

1D/2D MnS/Ni₃S₂ 异质结构的制备及其电化学性能

郑佳红, 白 昕, 申嘉钧

(长安大学材料科学与工程学院, 西安 710021)

摘 要: 过渡族金属硫化物是一种具有较高比电容的活性材料。采用简单且耗时短的方法, 在泡沫镍上水热生成 MnS/Ni₃S₂ 电极材料, 并研究水热反应时间、温度对样品形貌、电化学性能的影响。结果表明: MnS/Ni₃S₂ 电极材料具有较高的比电容和优良的倍率性能, 2 500 次循环后比电容的保持率为 90%。以 MnS/Ni₃S₂ 为正极, 活性炭(AC)为负极组装了混合型超级电容器器件, MnS/Ni₃S₂//AC 在功率密度为 700 W·kg⁻¹ 时可以提供 30.2 Wh·kg⁻¹ 能量密度。在 3 000 次循环后比电容保持率高达 116.0%, 表明 MnS/Ni₃S₂ 有望在超级电容器领域提供潜在的应用价值。

关键词: 异质结构; 硫化锰; 硫化镍; 硫化物; 超级电容器

中图分类号: TM53 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)08-2027-10

网络出版时间: 2023-05-09



Preparation and Electrochemical Properties of 1D/2D MnS/Ni₃S₂ Heterostructures

ZHENG Jiahong, BAI Xin, SHEN Jiajun

(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China)

Abstract: Transition metal sulfide is an active material with high specific capacitance. MnS/Ni₃S₂ electrode material was hydrothermal prepared on nickel foam by a simple and time-saving method. The effects of hydrothermal reaction time and temperature on the morphology and electrochemical performances of the sample were investigated. The results show that MnS/Ni₃S₂ electrode material has high specific capacitance and excellent magnification performance, and the retention rate of specific capacitance is 90% after 2 500 cycles. A hybrid supercapacitor device is assembled with MnS/Ni₃S₂ as the positive electrode and activated carbon (AC) as the negative electrode. MnS/Ni₃S₂//AC can provide 30.2 Wh·kg⁻¹ energy density when the power density is 700 W·kg⁻¹. The specific capacitance retention is 116.0% after 3 000 cycles. It shows that MnS/Ni₃S₂ is expected to provide potential application value in supercapacitor.

Keywords: heterojunction; manganese sulfide; nickel sulfide; sulfide; supercapacitor

长久以来过度消耗化石燃料所造成的环境问题频发, 导致人类的生产和发展存在许多不安定因素^[1]。在全球能源领域技术飞速发展的环境下, 大力发展可再生能源是缓和环境变化的有效途径之一, 因此开发新能源是迫切的, 也是国家后续发展的比较重要的一环^[2]。太阳能、风能等是理想的可

再生能源。受限于它们不能提供持续能量供应的特点而难以为许多器件直接供能, 这就对储能设备的发展提出了挑战。

超级电容器凭借功率密度高、可快速充/放电和耐用性强等优点备受关注^[3]。根据电极材料储能机理可将其分为双电层超级电容器、法拉第准电容器

收稿日期: 2022-12-13。 修订日期: 2023-02-27。

基金项目: 国家自然科学基金(21607013); 陕西省自然科学基金(2020JM-221); 陕西省重点研发项目(2022GY-358); 长安大学中央高校基本科研业务费专项资金资助(300102310203, 300102311405, 300102312405, 300102312406); 大学生创新创业训练计划项目(S202210710247)。

第一作者: 郑佳红(1983—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2022-12-13.

Revised date: 2023-02-27.

First author: ZHENG Jiahong (1983—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: jhzheng@chd.edu.cn

2 大类。其主流电极材料有碳素材料、导电聚合物和金属氧化物等。碳素材料价格低廉、化学稳定性好,可在多种环境下正常工作。然而依靠物理吸附作用储存电能的方式决定了其有限的质量比电容无法满足大型储能设备的要求,因此人们开始更多关注通过化学反应存储电荷的 Faraday 准电容器^[4-5]。以聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩为代表的导电聚合物易聚合、容量高,但是该类材料普遍存在使用寿命短、离子传输较慢的缺点^[6]。与之相比,金属化合物凭借低成本、高安全性等优点而备受关注。镍是一种化学性质活泼的金属,可与氧、硫、磷等元素组成多种化合物,如 NiO、Ni₃S₂、NiS、Ni₉S₈、NiP 等^[3, 7-8]。在众多镍基化合物中, Ni₃S₂ 导电性好、电子传输速度快。在碱性电解液中,具有多种价态的镍离子与羟基发生 Faraday 反应来存储/释放能量^[9]。例如 Lin 等在 Poloxamer (F127) 的辅助作用下,通过一步水热制备出质量轻、粒径均匀且具有介孔结构的 rGO-Ni₃S₂ 复合物,在 1 A·g⁻¹ 电流密度下材料比电容可达 1 315 F·g⁻¹, 10 A·g⁻¹ 时可保持 1 050 F·g⁻¹ (79.8%)。经过 1 000 次充放电循环后,比电容增加了近 15%,表明 rGO-Ni₃S₂ 具有良好的耐久性^[10]。

不同过渡族金属硫化物复合生长组成的异质结构得益于其会在两相界面处诱导出较强的内部电场的特性,有益于充/放电过程中的电子传输^[11-12],并且以此为活性物质制备的电极材料在碱性电解质水溶液中具有高理论比电容、高电子电导率和丰富的价态转变^[13]。因此构建具有异质结构的电极材料被视作一种获得具有优异性能超级电容器的有效策略。例如 Wang 的研究团队在泡沫镍上水热生成 Ni₃S₂@MoS₂ 复合材料,并研究了硫代乙酰胺的加入量对形貌及电化学性能的影响,电化学测试结果表明:具有异质结构的 Ni₃S₂@MoS₂ 材料比电容 (848 F·g⁻¹) 大约是 Ni₃S₂ 样品 (425 F·g⁻¹) 的 2 倍,在 6 A·g⁻¹ 的电流密度下循环 2 000 圈后比电容依旧可以保持在 91%^[14]。

依靠氧化还原反应储存电荷的方式在为赝电容超级电容器带来超高比电容的同时,也使其具有低的电容保持率和较差的电化学稳定性。这是由于大电流密度下迟缓的反应动力学问题和活性材料结构被破坏所导致^[15-16]。为了缓解这一弊端,前人已做大量的工作,例如制备超细纳米颗粒、与导电优良且结构稳定的碳材料衍生物复合、制备空心或多壳层结构等^[17]。值得注意的是,采用在集流体上原位

生长纳米阵列的方式制备电极材料,不仅使活性物质分布更加均匀,而且还可以避免传统制备方法中粘合剂和导电剂对超级电容器性能的影响,有效促进电荷转移和提高电导率^[18]。

利用泡沫镍为基底和镍源,外加锰、硫元素,通过溶剂热法在泡沫镍表面生长 MnS/Ni₃S₂ 复合材料,研究 Mn 的添加量、水热反应时间、温度对样品形貌和电化学性能的影响。结果表明:在 1 A·g⁻¹ 电流密度下, MnS/Ni₃S₂ (2 825.6 F·g⁻¹) 的比电容是 Ni₃S₂ (828.6 F·g⁻¹) 的 3 倍多。在电流密度为 20 A·g⁻¹ 时,比电容可以保持 72.7%。此外,经过 2 500 次循环后, MnS/Ni₃S₂ 比电容仍然保持在 90%,说明 MnS/Ni₃S₂ 电极结构稳定性强。以 MnS/Ni₃S₂ 和 AC 为正、负极材料组装混合型超级电容器(ASC),在功率密度为 700 W·kg⁻¹ 时可提供 30.2 Wh·kg⁻¹ 的能量密度,在 3 000 圈循环充放电测试后比电容保持率为 116.0%,为 MnS/Ni₃S₂ 在超级电容器的中实际应用提供参考。

1 实验

1.1 样品制备

所有化学试剂均购于国药集团化学试剂有限公司,未经进一步纯化直接使用。将泡沫镍均切割为 2 cm×2 cm,分别浸没在盐酸溶液(2 mol/L)、去离子水和无水乙醇中超声去除表面氧化物,真空干燥至恒重备用。将 0.25 mmol MnCl₂ 和 0.4 mmol 硫脲分别加入 30 mL 去离子水中,搅拌溶解后将 2 种溶液混合,持续搅拌 10 min 以形成均相溶液。将其与泡沫镍一同转移至 80 mL 反应釜中拧紧,烘箱中 180 °C 保温 60 min,反应结束后自然冷却至室温,用去离子水和乙醇充分冲洗镍片表面后真空干燥。为了获得最佳的反应条件,研究了 Mn 的添加量、水热反应时间、温度对样品形貌及电化学性能的影响。

1.2 样品表征

样品物相组成通过德国 BrukerX 射线衍射仪(XRD)定性分析,设备型号为 Bruker D8AA25,使用 Cu K_α 射线(XRD, 40 kV, 60 mA)。样品的微观形貌通过日本日立 S-4800 扫描电子显微镜(SEM)和 Tecnai F30G2 透射电子显微镜(TEM)进行观察。样品的元素组成价态通过英国赛默飞 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB Xi+型)进行分析。

1.3 电化学测试

三电极体系采用铂片为对电极,饱和甘汞为参

比电极。两电极体系利用活性炭(AC)为负极, 与工作电极之间用无纺布隔开。AC 与聚四氟乙烯分散液(PTFE)以 8:1 的质量比在研钵中混合均匀, 将浆料涂覆于泡沫镍(1 cm×1 cm)表面, 60 °C 真空干燥至质量不变。所有测试使用上海辰华 CHI 660E 电化学工作站, 在 6 mol/L 的 KOH 电解液中进行。质量比电容(C_m)、质量功率密度(E_m)、质量能量密度(P_m)分别通过以下公式计算得到^[19-20]:

$$C_m = \frac{I \times \Delta t}{M \times \Delta V} \quad (1)$$

式中: I 、 Δt 和 ΔV 分别代表充放电电流(A)、放电时间(s)和工作电压窗口(V); 三电极体系中 M 为泡沫镍表面生长的活性物质的质量, ASC 器件中 M 为泡沫镍表面生长的活性物质的质量及 AC 质量之和。

$$E_m = \frac{C_m \times \Delta V^2}{7.2} \quad (2)$$

$$P_m = \frac{E_m \times 3600}{\Delta t} \quad (3)$$

所有样品的体积比电容(C_v)、体积能量密度(E_v)和体积功率密度(P_v)可以用式(4)进行计算:

$$M_v = \rho M_g \quad (4)$$

式中: M_v 代表体积比电容、体积能量密度或体积功率密度; M_g 代表相应的质量比电容、质量能量密度或质量功率密度; ρ 是电极材料的堆积密度, 最优条件下制备的电极材料堆积密度为 $0.0113 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

图 1 为所制备材料的 XRD 谱。对泡沫镍进行测试, 结果如图 1 中所示, 衍射角分别位于 44.5° 、 51.8° 、 76.3° , 对应 Ni (JCPDS No. 04-0850) 的(111)、(200)、(220)晶面^[14]。其他 2 种材料同样具有 Ni 的晶面衍射峰, 这是因为制备过程采用泡沫镍作为基底的原因。制备过程中不引入锰元素的样品 XRD 谱, 在 21.7° 、 31.1° 、 49.7° 和 55.1° 处存在衍射峰, 分别对应 Ni₃S₂ (JCPDS No. 44-1418) 的(101)、(110)、(113)和(122)晶面^[21]。图 1 中锰元素添加量为 0.25 mmol 的样品 XRD 谱, 排除上述泡沫 Ni、Ni₃S₂ 的衍射峰后, 位于 38.2° 、 49.9° 和 55.1° 处的衍射峰可归因于 MnS (JCPDS No. 40-1289) 的(102)、(103)和(201)晶面^[22], 表明 MnS/Ni₃S₂ 成功合成。

2.2 微观形貌分析

图 2 为泡沫 Ni 和 Ni₃S₂ 的 SEM 照片。从图 2a 可以看出, 泡沫 Ni 表面分布的是大小不一的 Ni 晶

粒且较为平整。而 Ni₃S₂ 的形貌是尺寸分布均匀的纳米片, 且纳米片相互交错(图 2b)。

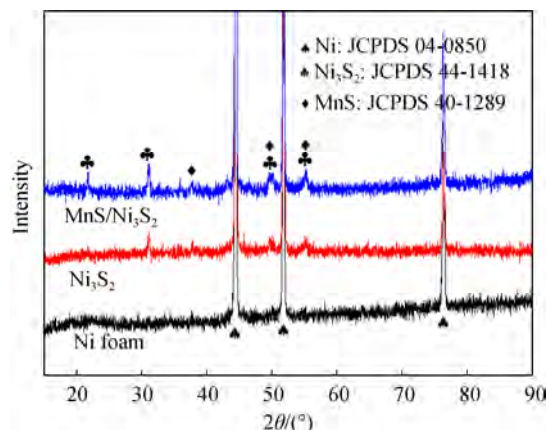
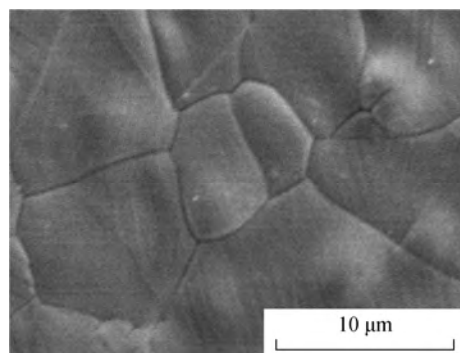
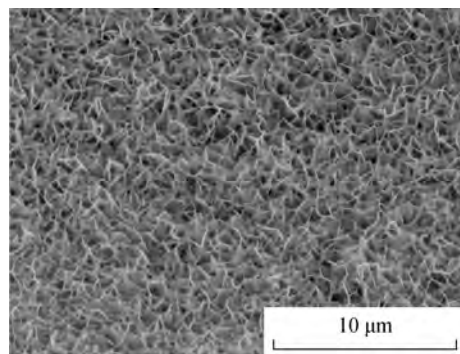


图 1 不同样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of different samples



(a) Ni foam



(b) Ni₃S₂

图 2 泡沫镍和 Ni₃S₂ 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of Ni foam and Ni₃S₂

锰元素的添加量为 0.25 mmol, 反应温度为 180 °C, 不同水热反应时间的样品 SEM 照片如图 3 所示。照片右上角的插图为相应样品的高倍率 SEM 照片。水热反应时间为 30 min 的样品如图 3a 所示。从图 3a 可以看出, 具有棒状结构的 MnS 错综复杂地覆盖在 Ni₃S₂ 纳米片上, MnS 纳米棒表面比较粗糙, 直径约为 200 nm, 长度约为 5 μm。当水热反应时间为 60 min 时, Ni₃S₂ 表面的 MnS 纳米棒逐渐

加粗转变为微米棒, 直径约为 500 nm, 并且棒状表面生长出厚度为 30 nm 的纳米片(图 3b)。随着水热反应时间延长至 90 min (图 3c), Ni_3S_2 表面的 MnS 微米棒更加致密(图 3c), 但是从右上角插图可以看出, Ni_3S_2 不再是相互交错的纳米片结构, 而是变为颗粒堆积类似的膜状结构。结合电化学分析数据, 选定水热反应时间 60 min 为最佳制备条件。

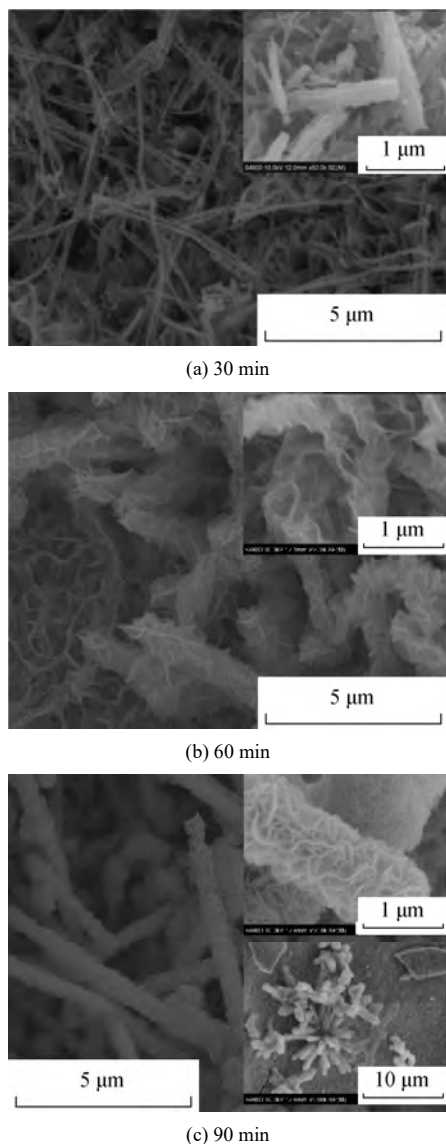


图 3 不同水热生长时间样品的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of $\text{MnS}/\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$ with different hydrothermal growth times

图 4 给出的是在水热时间为 60 min 时, 不同反应温度下制备出的样品的 SEM 照片。在 140 °C 下, Ni_3S_2 纳米片上生长的细棒状的 MnS 如图 4a 所示。如图 4b 所示, 当反应温度升高到 160 °C 时, Ni_3S_2 纳米片尺寸减小, 同时可以看出在其表面上生长的 MnS 形貌为细棒状和少量片状, 明显比反应温度为

140 °C 时 MnS 生长的致密。从其右上角的插图可以看出, MnS 纳米片是以纳米棒为核心, 逐渐向周围生长。当反应温度持续升高到 200 °C 时, Ni_3S_2 不再保持纳米片形貌, 变为颗粒堆积类似的膜状结构。此外, Ni_3S_2 表面生长的 MnS 棒状形貌消失, 相互交错的片状形貌保留, 但在 Ni_3S_2 表面分布非常稀疏, 如图 4c 所示。

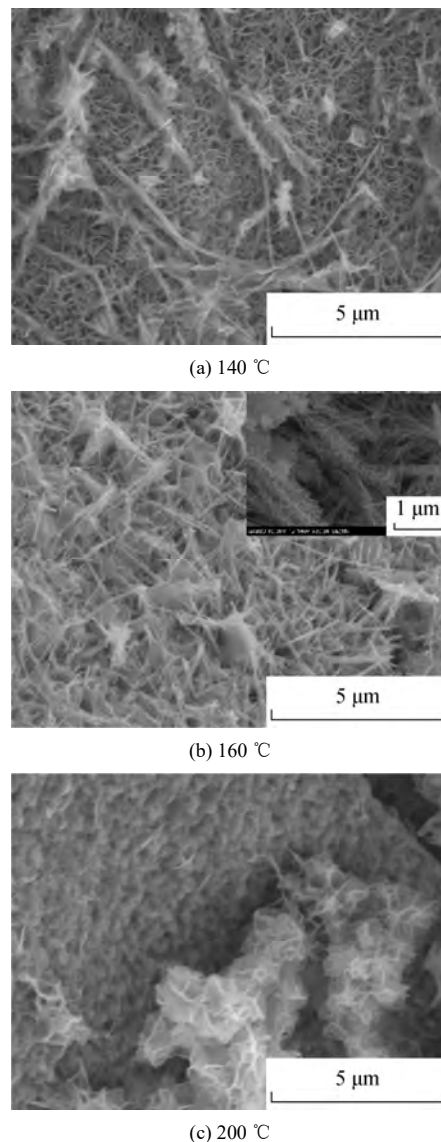


图 4 不同水热温度样品的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of $\text{MnS}/\text{Ni}_3\text{S}_2$ with different hydrothermal temperature

2.3 TEM 分析

图 5 为样品的 TEM 照片。从图 5a 可以看出, 样品存在片状和棒状形貌, 与前述 SEM 观察到的结果相一致。图 5b 为片状物质的高分辨透射电镜图片 (HRTEM), 可观察到三处晶面间距分别为 $d=0.40$ 、 0.28 、 0.23 nm, 分别对应 Ni_3S_2 (JCPDS No. 44-1418)

的(101)、(110)和(021)晶面,这与 XRD 测试结果相一致^[21]。其环状选区电子衍射图(SADE)见图 5c,表明 Ni₃S₂ 是多晶结构,测量衍射环的直径,可推测出其由内而外分别对应 Ni₃S₂ 的(003)、(113)、(015)

晶面^[9-10, 18]。图 5d 为棒状物质的 HRTEM 照片,可观察到晶面间距 $d=0.20$ nm,对应 MnS (JCPDS No. 40-1289)的(110)晶面^[22]。其 SADE 图(图 5e)呈现出规律的斑点阵列,意味着 MnS 以单晶材料的形式存在。

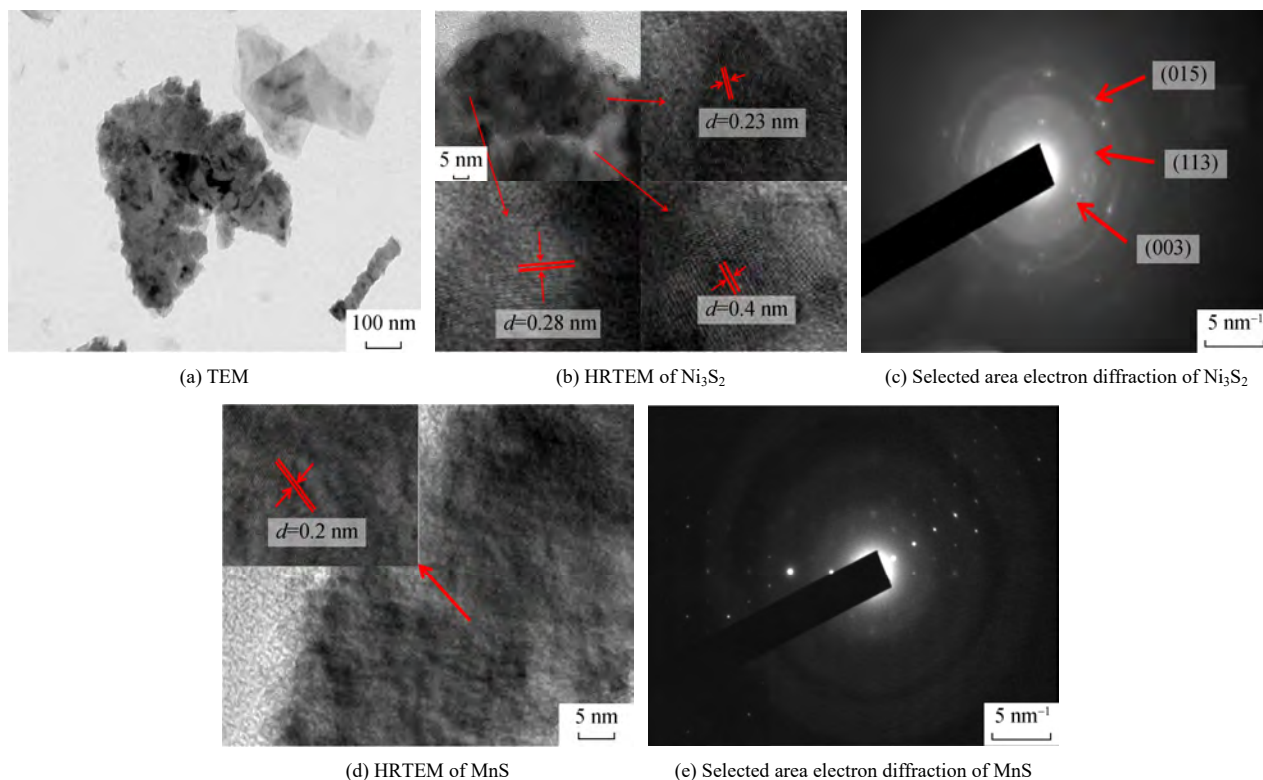


图 5 MnS/Ni₃S₂ 的 TEM 照片
Fig. 5 TEM images of MnS/Ni₃S₂

2.4 XPS 分析

使用 XPS 对 MnS/Ni₃S₂ 的组成和元素价态做进一步验证。样品的 XPS 总谱如图 6a 所示。样品存在 Ni、Mn、O、C、S 元素,表明 MnS/Ni₃S₂ 成功合成。其中 C 元素的峰归因于 XPS 测试采用污染碳成分校正的原因,显著的 O 元素归因于空气中氧气和水分污染的结果^[23]。

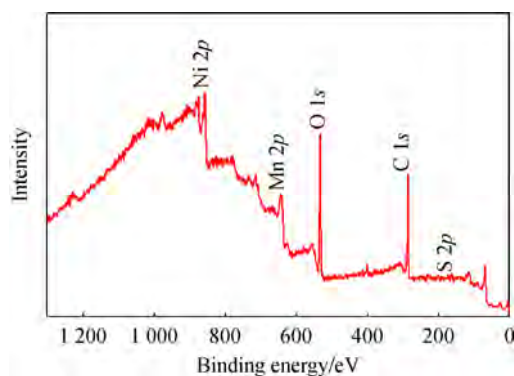
在 Ni 2p 的高分辨能谱中(图 6b)可观察到当结合能为 855.6 eV 和 873.5 eV 时,分别对应 Ni 2p_{3/2} 和 Ni 2p_{1/2} 的自旋轨道峰,自旋分离能为 17.9 eV,说明样品中含有+2 价 Ni 元素^[18]。结合能位于 856.4 eV 和 874.2 eV 处的特征峰对应 Ni 2p_{3/2} 和 Ni 2p_{1/2},表明 Ni 以+3 价形式存在^[18]。而位于 862.0 eV、880.0 eV 处的特征峰对应卫星峰(标注为 Sat.),位于 852.3 eV 处的特征峰归因于金属镍^[24]。如图 6c 所示是 Mn 2p 的高分辨能谱,结合能位于 642.3 eV 和 657.3 eV 处特征峰分别对应 Mn 2p_{3/2} 和 Mn 2p_{1/2},表明 Mn 以+2 价的形式存在^[21,25]。S 2p

的高分辨能谱如图 6d 所示,以 162.5 eV 和 164.1 eV 为中心的特征峰分别代表 S 2p_{3/2} 和 S 2p_{1/2},是金属与硫元素键合的结果,而结合能位于 169.0 eV 的卫星峰是由于样品表面少量物质与氧元素反应所造成^[26]。

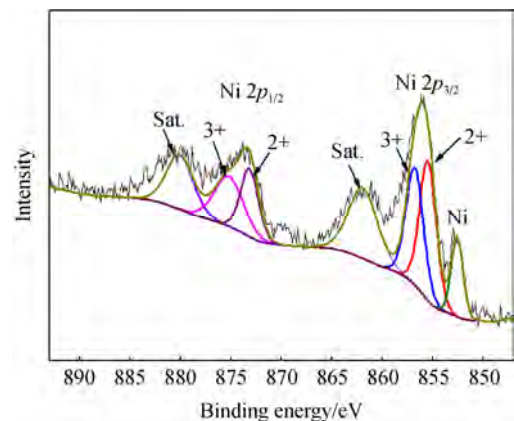
2.5 电化学性能分析

研究了不同锰的添加量、不同水热反应时间及温度条件对电化学性能的影响,结果如图 7 所示。首先,选定反应温度为 180 °C、反应时间为 60 min,在电流密度为 1 A·g⁻¹ 时,含有不同锰添加量样品的恒电流充放电测试(GCD)曲线如图 7a 所示。根据式(1)计算,随着锰添加量的增加,样品的比电容先增加后减小。当锰的添加量为 0.25 mmol 时,样品具有最大的比电容为 2 825.6 F·g⁻¹,是不添加锰的样品的比电容(828.6 F·g⁻¹)的 3 倍多。

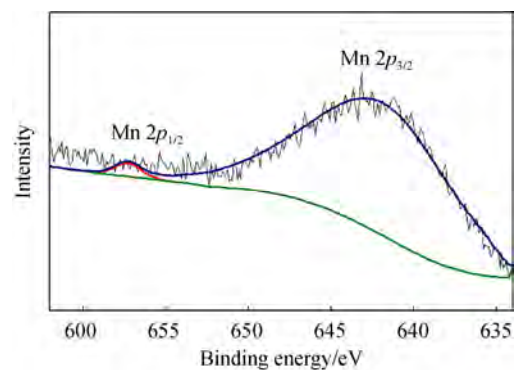
选定锰的添加量为 0.25 mmol,在 180 °C 下具有不同水热时间(30、60 min 和 90 min)的样品在 1 A·g⁻¹ 电流密度下的 GCD 曲线如图 7b 所示。经



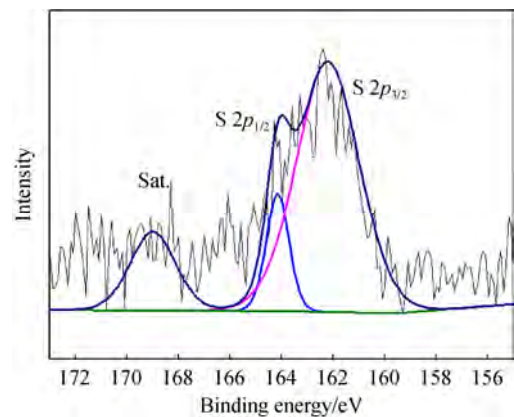
(a) Survey spectrum



(b) Ni 2p



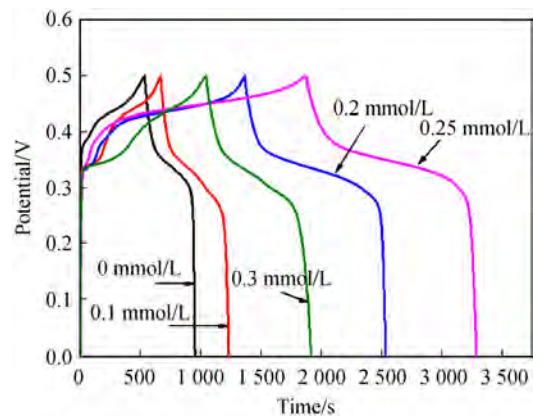
(c) Mn 2p



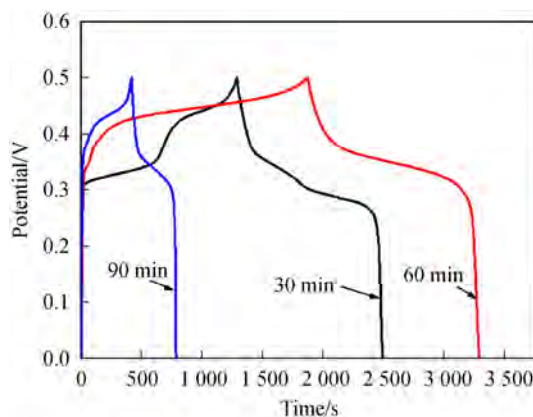
(d) S 2p

Sat. is satellite.

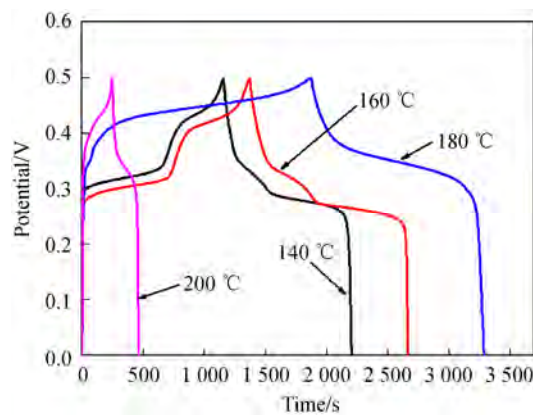
图6 MnS/Ni₃S₂的XPS谱
Fig. 6 XPS spectra of MnS/Ni₃S₂



(a) Constant current charge and discharge test (GCD) curves with different Mn contents



(b) GCD curves of MnS/Ni₃S₂ prepared at different hydrothermal times



(c) GCD curves of MnS/Ni₃S₂ prepared at different temperatures

图7 不同条件下制备样品的电化学性能

Fig. 7 Electrochemical performance of samples prepared under different conditions

计算得出样品比电容分别为 $2\ 399.7\ \text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $2\ 825.6\ \text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $735.4\ \text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ ，因此可知，反应时间为 60 min 为最佳的水热反应时间。结合前述 SEM 分析可知，60 min 时样品中具有棒状结构的 MnS 由许多超薄纳米片组成，其与 Ni₃S₂ 纳米片相互作用有效提高材料比电容。当水热时间延长至 90 min，MnS 纳米棒上生长的片状极为致密，阻

碍了电解液与其充分接触, 并且 Ni₃S₂ 形貌由纳米片状生长为块状, 两者共同作用导致电极比电容发生断崖式降低。

在锰添加量为 0.25 mmol, 反应时间 60 min 条件下, 改变反应温度, 研究样品的电化学性能如图 7c 所示。根据式(1)计算可知, 随着反应温度的增加, 样品比电容先增大后减小, 即 2 094.0 F·g⁻¹ (140 °C)、2 587.7 F·g⁻¹ (160 °C)、2 825.6 F·g⁻¹ (180 °C)、434.3 F·g⁻¹ (200 °C)。这是因为 MnS 的形貌随反应温度的升高由纳米棒状变为纳米棒和纳米片相结合, 最后完全变为相互交错的纳米片, MnS 参与反应的活性位点逐渐增加, 因此比电容逐渐增大。但是, 当反应温度为 200 °C 时, 样品比电容下降比较严重。这主要是因为 Ni₃S₂ 不再保持纳米片形貌, 变为颗粒堆积类似膜状形貌, 导致 Ni₃S₂ 参与反应的活性位点减小, 同时 Ni₃S₂ 表面分布的 MnS 变得稀疏, MnS 参与反应的活性位点也减少, 使得样品的比电容下降比较严重。因此, 反应温度为 180 °C 为最佳的反应温度。

综合上述实验结果分析可知, 本工作的最佳实验条件为锰的添加量为 0.25 mmol, 水热反应时间为 60 min, 反应温度为 180 °C。后续的电化学性能测试都是在最佳实验条件下制备的样品。

对最佳实验条件下制备的 MnS/Ni₃S₂ 进行电化学性能表征, 结果如图 8 所示。图 8a 是 MnS/Ni₃S₂ 在不同扫速下的循环伏安曲线(CV), 都具有明显的氧化还原峰, 证实了 MnS/Ni₃S₂ 电极是通过法拉第反应提供能量^[5]。随着扫速增加, 氧化峰朝正电压方向移动, 还原峰朝负电压方向移动, 这主要是由界面反应动力学和离子、电子输运速度较慢引起的^[27]。上述可逆电化学反应可总结如下^[18, 21]:

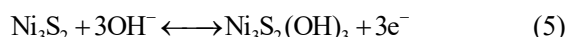


图 8b 给出了 MnS/Ni₃S₂ 电极的 GCD 曲线, 测试工作电压窗口为 0~0.5 V。根据式(1)计算可知 MnS/Ni₃S₂ 电极在不同电流密度下的比电容分别为 2 825.6 F·g⁻¹ (1 A·g⁻¹)、2 643.0 F·g⁻¹ (2 A·g⁻¹)、

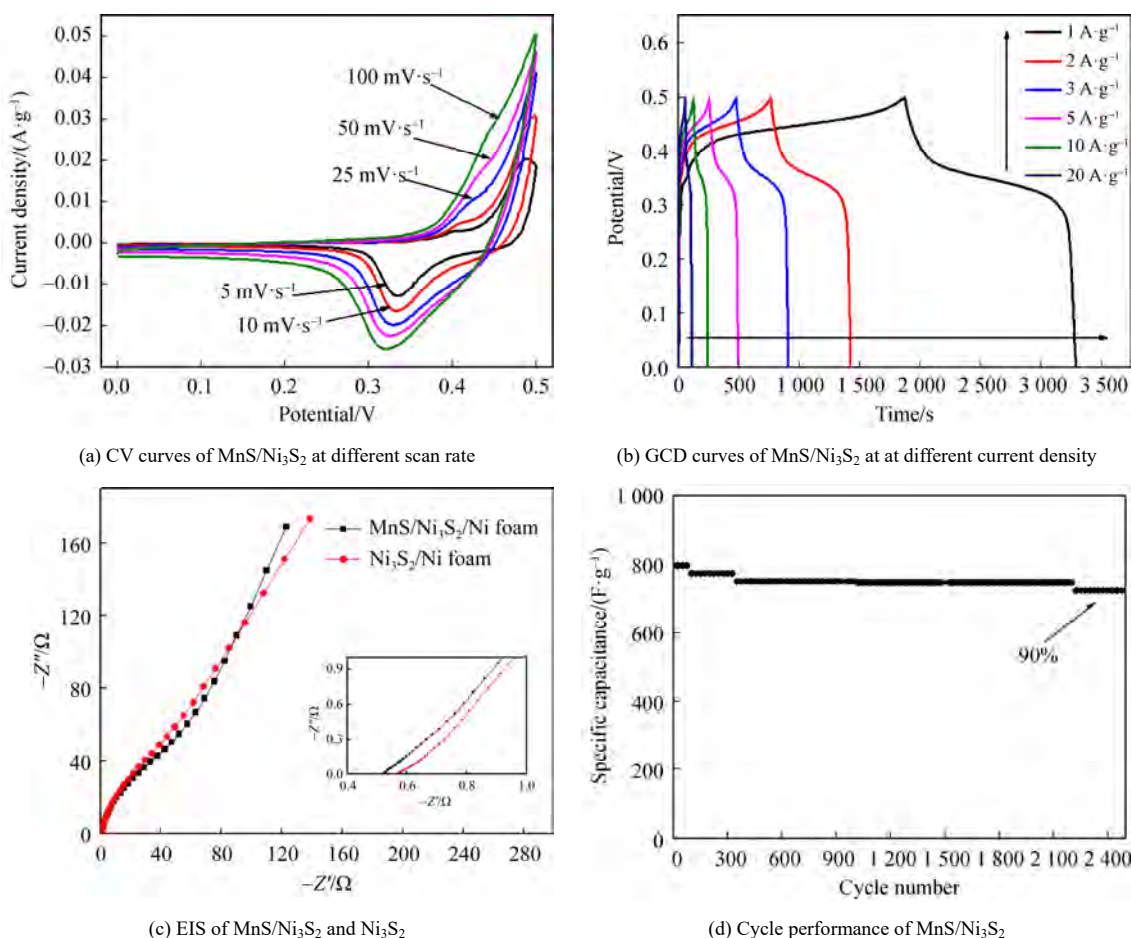


图 8 MnS/Ni₃S₂ 电极材料的电化学性能

Fig. 8 Electrochemical properties of MnS/Ni₃S₂ electrode materials

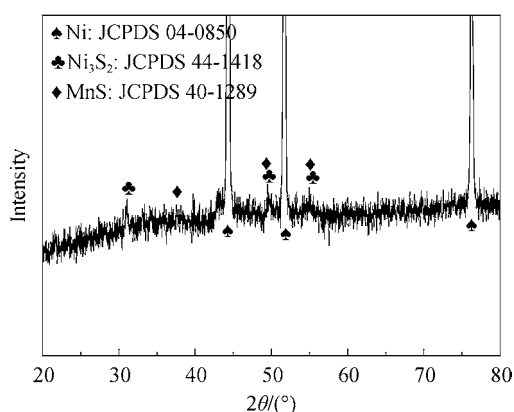
$2\,567.9\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ($3\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$)、 $2\,361.4\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ($5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$)、 $2\,290.1\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ($10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$)及 $2\,056.7\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ($20\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$)。比电容随电流密度的增大发生不同程度的衰减,这种现象是由大电流带来的电解液浓差极化造成的^[28]。 $\text{MnS}/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 电极在 $20\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高电流密度下,比电容是 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的72.7%,表明其具有优异的倍率性能。

图8c为 Ni_3S_2 和 $\text{MnS}/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 电化学阻抗谱(EIS),插图为高频区的局部放大图。EIS曲线由高频区的半圆及低频区倾斜的直线组成,其中:半圆与横轴的截距表示电容器的等效串联电阻(R_s),从插图中可知, Ni_3S_2 和 $\text{MnS}/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 的等效串联电阻分别为 $0.53\ \Omega$ 和 $0.58\ \Omega$;高频区的半圆与电极/电解质界面上的电荷转移相关,直径越小意味着电荷越容易转移,可用 R_{ct} 来表示;倾斜的直线与电化学反应中的离子扩散有关,斜率越高代表电化学性能越好(Z_w)^[29–30]。从图8c可以看出: $\text{MnS}/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 的 R_s 、 R_{ct} 比 Ni_3S_2 小, Z_w 却相反,这意味着 $\text{MnS}/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 电极的离子和电子转移更快,更有利于电化学反应的进行。图8d是 $\text{MnS}/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 在电流密度为 $50\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的循环稳定性曲线图,循环2 500圈后比电容保持率为90%,证明电极具有良好的循环稳定性。

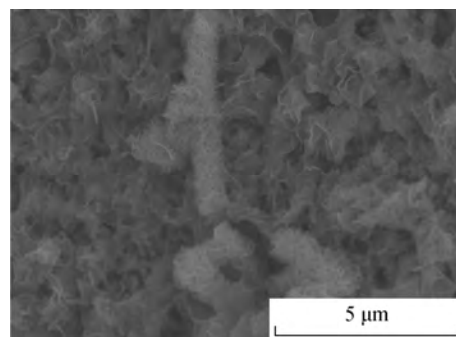
在样品进行循环稳定性测试之后,再次对其进行XRD、SEM测试分析,结果如图9所示。从图9a可以看出:样品在 31.1° 、 49.7° 和 55.1° 处存在的衍射峰对应 Ni_3S_2 ^[21],位于 38.2° 、 49.9° 和 55.1° 处的衍射峰对应 MnS ^[22],意味着在循环测试前后电极材料的活性物质成分保持不变。图9b为循环测试后样品的SEM低倍放大图。从图9b可以看出, Ni_3S_2 和 MnS 的形貌没有发生明显的变化, MnS 微米棒的直径相比循环测试前未发生明显的变化,仍保持500 nm左右,棒上附有厚度为30 nm的纳米片。但 MnS 微米棒的数量与循环测试前(图3b)相比明显减少,且中间发生断裂。这是因为多次充放电过程导致活性物质体积发生变化,部分从电极表面脱落。

将 $\text{MnS}/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 和AC分别作为正、负极组装ASC研究其电化学性能。图10a为三电极体系下,正、负极材料在扫速为 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时的CV曲线图。可以看出, CV曲线形状区别显著,负极材料呈现出近似矩形,正极材料具有氧化还原峰,说明器件为非对称型^[31]。为了寻找最佳工作电压窗口,在 $25\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速率下进行CV测试(图10b)。从图10b可以看出,在1.5 V位置处有极化的趋势,因此选定 $-1\sim 1.4\text{ V}$ 为最佳工作窗口。图10c为两电极体系下,不同扫描速率的CV曲线,低电位一侧

更趋向于矩形,高电位一侧面积较大,表明ASC是由化学反应和物理吸附共同作用提供能量^[32]。图10d为不同电流密度下ASC的GCD曲线,根据式(1)~式(4)计算ASC的能量密度及功率密度如图10e所示,在功率密度为 $700.0\text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时ASC可提供 $30.2\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($0.34\text{ Wh}\cdot\text{cm}^{-3}$)能量密度,优于已报道的类似化合物: $\text{MnS}/\text{三维石墨烯}$ ($26.87\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ at $500\text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[33]、 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{多壁碳纳米管}/\text{AC}$ ($19.8\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ at $798\text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[34]、 $\text{Co}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{ sulphide}/\text{还原氧化石墨烯}$ ($22.3\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ at $750\text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[35]、 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{AC}$ ($14.9\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ at $797\text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[36]、 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MoS}_2/\text{AC}$ ($21.7\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ at $400\text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[37]。 $\text{MnS}/\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{AC}$ 循环稳定性曲线如图10f所示,在前1 600圈的循环中电容持续增加,这是因为多次充放电使得电解液和两电极活性物质接触更充分,电容器性能得以完全释放。在循环3 000圈后,比电容保持率依旧维持在116.0%,这主要是因为循环开始时,部分活性材料由于表面结构及电极液的润湿性未能很好的参与到反应中,随着循环的进行,电解液与活性材料充分接触,表现为比电容有所增加。



(a) XRD pattern of samples after cyclic stability test



(b) SEM image with magnification of 10 000 times

图9 循环测试后 $\text{MnS}/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 电极材料的XRD谱和SEM照片
Fig. 9 SEM images and XRD pattern of $\text{MnS}/\text{Ni}_3\text{S}_2$ electrode material after cyclic stability test

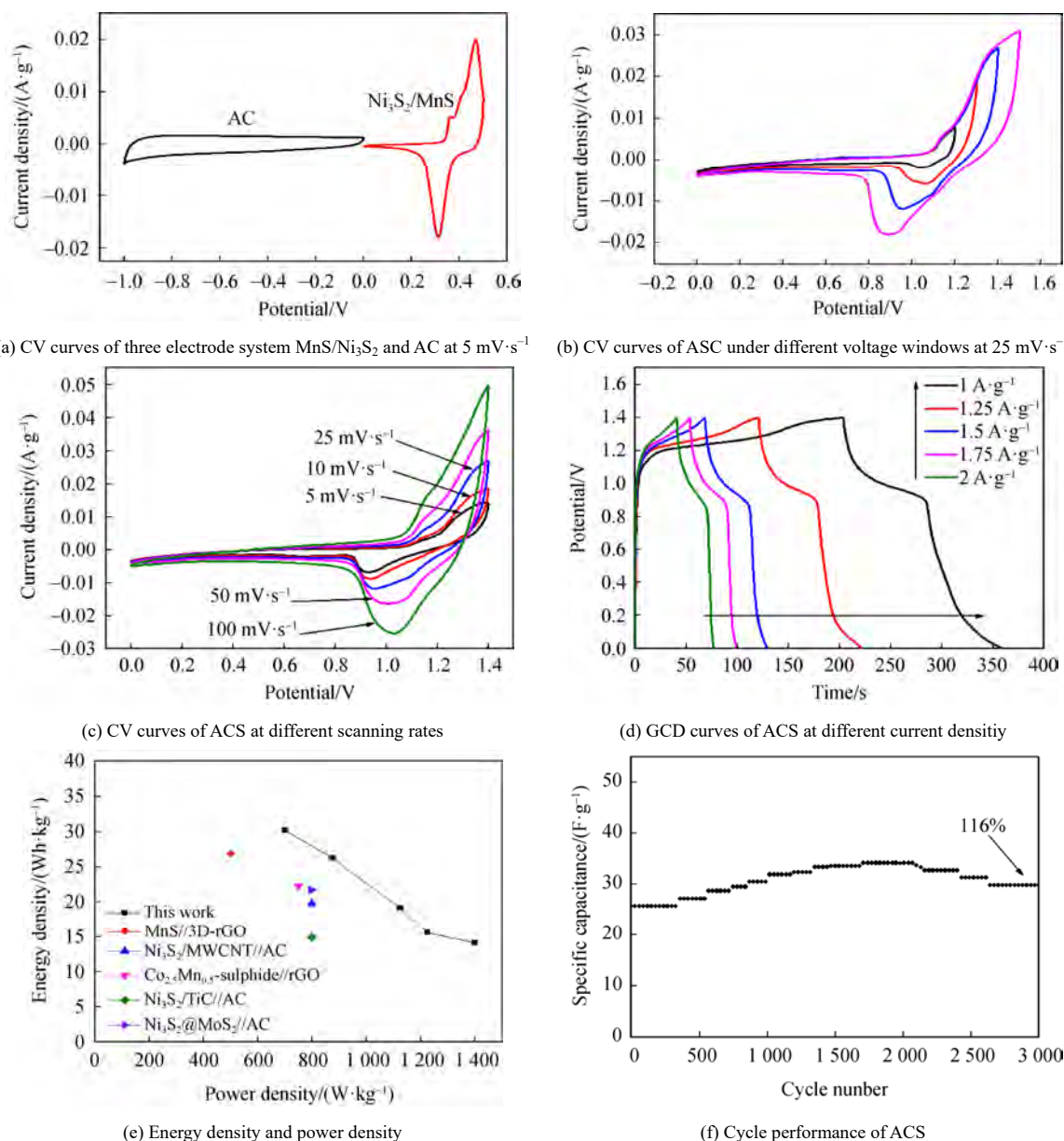


图 10 混合型超级电容器装置 ACS 的电化学性能

Fig. 10 Electrochemical performance diagrams of NiCo₂S₄//AC (ACS)

3 结论

通过一步水热法,以泡沫镍作为基底和镍源,原位生长制备出 MnS/Ni₃S₂ 电极材料。在 1 A·g⁻¹ 电流密度下比电容为 2 825.6 F·g⁻¹,是 Ni₃S₂ 的 3 倍左右。在电流密度为 20 A·g⁻¹ 时比电容的保持率为 72.7%,经过 2 500 次循环后 MnS/Ni₃S₂ 电极材料的比电容保持率为 90%,因此该电极材料具有优异的循环稳定性。MnS/Ni₃S₂ 电极材料与 AC 分别作为正、负极组装成 ASC 可以提供 30.2 Wh·kg⁻¹ 能量密度(700 W·kg⁻¹),在 3 000 次充放电循环后,样品的比电容保持率为 116.0%,因此 MnS/Ni₃S₂ 电极材料在超级电容器领域具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] WU S R, LIU J B, WANG H, et al. A review of performance optimization of MOF-derived metal oxide as electrode materials for supercapacitors[J]. *Int J Energy Res*, 2019, 43(2): 697-716.
- [2] SEPHRA P J, BARANEEDHARAN P, SIVAKUMAR M, et al. Size controlled synthesis of SnO₂ and its electrostatic self-assembly over reduced graphene oxide for photocatalyst and supercapacitor application[J]. *Mater Res Bull*, 2018, 106: 103-112.
- [3] LIANG R B, DU Y Q, XIAO P, et al. Transition metal oxide electrode materials for supercapacitors: a review of recent developments[J]. *Nanomaterials (Basel)*, 2021, 11(5): 1248.
- [4] AZADMANJIRI J, SRIVASTAVA V K, KUMAR P, et al. Two- and three-dimensional graphene-based hybrid composites for advanced energy storage and conversion devices[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(3): 702-734.
- [5] WANG Y, ZHANG X F, LI X, et al. Highly dispersed ultrasmall

- Ni(OH)₂ aggregated particles on a conductive support as a supercapacitor electrode with superior performance[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 490: 252–258.
- [6] MENG Q F, CAI K F, CHEN Y X, et al. Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials[J]. *Nano Energy*, 2017, 36: 268–285.
- [7] YU X Y, YU L, WU H B, et al. Formation of nickel sulfide nanoframes from metal-organic frameworks with enhanced pseudocapacitive and electrocatalytic properties[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54(18): 5331–5335.
- [8] MA X Q, CHEN J, YUAN B F, et al. Three-dimensional hollow nickel phosphate microspheres with controllable hoya-like structure for high-performance enzymeless glucose detection and supercapacitor[J]. *Appl Surf Sci*, 2022, 588: 152928.
- [9] ZHU T, WU H B, WANG Y B, et al. Formation of 1D hierarchical structures composed of Ni₃S₂ nanosheets on CNTs backbone for supercapacitors and photocatalytic H₂ production[J]. *Adv Energy Mater*, 2012, 2(12): 1497–1502.
- [10] LIN H L, LIU F, WANG X J, et al. Graphene-coupled flower-like Ni₃S₂ for a free-standing 3D aerogel with an ultra-high electrochemical capacity[J]. *Electrochim Acta*, 2016, 191: 705–715.
- [11] HOU L R, SHI Y Y, ZHU S Q, et al. Hollow mesoporous hetero-NiCo₂S₄/Co₉S₈ submicro-spindles: unusual formation and excellent pseudocapacitance towards hybrid supercapacitors[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(1): 133–144.
- [12] HONG X P, KIM J, SHI S F, et al. Ultrafast charge transfer in atomically thin MoS₂/WS₂ heterostructures[J]. *Nat Nanotechnol*, 2014, 9(9): 682–686.
- [13] WEI X J, LI Y H, PENG H R, et al. Metal-organic framework-derived hollow CoS nanobox for high performance electrochemical energy storage[J]. *Chem Eng J*, 2018, 341: 618–627.
- [14] WANG J, CHAO D L, LIU J L, et al. Ni₃S₂@MoS₂ core/shell nanorod arrays on Ni foam for high-performance electrochemical energy storage[J]. *Nano Energy*, 2014, 7: 151–160.
- [15] RUI X H, TAN H T, YAN Q Y. Nanostructured metal sulfides for energy storage[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(17): 9889–9924.
- [16] YANG J, YU C, FAN X M, et al. Electroactive edge site-enriched nickel-cobalt sulfide into graphene frameworks for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. *Energy Environ Sci*, 2016, 9(4): 1299–1307.
- [17] GONÇALVES J M, DA SILVA M I, HASHEMINEJAD M, et al. Recent progress in Core@Shell sulfide electrode materials for advanced supercapacitor devices[J]. *Batter Supercaps*, 2021, 4(9): 1397–1427.
- [18] CHEN J S, GUAN C, GUI Y, et al. Rational design of self-supported Ni₃S₂ nanosheets array for advanced asymmetric supercapacitor with a superior energy density[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(1): 496–504.
- [19] WANG Q S, ZHANG Y F, JIANG H M, et al. Designed mesoporous hollow sphere architecture metal (Mn, Co, Ni) silicate: a potential electrode material for flexible all solid-state asymmetric supercapacitor[J]. *Chem Eng J*, 2019, 362: 818–829.
- [20] ZHU D, YAN M L, CHEN R R, et al. 3D Cu(OH)₂ nanowires/carbon cloth for flexible supercapacitors with outstanding cycle stability[J]. *Chem Eng J*, 2019, 371: 348–355.
- [21] HUANG X, ZHANG Z G, LI H, et al. Novel fabrication of Ni₃S₂/MnS composite as high performance supercapacitor electrode[J]. *J Alloys Compd*, 2017, 722: 662–668.
- [22] ZHANG G H, XUAN H C, WANG R, et al. Enhanced supercapacitive performance in Ni₃S₂/MnS composites via an ion-exchange process for supercapacitor applications[J]. *Electrochim Acta*, 2020, 353: 136517.
- [23] NING J Y, ZHANG D, SONG H H, et al. Branched carbon-encapsulated MnS core/shell nanochains prepared via oriented attachment for lithium-ion storage[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(31): 12098–12105.
- [24] BIESINGER M C, PAYNE B P, LAU L W M, et al. X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems[J]. *Surf Interface Anal*, 2009, 41(4): 324–332.
- [25] CHEN L L, DENG H M, TAO J H, et al. Strategic improvement of Cu₂MnSnS₄ films by two distinct post-annealing processes for constructing thin film solar cells[J]. *Acta Mater*, 2016, 109: 1–7.
- [26] ABUELTOOH A M, TANTAWY N S, MAHMOUD S S, et al. High specific energy supercapacitor electrode prepared from MnS/Ni₃S₂ composite grown on nickel foam[J]. *New J Chem*, 2021, 45(39): 18641–18650.
- [27] ZHANG Z M, WANG Q, ZHAO C J, et al. One-step hydrothermal synthesis of 3D petal-like Co₉S₈/RGO/Ni₃S₂ composite on nickel foam for high-performance supercapacitors[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(8): 4861–4868.
- [28] LI H B, YU M H, WANG F X, et al. Amorphous nickel hydroxide nanospheres with ultrahigh capacitance and energy density as electrochemical pseudocapacitor materials[J]. *Nat Commun*, 2013, 4: 1894.
- [29] XIONG X B, CHEN J, ZHANG D, et al. Hetero-structured nanocomposites of Ni/Co/O/S for high-performance pseudo-supercapacitors[J]. *Electrochim Acta*, 2019, 299: 298–311.
- [30] BREDAR A, CHOWN A, BURTON A, et al. Electrochemical impedance spectroscopy of metal oxide electrodes for energy applications[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3(1): 66–98.
- [31] SHAO Y L, EL-KADY M F, SUN J Y, et al. Design and mechanisms of asymmetric supercapacitors[J]. *Chem Rev*, 2018, 118(18): 9233–9280.
- [32] JIN J L, GENG X S, CHEN Q, et al. A better Zn-ion storage device: recent progress for Zn-ion hybrid supercapacitors[J]. *Nanomicro Lett*, 2022, 14(1): 64.
- [33] PEI Y Y, LIU C F, HAN Z X, et al. Revealing the impacts of metastable structure on the electrochemical properties: The case of MnS[J]. *J Power Sources*, 2019, 431: 75–83.
- [34] DAI C S, CHIEN P Y, LIN J Y, et al. Hierarchically structured Ni₃S₂/carbon nanotube composites as high performance cathode materials for asymmetric supercapacitors[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5(22): 12168–12174.
- [35] CHEN S, CHEN H C, LI C, et al. Tuning the electrochemical behavior of Co_xMn_{3-x} sulfides by varying different Co/Mn ratios in supercapacitor[J]. *J Mater Sci*, 2017, 52(11): 6687–6696.
- [36] ZHAO Y Y, GUO J, LIU A M, et al. 2D heterostructure comprised of Ni₃S₂/d-Ti₃C₂ supported on Ni foam as binder-free electrode for hybrid supercapacitor[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 814: 152271.
- [37] HUANG L, HOU H J, LIU B C, et al. Ultrahigh-performance pseudocapacitor based on phase-controlled synthesis of MoS₂ nanosheets decorated Ni₃S₂ hybrid structure through annealing treatment[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, 425: 879–888.