

硒化镍/硫化镍纳米复合材料的制备及其电化学储能性能

黄 婷, 范金成, 谭子聪, 王志豪, 崔柯昕

(长沙理工大学材料科学与工程学院, 长沙 410114)

摘 要: 超级电容器以其充放电速度快、功率密度高、循环寿命长等优点得到了广泛应用。在超级电容器的结构中, 电极材料决定着超级电容器的电化学储能性能, 因此, 开发高性能电极材料是提升超级电容器性能的关键。本工作主要是采用溶剂热和硒化的方法在泡沫镍上合成硒化镍/硫化镍($\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$)纳米复合材料, 并对其结构和电化学储能性能进行了系统的研究。在优化制备条件下, $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 纳米复合材料比电容可达 $2482.00 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($@1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), 在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下经过 2 000 次充放电循环后, 比电容保持率仍有 68.45%, 同时其库伦效率在 97.20%~99.28%。组装的液体(6 mol/L KOH) $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2//\text{AC}$ 非对称超级电容器的比电容可达 $768.75 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($@2.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)。组装的 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2//\text{AC}$ 固态非对称超级电容器比电容达 $983.57 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($@7.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)。另外, 本工作还研究了 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2//\text{AC}$ 固态电容器集成电路特征。

关键词: 硒化镍/硫化镍纳米复合材料; 超级电容器; 电化学; 串联; 并联

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2024)07-2216-16

网络出版时间: 2024-06-24



随着社会与科技的发展, 传统化石能源的消耗量不断增加, 使得能源短缺和环境污染等问题越来越严重, 人们迫切需要发展新能源技术代替传统化石能源^[1-4]。作为一种新型电化学储能器件, 超级电容器越来越被人们关注, 它具有充放电速度快、使用寿命长、温度特性好、节约能源和绿色环保等众多优点^[5-7]。然而, 超级电容器的能量密度与市场上主流的电化学器件的能量密度相比仍有一定的差距。因此, 在保持循环稳定性的前提下, 提高超级电容器的能量密度, 降低超级电容器的生产成本是目前研究的主要方向。针对这些问题, 研究者通过开发高性能电极材料来改善超级电容器的电化学储能性能^[8-9]。合金、金属氧化物、金属硫族化合物等材料已经被用作超级电容器的电极材料, 其中, 过渡金属硫化物凭借着理论容量高、导电性能好以及电化学活性强等优点成为该领域的研究热点^[10-15]。

Hussain 等^[16]通过水热法成功制备了 $\text{CoNi}_2\text{S}_4@\text{NF}$ (CNS-NAs) 材料, 并系统研究了 CNS-NAs 的电化学性能。CNS-NAs 在 $1 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下可表现出 $2300 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比电容值。同时,

CNS-NAs 在 $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, 充放电循环 5 000 次后, 比电容仍有 93.8% 的保持率。Tamangdeng 等^[17]制备了三元 Ni-Co-Mn-S (NCMS) 空心球状结构, 作为超级电容器的电极材料, Ni-Co-Mn-S 表现出优异的电化学性能, 在电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 其比电容为 $1885 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 当电流密度增大到 $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 其比电容保持率达 79.5%, 展示出较好的倍率性能。而且 NCMS-350/ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-rGO}$ 双电极超级电容器具有较高的能量密度, 在功率密度为 $474 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 能量密度为 $67.9 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

从上述研究进展可知, 过渡金属硫族化合物具有优异的电化学性能和发展潜力。另外, 通过硫族化合物之间的复合, 可以进一步提升其电化学储能性能^[18-24]。Deng 等^[25]通过水热法成功制备了 $\text{CuSe}@\text{NiSe}$ 纳米复合材料($\text{S-CuSe}@\text{NiSe}$), 在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, 其比电容为 $1478 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 $8 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, 比电容为 $990 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。10 000 次循环后, 电容仍有 81.7% 的保持率。最近, Sun 等^[26]报道了 $\text{Co}_9\text{S}_8@\text{NiCo}_2\text{S}_4$ ($\text{CS}@\text{NCS}$) 纳米复合材料的电化学储能性能, 在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下其比电容值

收稿日期: 2024-01-02。 修订日期: 2024-02-07。

基金项目: 湖南省自然科学基金项目(2021JJ30708)。

第一作者: 黄 婷(2000—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 范金成(1978—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-01-02. Revised date: 2024-02-07.

First author: HUANG Ting (2000—), female, Master candidate.

E-mail: 1758349515@qq.com

Correspondent author: FAN Jincheng (1978—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: fanjincheng2009@163.com

达到 $2020.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, 比电容为 $1508 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。10 000 次循环后, 比电容仍有 89.8% 的保持率。材料组装成 CS@NCS/CC//AC/CC 双电极柔性超级电容器, 展示出较高的能量密度, 在 $800 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 功率密度下, 能量密度为 $58 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

本工作采用溶剂热法在泡沫镍上合成了 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 纳米复合材料, 并系统地研究了其电化学储能性能。在 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下, $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 电极材料比电容可达 $2482.00 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。以 6 mol/L KOH 溶液为电解液, 将 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 纳米复合材料与活性炭电极组装成非对称性电容器($\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ //AC), 展现出良好的电化学储能性能, 在

$2.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下, $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ //AC 的比电容为 $768.75 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。特别地, 在本研究中也以 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 纳米复合材料为电极材料组装了固态超级电容器, 其比电容高达 $983.57 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。而且电容器在串联和并联电路中, 分别表现出典型的工作电压窗口增大和电容增大的特征, 探索了 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 纳米复合材料固态超级电容器实际应用技术。

1 实验

1.1 化学试剂

本次实验药品如下所示:

表 1 实验材料和化学试剂。

Table 1 Experimental materials and chemical reagents

Material	Company	Purity
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Tianjin Kemiou Chemical Reagent Co., Ltd..	99.7%
CH_3OH	Tianjin Fuyu Chemical Co., Ltd..	Analytical purity
Ni foam	Shangdong Zhuoang Aluminum Industry CO., LTd..	Industrial grade
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd..	Analytical purity
Se	Tianjin Chemical Reagent Research Institute Co., Ltd..	Analytical purity
$\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Xilong Scientific Co., Ltd..	Analytical purity
HCl	Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd..	Analytical purity
KOH	Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd..	Analytical purity
Polyvinyl alcohol	Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd..	99.0%

1.2 样品的制备

1.2.1 泡沫镍的预处理 首先, 将裁剪好的泡沫镍($1 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$, NF)放入 3 mol/L HCl 中浸泡 5 min, 以去除表面的氧化物。然后再把泡沫镍依次转移到无水乙醇和去离子水中, 超声清洗 5 min, 此步骤重复 3 次。然后, 将其放进干燥箱, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 6 h, 干燥完毕后, 取出, 放入密封袋备用。

1.2.2 前驱体的制备 称取 4.4 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 40 mL 甲醇溶液, 磁力搅拌 30 min。搅拌结束后, 将溶液均分为 2 份, 倒入 25 mL 高压釜中, 并分别加入 1 片泡沫镍。最后密封反应釜, 将其放入鼓风干燥箱, 反应条件设置为 $120 \text{ }^\circ\text{C}$, 16 h。反应结束后, 取出泡沫镍, 依次用无水乙醇和去离子水清洗, 重复 3 次。清洗后, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 3 h, 干燥完成后, 将其放入密封袋保存。将前驱体 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 记为 Se-0-0。

1.2.3 硒化 量取 6 mL 水合肼溶解 0.01 g 硒粉, 磁力搅拌 5 min。然后加入 9 mL 去离子水、 15 mL 无水乙醇, 磁力搅拌 30 min。搅拌结束后, 将溶液均分为 2 份, 倒入 25 mL 高压釜中, 并分别加入 1 片 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 。密封反应釜, 将其放入鼓风干燥箱,

$140 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下反应 10 h。反应结束后, 依次用无水乙醇和去离子水清洗泡沫镍, 重复 3 次。清洗后, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 3 h, 干燥完成后, 将其放入密封袋保存。

将硒化反应温度改为 160 、 $180 \text{ }^\circ\text{C}$, 进行硒化。再将反应温度定为 $180 \text{ }^\circ\text{C}$, 将反应时间设置为 5、15 h, 进行硒化。

将制备条件为 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ -10 h、 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ -10 h、 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ -10 h、 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ -5 h、 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ -15 h 的样品分别记作 Se-140-10、Se-160-10、Se-180-10、Se-180-5、Se-180-15。

1.2.4 活性炭电极的制备 分别称取 0.2 g 活性炭(AC)、 1.25 g 聚偏二氟乙烯(PVDF, 2%)、 0.025 g 高性能导电炭黑(Super P)放入烧杯, 磁力搅拌 12 h。搅拌均匀后, 把它均匀涂敷在泡沫镍上。然后再将其放入真空干燥箱, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 6 h。干燥完成后, 将其放入密封袋保存。

1.2.5 固态电容器的制备 裁剪若干个 $1.0 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ 的透明隔板, 洗净备用。用双面胶缠绕隔板 3~4 圈, 然后将其置于 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 电极与碳电极中间(底部), 并确保底部粘结牢固。

称取 5 g 聚乙烯醇溶于 35 mL 去离子水中。然后再称取 5.6 g KOH 溶于 10 mL 去离子水中, 边加入边搅拌, 直到 KOH 全部溶解。将装有聚乙烯醇的烧杯放入水浴锅(烧杯上部用培养皿盖住), 90 °C 下水浴加热, 磁力搅拌 40 min, 然后用滴管缓慢向其中滴入上述 KOH 溶液, 滴完后, 在此温度下磁力搅拌 20 min (这段时间需将烧杯上部的培养皿取下)。待溶液无气泡后, 将其倒入裁剪好的微型离心管中, 然后将上述粘结好的电极放入。最后, 将其置于干燥通风处 48 h, 使其充分干燥, 干燥完成后, 将其放入密封袋保存。

1.3 样品结构和成分表征

采用 X 射线衍射技术(XRD, Bruker-D8, $\lambda=0.154\ 05\ \text{nm}$)表征样品的晶体结构; 用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800)研究样品的形貌; 用透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 F20)分析样品的内部微观结构, HRTEM 为高分辨率透射电子显微镜; 用 X 射线光电子能谱(XPS, VG Escalab210, Al-K α)和 X 射线能谱仪(EDS)分析样品的化学元素和价键状态。

1.4 样品电化学性能表征

采用电化学工作站(CHI660E, 上海辰华仪器有限公司)测试样品的电化学性能。以 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 为

工作电极, Hg/HgO 为参比电极, Pt 电极为对电极, 在 6 mol/L KOH 溶液中进行循环伏安曲线(CV)、恒电流充放电曲线(GCD)、阻抗(EIS)测试。

比电容的大小由下面的公式^[27]计算:

$$C = \frac{dQ}{SdV} = \frac{dQ}{Sdt} \frac{dt}{dV} \approx \frac{I\Delta t}{S\Delta V} \quad (1)$$

2 结果与讨论

图 1a 为 Se-0-0 和 Se-180-5 的 XRD 谱对比图。在 Se-0-0 的 XRD 谱中, 在 22.08°、31.48°、37.52°、50.18°和 55.53°处可以明显地观察到衍射峰, 分别对应于 Ni_3S_2 的(101)、(110)、(003)、(211)和(300)晶面(JCPDS 44-1418)。44.4°、51.6°和 76.1°处的尖锐衍射峰是泡沫镍基体的衍射峰, 分别对应 Ni 的(111)、(200)和(220)晶面(JCPDS 04-0850)。在 Se-180-5 的 XRD 谱中, 除了 Ni_3S_2 的衍射峰外, 在 21.22°、29.95°、42.98°、48.06°和 53.20°处还观测到了 Ni_3Se_2 的衍射峰, 分别对应于 Ni_3Se_2 的(101)、(110)、(202)、(113)和(104)晶面(JCPDS 19-0841)。对比不同硒化条件得到的样品的 XRD 谱(见图 1b 和图 1c), 都观测到了 Ni_3S_2 和 Ni_3Se_2 衍射峰, 说明硒化后的样品为 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 复合材料^[28-29]。

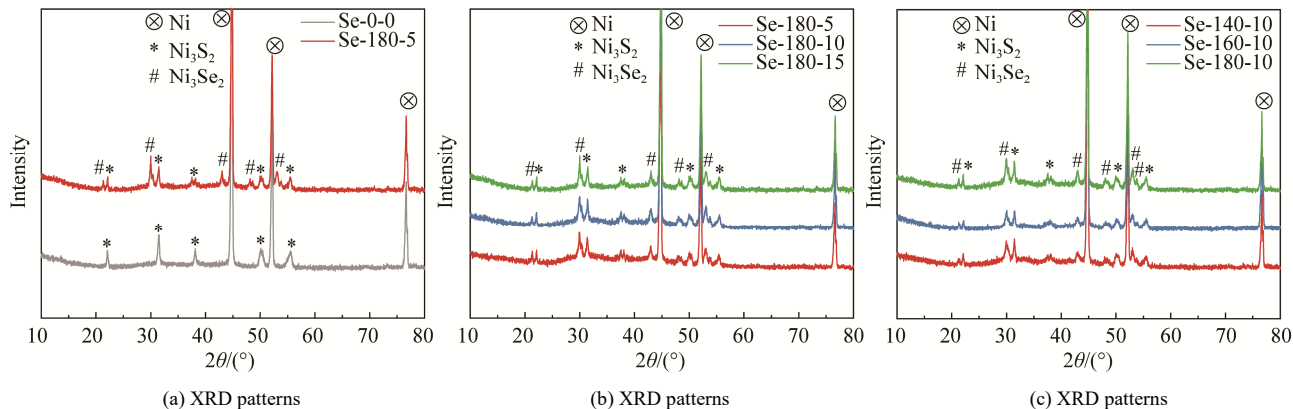


图 1 不同条件下生长的样品(Ni_3S_2 和 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$)的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of Ni_3S_2 and $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ with different conditions

图 2 为 Se-0-0 和 Se-180-5 的 SEM 和 TEM 照片。显然, 在硒化之前, 样品呈现 Ni_3S_2 纳米棒结构(见图 2a)。硒化后, 在 Ni_3S_2 纳米棒表面形成了一些 Ni_3Se_2 纳米球, 而且在纳米棒顶部 Ni_3Se_2 纳米球呈堆积状态(见图 2b)。图 2c 和图 2d 分别为 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 纳米复合材料的 TEM 和 HRTEM 照片。由图 2c 可见, 纳米棒的顶部堆积了 Ni_3Se_2 纳米材料, 而在 HRTEM 照片中, 观测到了 Ni_3S_2 (202)晶面($d=0.201\ \text{nm}$)和 Ni_3Se_2 (220)晶面($d=0.150\ \text{nm}$), 在 Ni_3S_2 和 Ni_3Se_2 之间出现了非晶界面(图 2d 中白色线区域内)。

对比不同硒化条件下的 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 纳米复合材料(见图 3), 它们结构类似, 都是在 Ni_3S_2 纳米棒表面生长了 Ni_3Se_2 纳米球, 顶部形成了堆积的 Ni_3Se_2 纳米球, 不同的是, 不同硒化条件下, Ni_3Se_2 纳米球的密集程度不同。

为了进一步研究硒化后样品的价键状态, 对 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 纳米复合材料进行了 XPS 表征, 图 4a~图 4d 为典型样品(Se-180-5)的 XPS 谱。在 XPS 谱中, 清晰地观察到了 Ni、Se 和 S 元素对应的峰。图 4b 为 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 纳米复合材料中 Ni 2p 的高分辨率

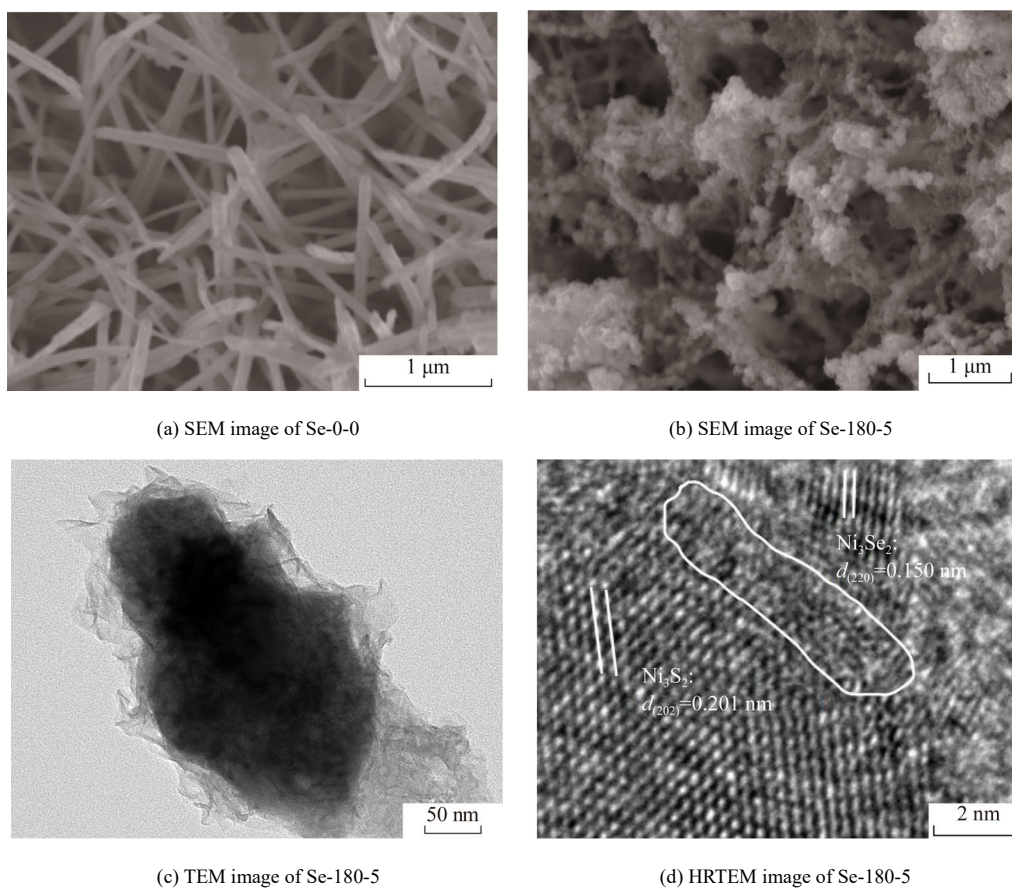


图 2 Se-0-0 和 Se-180-5 的扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)照片
Fig. 2 SEM and TEM images of Se-0-0 and Se-180-5

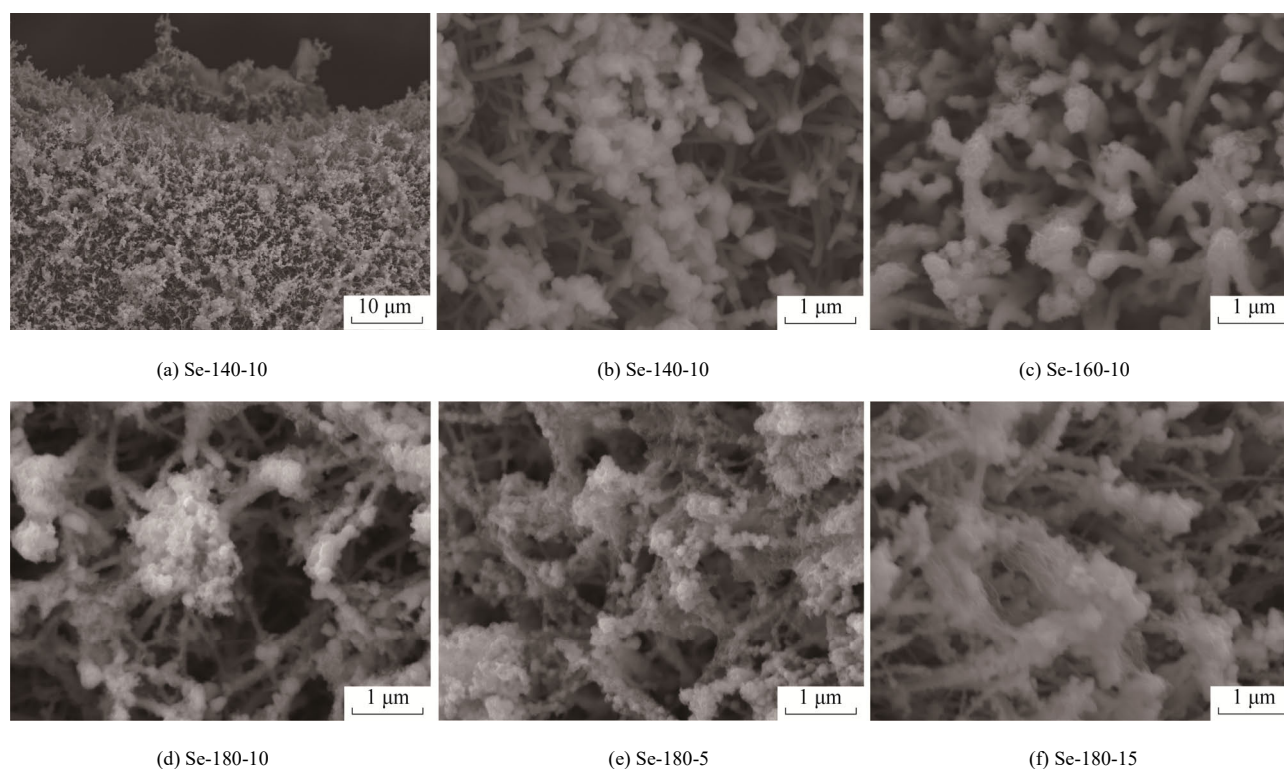
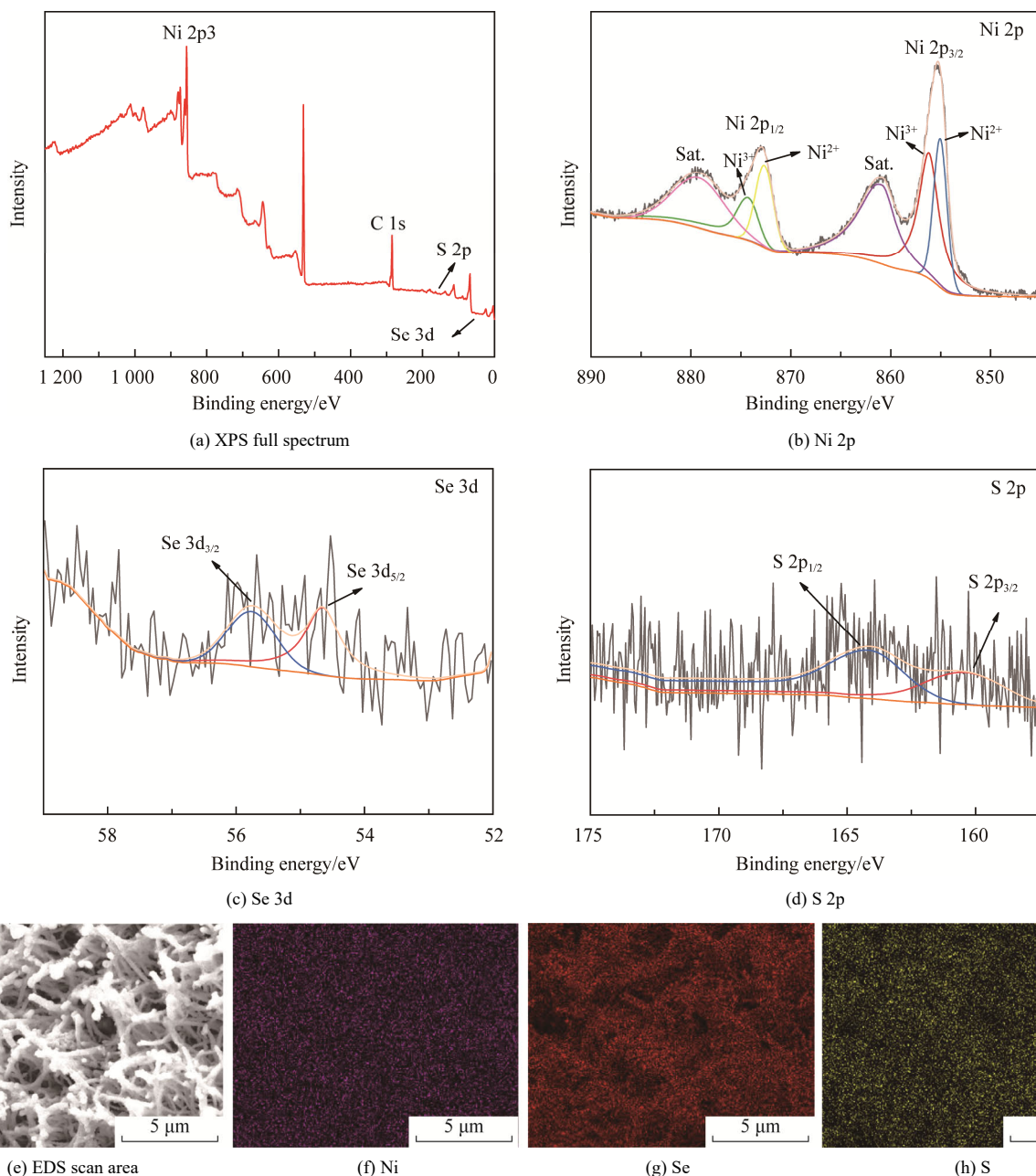


图 3 不同条件下制备的 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 纳米复合材料的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ with different conditions

图4 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ (Se-180-5) 纳米复合材料 X 射线光电子能谱(XPS)和 SEM 照片Fig. 4 XPS spectra and EDS images of $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ (Se-180-5)

XPS 谱, 可以观察到在 ~ 873.2 eV 和 ~ 856.4 eV 有 2 个特征峰, 分别对应于 Ni $2p_{1/2}$ 和 Ni $2p_{3/2}$ 轨道上的电子, 进一步分峰可知, 位于 855.3 eV 和 872.9 eV 的峰对应于 Ni^{2+} $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 电子轨道, 而在 857.3 eV 和 875.7 eV 的峰对应于 Ni^{3+} $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 电子轨道, 说明 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 纳米复合材料中存在 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 2 种价态, 同时, 在 ~ 861.3 eV 和 ~ 879.4 eV 有 2 个卫星峰^[30–33]。图 4c 中的 Se 3d 分别位于 54.6 eV 和 55.8 eV, 对应 Se $3d_{5/2}$ 和 Se $3d_{3/2}$, 与文献中报道一致^[28], 对应 Ni_3Se_2 中 Se 的特征峰, 说明通过硒化过程生成了 Ni_3Se_2 。图 4d 中, 在 164.3 eV 和 160.7 eV

处出现了 2 个峰, 分别对应 S $2p_{1/2}$ 和 S $2p_{3/2}$, 也与文献报道的 Ni_3S_2 的 S 元素的 XPS 峰一致^[34]。此外, 在本研究中, 也对 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 纳米复合材料进行了 EDS 表征以确认复合材料的元素组成(见图 4e–4h), Ni、Se 和 S 元素的分布与 SEM 照片特征一致, 上述结果表明合成的 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 纳米复合材料由 Ni、Se 和 S 3 种元素组成。

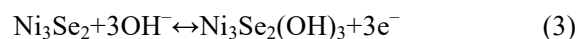
图 5 为 Se-0-0 和 Se-140-10 在 6 mol/L KOH 溶液中的电化学储能性能。CV 曲线均表现出明显的氧化峰和还原峰(见图 5a), 说明发生了可逆的氧化还原反应。而且硒化后, CV 曲线范围面积增大,

表明 Se-140-10 具有更大的比电容, 电化学储能性能有明显的提高。GCD 曲线的比较结果更加证实了这个结论(见图 5b), 在 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下, Se-140-10 的放电时间为 676.50 s, 而 Se-0-0 的放电时间为 618.20 s。Se-140-10 和 Se-0-0 比电容分别为 $1\,353.00 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $1\,236.40 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ (见图 5c), 硒化过程使材料的比电容提高了 9.43%。

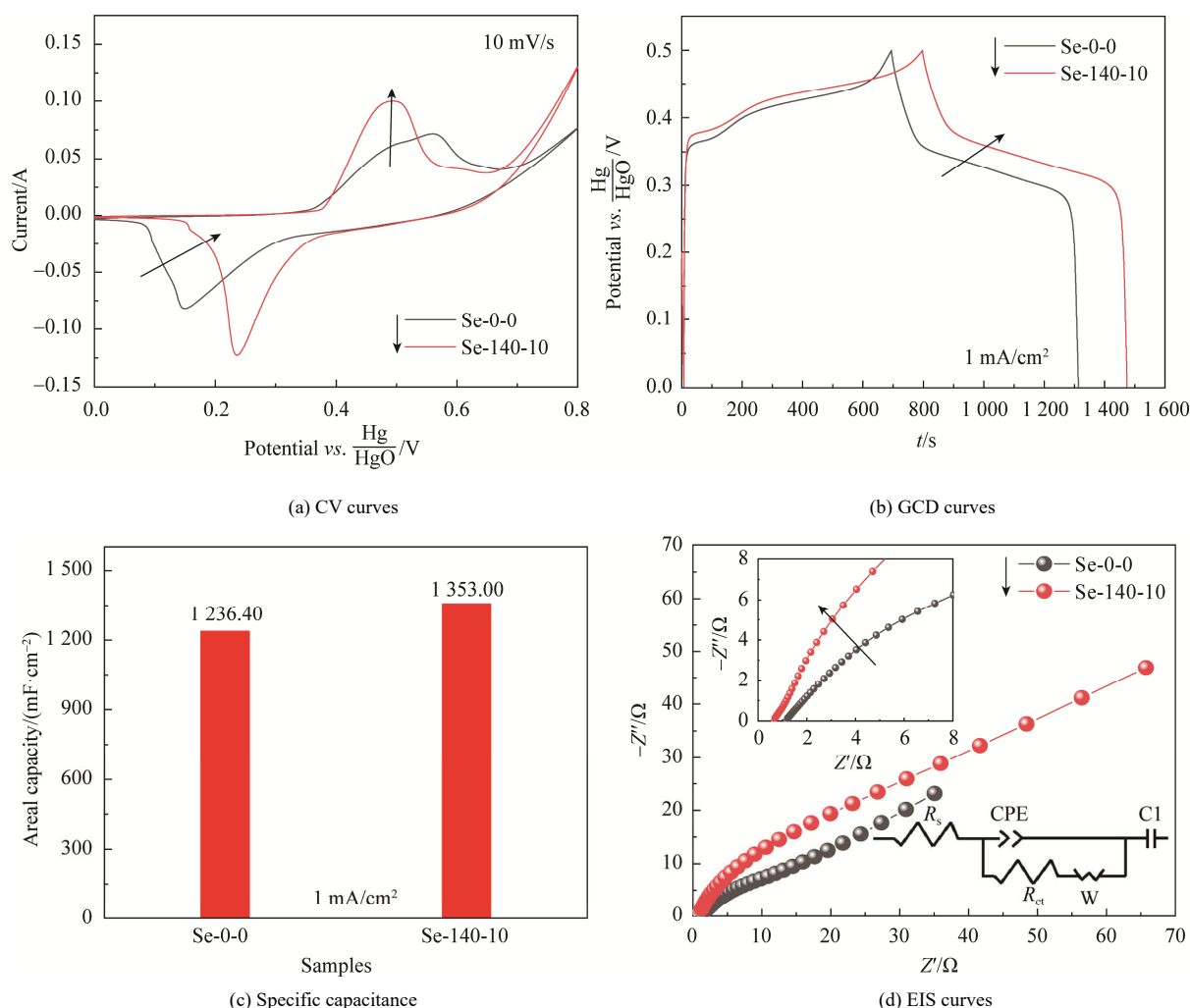
为了进一步理解 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 电极材料的电化学性能, 对电极材料进行了阻抗测试。在超级电容器电极材料的阻抗图中, 高频区在 x 轴上的截距反应电极电阻(R_s), 而半圆直径代表电荷转移电阻(R_{ct})^[35-37]。由图 5d 可见, Se-0-0 和 Se-140-10 的阻抗 R_s 分别为 $1.13 \, \Omega$ 和 $0.63 \, \Omega$, Se-140-10 的阻抗更小。对阻抗中高频区半圆进行等效电路拟合, 得到

Se-0-0 和 Se-140-10 的阻抗 R_{ct} 分别为 $27.41 \, \Omega$ 和 $64.12 \, \Omega$, 均可以实现电化学反应过程中电子转移。

$\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 电化学储能性能是由法拉第电化学反应过程决定的, 其反应过程描述如下^[38-39]:



$\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 电极材料呈现出较好的电化学储能性能可以归结于如下原因: 1) $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 纳米复合材料直接生长在泡沫镍上, 泡沫镍具有很好的导电性, 有利于加速电化学反应中电荷的转移; 2) $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 电极材料与泡沫构成三维电极结构, 为电化学反应提供了较大的比表面积和较多的活性位点; 3) Ni_3Se_2 与 Ni_3S_2 形成纳米复合材料, 构成异质结结构, 它们之间的协同作用, 促进了电化学反应的进行。



EIS is electrochemical impedance spectroscopy.

图 5 Se-0-0 和 Se-140-10 在 6 mol/L KOH 溶液中的电化学性质

Fig. 5 Electrochemical performance of Se-0-0 and Se-140-10 in 6 mol/L KOH

为了优化 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 纳米复合材料的电化学储能性能, 本工作还系统地研究了不同条件下制备的复合材料的性能。图 6 为 2 个系列(不同生长温度:

Se-140-10、Se-160-10 和 Se-180-10; 不同生长时间: Se-180-5、Se-180-10 和 Se-180-15)样品的电化学性能。复合材料样品的 GCD 曲线均具有典型的充放

电平台, 说明其过程为法拉第电化学反应(见图 6a 和图 6d), 同时, 也具有较高的比电容(见图 6b 和图 6e), 其中, Se-180-5 的比电容最高, 在 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下达 $2482.00 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。由阻抗图可见, 复合材料样品的电阻也比较小(见图 6c 和图 6f), 其中,

Se-180-5 和 Se-180-15 的阻抗 R_s 分别为 0.51Ω 和 0.47Ω , 对阻抗中高频区半圆进行等效电路拟合, 得到 Se-180-5 和 Se-180-15 的阻抗 R_{ct} 分别为 7.21Ω 和 41.85Ω 。由图 6d 可见, Se-180-5 的电化学性能更为优异。

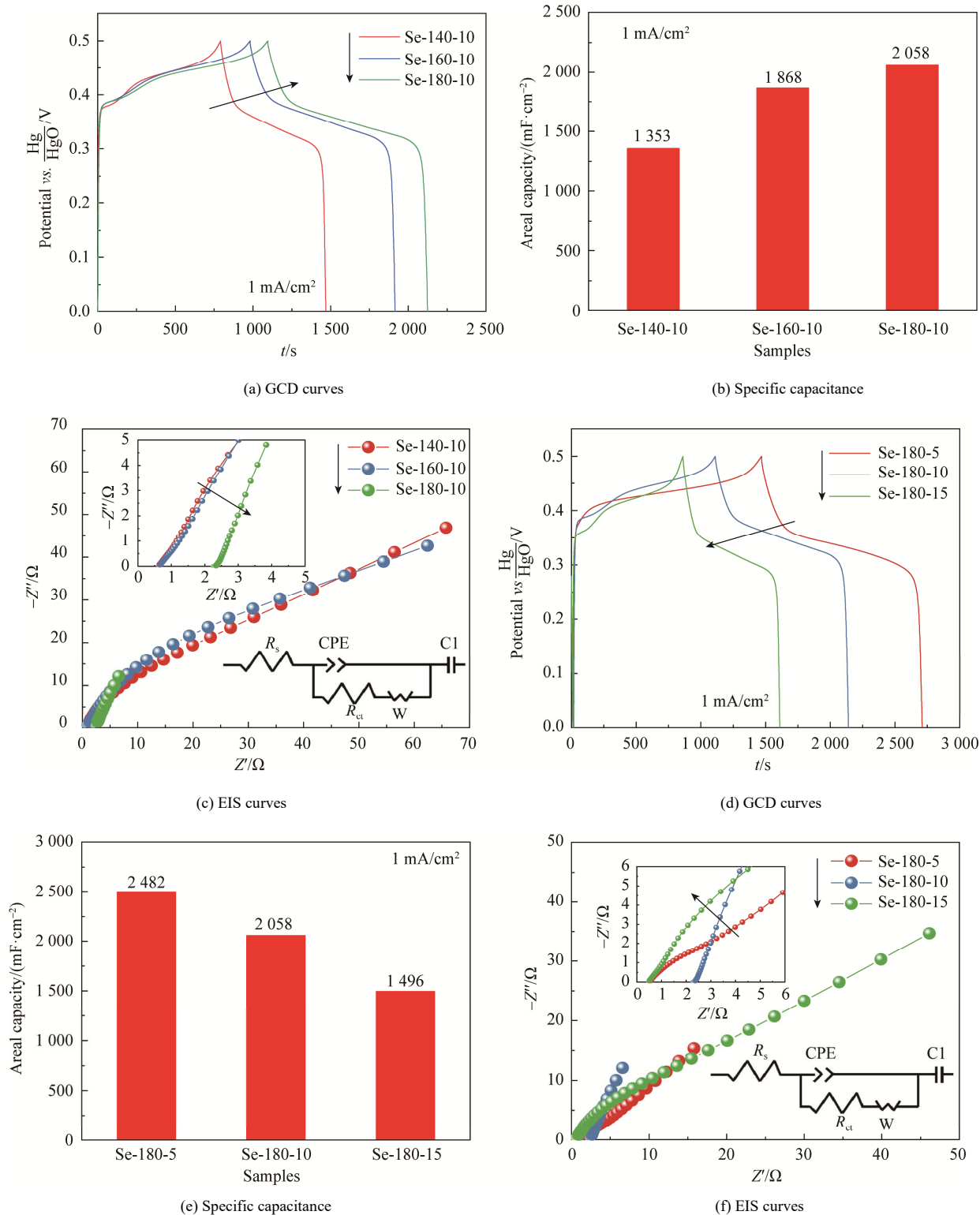
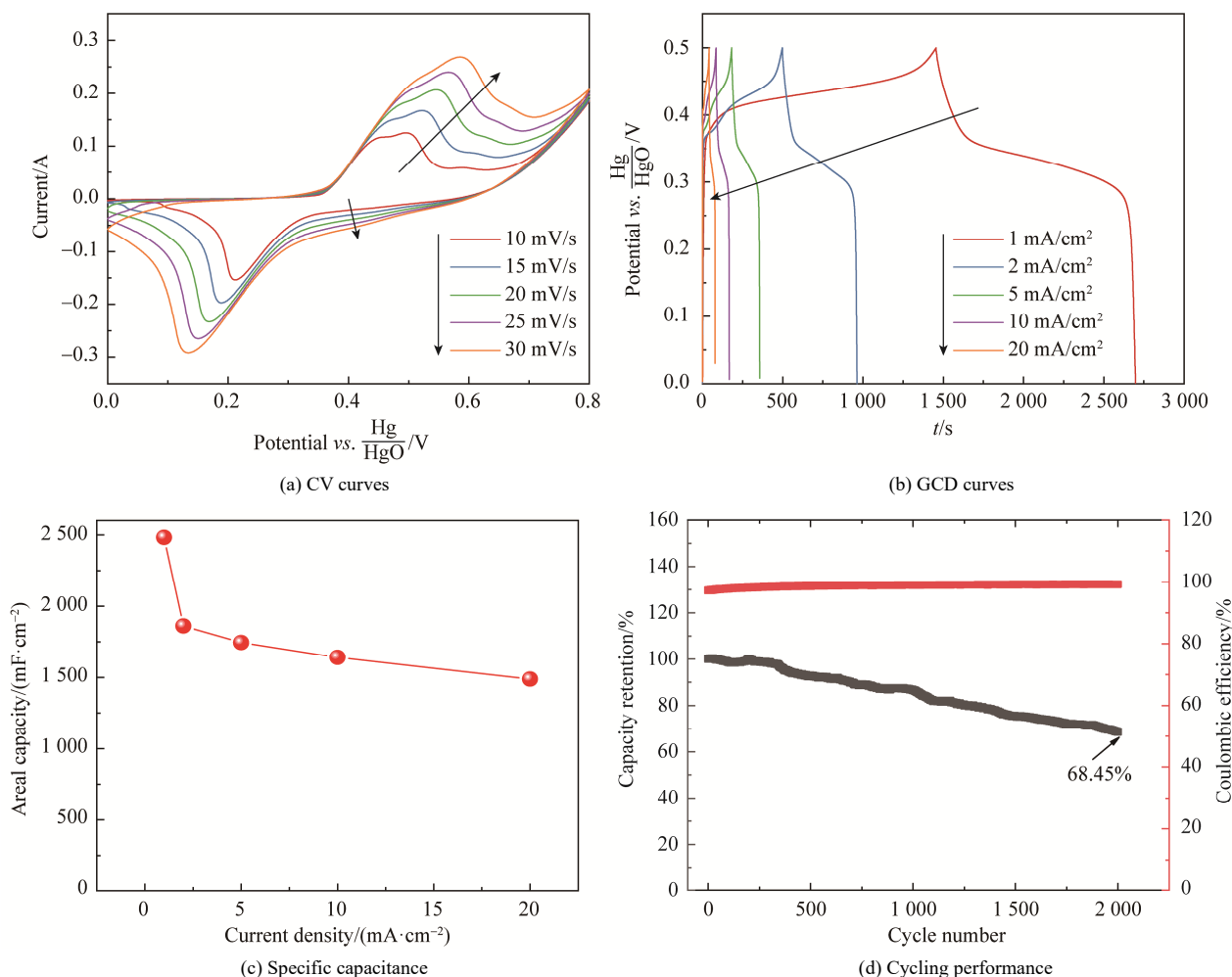


图 6 不同条件下生长的 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 纳米复合材料的电化学性能
Fig. 6 Electrochemical performance of nanocomposites grown under different conditions

图 7 为典型的样品 Se-180-5 的电化学储能性能。由图 7a 可见, 在不同扫描速度下, CV 曲线保持着类似的形状, 都呈现出明显的氧化还原峰, 而且当扫描速度从 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 增加到 $30 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 氧化峰正向移动, 还原峰负向移动, 面积越来越大, 这是典型的法拉第电化学反应的特征。图 7b 为 Se-180-5 的不同电流密度的 GCD 曲线, 在不同电流密度下, GCD

曲线均出现了充放电平台, 且充放电曲线近似对称, 说明电极材料在充放电过程中, 具有较高的库伦效率。电流密度从 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 增大到 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, Se-180-5 的比电容从 $2482.00 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 减小到 $1488.00 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ (见图 7c)。Se-180-5 在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下, 充放电循环 2000 次后, 比电容保持率为 68.45%, 库伦效率保持在 97.20% 以上 (见图 7d)。



CV is cyclic voltammetry.

图 7 Se-180-5 在 6 mol/L KOH 溶液中的电化学性能
Fig. 7 Electrochemical performance of Se-180-5 in 6 mol/L KOH

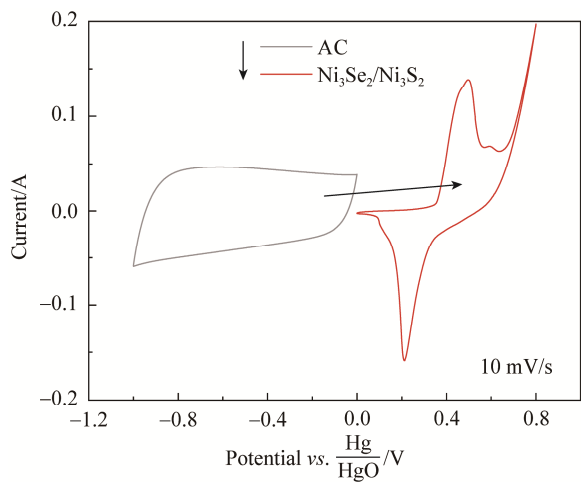
本研究还以 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 纳米复合材料为正极和活性炭(AC)为负机组装了非对称性超级电容器($\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2//\text{AC}$), 并系统地研究了其电化学储能性能, 探索 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 纳米复合材料应用于储能的技术。 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2//\text{AC}$ 表现出较好的电化学性能 (见图 8)。

由图 8a 可见, Se-180-5 表现出典型的法拉第赝电容电容特征, AC 的 CV 曲线近似矩形, 表现出双电层电容特征, 因此, $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2//\text{AC}$ 构成典型的非对称超级电容器结构, 其稳定电压窗口可以扩展到 1.6 V。

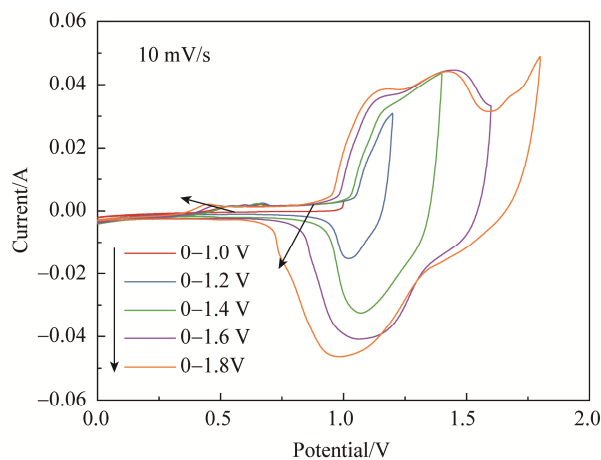
图 8b 为 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2//\text{AC}$ 的不同电压范围 CV 曲线, 由图 8b 可见, 在较低的电压范围内, CV 面积较小, 具有较小的比电容, 随着工作电压窗口增大, CV 面积增大, 比电容增大。图 8c 中 GCD 曲线也呈现出类似的现象, 随着工作电压窗口从 0~1.2 V 到 0~1.6 V, $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2//\text{AC}$ 的比电容由 $74.17 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 增大到 $768.75 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。图 8d 为非对称性超级电容器不同扫描速度的 CV 曲线, 当扫描速度从 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 增大到 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, CV 的形状没有发生明显变化, $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2//\text{AC}$ 表现出良好的法拉第电容行为。图 8e 为不同电流密度下

GCD 曲线, 由图 8e 可见, GCD 曲线呈现出明显的充放电平台, 说明非对称性超级电容器的电化学储能性能为法拉第反应过程, 与 CV 曲线的结论一致。

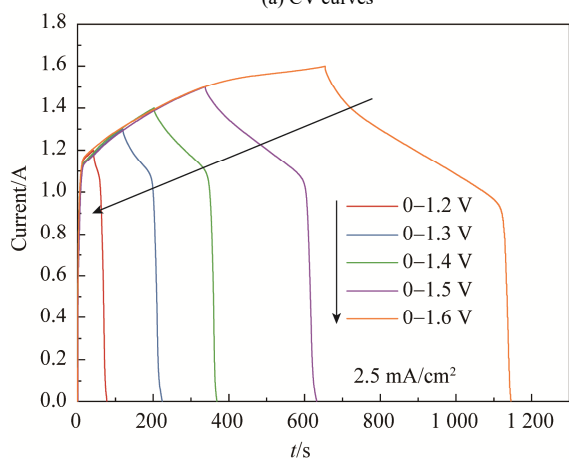
当电流密度从 $2.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 增大到 $25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 比电容从 $768.75 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 减小到 $365.63 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ (见图 8f)。



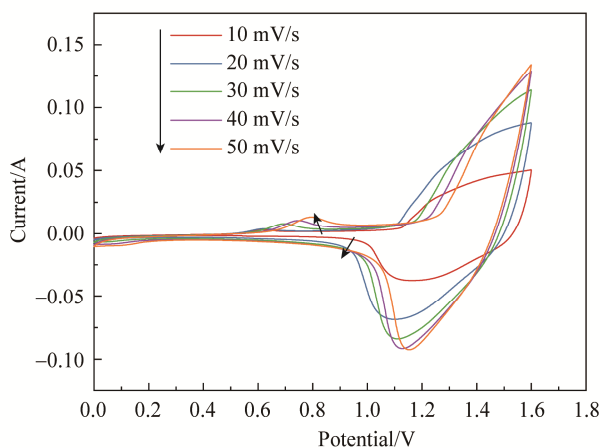
(a) CV curves



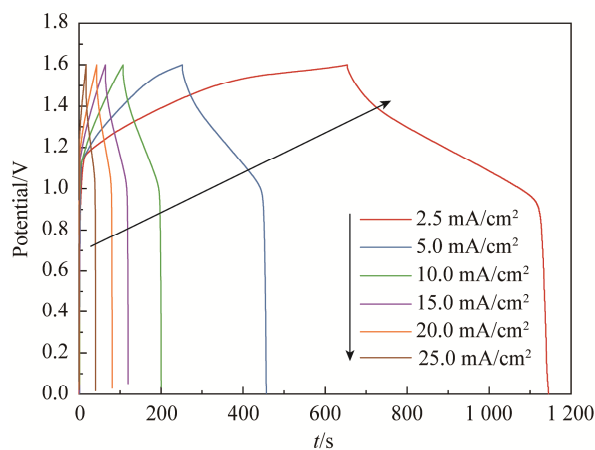
(b) CV curves



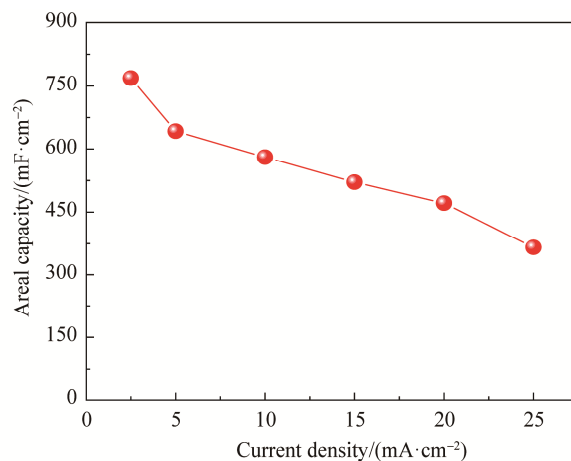
(c) GCD curves



(d) CV curves



(e) GCD curves



(f) Specific capacitance

图 8 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2//\text{AC}$ 非对称性超级电容器的电化学性能

Fig. 8 Electrochemical performance of $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2//\text{AC}$ asymmetric supercapacitors

为了进一步探索 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 纳米复合材料在电化学储能实际应用的新型技术, 本研究也组装了 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2//\text{AC}$ 固态电解质非对称性超级电容器,

它也表现出良好的电化学储能性。将固态电容器用于串联和并联的集成电路中, 表现出典型的电压放大(串联)和电流放大(并联)的特征, 展示其较好的应

用前景。

图 9 为单个 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2//\text{AC}$ 固态电解质非对称性超级电容器电化学性能 ($\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 为 Se-180-5)。由图 9a 可见, 在不同的工作电压窗口内, CV 的面积随着电压窗口的增大而增大, 比电容也

增大。图 9b 为不同电压范围 GCD 曲线, 与 CV 曲线结论一致。图 9c 为根据图 9b 中 GCD 曲线数据计算出的比电容, 在 $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下, 0~1.1 V、0~1.2 V、0~1.3 V 和 0~1.4 V 的比电容分别为 954.09、1025.42、1039.23 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 964.64 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

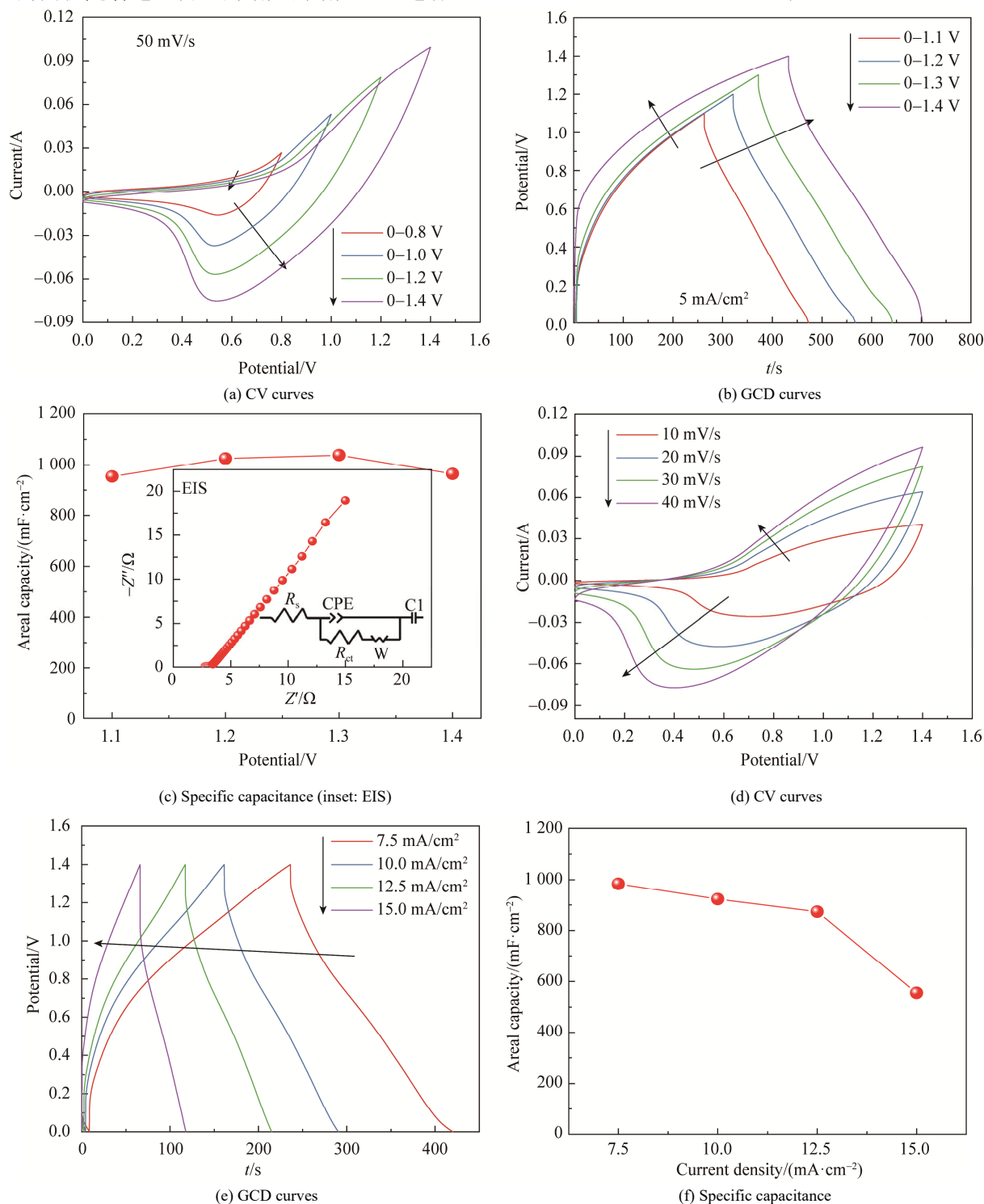


图 9 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2//\text{AC}$ 固态电解质超级电容器电化学性能 ($\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 为 Se-180-5)

Fig. 9 Electrochemical performance of $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2//\text{AC}$ solid-state electrolyte supercapacitor ($\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$: Se-180-5)

由图 9d 可见, 在不同的扫描速度时, $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2//\text{AC}$ 固态电容器 CV 曲线形状相似, 表明其在

电化学反应过程具有良好的可逆性。根据不同电流密度 GCD 曲线(见图 9e)可以计算出在电流密度

在 7.5 、 10.0 、 12.5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 15.0 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 固态电容器的比电容值分别为 983.57 、 922.86 、 873.21 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 555.00 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 由图 9f 可见, 固态电容器展现出良好的电化学储能性能。另外, $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2//\text{AC}$ 固态电容器阻抗 R_s 约为 $2.62\ \Omega$ (见图 9c 插图), 对阻抗中高频区半圆进行等效电路拟合, 得到固态电容器阻抗 R_{ct} 为 $0.73\ \Omega$ 。

图 10 为串联 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2//\text{AC}$ 固态电解质超级

电容器电化学性能。从不同工作电压窗口 CV 曲线 (见图 10a) 可以看出, 在 $0\sim 2.8$ V 范围内, CV 曲线仍然没有发生极化, 表现出典型的串联电容器电压放大效应。不同电压窗口 GCD 曲线 (见图 10b) 呈现类似的现象, 在 $0\sim 2.8$ V 范围内, 串联电容器的 GCD 曲线没有明显极化, 说明串联电容器在串联电路中能够在较大的电压窗口内工作。在 $0\sim 2.8$ V 范围内, 串联电容器的比电容为 $424.82\ \text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($5\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)。

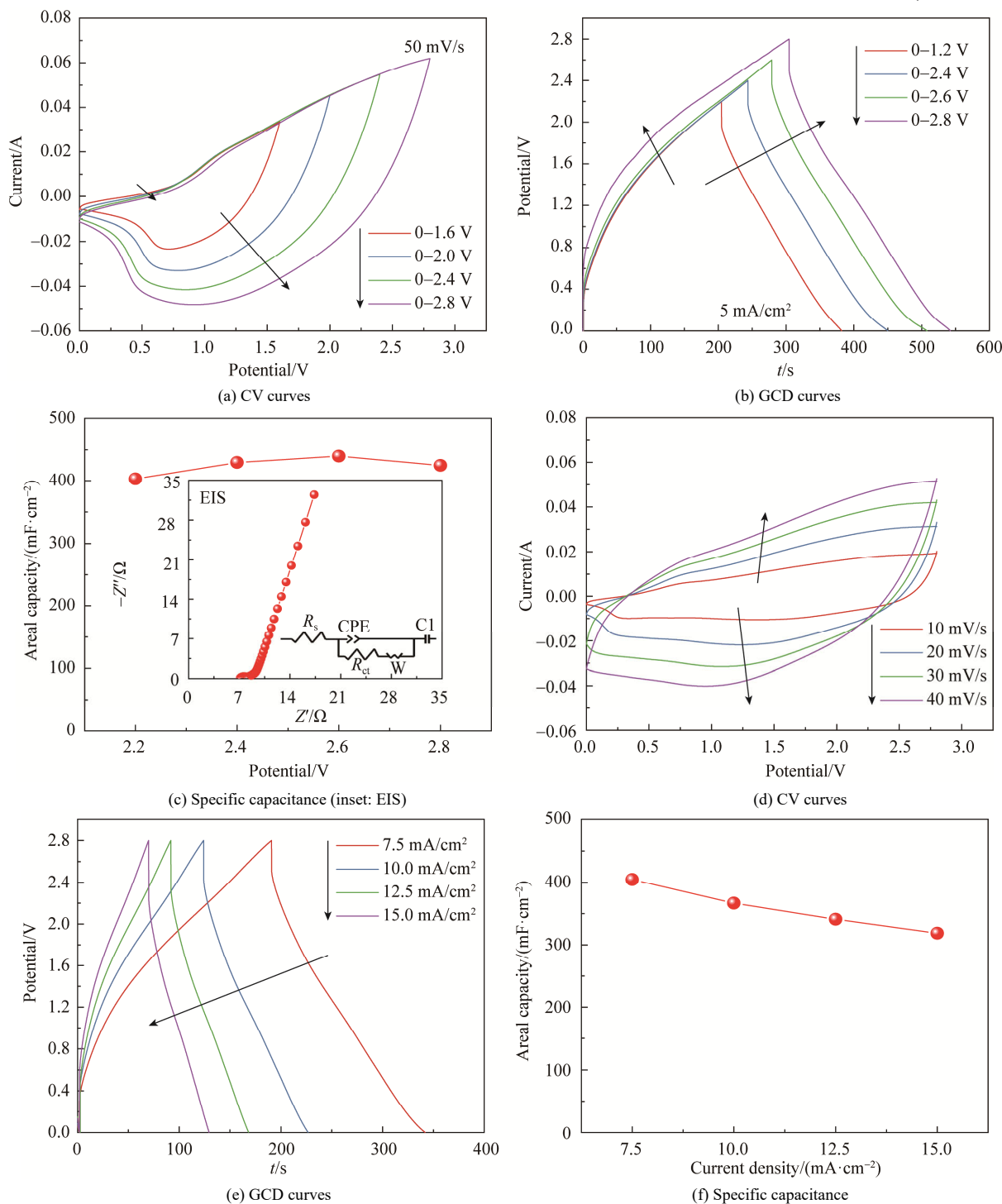


图 10 串联 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2//\text{AC}$ 固态电解质超级电容器电化学性能

Fig. 10 Electrochemical performance of series $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2//\text{AC}$ solid-state electrolyte supercapacitor

图 10d 为不同扫描速度下串联电容器的 CV 曲线, 随着扫描速度的增大, CV 曲线范围内的面积增大, 电容增大, 说明串联后, 单个电容器仍能正常的工作, 而且串联后电阻超过单个电容器电阻 R_s 的 2 倍 (图 10c 插图: 串联电阻 R_s : 7.06Ω , R_{ct} : 0.88Ω ; 图 9f 插图: 单个电容器电阻 R_s : 2.62Ω , R_{ct} : 0.73Ω), 这是因为串联电容器不是理想的电容器,

导致电阻一定程度地增大。对串联电容器进行不同电流密度的 GCD 曲线测试 (见图 10e), 在 $7.5 \sim 15.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 范围内, 串联电容器展现出较好的倍率性能, 在 7.5 、 10.0 、 $12.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $15.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下, 比电容分别为 404.73 、 366.79 、 $341.07 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $318.75 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ (见图 10f)。

图 11 为并联 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2//\text{AC}$ 固态电解质超级

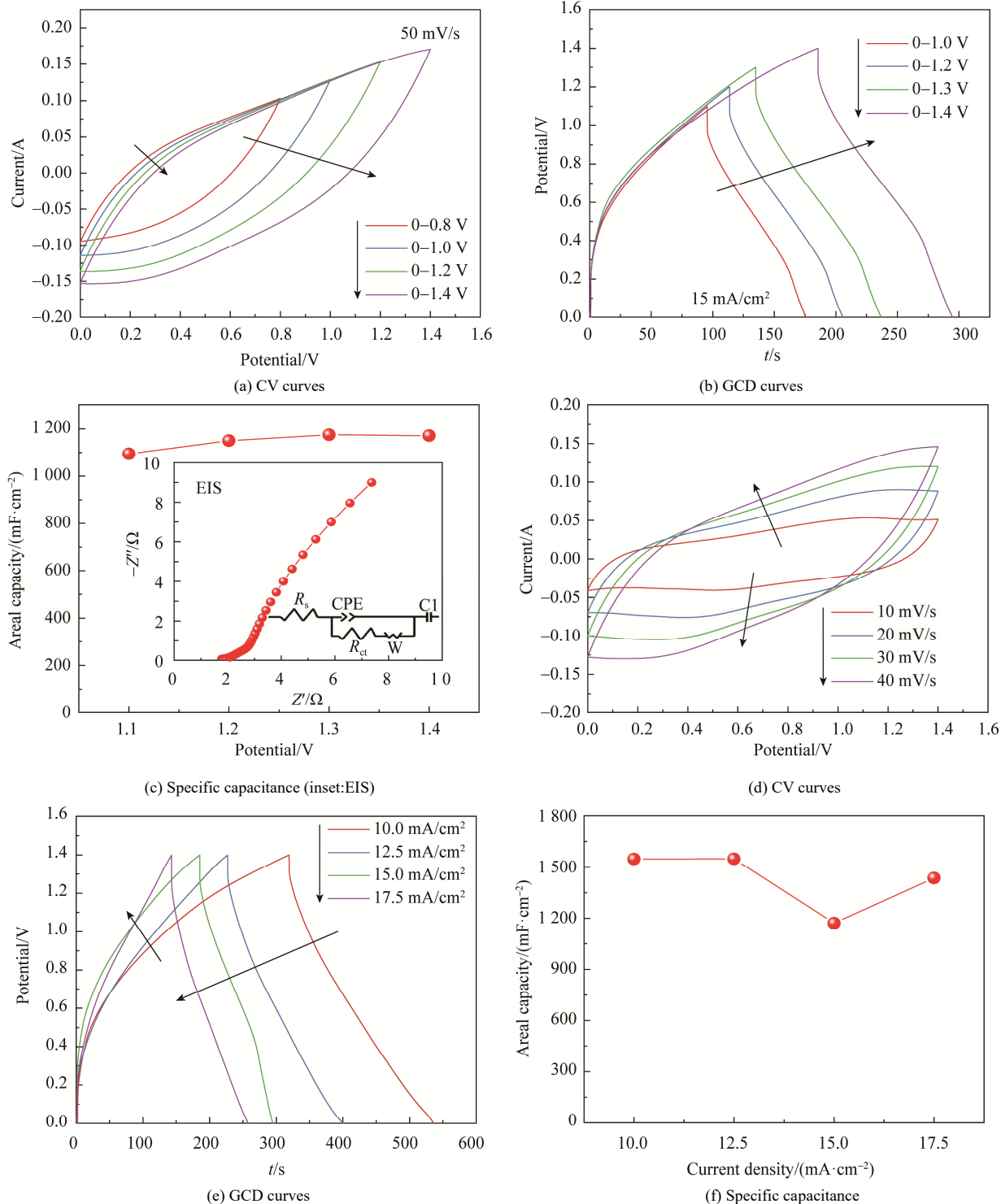


图 11 并联 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2//\text{AC}$ 固态电解质超级电容器的电化学性能

Fig. 11 Electrochemical performance of parallel $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2//\text{AC}$ solid-state electrolyte supercapacitors

电容器电化学性能。在不同工作电压窗口内, CV 曲线保持着相似的形状, 且随着电压范围的增大, CV 曲线区域面积增大, 如图 11a 所示, 在 0~1.4 V 范围内, CV 曲线没有发生明显极化。图 11b 为并联电容器在不同电压范围内 GCD 曲线, 与 CV 曲线一致, 在不同的电压范围内, GCD 曲线在 0~1.4 V 范围内没有发生极化, 说明在并联状态下, 单个电容器能够正常工作。用不同扫描速度对并联电容器进行 CV 曲线测试, 随着扫描速度的增大, CV 曲线范围的面积增大, 电容增大。不同电流密度下 GCD 曲线显示了随着电流密度的增大, 并联电容器保持较高的倍率性能, 在 10.0、12.5、15.0 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 17.5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下, 并联电容器的比电容分别为 1 547.14、1 548.21、1 171.07 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 1 435.00 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ (见图 11f)。阻抗测试结果表明并联电容器电阻 R_s 为 1.77 Ω , 比单个电容电阻(2.62 Ω) 小, 但不等于单个电容器电阻的二分之一(1.31 Ω), 这可能是由于电容器不是理想的原因, 其并联后实际电阻比理想状态下电阻稍微偏大, 对并

联电容器阻抗等效电路拟合, 得到 R_{ct} 为 0.49 Ω , 有利于电化学储能反应。

图 12 比较了单个、串联和并联电容器的电化学性能。显然, 串联电容器比单个的电容器有较大的工作电压窗口, 展示了典型的工作电压窗口增大效应, 由 0~1.4 V 增大到 0~2.8 V (见图 12a)。在 15 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下, 并联电容器放电时间为 109.30 s, 比单个电容器(51.80 s)的放电时间更长 (见图 12b), 即并联电路表现出较高的比电容 (并联电容器: 1 171.07 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$; 单个电容器: 555.00 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$)。此外, 由图 12c 可见, 串联电容器的电阻 R_Ω 比单个电容器大, 而并联电容器的电阻 R_s 比单个电容器小(串联电容器: 7.06 Ω ; 并联电容器: 1.77 Ω ; 单个电容器: 2.62 Ω)。图 12d 为从塑料管中取出的超级电容器的照片, 可以看出, 正负电极材料嵌在了固态电解质中, 并与电解质充分接触, 使超级电容器电化学储能性能保持稳定, 而且串联的超级电容器能够点亮发光二极管(见图 12e), 更说明了其潜在实际应用前景。

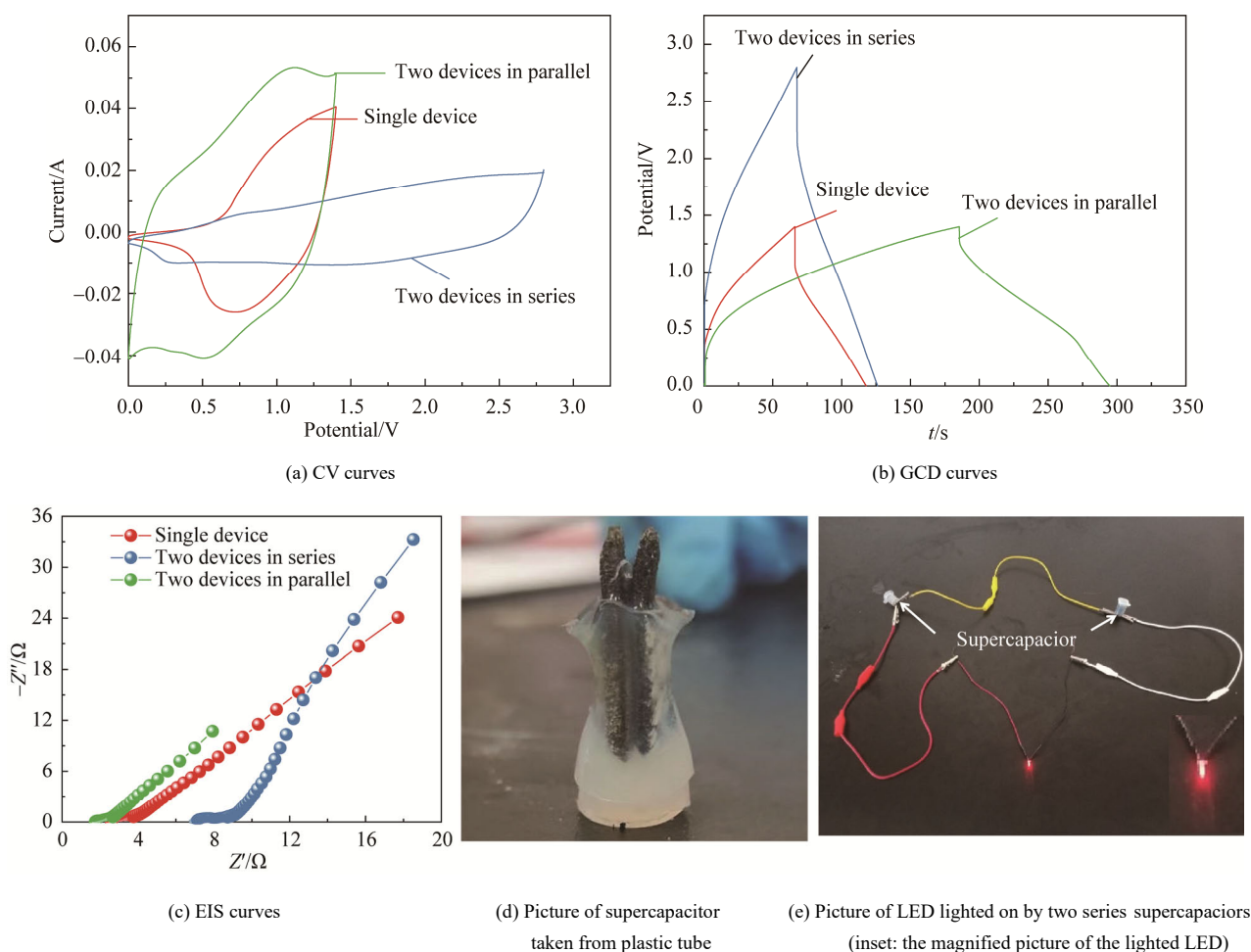


图 12 单个、串联和并联电容器的电化学性能

Fig. 12 Electrochemical performance of single, series and parallel capacitors

3 结论

本研究采用溶剂热法和硒化的方法在泡沫镍上制备了 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 纳米复合材料, 并系统的研究了其电化学储能性能。作为超级电容器的电极材料, $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 纳米复合材料表现出良好的电化学性能, 在 $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下, 其比电容可达 $2\,482.00\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。组装的 $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2//\text{AC}$ 固态电解质超级电容器也具有良好的性能, 在 $7.5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下, 固态电容器的比电容达 $983.57\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。将固态电容器进行串联和并联集成, 电容器表现出典型的集成电路的特征, 串联电容器展示了典型的工作电压窗口增大效应, 由单个电容器 $0\sim 1.4\text{ V}$ 增大到串联电容器 $0\sim 2.8\text{ V}$, 并联电容器具有较高的比电容, 比电容为 $1\,547.14\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$, 而单个电容器为 $922.86\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。因此, $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 纳米复合材料展示了它在电化学储能领域的潜在应用前景, 也为设计新型电化学储能材料提供了新的路径。

参考文献:

- [1] LU L, XU Q Q, CHEN Y K, et al. Preparation of metal sulfide electrode materials derived based on metal organic framework and application of supercapacitors[J]. *J Energy Storage*, 2022, 49: 104073.
- [2] LI Y F, QIU Z Z, QU M, et al. Mo-doped ZIF-67 derived Ni, Co, Mo trimetallic sulfide/carbon nanotubes for supercapacitors[J]. *J Energy Storage*, 2023, 73: 108997.
- [3] ZHANG Y, CAO N, SZUNERITS S, et al. Fabrication of ZnCoS nanomaterial for high energy flexible asymmetric supercapacitors[J]. *Chem Eng J*, 2019, 374: 347–358.
- [4] GAO Y, ZHAO L J. Review on recent advances in nanostructured transition-metal-sulfide-based electrode materials for cathode materials of asymmetric supercapacitors[J]. *Chem Eng J*, 2022, 430: 132745.
- [5] GUO J X, ZHANG X Q, SUN Y F, et al. Double-shell CuS nanocages as advanced supercapacitor electrode materials[J]. *J Power Sources*, 2017, 355: 31–35.
- [6] KANG C X, MA L, CHEN Y C, et al. Metal-organic framework derived hollow rod-like NiCoMn ternary metal sulfide for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. *Chem Eng J*, 2022, 427: 131003.
- [7] EVARISTE U, JIANG G H, YU B, et al. One-step electrodeposition of molybdenum nickel cobalt sulfides on Ni foam for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. *J Energy Storage*, 2020, 29: 101419.
- [8] CAO J H, HU Y Z, ZHU Y Y, et al. Synthesis of mesoporous nickel-cobalt-manganese sulfides as electroactive materials for hybrid supercapacitors[J]. *Chem Eng J*, 2021, 405: 126928.
- [9] SHI Z Q, SHEN X T, ZHANG Z, et al. Hierarchically urchin-like hollow NiCo_2S_4 prepared by a facile template-free method for high-performance supercapacitors[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 604: 292–300.
- [10] LU P Y, JIANG X T, GUO W L, et al. A Ni-Co sulfide nanosheet/carbon nanotube hybrid film for high-energy and high-power flexible supercapacitors[J]. *Carbon*, 2021, 178: 355–362.
- [11] CHEN Y, WANG L J, GAN H, et al. Designing NiS/CoS decorated NiCo_2S_4 nanoflakes towards high performance binder-free supercapacitors[J]. *J Energy Storage*, 2022, 47: 103625.
- [12] XIAO T, CHEN F, ZHOU W J, et al. Ni-Bi-S nanosheets/Ni foam as a binder-free high-performance electrode for asymmetric supercapacitors[J]. *Chem Eng J*, 2019, 378: 122162.
- [13] ZARDKHOSHOU A M, DAVARANI S S H. Synthesis of $\text{NiGa}_2\text{S}_4\text{-rGO}$ on nickel foam as advanced electrode for flexible solid-state supercapacitor with superior energy density[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2019, 535: 195–204.
- [14] LU W, YANG M, JIANG X, et al. Template-assisted synthesis of hierarchically hollow $\text{C}/\text{NiCo}_2\text{S}_4$ nanospheres electrode for high performance supercapacitors[J]. *Chem Eng J*, 2020, 382: 122943.
- [15] KUMBHAR V S, CHODANKAR N R, LEE K, et al. Insights into the interfacial nanostructuring of NiCo_2S_4 and their electrochemical activity for ultra-high capacity all-solid-state flexible asymmetric supercapacitors[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2019, 557: 423–437.
- [16] HUSSAIN S, HASSAN M, JAVED M S, et al. Distinctive flower-like CoNi_2S_4 nanoneedle arrays (CNS-NAs) for superior supercapacitor electrode performances[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(16): 25942–25948.
- [17] LAMA TAMANG T, SAHOO S, SHIM J J. Triple-shelled nickel-cobalt-manganese sulfides hollow spheres for advanced hybrid supercapacitors[J]. *J Power Sources*, 2023, 572: 233107.
- [18] LI Q H, LU W, LI Z P, et al. Hierarchical $\text{MoS}_2/\text{NiCo}_2\text{S}_4@C$ urchin-like hollow microspheres for asymmetric supercapacitors[J]. *Chem Eng J*, 2020, 380: 122544.
- [19] ZHANG J X, DENG Y, WU Y Q, et al. Chemically coupled 0D-3D hetero-structure of $\text{Co}_9\text{S}_8\text{-Ni}_3\text{S}_4$ hollow spheres for Zn-based supercapacitors[J]. *Chem Eng J*, 2022, 430: 132836.
- [20] YU X, YU J L, HOU L, et al. Double-shelled hollow hetero- $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{CoS}_{1.097}$ spheres with carbon coating for advanced supercapacitors[J]. *J Power Sources*, 2018, 408: 65–73.
- [21] MOHAMMADI ZARDKHOSHOU A, AMERI B, SAEED HOSSEINY DAVARANI S. A hybrid supercapacitor assembled by reduced graphene oxide encapsulated lollipop-like $\text{FeNi}_2\text{S}_4@C_{90}\text{S}_8$ nanoarrays[J]. *Chem Eng J*, 2023, 470: 144132.
- [22] ZHANG M M, LIU H, WANG Y, et al. A novel synthesis of $\text{Fe}_7\text{S}_8@Fe_3Ni_4S_8$ flower center/petal hierarchical nanostructure: Application as advance cathode material for high-performance supercapacitors[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2019, 536: 609–617.
- [23] JIA Z X, WANG Y N, CHEN J Q, et al. Metal-organic frameworks derived low-crystalline $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ nanocages with dual heterogeneous interfaces for high-performance supercapacitors[J]. *Chin Chem Lett*, 2023, 34(1): 107137.
- [24] JIA H N, FAN J H, FAN Y W, et al. Cation substituted Ni_3S_2 nanosheets wrapped $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}$ nanowire arrays prepared with *in situ* oxidative etching strategy for high performance solid-state asymmetric supercapacitors[J]. *J Energy Storage*, 2022, 46: 103870.
- [25] DENG Y F, CHEN Y, ZHANG X L, et al. One-step synthesis of 2D vertically-aligned hybrid $\text{CuSe}@NiSe$ nanosheets for high performance flexible supercapacitors[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 892: 162159.
- [26] SUN Y S, WANG Y, WANG C X, et al. Construction of $\text{Co}_9\text{S}_8@NiCo_2\text{S}_4$ core-shell hetero-nanostructure with synergistic effect of abundant mesopores and multi-metallic elements for novel high-performance flexible hybrid supercapacitors[J]. *Chem Eng J*, 2023, 469: 143812.

- [27] GAN Z W, REN X H, SUN Y X, et al. Highly porous nanocomposites of Mn doped cobalt-based hydroxide/sulfide as high-performance electrode materials for hybrid supercapacitors[J]. *J Energy Storage*, 2023, 69: 107934.
- [28] TAO K Y, GONG Y, LIN J H. Epitaxial grown self-supporting NiSe/Ni₃S₂/Ni₁₂P₅ vertical nanofiber arrays on Ni foam for high performance supercapacitor: Matched exposed facets and re-distribution of electron density[J]. *Nano Energy*, 2019, 55: 65–81.
- [29] ZHAO L C, ZHANG P, ZHANG Y N, et al. Facile synthesis of hierarchical Ni₃Se₂ nanodendrite arrays for supercapacitors[J]. *J Mater Sci Technol*, 2020, 54: 69–76.
- [30] CHEN F S, JI S, LIU Q B, et al. Rational design of hierarchically core-shell structured Ni₃S₂@NiMoO₄ nanowires for electrochemical energy storage[J]. *Small*, 2018, 14(27): 1800791.
- [31] KIM D Y, LEE H, CHOI S R, et al. Synthesis of hierarchically porous Ni foam-supported heazlewoodite Ni₃S₂ nanorod electrocatalysts for highly efficient oxygen evolution reaction[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 914: 165305.
- [32] CHANG Y, SUI Y W, QI J Q, et al. Facile synthesis of Ni₃S₂ and Co₉S₈ double-size nanoparticles decorated on rGO for high-performance supercapacitor electrode materials[J]. *Electrochim Acta*, 2017, 226: 69–78.
- [33] NAN Y B, WANG X T, NING X B, et al. Fabrication of Ni₃S₂/TiO₂ photoanode material for 304 stainless steel photocathodic protection under visible light[J]. *Surf Coat Technol*, 2019, 377: 124935.
- [34] LI X X, SUN J K, FENG L Y, et al. Cactus-like ZnS/Ni₃S₂ hybrid with high electrochemical performance for supercapacitors[J]. *J Alloys Compd*, 2018, 753: 508–516.
- [35] CHEN J Y, NAKATE U T, NGUYEN Q T, et al. Electrodeposited Bi(OH)₃@Mo(OH)₄ nanostructured electrode for high-performance supercapacitor application[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(15): 22417–22425.
- [36] LEI C H, MARKOULIDIS F, ASHITAKA Z, et al. Reduction of porous carbon/Al contact resistance for an electric double-layer capacitor (EDLC)[J]. *Electrochim Acta*, 2013, 92: 183–187.
- [37] MEI B G, MUNTESHARI O, LAU J, et al. Physical interpretations of nyquist plots for EDLC electrodes and devices[J]. *J Phys Chem C*, 2018, 122(1): 194–206.
- [38] ZHANG H N, LIU Y, ZHU C, et al. Influence of annealing process on the electrochemical properties of Ni₃S₂ electrode for stable supercapacitors[J]. *J Energy Storage*, 2020, 32: 101946.
- [39] CHEN F S, CHEN Y N, HAN Q, et al. One-step synthesis of hierarchical Ni₃Se₂ nanosheet-on-nanorods/Ni foam electrodes for hybrid supercapacitors[J]. *Chin Chemical Lett*, 2022, 33(1): 475–479.

Fabrication of Nickel Selenide/Nickel Sulfide Nanocomposites and Their Performance of Electrochemical Energy Storage

HUANG Ting, FAN Jincheng, TAN Zicong, WANG Zhihao, CUI Kexin

(College of Materials Science and Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410014, China)

Extended Abstract

Introduction Supercapacitors are widely used due to their fast charging and discharging processes, high power density (*i.e.*, kW·kg⁻¹), fast charging and discharging (*i.e.*, minutes or even seconds), and long cycle term (*i.e.*, up to 100 000 cycles theoretically). The electrode materials determine the electrochemical energy storage performance of the supercapacitor. It is thus important for the development of high-performance electrode materials to improve the performances of the supercapacitor. Many electrode materials are explored for supercapacitors, such as transition metal oxides, transition metal hydroxides and transition metal sulfide. The electrode materials show the promising practical applications. To further optimize the electrochemical performances of the electrode materials, the supercapacitors with the composites are developed as electrode materials. Among the composites, transition metal sulfide-based electrode materials have attracted much attention because of their outstanding performances for energy performances of supercapacitors. In this paper, Ni₃Se₂/Ni₃S₂ nanocomposites were synthesized on nickel foam by a solvothermal and selenization method, and their structures and electrochemical energy storage performances were systematically investigated.

Methods 4.4 g Na₂S·9H₂O was dissolved in 40 mL methanol under stirring vigorously for 30 min. The solution was moved to 2 Teflon-lined stainless steel autoclaves, equally, and two cleaned Ni foams were immersed in the solution, respectively, then the autoclaves were kept in an oven 140 °C for 16 h. After the reaction, Ni₃S₂ nanorods on Ni foam (Ni₃S₂/Ni) were obtained.

0.01 g Se powder was dissolved in 6 mL hydrazine hydrate (resolution A). 9 mL DI-water and 15 mL ethanol were added into resolution A, obtaining resolution B. Resolution B was transferred to 2 autoclaves. Two Ni₃S₂/Ni samples were put into two autoclaves with resolution B. The autoclaves were kept in an oven at 140 °C for 10 h. The samples were prepared at different growth temperatures and time.

The crystal structure and morphology of the samples were determined by X-ray diffraction (XRD, Bruker-D8, $\lambda=0.154\ 05\ \text{nm}$), scanning electron microscopy (SEM) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The chemical elements and valence bond states were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Al K α) and X-ray energy spectrometry (EDS). The electrochemical properties were examined on an electrochemical system with Ni₃Se₂/Ni₃S₂ nanocomposites as working electrodes at room temperature.

Results and discussion The SEM images of Ni₃Se₂/Ni₃S₂ nanocomposites show that Ni₃Se₂ nanoparticles cover Ni₃S₂ nanorods. Besides, some Ni₃Se₂ clusters are on the top of Ni₃S₂ nanorods. Moreover, the HRTEM images of Ni₃Se₂/Ni₃S₂ nanocomposites reveal

the interfaces between Ni_3Se_2 and Ni_3S_2 .

Under the optimized growth conditions, the specific capacitance of $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ nanocomposites can reach $2\,482.00\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($@1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), and the specific capacitance retention rate is still 68.45% after 2 000 charge-discharge cycles at $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, and the coulombic efficiency is 97.20%–99.28%. The assembled liquid (6 mol/L KOH) $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2//\text{AC}$ asymmetric supercapacitor demonstrates a specific capacitance of up to $768.75\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($@2.5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). The assembled $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2//\text{AC}$ all solid-state supercapacitor (ASS) has a specific capacitance of $983.57\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($@7.5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). The outstanding electrochemical performances of $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ nanocomposites can be since: 1) $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ nanocomposites are fabricated on Ni foam, directly, reducing the contact resistance due to the good conductivity of Ni foam; 2) $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ nanocomposites on Ni foam have a three-dimensional structure, exhibiting the large specific surface area for the electrochemical reactions; and 3) the synergies of Ni_3Se_2 and Ni_3S_2 can improve the electrochemical performances. In addition, the integrated circuits with $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2//\text{AC}$ solid-state capacitor are also analyzed. The series $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2//\text{AC}$ ASSs demonstrate a typical increase in the operating voltage window, and the parallel ones show the improvement of the specific capacitance, indicating the promising practical applications for energy storage of $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ nanocomposites.

Conclusions $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ nanocomposites were prepared as electrode materials for supercapacitors and their the electrochemical performances were investigated. As the electrode material, $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ nanocomposites showed the outstanding properties for energy storage. At $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, the constructed supercapacitor in 6 mol/L KOH solution exhibited the specific capacitance of $2\,482\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$. the ASS devices were also constructed with $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ nanocomposites, showing good electrochemical performances for energy storage. Furthermore, the ASS devices with $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ nanocomposites as electrode material showed the typical integrated features in series and parallel circuits. Singe ASS device demonstrated 0–1.4 V working voltage window, and two series devices could work well in 0–2.8 V, while the specific capacitance presented the obvious improvement for two parallel ASS devices. Therefore, the study could demonstrate a potential application of $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ nanocomposites, and provide an approach to design the new materials for energy storage.

Keywords nickel selenide/nickel sulfide nanocomposites; supercapacitor; electrochemistry; series; parallel