴于此,本研究拟采用盐酸水解法对甲壳素进行可控降解[7],制备出具有良好水分散性及溶剂分散性的甲壳素纳米晶,拓宽其在高性能复合材料领域的应用范畴。

钴镍化合物因其低成本、合成简便和高理论比电容受到了广泛的关注。钴酸镍凭借其混合价态结构赋予的多电子氧化还原活性、优异的本征电子导电性、丰富的结构可调性及低廉的原料成本,成为替代贵金属氧化材料的理想候选。然而,其实际导电性低、极易团聚和循环稳定性差等缺点制约了它的进一步应用。提高该材料的比表面积是解决这些问题的有效途径之一。本研究在已有文献方法的基础上进行改进,通过控制反应温度成功制备出海胆状钴酸镍纳米材料,其比表面积显著增大,但该材料的电化学性能并未得到较大提升。文献调研表明,构建多种纳米结构或将其与导电性好、稳定性高的碳材料复合,是提高该材料化学性能的有效手段。

当前,已有研究对甲壳素基材料进行结构调控与功能化改性,进而优化金属基复合负极的界面特性与电动力学。Yu 等[8]使用钨酸镍对钴酸镍进行复合,得到的复合材料相比单一钴酸镍材料的电化学性质有了一定的提升,比电容为 758 F/g;在 20 A/g 的电流密度下循环 1000 次后,比电容保持率为 79%。Zhang 等[9],通过采用水热法制备出了珊瑚状钴酸镍,在冰水浴下通过化学氧化法制备聚苯胺,并使用原位聚合将两种材料进行复合,得到聚苯胺包覆的钴酸镍复合材料;在 1 A/g 的电流密度下比电容为 892 F/g,在 10 A/g 的电流密度下经 4000 次充放电循环后,比电容保持率为 95%;Wang 等[10]采用溶剂热方法考察了不同溶剂体系,其中在 50% 体积浓度的乙醇溶液中合成的钴酸镍,在 1 A/g 的电流密度下,测得比电容为 627 F/g,循环 500 次后,电容保持率为 94%。为了得到良好性能的活性复合材料,该研究将甲壳素纳米材料与钴酸镍纳米材料按照不同质量比例进行复合,随后将得到的材料进行电化学性能研究,最终得到最优比例。将所制备的甲壳素/钴酸镍复合活性材料均匀涂覆于经预处理的泡沫镍上,借助毛细作用使复合材料充分浸润并填充于泡沫镍三维多孔网络结构中,实现活性物质在集流体泡沫镍上的均匀负载,成功构筑一体化复合电极。随后,测量该电极在不同电流密度下的倍率性能、静置不同天数后的电化学活性保持率及恒流充放电循环稳定性。结果表明,所设计的复合电极展现出良好的电荷转移动力学与优异的结构稳定性,是作为超级电容器的优良材料。

综上所述,基于甲壳素/钴酸镍纳米复合材料的改性研究,在提高超级电容器比电容、稳定性等电化学性能方面具有良好的促进作用。

2. 实验部分

2.1. 实验主要试剂和仪器

2.1.1. 主要试剂

实验所用试剂见表 1。

Table 1. Experiment reagents

表 1. 实验试剂

试剂名称	分子式	规格	生产厂家
甲壳素	(C ₈ H ₁₃ NO ₅) _n		上海麦克林生化科技股份有限公司
硝酸镍, 六水	NiN ₂ O ₆ ·6H ₂ O	≥98%	阿拉丁试剂有限公司
尿素	CO(NH ₂) ₂		
N-甲基吡咯烷酮	C ₅ H ₉ NO	>99.5%	山东科源生化有限公司
氢氧化钾	KOH	90%	上海麦克林生化科技股份有限公司
泡沫镍	Ni		苏州科盛和金属材料
乙炔黑			赛博电化学材料网

续表

硝酸钴, 六水	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99%	山东科源生化有限公司
聚偏二氟乙烯	$(\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2)_x$		毕佳索
十二烷基磺酸钠	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_3\text{S}$	98.0%	上海麦克林生化科技股份有限公司
聚乙烯吡咯烷酮	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$		上海麦克林生化科技股份有限公司
铁氰化钾	$\text{K}_3\text{FeC}_6\text{N}_6$	$\geq 99.5\%$	上海麦克林生化科技股份有限公司
亚铁氰化钾, 三水	$\text{C}_6\text{H}_6\text{FeK}_4\text{N}_6\text{O}_3$	99.7%	毕佳索
氯化钾	KCl	99.5%	上海麦克林生化科技股份有限公司
无水乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\geq 99.7\%$	成都市科隆化学品有限公司

2.1.2. 实验仪器

实验所用仪器见表 2。

Table 2. Experiment instrument

表 2. 实验仪器

仪器名称	型号	生产厂家
电化学工作站	CHI660F	上海辰华仪器有限公司
真空干燥箱		精宏实验仪器有限公司
BGZ 系列加热烘箱		上海博迅工业贸易有限公司
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立有限公司
傅里叶变换红外光谱仪	iS50	美国尼科拉仪器有限公司
X 射线光电子能谱	250Xi	美国热电公司
分析天平	HZK	华志科技有限公司
高分辨透射电子显微镜	JEM-2100	日本 JEOL 公司
离心机	Cenlee16K	湖南湘立科学仪器有限公司

2.2. 甲壳素纳米晶(Ch)的制备

按照文献报道的方法合成 Ch 并进行适当修改[11]: 首先, 酸解甲壳素: 称取 10.0 g 甲壳素加入至含有 300 mL 3 mol/L 盐酸溶液的三口烧瓶中, 混合溶液在 125 °C 恒温油浴中冷凝回流并搅拌 1.5 h。随后, 用无水乙醇与去离子水反复离心洗涤数次, 直至上清液 pH 值维持在 4.0 左右。最后, 将得到的固体在冷冻真空箱中干燥, 研磨获得黑色粉末材料, 备用。

2.3. NiCo₂O₄ 纳米材料的制备

本研究采用水热合成法制备 NiCo₂O₄ 纳米材料, 在已有文献的合成方法基础上进行了优化[12]。具体制备流程如下: 首先, 称取 0.5 mmol 的六水合硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、1.0 mmol 的六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)及 7.5 mmol 的尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), 将其共同溶解于 40 mL 去离子水中。在室温下持续磁力搅拌 30 min, 直至形成均匀的粉红色透明前驱体溶液。随后, 向体系中引入表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)或十二烷基磺酸钠(SDS), 并继续搅拌 10 min 以确保其充分分散。

将上述混合均匀的前驱液转移至聚四氟乙烯(PTFE)内衬的不锈钢高压反应釜中, 密封后置于烘箱内 180 °C 恒温反应 12 h。反应结束并自然冷却至室温后, 使用无水乙醇与去离子水交替离心洗涤数次, 将洗涤后的沉淀物转移至真空干燥箱中, 于 80 °C 下干燥 5 h, 最终得到干燥的 NiCo₂O₄ 纳米固体。将产物充分

研磨后，备用。

2.4. 超级电容器反应电极制备

将泡沫镍基底裁剪为含完整 1 cm^2 正方形工作区域的条状试样(长宽比 3:1)，置于 1 mol/L 盐酸溶液中浸泡 30 min ，从而去除表面氧化层及金属杂质；随后依次使用无水乙醇、去离子水、无水乙醇进行交替超声清洗，重复 4 个循环，彻底清除表面残留杂质。将清洗完毕的泡沫镍转移至 60°C 真空烘箱中干燥至恒重，密封保存备用。

复合材料制备与电极组装：采用固相研磨法制备甲壳素/钴酸镍纳米复合材料，按质量比 1:1.5 称取甲壳素与 NiCo_2O_4 纳米材料，于玛瑙研钵中充分混合研磨 30 min ，确保两组分混合均匀，得到复合材料。按活性物质:乙炔黑:聚偏二氟乙烯(PVDF) = 8:1:1 的质量比，称取 $\text{Ch}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 复合材料、导电剂乙炔黑及粘结剂 PVDF，充分研磨混匀后，滴加适量 N-甲基吡咯烷酮(NMP)，调制成黏稠均匀的电极浆料。如图 1 所示，利用泡沫镍独特的三维连通多孔网络结构，将浆料均匀涂覆于预处理后的 1 cm^2 泡沫镍基底上，使活性材料充分嵌入孔隙并与基体紧密结合。将涂覆后的电极置于 80°C 烘箱中干燥至恒重，冷却压片后通过差量法计算电极上活性物质的负载质量。

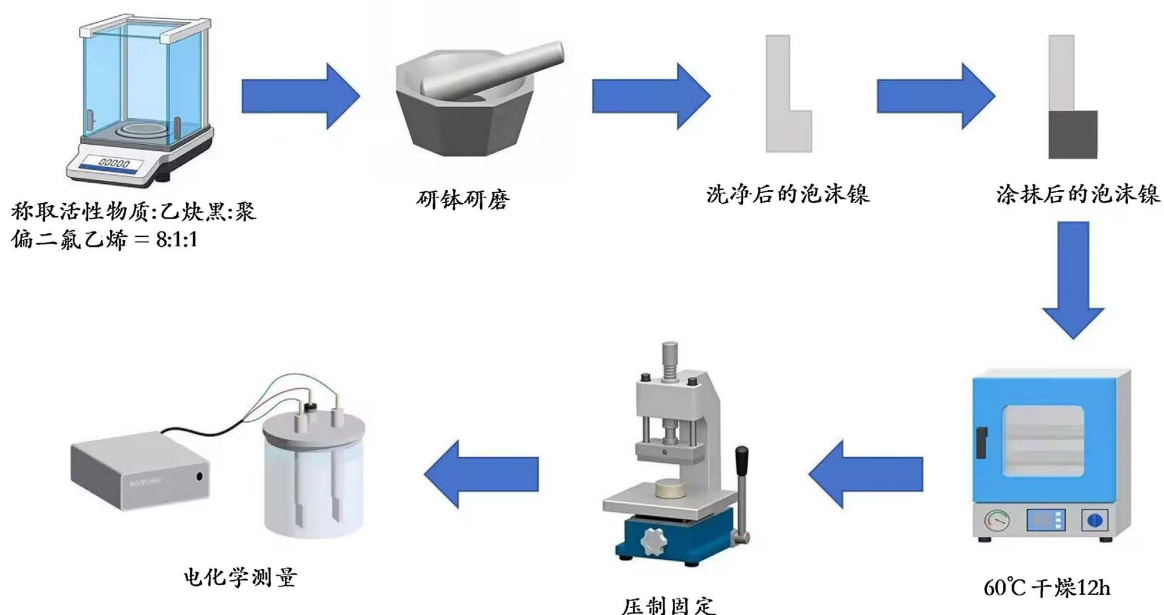


Figure 1. Supercapacitor manufacturing process
图 1. 超级电容器制作流程图

2.5. 电化学性能测试

采用三电极体系，利用电化学工作站在 7 mol/L 的 KOH 溶液中对 NiCo_2O_4 纳米材料的电容性能进行测试。其中上述制备电极作为工作电极，铂丝作为对电极，饱和甘汞电极作为参比电极。恒电流充放电的电位范围在 $-2\sim 8\text{ V}$ ，浸入溶液的面积 1 cm^2 。反应均在室温下进行。

2.6. 纳米复合材料表征及分析

水热反应时长是调控镍钴尖晶石(NiCo_2O_4)微观形貌演化的核心工艺变量。在结晶动力学驱动下，体系内小尺寸晶粒的溶解-再结晶与大尺寸晶粒的定向生长协同作用，诱导 NiCo_2O_4 微球发生显著的形貌

演变,依次经历花瓣状初级结构、实心球状中间体至海胆状多级结构的动态转化过程[13]。图 2 清晰地展示了水热法合成的 NiCo_2O_4 材料的扫描电子显微(SEM)形貌。图 2(B)材料为由高长径比纳米针阵列自组装构筑的三维分级海胆状微纳结构,整体形貌规整均一、表面粗糙度适中且纳米针尖端棱角分明,证实水热条件下晶体沿特定晶面发生了显著的择优取向生长。尿素在体系中兼具沉淀剂与 pH 缓冲剂双重作用[14],通过缓慢水解构建稳定的弱碱性环境,有效调控前驱体的成核速率与生长速率,从而诱导高比表面积海胆状多级结构 NiCo_2O_4 的定向合成。

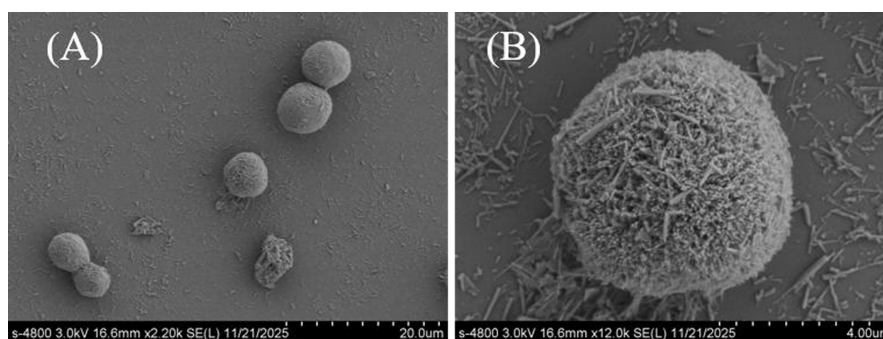


Figure 2. NiCo_2O_4 nanomaterial (SEM) test results

图 2. NiCo_2O_4 纳米材料(SEM)测试结果

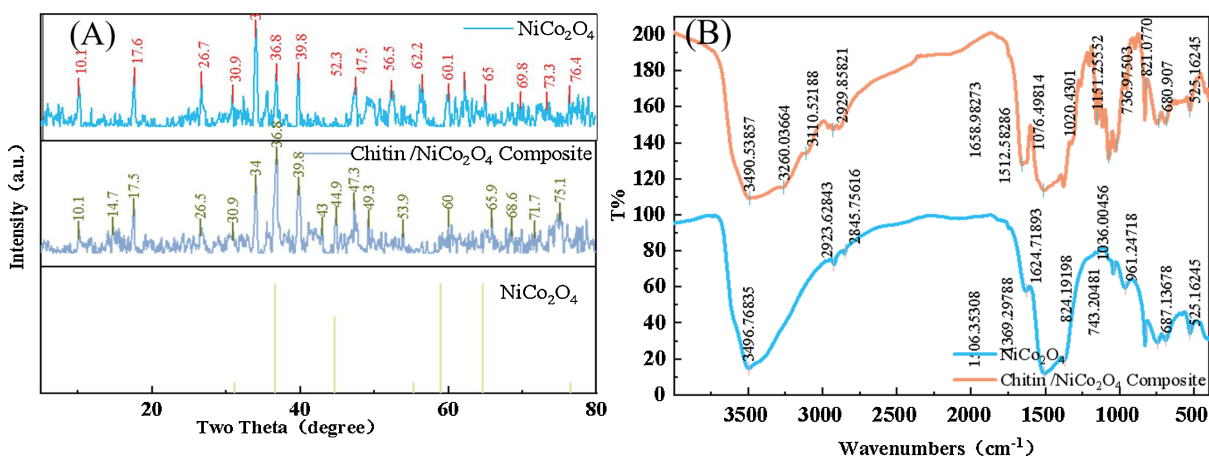


Figure 3. (A) XRD characterization spectrum of NiCo_2O_4 monomer and Ch/ NiCo_2O_4 composite; (B) NiCo_2O_4 monomer and Ch/ NiCo_2O_4 composite infrared spectrum map

图 3. (A) NiCo_2O_4 单体与 Ch/ NiCo_2O_4 复合材料 XRD 表征光谱图; (B) NiCo_2O_4 单体与 Ch/ NiCo_2O_4 复合材料红外光谱图

为了证明纳米复合材料的成功复合,对纳米材料进行了 XRD 表征。如图 3(A)所示,为 NiCo_2O_4 单体和复合物以及 NiCo_2O_4 标准谱图。 NiCo_2O_4 单体的 XRD 谱图在 $2\theta = 10.1^\circ$ 、 17.6° 、 26.7° 、 30.9° 、 34° 、 36.8° 、 39.8° 、 47.5° 、 52.3° 、 56.5° 、 60.1° 、 62.2° 、 65° 、 69.8° 、 73.3° 、 76.4° 处呈现一系列特征衍射峰,所有峰位与标准 NiCo_2O_4 的特征峰完全匹配,无杂峰出现,表明所制备的 NiCo_2O_4 单体具有高纯度、高结晶度的尖晶石型晶体结构,物相均一且无杂质引入。Ch/ NiCo_2O_4 复合物的 XRD 谱图中, NiCo_2O_4 的特征衍射峰(34° 、 39.8° 、 47.3° 等)被完整保留,峰位与单体高度一致,说明甲壳素纳米晶的复合未破坏 NiCo_2O_4 的本征尖晶石晶体结构,活性物相的完整性得以维持;同时,谱图中新增了 $2\theta = 14.7^\circ$ 、 44.9° 、 53.9° 、 68.6° 、 75.1° 等弱特征峰,对应甲壳素纳米晶的本征衍射信号,证实了复合材料中甲壳素组分成功引入。此外,复合物中 NiCo_2O_4 特征峰的强度略有降低、半峰宽略有增大,表明甲壳素纳米晶的引入对 NiCo_2O_4 的晶

粒生长产生了一定的调控作用，细化了晶粒尺寸，这一结构变化可增加材料的电化学活性位点，同时缓解充放电过程中的体积膨胀，提升电极的结构稳定性，说明该材料复合成功。

综上，XRD 分析结果充分证实：Ch/NiCo₂O₄ 复合物成功实现了 NiCo₂O₄ 活性相的完整保留与甲壳素组分的有效复合，兼具 NiCo₂O₄ 的高赝电容活性与甲壳素的结构调控优势，为复合材料在超级电容器中展现优异的电化学性能提供了坚实的结构基础。

图 3(B)为 NiCo₂O₄ 单体与 Ch/NiCo₂O₄ 复合物的红外光谱。NiCo₂O₄ 单体的光谱中，3496.77 cm⁻¹、1624.72 cm⁻¹ 处的吸收峰对应表面羟基与吸附水，600~700 cm⁻¹ 区间的特征峰归属于 Ni-O、Co-O 金属-氧键，证实了尖晶石型 NiCo₂O₄ 的成功合成。复合物的光谱同时保留了 NiCo₂O₄ 的金属-氧键特征峰与甲壳素的标志性官能团信号：1658.98 cm⁻¹ (酰胺 I 带 C=O)、1512.58 cm⁻¹ (酰胺 II 带 N-H/C-N)、2929.63 cm⁻¹ (C-H)及 1076.50 cm⁻¹ (C-O-C)等特征峰的出现，直接证实了甲壳素组分的成功引入；同时，O-H、N-H 相关吸收峰的宽化与增强，表明甲壳素的羟基/氨基与 NiCo₂O₄ 的金属位点形成了氢键/配位作用，构建了稳定的界面结合结构。该结果充分验证了复合材料的成功制备，为其在超级电容器中展现优异的电化学性能提供了官能团与界面结构层面的支撑。

为了进一步了解纳米复合材料表面各元素的化学状态，明确各组分协同作用机制，对其做了 X 射线光电子能谱(XPS)表征。如图 4(A)所示，XPS 全谱扫描结果表明，该复合材料表面主要由 C、O、Co、Ni、N 五种元素构成，同时检测到微量 S 元素。其中，C、O 为材料的核心骨架组成元素，Co、Ni 为关键电化学活性金属组分，N 为材料固有组成元素，与碳基结构协同作用调控材料性能；S 元素含量极低，推测为合成过程中前驱体残留，对材料主体化学性质与电化学性能影响较小。五种主要元素的协同存在，构成了材料兼具结构稳定性与高电化学活性的基础。

高分辨 C 1s 谱可拟合为四个特征峰，如图 4(B)所示，对应材料中不同化学环境的碳物种，均为材料的固有组成部分，对电化学性能具有积极作用：284.90 eV 处的峰归属于 C-C/C-H 键，为材料中碳骨架的主要存在形式，构成材料的结构支撑，同时具备良好的电子导电性，可促进电荷快速传输；285.83 eV 处的峰对应 C-O 键，源于材料结构中羟基或醚类官能团，这类基团可增强材料与电解质的相互作用，提升界面浸润性，同时为金属离子提供稳定的配位位点；287.51 eV 处的峰归属于 C=O 键，为材料中的羰基官能团，作为电活性位点可参与赝电容反应，提升材料的电容存储容量；289.29 eV 处的峰对应 O-C=O 键，来自材料中的羧基或酯基结构，这类极性官能团不仅能进一步增强材料亲水性，还可通过质子或离子的吸附/脱附参与电化学储能过程，贡献额外赝电容。碳物种的多元分布与协同作用，既保障了材料的结构稳定性与电子传输效率，又通过丰富的官能团提供了充足的电化学活性位点，是材料展现优异储能性能的重要结构基础。O 1s 高分辨谱在 531.75 eV 处呈现单一主峰，如图 4(C)所示，结合能位置表明氧主要以羟基氧(O-H)或吸附氧形式存在，对应材料结构中固有羟基基团及配位氧原子，仅少量为表面吸附水分子。材料中丰富的氧官能团一方面可与碳骨架形成稳定的化学键合结构，另一方面能与 Co、Ni 金属离子形成配位作用，调控金属元素的化学价态与电子结构，同时增强材料与电解质的界面相容性，为离子快速迁移提供通道，对电化学性能的优化具有重要意义。Co 2p 高分辨谱中，如图 4(D)所示，Co 2p_{3/2} 峰位于 782.3 eV，结合能范围指向 Co (III)氧化物或 Co (II, III)混合价态氧化物(如 Co₃O₄)，表明钴元素以 Co²⁺与 Co³⁺共存的混合价态存在。这种混合价态结构是材料赝电容性能的核心来源，不同价态金属离子间的相互转化可实现快速的电子转移，同时与材料中的碳基结构形成协同作用，进一步提升电化学活性与循环稳定性，为材料的高容量存储提供保障。如图 4(E)所示，Ni 2p 高分辨谱中，Ni 2p_{3/2} 峰位于 857.4 eV，结合能高于典型 Ni³⁺的标准范围(855.0~856.5 eV)，说明镍元素以高价态复合物形式存在，推测与材料中的碳基官能团(如 C-O、C=O)及氧原子形成稳定的配位结构。高价态镍具有较强的氧化还原活性，可通过多电子转移反应贡献显著的赝电容，与 Co 的混合价态及碳基结构形成多元协同效应，进一步提升材

料的整体储能性能。S 2p 谱在 163.99 eV 处呈现特征峰，对应 S^{2-} (硫化物)物种，推测为合成过程中有机前驱体的残留，对材料主体的化学组成与电化学性能影响有限，可通过后续清洗处理进一步降低其含量。N 1s 谱在 398.79 eV 处呈现特征峰，归属于 N-C 键，为材料的固有组成元素，并非杂质。N 元素与碳基骨架形成稳定的 C-N 化学键，一方面可调控碳材料的电子云密度与导电性，优化电荷传输效率；另一方面作为配位原子与 Co、Ni 金属离子形成配位结构，调控金属离子的化学价态与电化学活性，增强活性中心的稳定性与反应动力学；同时，N 元素的存在可进一步提升材料亲水性与电解质相容性，与碳基官能团、金属组分形成多元协同效应，全方位优化材料的电化学性能。综合 XPS 分析结果，该纳米复合材料形成了以碳基结构为骨架、Co/Ni 混合价态氧化物为活性中心、多元氧官能团为界面调控单元的协同结构体系。碳基骨架不仅提供了良好的电子传输通道与结构支撑，其丰富的官能团还能增强材料亲水性、提供额外活性位点；Co、Ni 的混合价态与高价态结构则通过氧化还原反应贡献主要赝电容；氧元素的多元存在形式进一步优化了金属离子的电子结构与材料界面性能。这种协同作用使材料在超级电容器等电化学能源存储领域具备显著应用优势，为高容量、高倍率、长循环性能的实现奠定了坚实的化学结构基础。

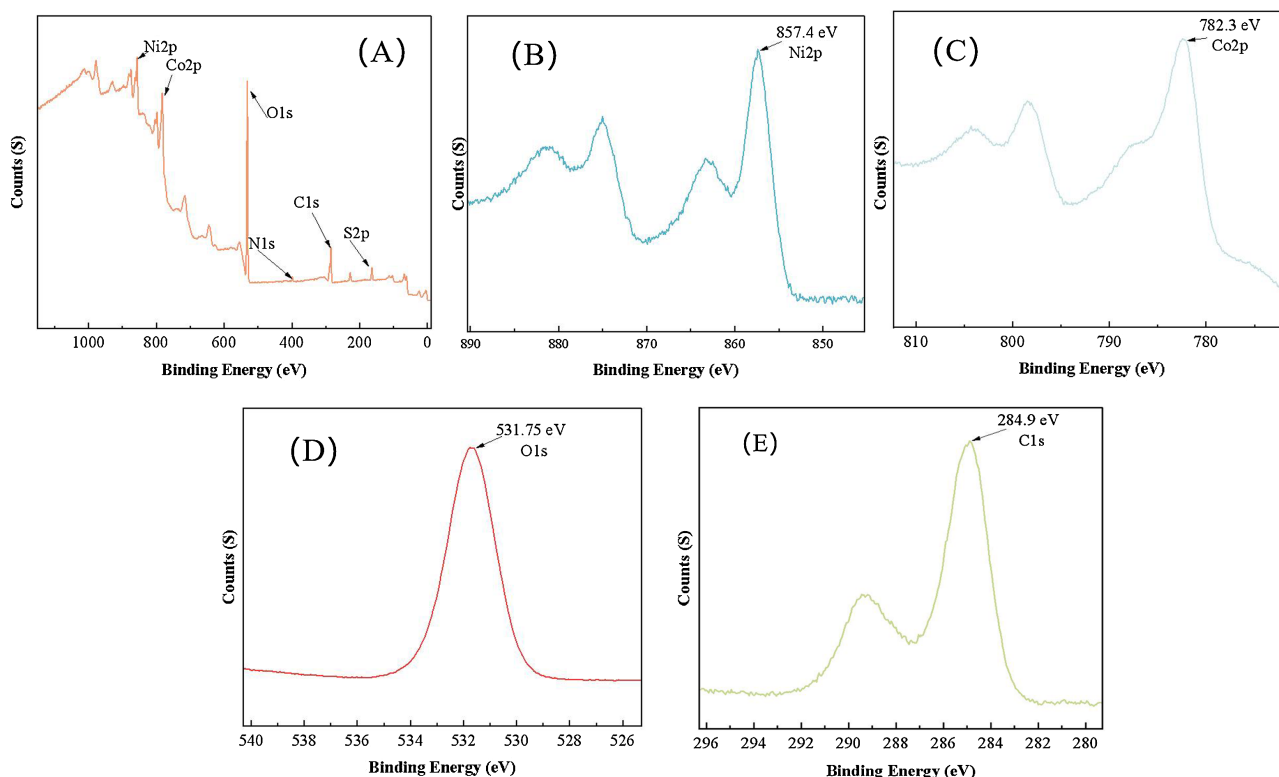


Figure 4. XPS spectrum of Ch/NiCo₂O₄ nanocomposite material: (A) Ch/NiCo₂O₄ XPS characterization of nanocomposites; (B) C 1s spectrum; (C) O 1s spectrum; (D) Co 2p spectrum; (E) Ni 2p spectrum

图 4. Ch/NiCo₂O₄ 纳米复合材料 XPS 图谱: (A) Ch/NiCo₂O₄ 纳米复合材料 XPS 表征全谱分析图; (B) C 1s 光谱; (C) O 1s 光谱; (D) Co 2p 光谱; (E) Ni 2p 光谱

交流阻抗分析:

为了进一步探索复合材料电化学性能，对该材料做了 EIS 测试，如图 5 所示。可以看到甲壳素单体材料在高频区域，曲线近似半圆，在低频区域则接近直线但有下压趋势。在高频区表现出最大的电荷转移电阻，其半圆直径显著大于其余两种材料，且低频区直线斜率最大，表明纯甲壳素的电子导电性较差，电荷转移与离子扩散过程均存在显著动力学限制，这与其绝缘的多糖分子结构特征一致。NiCo₂O₄ 单体的

高频半圆直径明显小于纯甲壳素, 说明其电荷转移电阻更低, 得益于过渡金属氧化物的本征电子导电性与赝电容活性; 但低频区直线斜率仍相对较小, 反映出单一金属氧化物在离子扩散与结构稳定性方面存在一定局限。Ch/NiCo₂O₄ 高频区半圆直径最小, 表明界面电荷转移电阻显著降低; 低频区直线斜率介于甲壳素单体与 NiCo₂O₄ 单体之间, 说明离子传输速率得到有效平衡。这一结果源于甲壳素纳米晶与 NiCo₂O₄ 的协同作用: 甲壳素纳米晶的引入构建了三维导电网络与高效离子传输通道, 同时通过界面相互作用优化了电荷转移路径, 既缓解了 NiCo₂O₄ 的团聚问题, 又弥补了纯甲壳素导电性不足的缺陷, 最终实现了电荷转移动力学与离子扩散效率的同步提升, 为复合材料在超级电容器中展现优异倍率性能与循环稳定性提供了关键动力学支撑。

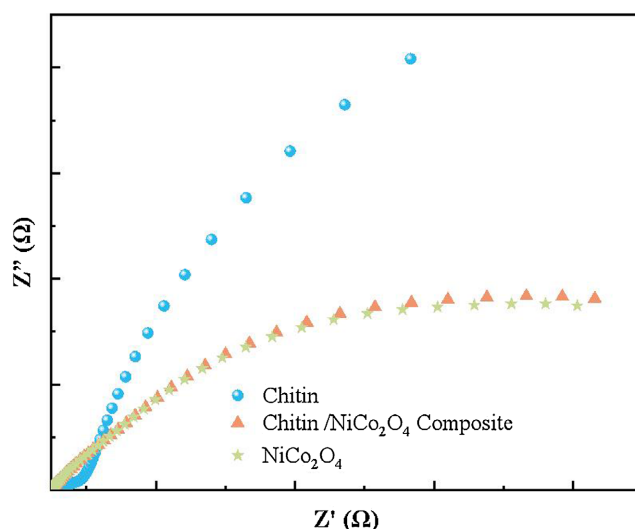


Figure 5. Impedance diagram of Ch/NiCo₂O₄ composite material and individual materials
图 5. Ch/NiCo₂O₄ 复合材料与各单体材料阻抗图

2.7. 电化学测量结果

2.7.1. 循环伏安测试分析

基于循环伏安法(CV)的电流响应机制, 于 7 mol/L KOH 碱性电解液中, 在设定电位窗口内以系列扫描速率对工作电极进行电化学表征, 系统采集电流-电位(I~V)响应曲线。甲壳素纳米晶 CV 测试曲线如图 6(A)所示, NiCo₂O₄ 材料 CV 测试曲线如图 6(C)所示。电化学测试结果表明, 所制备电极材料在不同扫描速率下均呈现出一对特征明显的氧化还原峰, 该峰位对应于复合材料活性位点的可逆法拉第氧化还原反应, 为电极体系提供了显著的赝电容贡献。同时, 两种单体材料的电流与扫速的关系如图 6(B)~(D)所示, 其中甲壳素单体的氧化峰和还原峰电流均与 $V^{1/2}$ 呈线性正相关关系, 如图 6(B)所示, 证实其电荷存储过程主要受扩散控制机制主导, 储能行为源于电解质离子在甲壳素材料内部/界面的扩散嵌入过程。该特征源于甲壳素丰富的极性官能团对离子的吸附作用, 同时也反映出纯甲壳素本征电子导电性较差, 离子扩散为电极反应的速率控制步骤, 为后续与 NiCo₂O₄ 复合优化电化学性能提供了动力学层面的依据。NiCo₂O₄ 单体电极的峰电流与扫速平方根($V^{1/2}$)的关系曲线如图 6(D)所示。结果显示, 氧化峰电流随 $V^{1/2}$ 增大呈现显著的单调递增, 还原峰电流绝对值亦持续增大, 表明其电荷存储机制以表面赝电容控制为主导, 伴随轻微的离子扩散贡献。该曲线偏离了严格的线性关系, 呈现出超线性增长的特征。这表明纯 NiCo₂O₄ 单体的电荷存储机制以表面赝电容控制为主导, 同时伴随一定的离子扩散贡献, 是典型的法拉第赝电容行为。在全扫描速率范围内, Ch/NiCo₂O₄ 复合材料循环伏安(CV)曲线均保持良好的形状一致性,

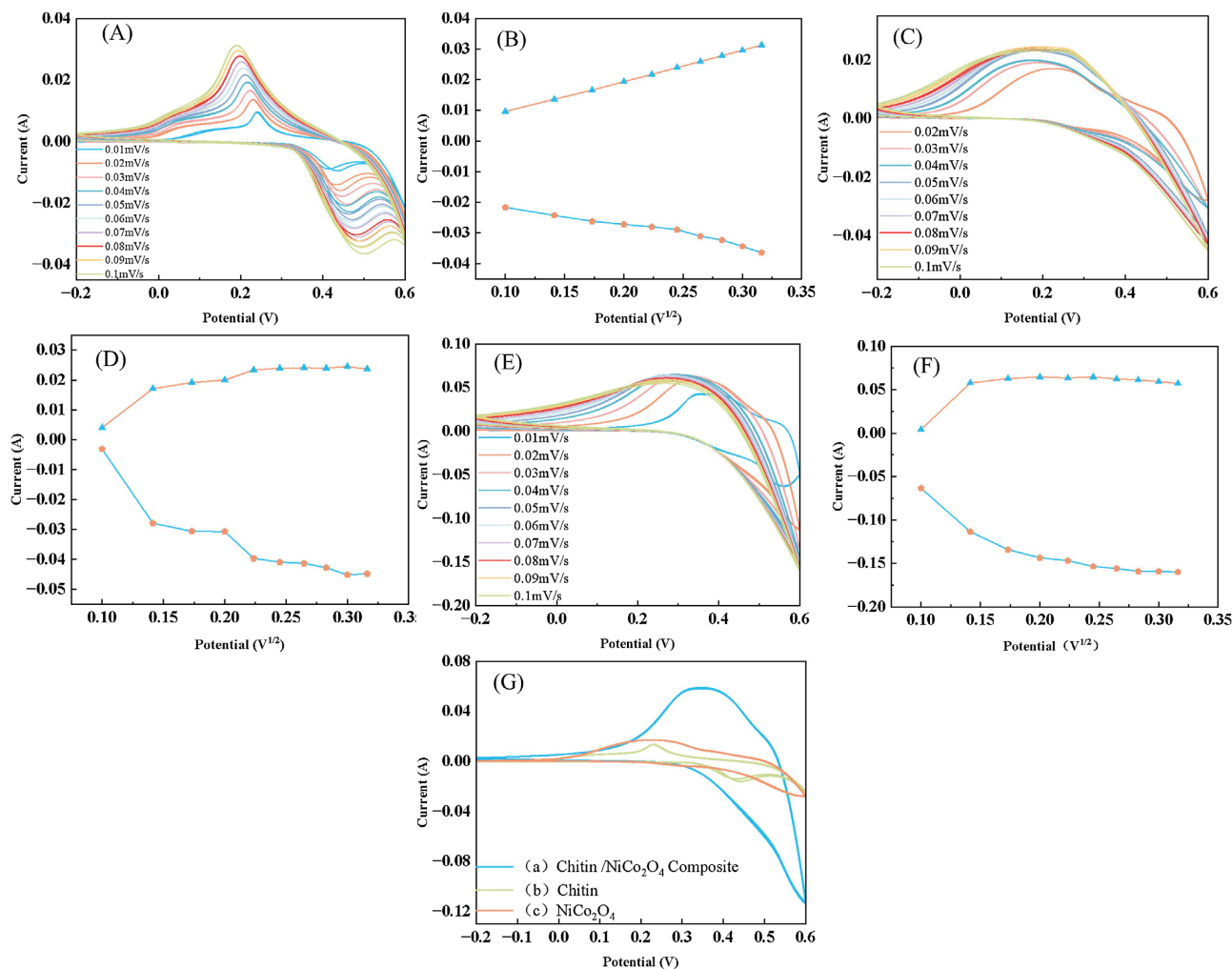


Figure 6. Cyclic voltammeter test results and current-to-scan speed relationship diagram at different scanning speeds $V^{1/2}$: (A) Element of carapace (Ch) CV test curve; (B) Element of carapace material current versus $V^{1/2}$; (C) NiCo_2O_4 material CV test curve; (D) NiCo_2O_4 material current versus $V^{1/2}$; (E) Ch/ NiCo_2O_4 nanocomposite CV test curve; (F) Relationship between Ch/ NiCo_2O_4 nanocomposite current and $V^{1/2}$; (G) Nanomaterial CV curve comparison chart: a. composite material; b. element of carapace; c. Nickel Cobaltate

图 6. 不同扫速下的循环伏安测试结果及电流与扫速 $V^{1/2}$ 关系图: (A) 甲壳素(Ch) CV 测试曲线, (B) 甲壳素材料电流与 $V^{1/2}$ 的关系, (C) NiCo_2O_4 材料 CV 测试曲线, (D) NiCo_2O_4 材料电流与 $V^{1/2}$ 的关系, (E) Ch/ NiCo_2O_4 纳米复合材料 CV 测试曲线, (F) Ch/ NiCo_2O_4 纳米复合材料电流与 $V^{1/2}$ 的关系, (G) 纳米材料 CV 曲线对比图: a. 复合材料; b. 甲壳素; c. 钴酸镍

如图 6(E)所示,体现了电极优异的倍率性能与电化学可逆性。随着扫描速率的递增,峰值电流密度呈规律性增大,同时氧化峰与还原峰电位分别向正、负方向发生偏移,该现象源于电极动力学过程中的欧姆极化与活性位点扩散控制效应。为了更好地了解复合材料电荷储存机制,研究了其电流随扫速 $V^{1/2}$ 的变化关系。如图 6(F)所示,氧化峰与还原峰均随扫速发生变化,两者均表现为:随扫速增大,电流先快速变化,后趋于稳定,说明该材料在宽扫速范围内具有良好的倍率性能,高扫速下电流未出现剧烈衰减,说明电子传导性能较好。正负电流随 $V^{1/2}$ 的增大先快速变化,后趋于平缓,存在明显的扩散控制贡献,不符合电容或扩散控制的典型线性关系,说明该材料机制更复杂,整体更接近混合机制;低扫速下扩散控制更显著,高扫速下表面电容贡献占比提高。对其整体分析可得,对于正电流而言,低扫速时电流快速上升,高扫速时趋于稳定但略有下降。说明该材料制备的反应电极以表面电容贡献为主,但存在一定扩散限制,材料的有效活性位点在高扫速下被充分利用,达到饱和。负电流的电流绝对值同

样随扫速增大的同时先快速增大, 后缓慢趋于稳定, 说明还原过程同样受扩散控制和表面电容的共同影响。

依据循环伏安理论, CV 曲线所包围的积分面积与电极的电荷存储容量呈正相关关系。如图 6(G)所示, 经复合改性后的复合材料, 其 CV 曲线积分面积显著大于单一组分材料, 直观证实了复合策略可有效提升电极的电荷存储能力与综合电化学性能。

2.7.2. 条件优化实验

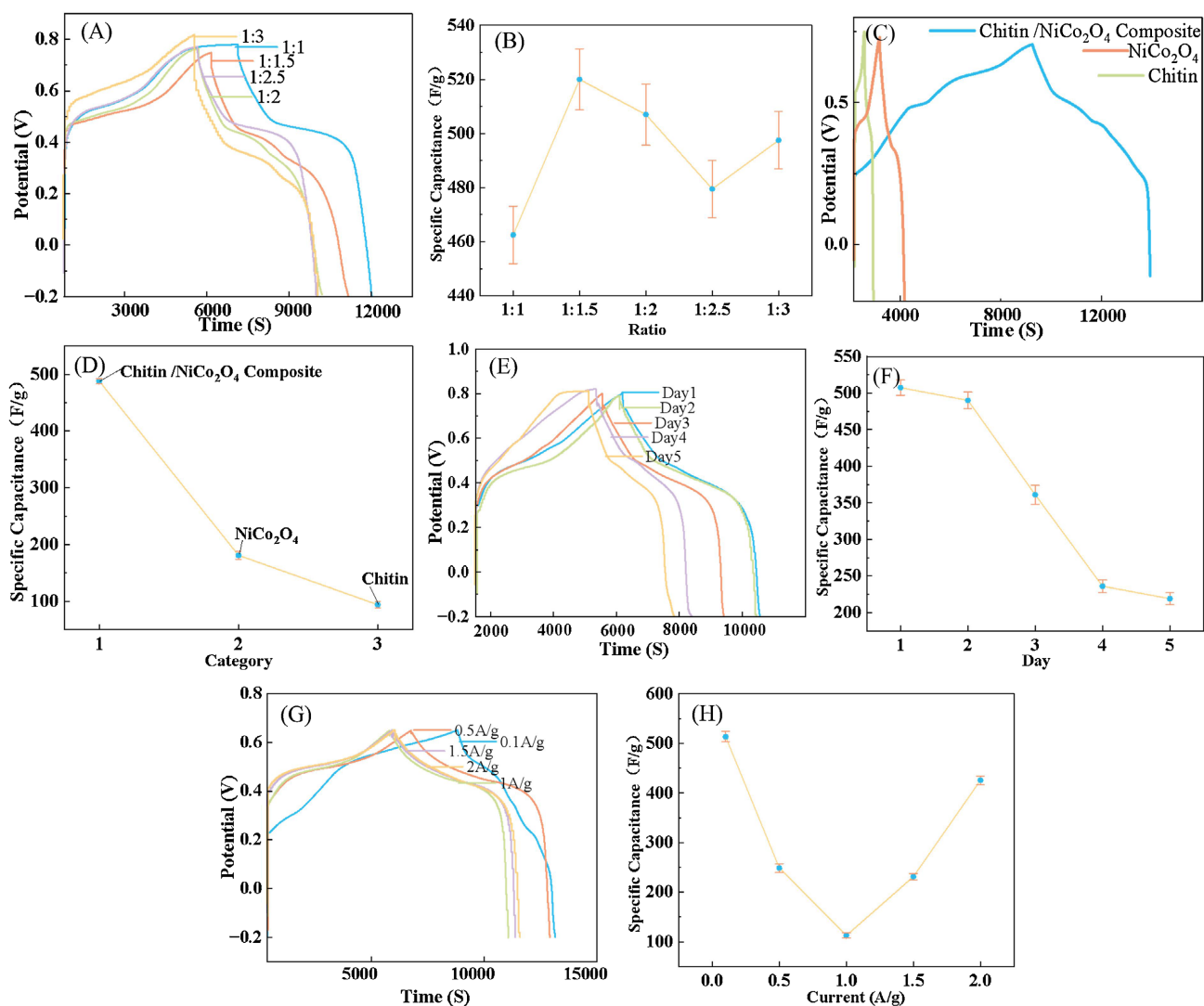


Figure 7. Analysis of constant current charge-discharge (CP) curve: (A) CP comparison diagram of different compound ratio materials; (B) Comparison diagram of properties of different compound ratio materials; (C) Comparison of each monomer component and Ch/NiCo₂O₄ nanocomposite CP test curve; (D) Comparison of the properties of each monomer component and Ch/NiCo₂O₄ nanocomposite material; (E) Comparison of the measurement curves at intervals of 24 hours; (F) Comparison of the properties of the measurement curves at intervals of 24 hours; (G) Constant current charge and discharge curves at different current densities; (H) Constant current charge and discharge properties under different current densities comparison map

图 7. 恒电流充放电(CP)曲线分析: (A) 不同复配比材料 CP 对比图; (B) 不同复配比材料性质对比图; (C) 各单体组分与 Ch/NiCo₂O₄ 纳米复合材料 CP 测试曲线对比; (D) 各单体组分与 Ch/NiCo₂O₄ 纳米复合材料 CP 测试曲线性质对比图; (E) 间隔 24 h 测量曲线对比; (F) 间隔 24 h 测量曲线性质对比图; (G) 不同电流密度下恒电流充放电曲线; (H) 不同电流密度下恒电流充放电性质对比图

采用恒电位法(CP)基于恒电位下的电流响应原理,在设定的电位窗口(-0.2~0.8 V)内,对工作电极施加恒定电位,记录电流随时间的变化曲线(I-t 曲线),结果如图 7 所示。对于该材料的充放电曲线可使用下式计算材料的比电容:

$$C = \frac{I\Delta t}{m\Delta V}$$

式中 C 为复合材料比电容,单位 F/g; I 为充放电电流,单位 A; Δt 为充放电时间,单位 s; m 为材料质量,单位 g; ΔV 为充放电电压窗口,单位 V。

为优化甲壳素/钴酸镍复合电极材料的电化学储能性能,构建兼具高容量、高倍率与结构稳定性的超级电容器电极体系,本研究通过调控复合材料的组分比例,设计并制备了一系列不同甲壳素纳米晶与钴酸镍纳米材料质量比的复合电极材料。电化学性能表征结果,如图 7(A)和图 7(B)所示,当甲壳素与钴酸镍的复合比例为 1:1.5 时,复合材料展现出最优的综合电化学性能:该比例下,甲壳素的高导电性、良好分散性与丰富官能团特性,与钴酸镍纳米材料的高赝电容活性形成高效协同效应,提升了电极结构的循环稳定性,还通过界面相互作用优化了电荷转移与离子扩散动力学,使得复合材料的比电容达到最大值,同时展现出优异的倍率性能与长循环稳定性,充分验证了该复合比例为甲壳素/钴酸镍复合材料作为超级电容器电极材料的最优配比。

由图 7(C)和图 7(D)可见,该复合材料的比电容,显著优于各单一组分。从图 7(E)和图 7(F)所示,将同批次材料制备的工作电极分 5 批次进行测试,测试间隔为 24 h,结果显示,随静置时间延长,电极比电容呈逐步衰减趋势,主要源于电极活性物质结构松弛、电解液浸润性下降、界面电荷转移阻抗增大,以及部分活性组分发生不可逆溶解或团聚,致使有效活性位点利用率降低、离子传输动力学受阻,最终引发电化学性能持续衰减。如图 7(G)和图 7(H)所示,当电流密度不断增加,充放电曲线没有明显变化,说明该材料在剧烈反应下没有发生结构坍塌、粉化、脱落,结构稳定性好,导电性较高,反应可逆性强,但比电容随着电流密度的升高呈现出先降低后升高的趋势,主要是因为高电流下达到反应点位,赝电容贡献突然增大,出现电容回升。

此外,将此文献方案结果与已有文献结果进行对比,见表 3。由结果分析可知,该方法在提高材料电化学性能等方面,具有明显优势。

Table 3. Comparison of this research method with other literature methods

表 3. 本研究方法与其他文献方法对比

合成方法	最高比电容(F/g)	循环稳定性测试	比电容保持率	参考文献
使用水热法与钨酸镍进行复合	758	20 A/g 电流密度下循环 1000 次	79%	[8]
与聚苯胺原位聚合	892	10 A/g 电流密度下循环 4000 次	95%	[9]
采用溶剂热法在 50% 体积浓度的乙醇溶液中合成	627	1 A/g 电流密度下循环 500 次	94%	[10]
通过与空心碳微球构建复合材料体系	294	1 A/g 电流密度下循环 10000 次	89.58%	[15]
与甲壳素进行质量比为 1:1.5 的比例复配	906	0.1 A/g 的电流密度下循环 2000 次	98%	本研究

2.7.3. 循环稳定性测试

图 8 为在 1 A/g 条件下对该材料进行 2000 次循环后的电容保持率示意图。从图中可以看出,在经过 2000 次循环后,材料的电容保持率依然可以达到 98%。证明该材料在大电流密度下多次循环后,电容的损

失较小，且活性材料未明显脱落，能保持较高的比电容，表明该材料具有优异的循环稳定性。

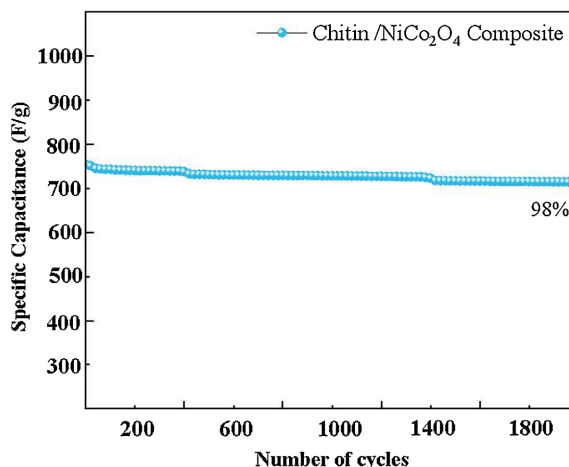


Figure 8. Stability test of Ch/NiCo₂O₄ composite

图 8. Ch/NiCo₂O₄ 复合材料稳定性测试

3. 总结

本文主要研究了甲壳素(Ch)/钴酸镍(NiCo₂O₄)纳米复合材料于 7 mol/L KOH 电解液中的电化学储能特性。通过简便高效的合成策略制备目标材料，并借助扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)等表征手段，对其微观形貌进行了分析。采用循环伏安法(CV)、恒电流充放电(CP)及电化学阻抗谱(EIS)等电化学测试技术，全面评估其电化学性能。结果表明，该复合材料在 0.1 A/g 电流密度下，于 7 mol/L KOH 电解液中展现出高达 905.9 F/g 的比电容；在 1 A/g 电流密度下经 2000 次连续充放电循环后，电容保持率仍可达 98%，充分证实其兼具高比电容与优异循环稳定性，且充分证明该方法有效地改善了 NiCo₂O₄ 电化学性能，表明该材料作为超级电容器电极材料具有良好的应用前景。

基金项目

滁州学院科研启动基金(2024qd33)、滁州学院大学生创新创业训练计划资助项目(2025CXXL20501, 2025CXXL096)、安徽省无机-有机杂化功能材料化学重点实验室开放课题(IOHFMAH-2503)。

参考文献

- [1] Yaseen, M., Khattak, M.A.K., Humayun, M., Usman, M., Shah, S.S., Bibi, S., *et al.* (2021) A Review of Supercapacitors: Materials Design, Modification, and Applications. *Energies*, **14**, 7779-7785. <https://doi.org/10.3390/en14227779>
- [2] 单杨. 基于镍基金属有机框架材料的可控合成及其超级电容器性能研究[D]: [硕士学位论文]. 扬州: 扬州大学, 2025.
- [3] 李荣莉. 基于甲壳素纳米晶的功能复合材料制备及其性能研究[D]: [硕士学位论文]. 贵阳: 贵州大学, 2025.
- [4] Marchessault, R.H., Morehead, F.F. and Walter, N.M. (1959) Liquid Crystal Systems from Fibrillar Polysaccharides. *Nature*, **184**, 632-633. <https://doi.org/10.1038/184632a0>
- [5] Schlemmer, W., Selinger, J., Hobisch, M.A. and Spirk, S. (2021) Polysaccharides for Sustainable Energy Storage—A Review. *Carbohydrate Polymers*, **265**, Article ID: 118063. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118063>
- [6] 马洁茹, 糟娅梅, 刘硕, 等. 甲壳素纳米纤维的制备及在生物质材料中的应用研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2023, 39(12): 147-156.
- [7] Shang, Z., An, X., Liu, L., Yang, J., Zhang, W., Dai, H., *et al.* (2021) Chitin Nanofibers as Versatile Bio-Templates of Zeolitic Imidazolate Frameworks for N-Doped Hierarchically Porous Carbon Electrodes for Supercapacitor. *Carbohydrate*

Polymers, **251**, Article ID: 117107. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117107>

- [8] 于翔. 钴酸镍及其复合电极材料的制备与电化学性能研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西安建筑科技大学, 2023.
- [9] 张磊, 王静, 徐立新, 等. 聚苯胺包覆钴酸镍复合材料的制备及电化学性能研究[J]. 化工新型材料, 2024, 52(4): 93-100+106.
- [10] 王碧侠, 韩家浩, 于翔, 等. 溶剂热法合成钴酸镍及其电化学性能[J]. 有色金属科学与工程, 2025, 16(3): 337-346.
- [11] 杨通军. 甲壳素纳米晶表面醛基功能化以及应用研究[D]: [硕士学位论文]. 贵阳: 贵州大学, 2024.
- [12] 艾振宇. 钴酸镍复合材料的制备及超级电容器性能研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 上海第二工业大学, 2024.
- [13] 李元昊, 吴迪, 丁彦希, 等. 钴酸镍光催化材料研究进展[J]. 稀有金属, 2026, 50(2): 262-284.
- [14] 徐亚鑫. 基于甲壳素制备氮元素掺杂多孔炭材料及其电化学性能研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2024.
- [15] 易文洁. NiCo₂O₄/空心介孔碳微球复合材料的构建及其电容性能研究[D]: [硕士学位论文]. 株洲: 湖南工业大学, 2020.