

# 原位硫化法制备 $\text{Ni}_9\text{S}_8/\text{MnS}_2$ 复合材料及其赝电容性能研究

邵晨<sup>1</sup>, 孙明哲<sup>1</sup>, 杨涛<sup>2</sup>, 王爽<sup>2\*</sup>

(1. 长春职业技术学院, 吉林 长春 130033; 2. 太原理工大学环境科学与工程学院, 山西 晋中 030600)

**摘要:**采用两步水热法并通过原位硫化制备了三维  $\text{Ni}_9\text{S}_8/\text{MnS}_2$  复合物超级电容器正极材料, 由于硫化物的高导电性和双金属硫化物协同作用提供丰富的活性位点,  $\text{Ni}_9\text{S}_8/\text{MnS}_2$  复合材料表现出较高的比容量, 在  $10 \text{ A/g}$  时循环 3 000 圈后电容保持率为 73.1%。以活性炭为负极组装成混合超级电容器, 在功率密度为  $850.1 \text{ W/kg}$  时其能量密度达到  $48.8 \text{ Wh/kg}$ 。5 种颜色的商用 LED 小灯泡都可以被此器件成功点亮, 表明所制备的  $\text{Ni}_9\text{S}_8/\text{MnS}_2$  复合材料具有良好的实际应用潜能。

**关键词:**硫化镍; 硫化锰; 复合材料; 超级电容器; 电化学性能

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)07-0142-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.07.027

## Preparation of $\text{Ni}_9\text{S}_8/\text{MnS}_2$ composite by in-situ vulcanization and study on its pseudo-capacitance properties

SHAO Chen<sup>1</sup>, SUN Ming-zhe<sup>1</sup>, YANG Tao<sup>2</sup>, WANG Shuang<sup>2\*</sup>

(1. Changchun Polytechnic, Changchun 130033, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China)

**Abstract:** Nickel-manganese (Ni-Mn) precursor is grown on nickel foam (NF) substrate through hydrothermal method. Then, NF with Ni-Mn precursor is used as the template and added into thiourea (TU) solution for secondary hydrothermal. Finally, three-dimensional  $\text{Ni}_9\text{S}_8/\text{MnS}_2$  composite is prepared by in-situ vulcanization and applied to the positive electrode of the supercapacitor. After 3 000 cycles at  $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ , the capacitance retention of the composite is 73.1%. A hybrid supercapacitor is assembled with activated carbon as negative electrode and with the composite as positive electrode, its energy density reaches  $48.8 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$  when the power density is  $850.1 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ . As expected, five kinds of commercial LED bulbs can be successfully lit by this hybrid supercapacitor, indicating that the prepared  $\text{Ni}_9\text{S}_8/\text{MnS}_2$  composite has good practical application potential.

**Key words:** nickel sulfide; manganese sulfide; composite; supercapacitor; electrochemical performance

近年来, 超级电容器作为一种新型的储能器件已成为研究的热点<sup>[1-3]</sup>, 然而, 现阶段制约超级电容器发展的瓶颈问题是能量密度低。由公式  $E = 1/2CV^2$  可以看出, 提高器件能量密度的策略是提高比容量或增大工作电势窗口<sup>[4-6]</sup>。目前, 最有效的方法之一是将储能机理不同的 2 种电极材料分别作为器件的正极和负极组成混合型超级电容器<sup>[7]</sup>。商业的活性炭电极作为典型的双电层电容电极, 已经被证明应用于超级电容器负极是一个很好的选择。高比容量的过渡金属硫化物电池型电极材料(如  $\text{Co}_9\text{S}_8$ <sup>[8]</sup>、 $\text{MnS}$ <sup>[9-10]</sup>、 $\text{NiS}_x$ <sup>[11-12]</sup>、 $\text{CuS}$ <sup>[13]</sup>、 $\text{NiCo}_2\text{S}_4$ <sup>[14]</sup>、 $\text{ZnCo}_2\text{S}_4$ <sup>[15]</sup>等)作为正极的开发与利用是研究者们一直探索的课题。

镍具有较好的质子导通性, 锰由于较多的氧化状态而具有更高的电化学活性。镍锰基电极材料因其大的电位窗口和高的理论电容而受到广泛关注。但镍锰氧(氢氧)化物的导电性差、离子扩散不足导致其实际电容较低。金属硫化物相比于其对应的氧化物或氢氧化物, 具有较高的导电性, 并且可以提供更丰富的氧化还原反应。Zhang 等<sup>[16]</sup>通过简单的水热法在还原氧化石墨烯(rGO)包覆的泡沫镍上直接生长出  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnS}$  复合材料, 在  $1 \text{ A/g}$  的电流密度下比电容高达  $3374.6 \text{ F/g}$ 。以  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnS}$  电极为正极、富氮的 rGO 为负极组装成非对称超级电容器, 在功率密度为  $852.3 \text{ W/kg}$  时, 其最大能量密度达到  $58.9 \text{ Wh/kg}$ ; Huang 等<sup>[17]</sup>采用泡沫镍的刻蚀、

收稿日期: 2022-07-09; 修回日期: 2023-05-14

基金项目: 山西省省筹留学归国人员基金(2021-055)

作者简介: 邵晨(1987-), 女, 硕士, 讲师, 研究方向为环境材料, 75265334@qq.com; 王爽(1982-), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为能源与环境催化, 通讯联系人, wangshuang@tyut.edu.cn。

预氧化和原位水热法制备了具有独特三维形貌的  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnS}$  复合材料,在电流密度为  $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$  时比容量为  $6.70 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ ,组装成非对称超级电容器在功率密度为  $10 \text{ mW}/\text{cm}^2$  时,最大能量密度为  $0.47 \text{ mWh}/\text{cm}^2$ ; Ahmed 等<sup>[18]</sup>采用简单的一步法,在泡沫镍基板上电沉积锰镍硫化物 ( $\text{Mn-Ni-S}$ ) 3D 互连片,  $\text{Mn-Ni-S}$  表现  $2849 \text{ F}/\text{g}$  的比电容 ( $1 \text{ A}/\text{g}$ ),以  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-GR}$  为负电极、 $\text{Mn-Ni-S}$  为正极组装非对称超级电容器设备具有高功率密度 ( $800 \text{ W}/\text{kg}$ ) 和能量密度 ( $40.44 \text{ Wh}/\text{kg}$ )。

笔者采用简单的两步水热法原位硫化成功合成了  $\text{Ni}_9\text{S}_8/\text{MnS}_2$  复合物,首先,镍锰前驱物通过水热反应直接长在导电基底泡沫镍上,然后以长有镍锰前驱物的泡沫镍为模板,加入硫脲 (TU) 溶液中二次水热,通过离子交换反应被 TU 硫化,这种原位硫化过程可以使样品生长更均匀,防止合成过程中结构堆积,从而大大提高样品的稳定性和氧化还原活性位点。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 实验材料

六水合硝酸镍 ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 98%)、四水合氯化锰 ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 98%)、氟化铵 ( $\text{NH}_4\text{F}$ )、尿素 [ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ]、硫脲 (TU)、乙炔黑、聚四氟乙烯乳液和氢氧化钾 (KOH),均为分析级,可直接使用。

### 1.2 样品的制备

$\text{Ni}_9\text{S}_8/\text{MnS}_2$  复合物是采用简单的水热法原位硫化生长到泡沫镍基底上。泡沫镍 (NF) 分别在丙酮、稀盐酸、无水乙醇和去离子水中超声清洗 10 min,得到清洁的 NF。首先,  $1 \text{ mmol Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.5 \text{ mmol MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $6 \text{ mmol}$  尿素和  $2 \text{ mmol NH}_4\text{F}$  溶解在水和乙醇混合溶液中 (乙醇和水的体积比 1:6),将混合溶液转移到 25 mL 的聚四氟乙烯反应釜中,在  $120^\circ\text{C}$  下反应 10 h,自然冷却至室温,用水和乙醇分别清洗长在泡沫镍上的物质,然后在  $60^\circ\text{C}$  的烘箱中干燥 12 h 得到镍锰前驱物。

随后,将  $1 \text{ mmol}$  的硫脲加入到  $60 \text{ mL}$  去离子水中形成含硫溶液,将长有镍锰前驱物的泡沫镍再次转移到装有含硫溶液的反应釜中,分别在  $120$ 、 $150$ 、 $180^\circ\text{C}$  下恒温反应 6 h,自然冷却至室温,用乙醇和去离子水清洗产物,然后  $80^\circ\text{C}$  真空干燥 6 h 得到  $\text{Ni}_9\text{S}_8/\text{MnS}_2$  复合物。

### 1.3 样品的结构表征

利用 X 射线衍射仪 (XRD, Panalytical, Cu-K $\alpha$ )

辐射,  $40 \text{ kV}$ ,  $15 \text{ mA}$ ,  $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ) 分析样品的组成和晶体结构;利用场发射扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi SU8010;  $10 \text{ kV}$ ) 和透射电子显微镜 (TEM, FEI Tecnai G2F20;  $200 \text{ kV}$ ) 对材料的微观结构进行测定;利用 X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo Fisher Scientific K-Alpha; Al K $\alpha$  源,  $1486.6 \text{ eV}$ ) 对样品的化学状态和元素组成进行分析。

### 1.4 工作电极的制备及电化学性能测试

进行三电极体系测试时,铂网、 $\text{Hg}/\text{HgO}$ 、 $\text{Ni}_9\text{S}_8/\text{MnS}_2$  复合物分别作为对电极、参比电极和工作电极。两电极体系测试时,  $\text{Ni}_9\text{S}_8/\text{MnS}_2$  复合物为正极;将商业活性炭粉末、乙炔黑和粘结剂 (PTFE) 按质量比为 8:1:1 的比例进行混合,滴入乙醇并研磨搅拌形成均匀的浆料涂敷在泡沫镍上,烘干后在  $10 \text{ MPa}$  下压制得到负极片。

电化学性能测试在 Versa STAT3 工作站上进行,电解液为  $2 \text{ mol/L}$  的 KOH 溶液,测试内容包括循环伏安 (CV)、恒电流充放电 (GCD) 和电化学阻抗谱 (EIS) 测试。CV 测试的电位范围为  $0 \sim 0.6 \text{ V}$ , GCD 的电位范围为  $0 \sim 0.5 \text{ V}$ , EIS 的测试微扰电压为  $5 \text{ mV}$ ,频率范围为  $0.01 \text{ Hz} \sim 100 \text{ kHz}$ 。此外循环稳定性通过恒流充放电方法在蓝电电化学工作站上进行测试。比容量  $Q$  ( $\text{mAh}/\text{g}$ ) 和比电容  $C$  ( $\text{F}/\text{g}$ ) 通过 GCD 曲线计算得到<sup>[19]</sup>:

$$Q = (I \times \Delta t) / (3.6 \times m) \quad (1)$$

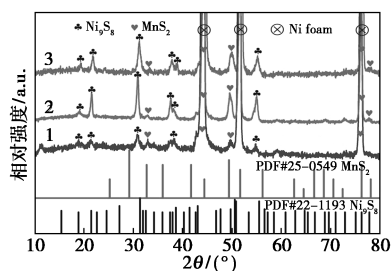
$$C = I \Delta t / m \Delta v \quad (2)$$

式中:  $I$  为放电电流,  $\text{A}$ ;  $\Delta t$  为放电时间,  $\text{s}$ ;  $m$  为电极材料的负载量,  $\text{mg}$ ;  $\Delta v$  为放电电压范围,  $\text{V}$ 。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 $\text{Ni}_9\text{S}_8/\text{MnS}_2$ 复合物的结构和形貌表征

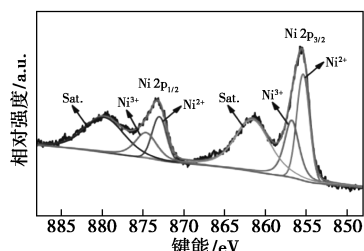
通过 XRD 测试对不同温度下制备的  $\text{Ni}_9\text{S}_8/\text{MnS}_2$  材料的晶体结构和化学组成进行了表征,如图 1 所示。从图 1 中可以看出,在 NF 上制备的  $\text{Ni}_9\text{S}_8/\text{MnS}_2$  复合材料在  $18.865$ 、 $21.446$ 、 $31.361$ 、 $37.933$ 、 $55.512^\circ$  出现的特征衍射峰分别对应于  $\text{Ni}_9\text{S}_8$  (JCPDS No. 22-1193) 的 (002)、(201)、(222)、(110)、(330)、和 (530) 晶面,另外  $32.778$ 、 $44.461$ 、 $49.468$ 、 $76.370$ 、 $78.227^\circ$  处出现的衍射峰分别对应于  $\text{MnS}_2$  (JCPDS No. 25-0549) 的 (210)、(221)、(311)、(422) 和 (430) 晶面。XRD 的结果表明,  $\text{Ni}_9\text{S}_8/\text{MnS}_2$  复合材料通过原位硫化被成功制备。



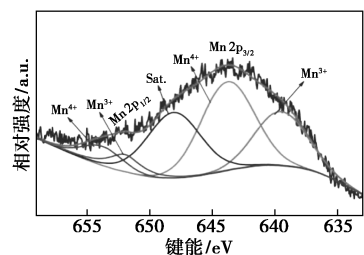
1—Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub>-120°C; 2—Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub>-150°C;  
3—Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub>-180°C

图 1 Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub> 的 XRD 图

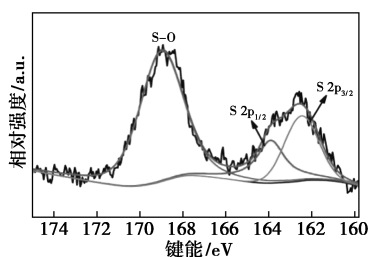
利用 XPS 对 Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub> 复合材料的元素组成和化学价态进行进一步分析,结果如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出,Ni 2p<sub>1/2</sub>和 Ni 2p<sub>3/2</sub>峰都被卷积成 2 个峰,以 855.4 eV 和 872.9 eV 为中心的峰可归于 Ni<sup>2+</sup>, 856.8 eV 和 874.6 eV 处的峰归属于 Ni<sup>3+</sup>[20]。从图 2(b)中可以看出,在 639.5 eV 和 652.0 eV 处拟合的峰归属于 Mn<sup>3+</sup>, 643.8 eV 和 653.8 eV 处拟合的峰对应于 Mn<sup>4+</sup>[21]。从图 2(c)中可以看出,163.9 eV 处和 162.5 eV 处出现的峰分别对应于 S 2p<sub>1/2</sub>和 S 2p<sub>3/2</sub>,这是由金属-硫键的作用。



(a) Ni 2p



(b) Mn 2p

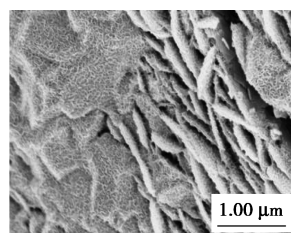


(c) S 2p

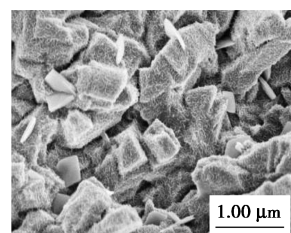
图 2 Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub>-150°C 的 XPS 图谱

S—O 的存在导致在 168.9 eV 处有 1 个峰值,这是由于硫被剩余的氧氧化[22]。XPS 分析结果进一步证实了 Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub> 复合材料的成功制备。

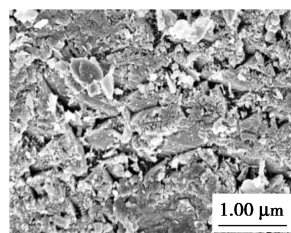
Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub> 复合材料的微观形貌如图 3 所示。从图 3(a)~图 3(c)中可以看出,120°C 下硫化的过程不够充分,材料由片状和块状组成;随着温度升高到 150°C,硫化过程逐渐完全,材料基本都由块状组成,这种块状结构更有利于电解质离子的传输和电解液的渗透,从而促进氧化还原反应的进行;当温度达到 180°C 时,结构发生破坏,形貌堆积不利于电化



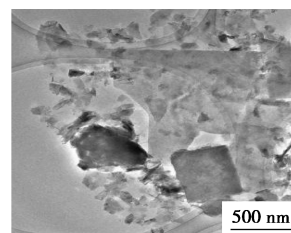
(a) Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub>-120°C SEM 图



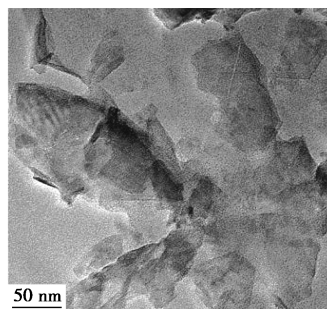
(b) Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub>-150°C SEM 图



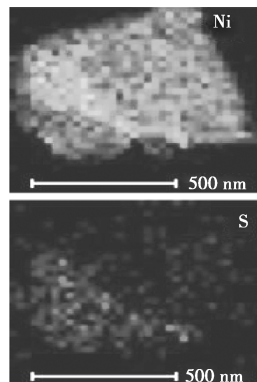
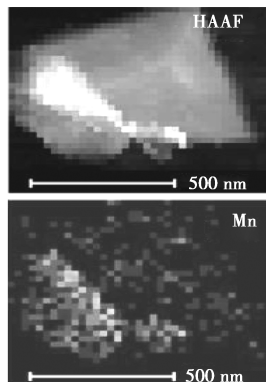
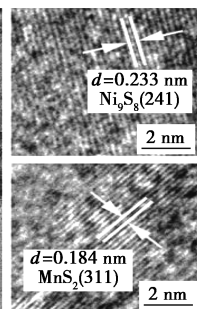
(c) Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub>-180°C SEM 图



(d) Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub>-150°C TEM 图



(e) Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub>-150°C HRTEM 图



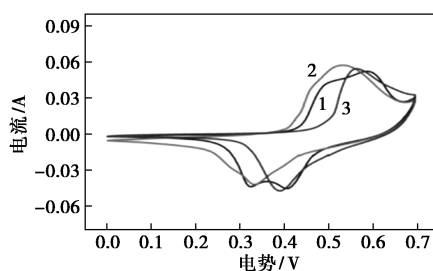
(f) Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub>-150°C 元素分布图

图 3 Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub> 复合物的微观形貌扫描图

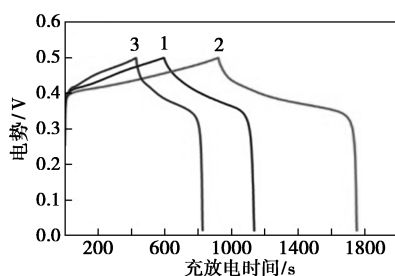
学反应的进行。因此,材料合成的最适温度是  $150^\circ\text{C}$ 。从图 3(d)、图 3(e) 中可以看出,  $150^\circ\text{C}$  下生成的立体块状由超薄的半透明纳米片组成,在 HRTEM 图像中可以清楚地观察到  $0.233\text{ nm}$  和  $0.184\text{ nm}$  的晶面间距,分别对应于  $\text{Ni}_9\text{S}_8$  的 (241) 晶面和  $\text{MnS}_2$  的 (311) 晶面。从图 3(f) 中可以看出,不完全均匀的 Ni、Mn、S 元素的分布证明  $\text{Ni}_9\text{S}_8$  和  $\text{MnS}_2$  两种物质的存在。TEM 分析结果进一步证实了  $\text{Ni}_9\text{S}_8/\text{MnS}_2$  复合材料的成功合成。

## 2.2 $\text{Ni}_9\text{S}_8/\text{MnS}_2$ 复合物的电化学性能分析

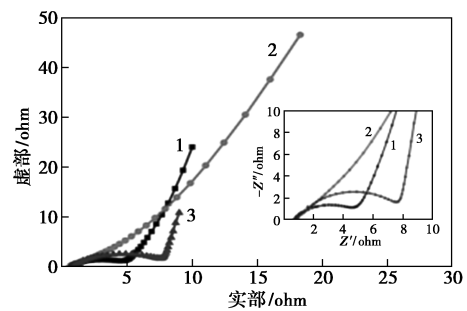
采用三电极装置对  $\text{Ni}_9\text{S}_8/\text{MnS}_2$  复合物的电化学行为进行分析,结果如图 4 所示。从图 4(a) 中可以看出,  $120^\circ\text{C}$ 、 $150^\circ\text{C}$ 、 $180^\circ\text{C}$  时合成的材料在  $10\text{ mV/s}$ 、 $0\sim 0.7\text{ V}$  条件下的 CV 曲线有明显的氧化还原峰,对应于金属离子之间可逆的法拉第氧化还原过程,反应了他们的赝电容特性。  $150^\circ\text{C}$  时材料有最大的封闭面积,表明该温度下合成的材料具有最强的能量存储能力。从图 4(b) 中可以看出,  $1\text{ A/g}$  时的 GCD 曲线的充放电平台及  $150^\circ\text{C}$  时更长的充放电时间与 CV 曲线的反映结果一致,通过式 (1) 计算得  $150^\circ\text{C}$  下合成的材料比容量达  $267.1\text{ mAh/g}$ 。从图 4(c) 中可以看出,  $150^\circ\text{C}$  条件下合成的材料具有较低的等效串联电阻 ( $R_s$ ) 和电荷在电极/电解质界面上的转移电阻 ( $R_{ct}$ )。因此,对  $150^\circ\text{C}$  下合成的材料进一步分析,从图 4(d) 中可以看出,随着扫速增大 CV 曲线的形状没有明显的变化,证明该条件下合成的  $\text{Ni}_9\text{S}_8/\text{MnS}_2$  复合材料的氧化还原过程具有良好的



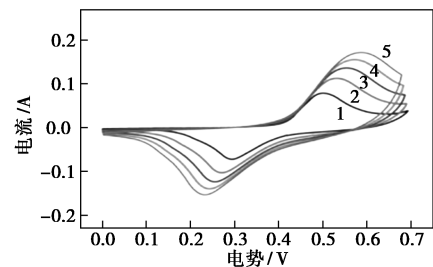
1— $120^\circ\text{C}$ ; 2— $150^\circ\text{C}$ ; 3— $180^\circ\text{C}$   
(a)  $\text{Ni}_9\text{S}_8/\text{MnS}_2$  的 CV 曲线



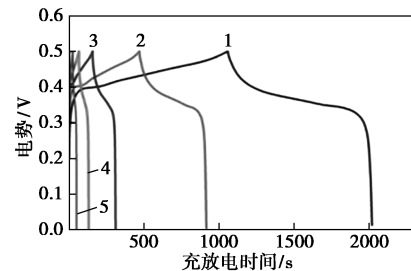
1— $120^\circ\text{C}$ ; 2— $150^\circ\text{C}$ ; 3— $180^\circ\text{C}$   
(b)  $\text{Ni}_9\text{S}_8/\text{MnS}_2$  的 GCD 曲线



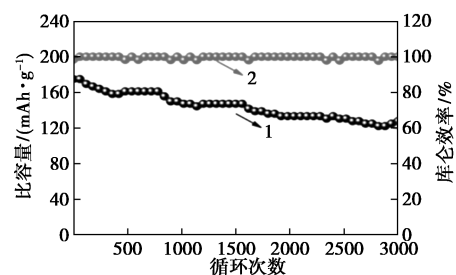
1— $120^\circ\text{C}$ ; 2— $150^\circ\text{C}$ ; 3— $180^\circ\text{C}$   
(c)  $\text{Ni}_9\text{S}_8/\text{MnS}_2$  的 EIS 曲线



1— $10\text{ mV/s}$ ; 2— $20\text{ mV/s}$ ; 3— $30\text{ mV/s}$ ; 4— $40\text{ mV/s}$ ; 5— $50\text{ mV/s}$   
(d)  $150^\circ\text{C}$  获得的  $\text{Ni}_9\text{S}_8/\text{MnS}_2$  的 CV 曲线



1— $1\text{ A/g}$ ; 2— $2\text{ A/g}$ ; 3— $5\text{ A/g}$ ; 4— $10\text{ A/g}$ ; 5— $20\text{ A/g}$   
(e)  $150^\circ\text{C}$  获得的  $\text{Ni}_9\text{S}_8/\text{MnS}_2$  的 GCD 曲线



1—循环稳定性; 2—库仑效率  
(f)  $150^\circ\text{C}$  获得的  $\text{Ni}_9\text{S}_8/\text{MnS}_2$  的循环稳定性与库仑效率曲线

图 4  $\text{Ni}_9\text{S}_8/\text{MnS}_2$  复合物的电化学性能测试结果。此外,从图 4(e) 中可以看出,不同的电流密度下的 GCD 曲线都具有较好的对称性,证明  $\text{Ni}_9\text{S}_8/\text{MnS}_2$  复合材料良好的库仑效率。从图 4(f) 中可以看出,经过 3 000 圈循环后,比容量的保留率为 73.1%,库仑效率接近 100%,展现出较高的稳定性。

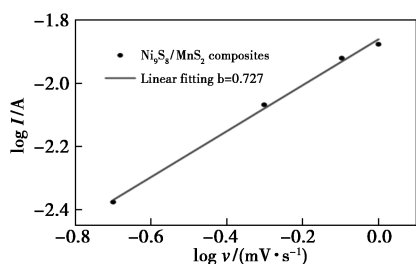
通过不同扫速下的 CV 曲线对  $\text{Ni}_9\text{S}_8/\text{MnS}_2$  复

合材料进行氧化还原动力学分析,半定量地解析了 Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub> 电极的总电荷存储机制,结果如图 5、表 1 所示。峰值电流 (*i*) 和扫描速率 (*v*) 之间遵循如下幂定律<sup>[23]</sup>:

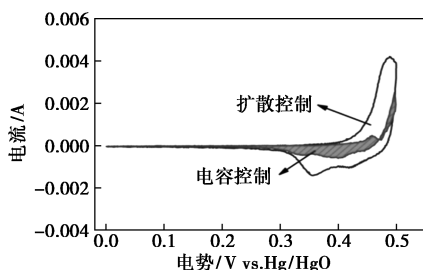
$$i = av^b \quad (3)$$

$$\log i = b \log v + \log a \quad (4)$$

其中, *a*、*b* 是常数,基于 *b* 值可以区分扩散或表面控制的电化学过程。*b* = 0.5 表示电化学过程是由扩散控制的氧化还原嵌入过程产生的插层赝电容;*b* = 1 表示电化学过程是表面过程的氧化还原反应产生的表面控制电容。从图 5(a) 中可以看出,根据峰值电流 (*i*) 和扫描速率 (*v*) 的对数之间的线性关系计算出 Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub> 电极的 *b* 值为 0.727,表明 Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub> 复合材料的充放电过程是由扩散控制的电池行为和表面控制的电容行为共同作用。



(a) 峰值电流和扫速的线性关系



(b) Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub>-150°C 在 0.2 mV/s 的扫速下的电容和扩散控制对电荷存储的贡献

图 5 Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub> 复合材料进行氧化还原动力学分析

表 1 Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub>-150°C 在不同扫速下扩散控制和电容控制贡献率

扫速/(mV·s <sup>-1</sup> )	扩散控制贡献率/%	电容控制贡献率/%
0.2	70	30
0.5	64	36
0.8	54	46
1.0	47	53

电容型行为对总电容的贡献可以基于以下等式进一步定量估计<sup>[24]</sup>:

$$i(V) = k_1 + k_2v^{1/2} \quad (5)$$

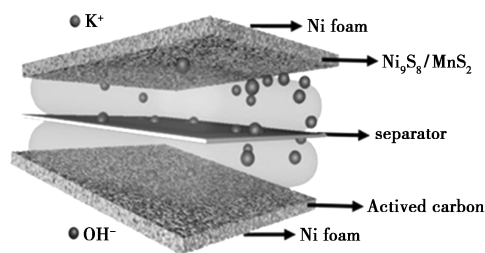
$$i(V)/v^{1/2} = k_1v^{1/2} + k_2 \quad (6)$$

其中, *k*<sub>1</sub>*v* 和 *k*<sub>2</sub>*v*<sup>1/2</sup> 分别代表表面电容控制过程和扩散控制过程的电容贡献。从图 5(b) 中可以看出,在 0.2 mV/s 的扫描速率下,表面电容贡献约占总电容的 30%。从表 1 中可以看出,扩散控制的插层贡献率随着扫描速率的增加而降低,这是由于扫描速率增加时,电解质离子没有足够的时间扩散到晶格中,导致扩散控制贡献率降低。

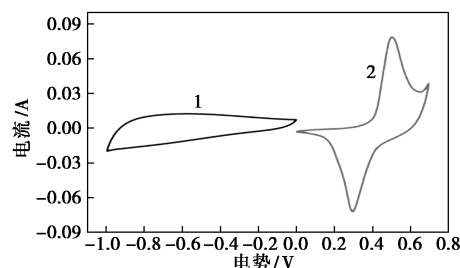
为了进一步评估 Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub> 复合材料的实际应用性能,以 Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub> 材料为正极、活性炭 (AC) 为负极组装成 Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub>//AC 混合超级电容器器件,如图 6(a) 所示,在两电极系统下研究了器件的电化学性能,结果如图 6(b)~图 6(e) 所示。正负极的电荷平衡满足如下等式<sup>[25]</sup>:

$$m_+ / m_- = (C_- \times \Delta V_-) / (C_+ \times \Delta V_+) \quad (7)$$

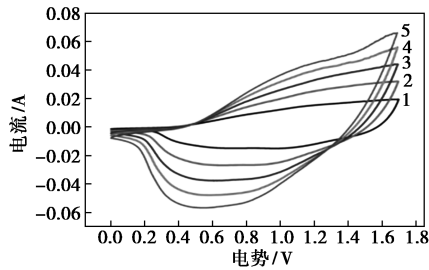
从图 6(b) 中可以看出,在三电极体系测试中, Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub> 的工作电位窗口为 0~0.7 V, AC 为 -1~0 V,因此器件的工作电压可扩展到 1.7 V,且没有明显的极化现象,有利于提高器件的能量密度。从图 6(c) 中可以看出,随着扫描速率的增加,CV 曲线的形状没有明显变化,表明器件具有良好的可逆性。从图 6(d) 中可以看出,不同电流密度 (1~10 A/g) 下的 GCD 曲线的高度对称性进一步证明了其良好的电化学可逆性和较高的库仑效率,即使在高电流密度下,放电曲线中的小 IR 下降也表明器件电阻较低。从表 2 中可以看出,在电流密度为 1~10 A/g 时, Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub>//AC 器件的比容量值分别为 57.4、52.46、37.1、26.8 mAh/g 和 20.6 mAh/g。从图 6(e)



(a) 组装示意图

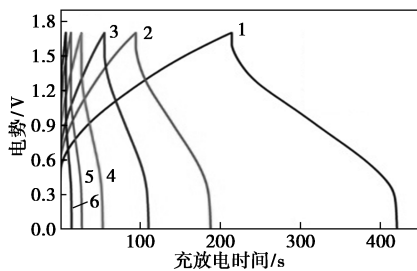


(b) AC 和 Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub> 在 10 mV/s 扫速下的 CV 曲线



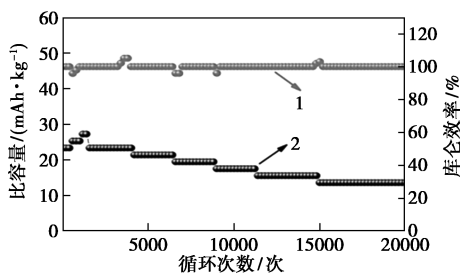
1—10 mV/s; 2—20 mV/s; 3—30 mV/s; 4—40 mV/s; 5—50 mV/s

(c) 1~10 mV/s 扫速下的 CV 曲线



1—1 A/g; 2—2 A/g; 3—3 A/g; 4—5 A/g; 5—7 A/g; 6—10 A/g

(d) 1~10 A/g 电流密度下的 GCD 曲线



1—库仑效率; 2—循环稳定性

(e) 循环稳定性及库仑效率曲线

图 6 Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub>//AC 混合超级电容器器件的组成及其电化学性能测试结果

表 2 Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub>//AC 混合超级电容器器件在不同电流密度下的比容量

电流密度/ (A·g <sup>-1</sup> )	比容量/ (mAh·kg <sup>-1</sup> )	电流密度/ (A·g <sup>-1</sup> )	比容量/ (mAh·kg <sup>-1</sup> )
1	57.4	5	37.1
2	52.0	7	26.8
3	46.0	10	20.6

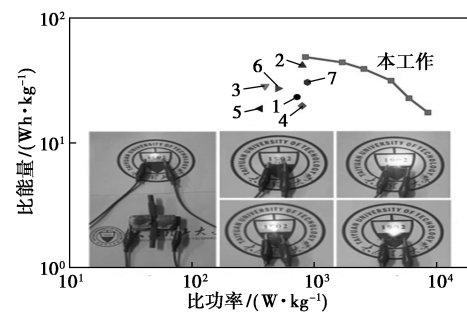
中可以看出,在 7A/g 的电流密度下,电容在经过 20 000 次循环后保留率仍保持 58.4%,并且库仑效率接近 100%,表明器件具有较好的循环稳定性和可逆性。

能量密度和功率密度也是评价非对称超级电容器的 2 个重要指标。能量密度( $E$ )和功率密度( $P$ )的计算式分别为<sup>[26]</sup>:

$$E = \left( \int V dt \right) / m \quad (8)$$

$$P = E / t \quad (9)$$

根据式(8)计算出所制备的 Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub>//AC 器件最大能量密度为 48.8 Wh/kg。所制备的 Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub>//AC 器件和文献报道的其他镍锰基超级电容器器件的能量密度与功率密度比较的拉贡图如图 7 所示<sup>[27-31]</sup>。从图 7 中可以看出, Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub>//AC 器件具有较高的性能。此外,通过连接 2 组 2×2 cm<sup>2</sup> Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub>//AC 简易装置,可以成功点亮不同颜色的 LED 灯,具有很好的实际应用效果(见图 7 中插图)。



1—NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>@ MnS//AC<sup>[27]</sup>; 2—α-NiS/Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub>//rGO<sup>[28]</sup>;  
3—α-MnS@ C//AC<sup>[1]</sup>; 4—Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/MWCNT-NC//AC<sup>[29]</sup>;  
5—Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/MnS<sub>2</sub>@ C//AC<sup>[4]</sup>; 6—NMS-31//AC<sup>[30]</sup>;  
7—ZnS/Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>//PrGO<sup>[31]</sup>

图 7 Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub>//AC 装置的拉贡图(插图 为 Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub>//AC 装置点亮的 LED 灯)

### 3 结论

采用水热法在泡沫镍基底上原位硫化成功合成了 Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub> 复合材料,并对不同温度下合成材料的物理化学性能进行了分析。结果表明,150℃是 Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub> 复合材料合成的最佳温度,该条件下合成的材料具有更优异的电容性能,在 1 A/g 电流密度下,比容量高达 267.1 mAh/g。Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub> 复合材料在 10 A/g 的电流密度下循环 3 000 圈后,电容保持率为 73.1%,表现出较好的循环稳定性。以 Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub> 复合材料为正极、活性炭为负极组装成混合超级电容器,此器件在功率密度为 850.1 W/kg 时,其能量密度达到 48.8 Wh/kg。5 种颜色的商用 LED 小灯泡都可以被该器件成功点亮,表明所制备的 Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/MnS<sub>2</sub> 复合材料具有良好的实际应用潜能。

### 参考文献

[1] Zhang L Y, Gao Y, Qu J, et al. An atom-economy route for the fabri-

- cation of  $\alpha$ -MnS@Cmicroball with ultrahigh supercapacitance; The significance of in-situ vulcanization[J]. *J. Colloid Interf Sci*, 2021, 594: 186–194.
- [2] 朱红艳, 赵建国, 庞明俊, 等. 石墨烯/ $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 复合材料的制备及其超级电容器性能[J]. *化工学报*, 2017, 68(12): 4824–4832.
- [3] Guo W, Yang T, Huang L J, *et al.* Effects of ammonium chloride on structural stability of cobalt carbonatehydroxide and their improved electrochemical performance for supercapacitor [J]. *J. Energy Storage*, 2021, 44: 103472.
- [4] Shang W, Ran F. Ingeniously designing anode material of Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/MnS<sub>2</sub>@Carbon nanocomposite with a wide potential window of 1.3 V[J]. *Electrochim Acta*, 2021, 365(36): 137386.
- [5] Hu Y, Zhang J, Wang D, *et al.* Urchin-like NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> structures synthesized through a one-step solvothermal process for high-performance supercapacitors[J]. *Particuology*, 2019, 45: 66–73.
- [6] Wang J Q, Wang G X, Cui L, *et al.* Construction of metal-organic framework derived Co-Mo-S nanosheets arrays as high-performance electrode for battery-supercapacitor hybriddevices [J]. *J. Alloy Compd*, 2022, 903: 163917.
- [7] Dong X Y, Yu Y T, Jing X Y, *et al.* Sandwich-like honeycomb Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/rGO/honeycomb Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> structures with enhanced electrochemical properties for high-performance hybrid supercapacitor [J]. *J. Power Sources*, 2021, 492: 229643.
- [8] Zhang L P, Wang Y R, Zhou W, *et al.* Facile synthesis of hollow Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> nanospheres for high performance pseudocapacitor [J]. *Int J ElectrochemSci*, 2016, 11(2): 1541–1548.
- [9] Quan H Y, Cheng B C, Chen D Z, *et al.* One-pot synthesis of  $\alpha$ -MnS/nitrogen-doped reduced graphene oxide hybrid for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. *Electrochim Acta*, 2016, 210: 557–566.
- [10] Li X F, Shen J F, Li N, *et al.* Fabrication of  $\gamma$ -MnS/rGO composite by facile one-pot solvothermal approach for supercapacitor applications[J]. *J. Power Sources*, 2015, 282: 194–201.
- [11] Shinde N M, Xia Q X, Shinde P V, *et al.* Sulphur source-inspired self-grown 3D Ni<sub>x</sub>S<sub>y</sub> nanostructures and their electrochemical supercapacitors[J]. *ACS Appl Mater & Inter*, 2019, 11(4): 4551–4559.
- [12] Guan B, Li Y, Yin B Y, *et al.* Synthesis of hierarchical NiS microflowers for high performance asymmetric supercapacitor[J]. *Chem Eng J*, 2017, 308: 1165–1173.
- [13] 赵双生, 应宗荣, 杨佳佳, 等. “一锅法” 水热制备 CuS/C 复合材料及其在超级电容器中的应用[J]. *化工学报*, 2016, 67(11): 4893–4897.
- [14] Wen Y X, Peng S L, Wang Z L, *et al.* Facile synthesis of ultrathin NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nano-petals inspired by blooming buds for high-performance supercapacitors [J]. *J. Mater Chem A*, 2017, 5(15): 7144–7152.
- [15] Pramanik A, Maiti S, Dhawa T, *et al.* High faradaic charge storage in ZnCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> film on Ni-foam with a hetero-dimensional microstructure for hybrid supercapacitor [J]. *Mater Today Energy*, 2018, 9: 416–427.
- [16] Zhang G H, Xuan H C, Wang R, *et al.* Enhanced supercapacitive performance in Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/MnS composites via an ion-exchange process for supercapacitor applications [J]. *Electrochim Acta*, 2020, 353: 136517.
- [17] Huang X, Zhang Z G, Li H, *et al.* Novel fabrication of Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/MnS composite as high-performance supercapacitor electrode [J]. *J. Alloy Compd*, 2017, 722: 662–668.
- [18] Ahmed N, Ali BA, Ramadan M, *et al.* 3D interconnected binder-free Mn-Ni-S nanosheets for high performance asymmetric supercapacitor devices with exceptional cyclic stability [J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2019, 2: 3717–3725.
- [19] Lian X J, Guo W, Wu Y L, *et al.* The structure-stabilized Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> core-shell nanorods synthesized by in-situ sulfuration of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for high-performance supercapacitors [J]. *J. Alloy Compd*, 2021, 865: 158296.
- [20] Lin J H, Yan Y T, Zheng X H, *et al.* Designing and constructing core-shell NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> on Ni foam by facile one-step strategy as advanced battery-type electrodes for supercapattery [J]. *J. Colloid Interf Sci*, 2019, 536: 456–462.
- [21] Ge Z X, Wang X Z, Hou Y Q, *et al.* Facile synthesis of flower-like NiMnO<sub>3</sub>/Ni(OH)<sub>2</sub> grown on multifunctional nickel foam with superior capacitive performance [J]. *Chemistry Select*, 2018, 3: 8547–8552.
- [22] Chen T H, Liu Z L, Liu Z S, *et al.* Fabrication of interconnected 2D/3D NiS/Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub> composites for high performance supercapacitor [J]. *Mater Lett*, 2019, 248: 1–4.
- [23] Lindström H, Södergren S, Solbrand A, *et al.* Lindquist, Li<sup>+</sup> Ion insertion in TiO<sub>2</sub>(Anatase). 2. voltammetry on nanoporous films [J]. *J. Phys Chem B*, 1997, 101: 7717–7722.
- [24] Brezesinski T, Wang J, Polleux J, *et al.* Templated nanocrystal-based porous TiO<sub>2</sub> films for next-generation electrochemical capacitors [J]. *J. Am Chem Soc*, 2009, 131: 1802–1809.
- [25] Li H S, Xuan H C, Guan Y Y, *et al.* Preparation and characterization of three-dimensional Mn-Mo-S composites on rGO/Ni foam for battery-supercapacitor electrode with high-performance [J]. *Electrochim Acta*, 2020, 345: 136260.
- [26] Ramadan M, Abdellah A M, Mohamed S G, *et al.* 3D Interconnected binder-free electrospun MnO@C nanofibers for supercapacitor devices [J]. *SciRep*, 2018, 8: 7988.
- [27] Zhang Z G, Huang X, Li H, *et al.* All-solid-state flexible asymmetric supercapacitors with high energy and power densities based on NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>@MnS and active carbon [J]. *J. Energy Chem*, 2017, 26(6): 1260–1266.
- [28] Hu Q, Zhang S T, Chen F, *et al.* Controlled synthesis of a high-performance  $\alpha$ -NiS/Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub> hybrid by binary synergy of sulfur sources for supercapacitor [J]. *J. Colloid Interf Sci*, 2021, 581: 56–65.
- [29] Dai C S, Chien P Y, Lin J Y, *et al.* Hierarchically structured Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/carbon nanotube composites as high-performance cathode materials for asymmetric supercapacitors [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 22(5): 12168–12174.
- [30] Cai H R, Li X L, Li G, *et al.* Synthesis of honeycomb-like nickel-manganese sulfide compositenanosheets as advanced battery-type electrodes for hybrid supercapacitor [J]. *Mater Lett*, 2019, 255: 126505.
- [31] Zhang Y, Gao N, Li M, *et al.* Self-template synthesis of ZnS/Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> as advanced electrode material for hybrid supercapacitors [J]. *Electrochim Acta*, 2019, 328: 135065. ■