

Peningkatan Prestasi Elektrokimia Komposit Karbon Nanotub/Mangan Sulfida (CNT/MnS) melalui Pengoptimuman Kandungan CNT sebagai Elektrod dalam Superkapateri

(Enhanced Electrochemical Performance of Carbon Nanotube/Manganese Sulfide (CNT/MnS) Composites via Optimization of CNT Content as Electrodes for Supercapattery)

ARTIQAH KHAIRUDIN, MUHAMMAD AQILL JALI, MUHAMMAD IZZ ROSLI, NURUL ALIA ROSLI
& FATIN SAIHA OMAR*

Jabatan Fizik Gunaan, Fakulti Sains dan Teknologi, Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 UKM Bangi, Selangor, Malaysia

Diserahkan: 29 Januari 2026/Diterima: 24 April 2026

ABSTRAK

Mangan sulfida (MnS) berpotensi tinggi sebagai bahan elektrod kerana nilai teori kapasitinya yang tinggi. Namun, MnS mempunyai kekonduksian yang rendah, justeru, menghadkan kecekapan prestasi elektrokimianya. Oleh itu, karbon nanotub (CNT) diperkenalkan sebagai bahan sokongan konduktif bagi meningkatkan prestasi MnS. Kajian ini menggunakan kaedah pertumbuhan CNT/MnS melalui proses hidroterma dengan kuantiti berat CNT dipelbagaikan bagi menentukan nisbah optimum melalui nilai kapasitans khusus tertinggi. Kaedah ini dipilih untuk membolehkan fabrikasi elektrod tanpa penggunaan bahan pengikat, sekali gus dapat mengurangkan rintangan antara bahan aktif dan substrat serta meningkatkan kecekapan pemindahan cas. Melalui analisis pembelauan sinaran-X (XRD), kekisi CNT/MnS menunjukkan bahawa kehadiran CNT tidak mengganggu kehabluran MnS. Manakala, imej mikroskop elektron imbasan pancaran medan (FESEM) pula menunjukkan bahawa CNT mempunyai struktur rangkaian bersambung yang menggabungkan kepingan MnS kepada morfologi berbentuk bunga. Berdasarkan pencirian elektrokimia, komposit dengan nisbah berat CNT:MnS = 1:1 (CNT/MnS-1) menunjukkan kapasitans khusus tertinggi (11386 C g⁻¹ pada 2 A g⁻¹). Peningkatan ini dikaitkan dengan kekonduksian CNT yang tinggi dan pembentukan rangkaian konduktif berterusan yang menstabilkan struktur bahan semasa proses cas dan nyahcas. Justeru, keseimbangan nisbah berat CNT/MnS merupakan parameter kritikal kerana prestasi elektrokimia ditentukan oleh sinergi antara kekonduksian elektrik CNT dan aktiviti redoks MnS. Oleh itu, pengoptimuman nisbah berat kedua-duanya adalah penting untuk mencapai keseimbangan antara pemindahan elektron yang cekap dan kapasiti penyimpanan cas yang tinggi.

Kata kunci: Elektrod; karbon; karbon nanotub; mangan; sulfida; superkapateri

ABSTRACT

Manganese sulfide (MnS) is a highly promising electrode material due to its multiple oxidation states. However, its low electrical conductivity and limited structural stability restrict its electrochemical performance. Therefore, carbon nanotubes (CNT) were introduced as a conductive supporting material to enhance the performance of MnS. In this study, CNT/MnS electrodes were fabricated via a hydrothermal growth process, with varying CNT content to determine the optimum composition that delivers the highest specific capacitance. This approach also enables binder-free electrode fabrication, thereby reducing interfacial resistance between the active material and the substrate while improving charge transfer efficiency. The X-ray diffraction (XRD) analysis confirms that the incorporation of CNT does not disrupt the crystalline structure of MnS. Meanwhile, the FESEM images show that CNT form an interconnected network structure that integrates flake-like MnS into a flower-like morphology. Electrochemical analysis demonstrates that the composite with a CNT/MnS ratio of 1:1 (CNT/MnS-1) exhibits the highest specific capacitance of 11386 C g⁻¹ at 2 A g⁻¹. This improvement is attributed to the high electrical conductivity of CNTs and the formation of a continuous conductive network that stabilizes the electrode structure during repeated charge–discharge processes. These results confirm that a balanced CNT and MnS composition is critical for achieving optimal electrochemical performance. This enhancement is attributed to the high conductivity of CNTs and the formation of an interconnected conductive network that stabilizes the electrode structure during charge–discharge processes. Therefore, the CNT/MnS weight ratio is identified as a critical parameter, as the synergistic interaction between electrical conductivity of CNT and the redox activity of MnS that governs the electrochemical performance. Optimizing this ratio is essential to achieve a balance between efficient electron transport and high charge storage capacity.

Keywords: Carbon; carbon nanotubes; electrode; manganese; sulfide; supercapattery

PENGENALAN

Bagi memenuhi permintaan penggunaan elektrik yang semakin meningkat, penggunaan peranti penyimpanan tenaga menjadi semakin kritikal, khususnya dalam konteks peralihan global ke arah sumber tenaga boleh diperbaharui (solar, angin dan hidro). Superkapateri merupakan peranti penyimpanan tenaga hibrid yang menggabungkan mekanisme penyimpanan tenaga bateri dan superkapasitor (Chen et al. 2018).

Sehingga kini, pembangunan superkapateri mendapat perhatian terutamanya disebabkan komponen utamanya, iaitu bahan elektrod. Bahan elektrod memberi pengaruh signifikan terhadap prestasi elektrokimia melalui mekanisme penyimpanan tenaga dalam sebuah sistem. Elektrod di terminal negatif menyimpan tenaga melalui dua mekanisme utama, iaitu sama ada lapisan dwi elektrik (EDL) (elektrod kapasitif) atau pseudokapasitan (elektrod pseudokapasitif). Mekanisme EDL melibatkan penyimpanan tenaga secara elektrostatik yang mana cas berkumpul di permukaan elektrod tanpa melibatkan pemindahan cas antara bahan elektrod dan elektrolit (Dutta et al. 2023). Manakala, mekanisme pseudokapasitan melibatkan tindak balas redoks yang terhad pada permukaan elektrod. Terminal positif pula (elektrod jenis bateri) menyimpan tenaga melalui tindak balas redoks yang berlaku di dalam struktur dalaman bahan elektrod. Dengan menggabungkan dua mekanisme penyimpanan tenaga yang berbeza, superkapateri menunjukkan prestasi yang lebih baik dari segi julat potensi operasi yang lebih lebar daripada superkapasitor dan kadar pengecasan yang lebih pantas daripada bateri (Hassan et al. 2023a). Namun demikian, elektrod jenis bateri mempunyai kekangan intrinsik kerana tindak balas redoks berlaku dalam struktur dalaman menyebabkan kinetik tindak balas yang perlahan, sekali gus menjejaskan prestasi elektrokimia.

Bagi mengatasi kekangan ini, bahan elektrod perlu memiliki luas permukaan yang besar dan kekonduksian elektrik yang baik bagi memudahkan penyebaran ion, mempercepatkan pergerakan elektron untuk tindak balas redoks dan mengekalkan kestabilan kitaran (Liu et al. 2024). Bahan elektrod terdiri daripada pelbagai bahan seperti bahan karbon, oksida logam dan polimer konduktif (Umar et al. 2016). Logam peralihan sulfida iaitu mangan sulfida (MnS) menunjukkan mekanisme penyimpanan tenaga jenis bateri dengan prestasi elektrokimia yang baik kerana mempunyai pelbagai keadaan pengoksidaan ($Mn^{2+}/Mn^{3+}/Mn^{4+}$) (Jiang et al. 2026). Berdasarkan kajian lepas, MnS lazimnya menunjukkan prestasi kapasitans khusus yang sederhana ($\sim 350 \text{ Fg}^{-1}$). Sebagai contoh, Li et al. (2017) melaporkan nilai kapasitans khusus sebanyak 344.4 Fg^{-1} , manakala Li et al. (2019) melaporkan nilai sekitar 378 Fg^{-1} . Namun begitu, bahan ini mempunyai kekonduksian yang rendah dan mengalami kerosakan struktur apabila melalui proses cas nyahcas secara berterusan (Zhang et al. 2017). Bagi mengatasi kekangan ini, bahan karbon seperti grafin teroksida yang terkurang (rGO) dan karbon nanotub (CNT) diperkenalkan

sebagai komponen sokongan bagi MnS yang berfungsi untuk meningkatkan kekonduksian serta menampung pengembangan dan pengecutan struktur semasa proses cas nyahcas (Wu et al. 2020). Kajian lepas telah menunjukkan bahawa penggabungan bahan karbon dengan bahan hos mampu meningkatkan prestasi elektrokimia. Zhang et al. (2017) menunjukkan peningkatan kapasitans khusus daripada 382.1 kepada 547.6 Fg^{-1} apabila MnS digabungkan dengan rGO. Selain itu, Hiremath, Cho dan Seo (2018) melaporkan bahawa penambahan CNT ke dalam Mn_3O_4 meningkatkan nilai kapasitans khusus daripada 53.5 Fg^{-1} kepada 81.9 Fg^{-1} . Selepas 1000 kitaran, komposit ini mengekalkan 87% daripada kapasitans khusus asal. Kehadiran CNT membentuk rangkaian konduktif berterusan yang mengekalkan integriti struktur, sekali gus menampung perubahan struktur semasa proses cas nyahcas. Pujari et al. (2021) pula melaporkan bahawa kehadiran CNT telah meningkatkan kapasitans khusus MnS_2/CNT kepada 855 Fg^{-1} . Komposit MnS_2/CNT mengekalkan 90.1% daripada kapasitans khusus asal selepas 5000 kitaran, menunjukkan kestabilan kitaran yang cemerlang dan ketahanan struktur yang baik. Hal ini demikian kerana CNT memiliki struktur rangkaian saling berhubung yang membentuk rangkaian konduktif berterusan antara bahan hos dengan CNT sekali gus memudahkan mekanisme loncatan elektron. Lajuan pengaliran yang cekap ini mempercepatkan pergerakan elektron, menggalakkan berlakunya tindak balas redoks yang lebih cekap dan meningkatkan prestasi elektrokimia (Hassan et al. 2025; Premkumar & Vadivel 2023).

Penyelidikan ini dijalankan untuk meningkatkan prestasi MnS menggunakan CNT sebagai komponen sokongan yang konduktif. Kesan CNT terhadap prestasi elektrokimia komposit CNT/MnS dianalisis dengan mengubah berat CNT dalam komposit. Tambahan pula, elektrod CNT/MnS telah dihasilkan dengan kaedah pertumbuhan hidroterma tanpa menggunakan bahan pengikat. Pendekatan elektrod tanpa pengikat (tanpa polivinilidena fluorida (PVDF) dan N-metil-2-pirolidon (NMP)) meningkatkan prestasi elektrokimia. Hal ini demikian kerana kehadiran PVDF mengganggu pengaliran elektron, sekali gus menjejaskan pemindahan cas dan kekonduksian (Kumar et al. 2026). Struktur dan morfologi bahan komposit telah dianalisis menggunakan pembelauan sinaran X (XRD) dan analisis mikroskop elektron imbasan pancaran medan (FESEM). Manakala analisis elektrokimia diperoleh melalui kitaran voltametri (CV), spektroskopi impedans elektrokimia (EIS), galvanostatik cas nyahcas (GCD) dan dibandingkan dengan analisis elektrokimia MnS.

BAHAN DAN KAEDAH

BAHAN

Mangan (II) klorida tetrahidrat ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$), natrium sulfida anhidrat ($Na_2S \cdot 9H_2O$), kalium hidrosida (KOH),

polivinilidena fluorida (PVDF), karbon aktif (AC), kalium hidroksida (KOH), plat Hg/HgO dan platinum (Pt) diperoleh daripada Sigma Aldrich, Malaysia. Asid hidroklorik (HCl), etanol dan karbon nanotub (CNT) diperoleh daripada Merck. Air ternyahion (DI) digunakan semasa penyediaan sampel. Busa nikel (Ni) digunakan sebagai substrat dan dipotong dengan dimensi $2 \times 1 \text{ cm}^2$ untuk ujian elektrokimia. Substrat tersebut dicuci menggunakan 1 M HCl, aseton, etanol dan DI.

SINTESIS CNT YANG DIRAWAT

CNT telah dirawat menggunakan beberapa jenis pelarut. Pertama sekali, serbuk CNT dilarutkan dalam larutan berasid 1 M HCl dan disonikasi selama 15 minit. Seterusnya, serbuk tersebut dilarutkan semula dalam etanol dan larutan ini disonikasi selama 15 minit. Selepas itu, serbuk CNT yang mendap di dasar bikar di bawah balang dikeluarkan dan dilarutkan ke dalam DI, kemudian disonikasi selama 10 minit. Akhirnya, serbuk yang diperoleh dikeringkan di dalam ketuhar pada suhu $60 \text{ }^\circ\text{C}$ semalaman.

SINTESIS CNT/MnS

Penyediaan elektrod komposit CNT/MnS dijalankan melalui kaedah pertumbuhan melalui proses hidroterma. Pada peringkat awal, 2 mM mangan(II) klorida tetrahidrat dilarutkan ke dalam 40 mL air ternyahion dan dikacau selama 5 minit sehingga membentuk larutan homogen. Seterusnya, larutan natrium sulfida 0.09 M ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ditambahkan secara berperingkat menggunakan kaedah titisan sambil dikacau secara berterusan selama 30 minit bagi memastikan tindak balas berlaku secara seragam. Kemudian, CNT telah ditambahkan kepada campuran tersebut. Campuran yang terhasil kemudiannya dipindahkan ke dalam bekas autoklaf. Busa Ni telah diletakkan bersama di dalam bekas untuk membenarkan pertumbuhan CNT/MnS di atas permukaan busa Ni tanpa menggunakan pengikat. Seterusnya, proses hidroterma

dijalankan pada suhu $120 \text{ }^\circ\text{C}$ selama 6 jam. Setelah proses pemanasan selesai dan larutan tersebut disejukkan ke suhu bilik, busa Ni yang mempunyai mendakan CNT/MnS pada permukaannya dikeluarkan, dibasuh menggunakan DI untuk menyingkirkan sisa bahan tindak balas dan dikeringkan di dalam ketuhar pada suhu $60 \text{ }^\circ\text{C}$ semalaman. Komposit CNT/MnS telah disintesis dengan memvariasikan kandungan berat CNT kepada 0.25 g, 0.75 g, 1 g dan 1.25 g dengan setiap komposit masing-masing dilabelkan sebagai CNT/MnS-0.25, CNT/MnS-0.75, CNT/MnS-1 dan CNT/MnS-1.25.

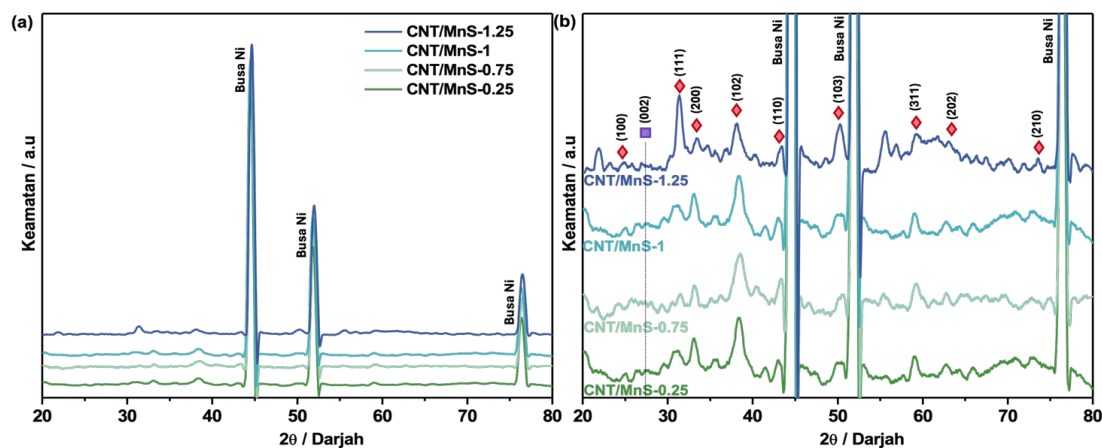
PENCIRIAN

Struktur komposit dianalisis menggunakan pembelauan sinaran-X (XRD) dengan sinaran Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) dalam julat 2θ antara $5 - 80^\circ$ pada suhu bilik. Morfologi dan mikrostruktur komposit dikaji menggunakan analisis mikroskop elektron imbasan pancaran medan (FESEM) (ZEISS SUORA 55VP). Ujian elektrokimia dijalankan menggunakan larutan elektrolit 1 M KOH (10 mL), manakala elektrod rujukan menggunakan Hg/HgO dan elektrod pembilang menggunakan plat Pt. Sepanjang kajian ini, analisis elektrokimia dilakukan menggunakan Autolab PGSTAT302N, Metrohm. Prestasi elektrokimia elektrod CNT/MnS dikaji melalui CV, GCD dan EIS.

HASIL DAN PERBINCANGAN

STRUKTUR DAN MORFOLOGI

Pembentukan struktur komposit CNT/MnS dapat dilihat melalui percirian XRD. Rajah 1(a) menunjukkan analisis XRD pada keamatan tinggi yang menunjukkan bahawa puncak yang mewakili busa Ni pada $2\theta = 44.6^\circ$, 51.9° dan 76.5° mempunyai keamatan yang tinggi dan menyebabkan puncak yang mewakili MnS dan CNT tenggelam. Rajah 1(b) menunjukkan bahawa puncak pada $2\theta = 24.9^\circ$, 31.4° , 33.4° , 38.0° , 43.4° , 50.3° , 59.2° , 63.1° dan 73.6° mewakili



RAJAH 1. Analisis XRD pada (a) keamatan tinggi dan (b) keamatan rendah

satah (100), (111), (200), (102), (110), (103), (311), (202) dan (210) yang wujud pada struktur MnS. Manakala, puncak yang mewakili CNT dapat diperhatikan pada $2\theta = 26.8^\circ$, yang bersesuaian dengan satah (002), menunjukkan struktur grafit yang mencerminkan susunan atom karbon dalam CNT (Xia et al. 2012). Walau bagaimanapun, puncak CNT mempunyai puncak yang lebar dengan keamatan yang rendah kerana darjah kesusunan struktur yang rendah, seperti yang dilaporkan dalam kajian terdahulu (Ansari et al. 2025; Cao et al. 2015; Zhang et al. 2017). Kesemua komposit CNT/MnS mengekalkan puncak MnS. Pemerhatian ini membuktikan bahawa kehadiran CNT tidak mengganggu kekisi MnS dan mengekalkan kehabluran MnS (Fiaz et al. 2020; Mansor et al. 2018).

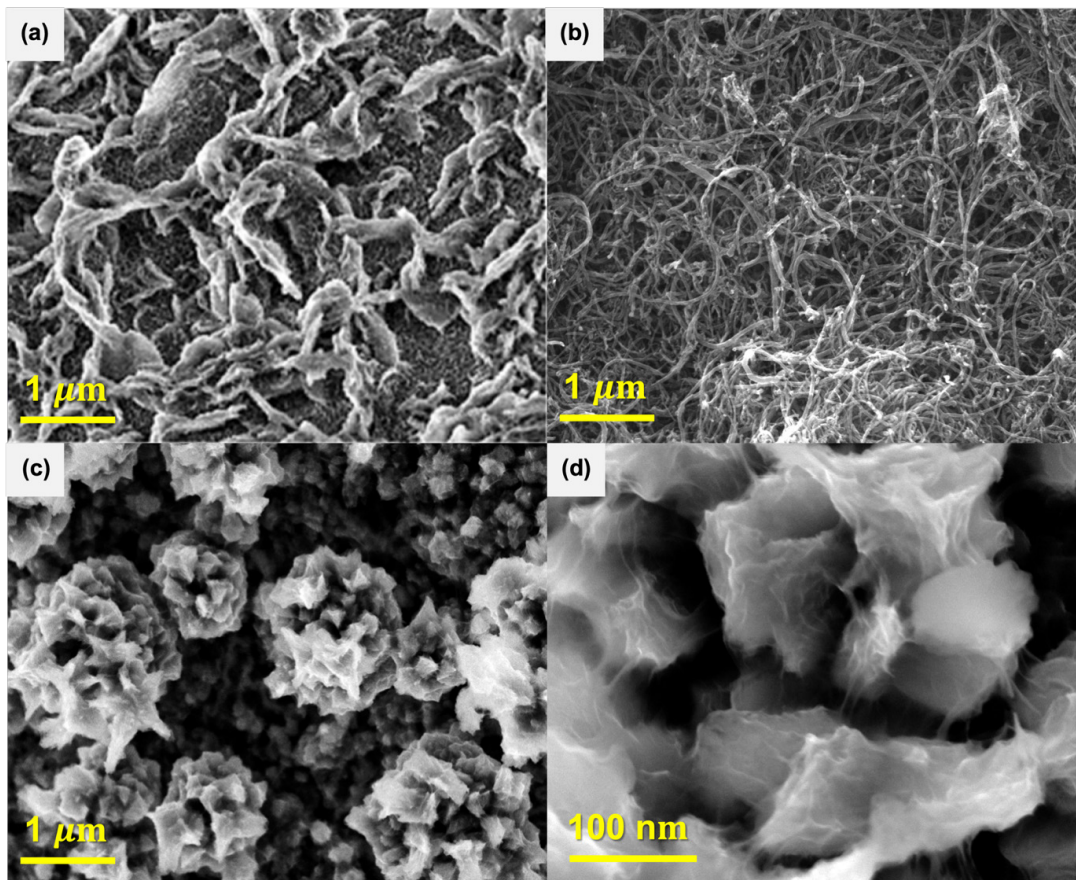
Rajah 2(a) menunjukkan imej FESEM bagi MnS, CNT dan sampel CNT/MnS-1. Berdasarkan pemerhatian, MnS menunjukkan morfologi berbentuk kepingan, selaras dengan laporan terdahulu (Rosli et al. 2024; Zhang et al. 2018). Manakala, imej FESEM CNT menunjukkan struktur karbon berbentuk gentian panjang yang saling berhubung antara satu sama lain (Rajah 2(b)). Imej ini selari dengan teori bahawa CNT mempunyai rangkaian konduktif berterusan yang memudahkan pergerakan elektron di dalam struktur (Cheng et al. 2011).

Apabila MnS digabungkan dengan CNT, struktur komposit CNT/MnS menunjukkan morfologi berbentuk bunga (Rajah 2(c)). Kepingan MnS kelihatan terikat dan disokong oleh rangkaian CNT yang panjang. CNT berfungsi sebagai jambatan konduktif yang menghubungkan kepingan MnS antara satu sama lain, sekali gus membentuk struktur bersambung (Zhou et al. 2018).

Di samping itu, struktur berbentuk bunga bagi CNT/MnS terbentuk secara seragam pada permukaan busa Ni, menunjukkan pengagihan CNT yang homogen dalam komposit (Rajah 2(d)). Imej pembesaran tinggi turut menunjukkan gambaran yang lebih jelas mengenai hubungan kepingan MnS dan CNT.

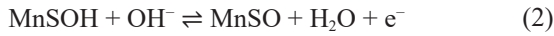
PRESTASI ELEKTROKIMIA

Rajah 3(a)-3(e) menunjukkan perbandingan lengkung voltametri kitaran (CV) bagi busa Ni kosong, MnS dan komposit CNT/MnS. Analisis CV dilakukan dengan kadar imbasan antara 3 hingga 50 mV s^{-1} di dalam 1 M KOH. Semua elektrod memaparkan sepasang puncak redoks yang ketara, membuktikan berlakunya tindak balas Faradaik sebagai cara penyimpanan tenaga (Omar et al. 2024). Prestasi elektrokimia CNT/MnS secara dominannya



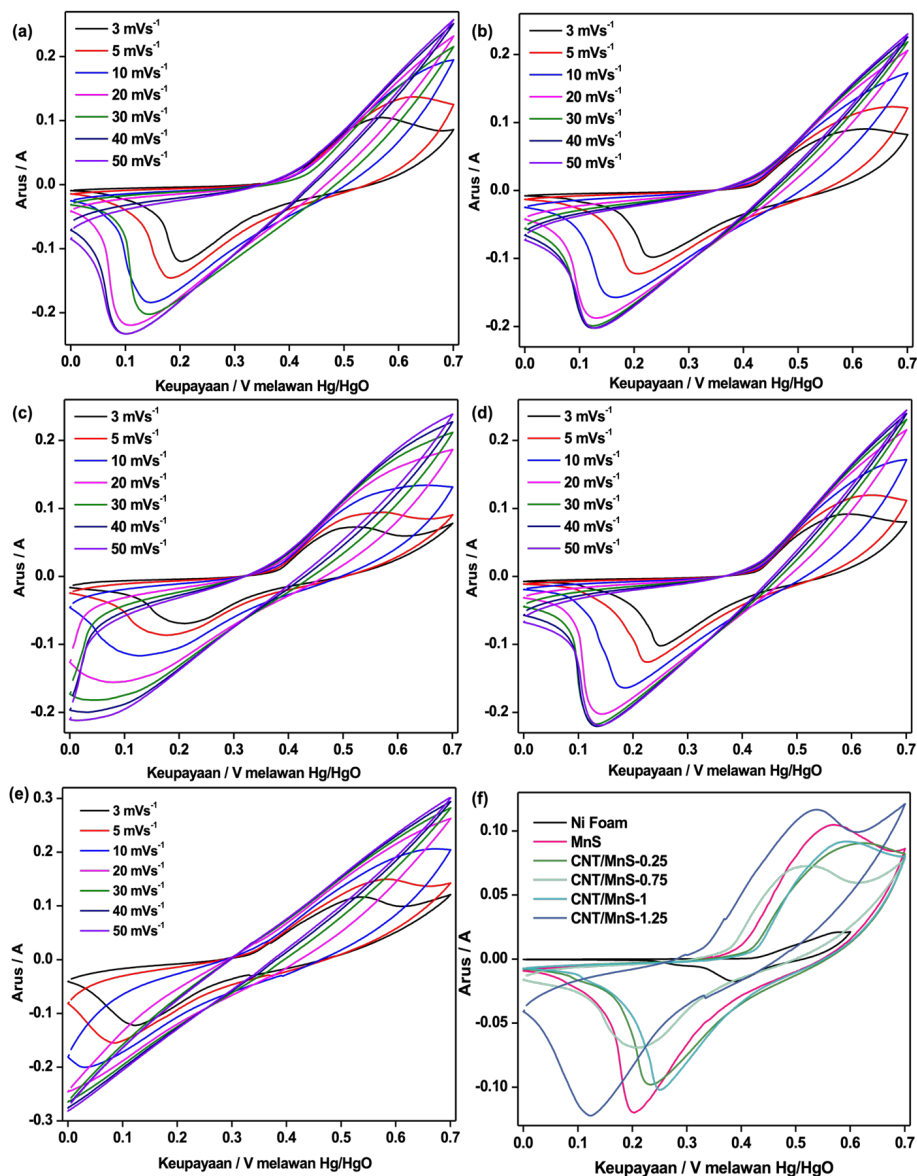
RAJAH 2. Imej FESEM bagi sampel (a) MnS, (b), CNT, (c) CNT/MnS-1 dan (d) CNT/MnS-1 pada pembesaran yang lebih tinggi

disumbangkan oleh MnS. Hal ini kerana MnS berupaya mengalami perubahan keadaan pengoksidaan (Mn^{2+}/Mn^{3+} dan Mn^{3+}/Mn^{4+}) yang membolehkan berlakunya beberapa pasangan tindak balas redoks (Barros et al. 2026). Tindak balas redoks yang berbalik dalam MnS boleh diterjemahkan seperti berikut (Li et al. 2015):



Manakala, kehadiran kumpulan berfungsi oksigen pada CNT hasil daripada perawatan turut menyumbang kepada reaksi redoks. Peningkatan kadar imbasan menyebabkan pemisahan puncak (ΔE_p) antara puncak anodik dan

katodik semakin meningkat. Peningkatan ΔE_p ini berpunca daripada kekangan kinetik pemindahan elektron pada kadar imbasan yang lebih tinggi. Di bawah imbasan potensi yang tinggi, sistem elektrokimia tidak dapat mengekalkan keseimbangan redoks, lalu menyebabkan tindak balas pemindahan cas menjadi tertunda dan memerlukan lebih potensi untuk memacu tindak balas redoks. Akibatnya, puncak pengoksidaan beralih ke potensi yang lebih tinggi manakala puncak penurunan beralih ke potensi yang lebih rendah, sekali gus meningkatkan nilai ΔE_p (Khairudin et al. 2025). Berdasarkan Rajah 3(f), CNT/MnS-1 mempunyai luas di bawah lengkung CV yang paling besar antara semua bahan. Hal ini membuktikan bahawa CNT/MnS-1 mempunyai prestasi elektrokimia yang lebih baik berbanding sampel yang lain (Hassan et al. 2023b; Iqbal et al. 2023).



RAJAH 3. Lengkung CV bagi sampel (a) MnS, (b) CNT/MnS-0.25, (c) CNT/MnS-0.75, (d) CNT/MnS-1, (e) CNT/MnS-1.25 dan (e) bagi semua sampel pada kadar imbasan 3 mVs⁻¹

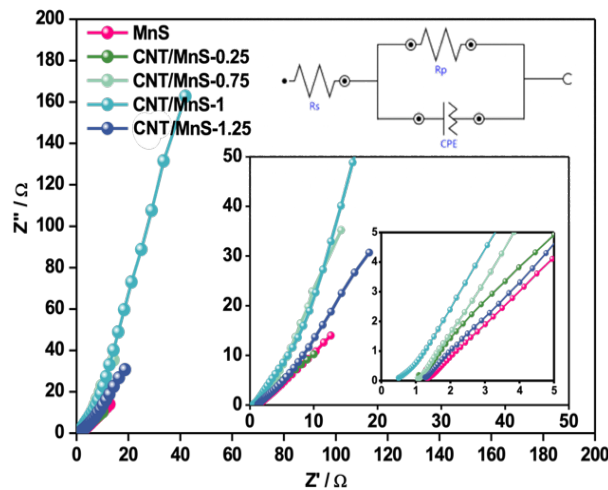
Ujian EIS dijalankan untuk menilai pemindahan ion daripada elektrolit ke bahan elektrod (Rajah 4). Analisis EIS membolehkan penilaian hasil rintangan pemindahan cas (R_p), rintangan siri setara (R_s) dan unsur fasa pemalar (CPE). Nilai R_p yang mewakili rintangan pemindahan cas pada permukaan elektrod/elektrolit boleh dilihat melalui kehadiran semibulatan pada kawasan frekuensi tinggi. Selepas penggabungan bersama CNT, komposit CNT/MnS menunjukkan semibulatan yang lebih tertekan, menandakan rintangan pemindahan ion yang rendah (Bhatt et al. 2025). Seterusnya, R_s yang mewakili rintangan daripada elektrolit, bahan elektrod dan substrat ditentukan melalui pintasan pada paksi nyata (Z') dengan CNT/MnS-1 menunjukkan nilai R_s yang paling rendah. Secara keseluruhan, penggabungan CNT menghasilkan penurunan nilai R_s bagi semua komposit. Hal ini membuktikan bahawa kehadiran CNT dapat meningkatkan kekonduksian elektrik bahan komposit, sekali gus memudahkan pengaliran elektron dalam rangkaian konduktif yang terhasil antara MnS dan CNT (Abdelrahim et al. 2024). Kemudian, garisan condong pada frekuensi rendah diwakili oleh impedans Warburg (W) yang berkaitan dengan proses resapan ion. Kesemua komposit CNT/MnS menunjukkan garis yang lebih condong ke paksi menegak (Z'') berbanding MnS. Hal ini membuktikan bahawa elektrod komposit menunjukkan sifat kapasitif yang lebih dominan serta keupayaan resapan ion yang lebih baik (Nsude et al. 2025).

Rajah 5(a)-5(e) menunjukkan lengkung GCD bagi MnS dan komposit CNT/MnS. Kesemua sampel menunjukkan lengkung tidak linear dengan kehadiran plateau pada awal proses nyahcas. Kehadiran plateau ini menunjukkan bahawa wujudnya proses redoks dalam bahan komposit (Chong et al. 2023). Pada ketumpatan arus yang lebih tinggi, masa nyahcas menjadi lebih singkat disebabkan oleh masa yang diperuntukkan untuk membenarkan ion meresap ke dalam struktur dalaman elektrod yang tidak mencukupi. Oleh itu, proses redoks hanya berlaku pada

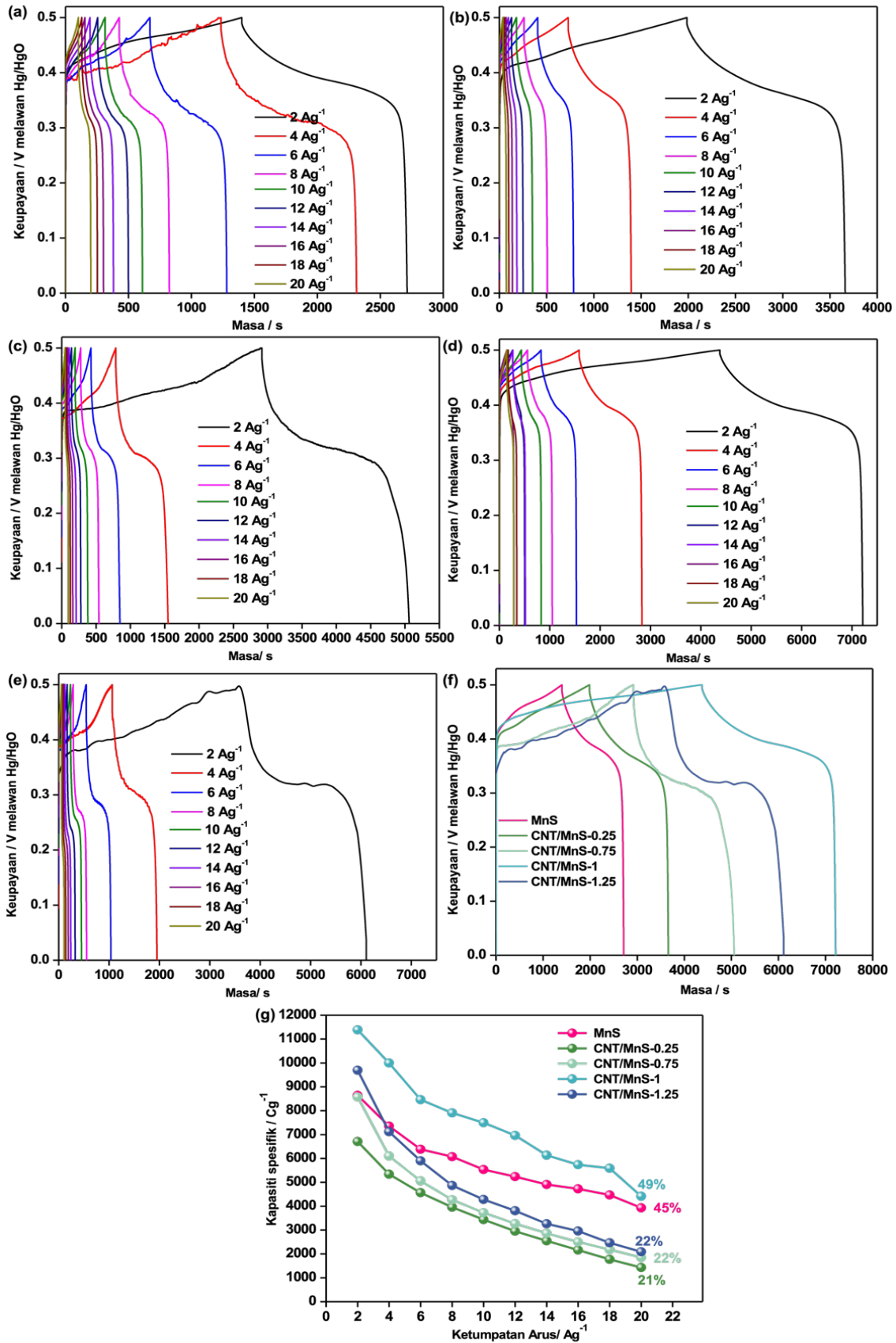
permukaan komposit, sekali gus mengurangkan jumlah cas yang dapat disimpan. Keadaan ini menyebabkan proses nyahcas berlaku dengan lebih pantas (Shaheen et al. 2025). Nilai kapasitans khusus boleh diperoleh menggunakan lengkung GCD melalui persamaan berikut:

$$Q_s = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \tag{3}$$

dengan I mewakili arus (A); Δt mewakili masa nyahcas (s); m mewakili jisim bahan aktif (g); dan ΔV mewakili julat potensi (V). Antara semua sampel, CNT/MnS-1 menunjukkan nilai kapasitans khusus yang paling tinggi iaitu 11386 Cg^{-1} pada 2 Ag^{-1} . Hal ini dapat dibuktikan dengan masa nyahcas yang paling lama bagi sampel CNT/MnS-1 berbanding sampel lain (Rajah 5(f)). Berbanding MnS, CNT/MnS-1 menunjukkan prestasi elektrokimia yang baik dan keupayaan penyimpanan tenaga yang lebih baik dengan pengekalan kapasitans khusus pada ketumpatan arus yang tinggi. Kehadiran CNT menyumbang kepada peningkatan konduktiviti komposit, sekali gus membolehkan elektron bergerak dengan lebih mudah dan cekap di dalam rangkaian struktur bahan komposit (Iqbal et al. 2023). Pada kandungan CNT yang rendah, CNT/MnS-0.25, kapasitans khusus bagi CNT/MnS-0.25 (6707 Cg^{-1}) didapati menurun berbanding MnS (8641 Cg^{-1}). Keadaan ini disebabkan oleh kuantiti CNT yang tidak mencukupi untuk membentuk rangkaian konduktif yang berkesan di dalam komposit (Zhang et al. 2020). Kuantiti CNT yang tidak mencukupi untuk menghasilkan rangkaian konduktif juga menyebabkan kadar pengekalan kapasiti rendah disebabkan kehadiran CNT yang mengganggu pergerakan CNT. Apabila kuantiti CNT ditingkatkan kepada CNT/MnS-0.75, prestasi elektrokimia menunjukkan peningkatan yang ketara kepada (8578 Cg^{-1}), hasil daripada pembentukan rangkaian konduktif berterusan melalui hubungan yang lebih baik antara MnS dan CNT.



RAJAH 4. Lengkung EIS bagi sampel MnS dan komposit CNT/MnS



RAJAH 5. Lengkung GCD bagi sampel (a) MnS, (b) CNT/MnS-0.25, (c) CNT/MnS-0.75, (d) CNT/MnS-1, (e) CNT/MnS-1.25, (e) perbandingan lengkung GCD bagi semua sampel pada 2 Ag⁻¹ dan (f) graf kapasitans khusus melawan ketumpatan arus

Peningkatan berat CNT di dalam komposit menyebabkan CNT/MnS-1 menunjukkan peningkatan prestasi yang lebih jelas, yang dikaitkan dengan pembentukan rangkaian konduktif yang lebih meluas antara CNT dan MnS. Keadaan ini membolehkan pemindahan elektron berlaku dengan lebih pantas dan mengurangkan rintangan dalaman, sekali gus mempercepatkan kinetik tindak balas redoks (Bobade et al. 2025). Penambahan CNT ke dalam struktur MnS turut meningkatkan kadar pengekalan kapasiti bagi sampel CNT/MnS-1 (Rajah 5(g)). Peningkatan ini dikaitkan dengan pembentukan struktur rangkaian yang saling berhubung antara CNT dan MnS. Struktur bersambung ini bertindak sebagai rangka sokongan yang menstabilkan morfologi bahan elektrod, sekali gus mengekalkan integriti struktur selepas melalui proses cas nyahcas secara berterusan (Fan et al. 2010; Li et al. 2020).

Walau bagaimanapun, apabila kandungan CNT melebihi kuantiti MnS, CNT cenderung untuk mengalami pengaglomeratan dan tidak lagi tersebar secara homogen dalam komposit. Pengaglomeratan CNT menyebabkan kurangnya pendedahan kawasan aktif redoks MnS dan seterusnya menjejaskan prestasi elektrokimia bahan elektrod (Chen et al. 2018). Hal ini dapat dilihat melalui penurunan kapasitans khusus dalam CNT/MnS-1.25 (9695 Cg^{-1}). Namun, kapasitans khusus yang ditunjukkan oleh CNT/MnS-1.25 masih kekal tinggi berbanding MnS. Hal ini menunjukkan bahawa kehadiran CNT masih meningkatkan prestasi elektrokimia. Secara keseluruhan, peningkatan prestasi komposit CNT/MnS terutamanya berpunca daripada pembentukan laluan pengangkutan elektron yang berterusan dan tidak terhalang. Tambahan pula, kekonduksian intrinsik CNT yang tinggi yang berpunca daripada struktur grafitik sp^2 dengan delokalisasi elektron, menyediakan laluan pengaliran elektron yang sangat cekap. Sifat ini membolehkan pembentukan rangkaian konduktif yang berterusan dalam komposit, sekali gus mengurangkan rintangan pemindahan cas dan meningkatkan kinetik pemindahan elektron. Selain itu, CNT bertindak sebagai jambatan konduktif yang menghubungkan kepingan MnS, memperbaiki sentuhan antara muka bahan aktif dan substrat. Secara keseluruhan, kekonduksian intrinsik CNT memainkan peranan utama dalam meningkatkan kecekapan pemindahan cas dan

prestasi elektrokimia komposit. Perbandingan dengan kajian lepas menunjukkan bahawa komposit CNT/MnS dalam kajian ini mencapai kapasitans khusus yang lebih tinggi berbanding sistem MnS yang digabungkan dengan bahan karbon yang telah dilaporkan.

KESIMPULAN

Komposit CNT/MnS telah berjaya disintesis dan elektrod CNT/MnS telah difabrikasi tanpa penggunaan bahan pengikat menggunakan kaedah pertumbuhan secara proses hidroterma. Morfologi dan struktur CNT/MnS telah dikaji dengan menggunakan analisis XRD dan FESEM. Kehadiran CNT didapati membentuk rangkaian konduktif berterusan yang memudahkan laluan elektron (Cheng et al. 2011). Selain itu, CNT berfungsi sebagai rangka sokongan mekanikal yang mengekalkan integriti komposit selepas proses cas nyahcas. Hasil pencirian elektrokimia menunjukkan bahawa kuantiti CNT yang mencukupi dapat meningkatkan kapasitans khusus dan kadar pengekalan kapasiti bagi sampel CNT/MnS. Secara keseluruhannya, ketiadaan bahan pengikat meningkatkan kapasitans khusus melalui pengurangan rintangan antara muka, sekali gus meningkatkan kebolehcapaian kawasan aktif elektrokimia dan kecekapan tindak balas redoks. Antara semua sampel yang dikaji, CNT/MnS-1 (MnS:CNT = 1:1) menunjukkan kapasitans khusus tertinggi, menandakan nisbah ini sebagai komposisi optimum untuk prestasi elektrokimia. Peningkatan ini dikaitkan dengan pembentukan rangkaian berterusan dan peningkatan konduktiviti oleh CNT. Namun, apabila kandungan CNT tidak optimum, rangkaian konduktif yang terbentuk adalah tidak mencukupi, seterusnya menghadkan pergerakan ion dan menghalang capaian ion ke kawasan aktif redoks, sekali gus mengurangkan prestasi elektrokimia elektrod CNT/MnS. Oleh itu, nisbah CNT dan MnS yang seimbang adalah kritikal bagi memastikan pembentukan rangkaian konduktif yang berkesan dan pencapaian prestasi elektrokimia yang optimum. Prestasi yang ditunjukkan oleh elektrod CNT/MnS dengan nisbah menjadikannya sebagai elektrod jenis bateri dalam superkapateri berprestasi tinggi, dengan mekanisme penyimpanan tenaga yang didominasi oleh tindak balas redoks serta nilai kapasitans khusus yang tinggi.

JADUAL 1. Perbandingan kapasitans khusus bagi sampel MnS dan komposit MnS

Bahan	Kapasitans Khusus	Elektrolit	Rujukan
MnS	1003.5 Cg^{-1}	KOH	(Rosli et al. 2024)
MnS/Mn ₃ O ₄	744 Fg^{-1}	KOH	(Wang et al. 2020)
MnS/rGO	802.5 Fg^{-1}	Polysulfide	(Li et al. 2015)
MnS ₂ /CNT	855 Fg^{-1}	Na ₂ SO ₄	(Pujari et al. 2021)
MnS/rGO	547.6 Fg^{-1}	KOH	(Zhang et al. 2017)
MnS/CNT	11386 Cg^{-1}	KOH	Kajian ini

PENGHARGAAN

Kami mengucapkan terima kasih kepada Universiti Kebangsaan Malaysia atas sokongan teknikal dan kepada Kementerian Pengajian Tinggi (KPT) atas geran FRGS/1/2024/STG07/UKM/02/3.

RUJUKAN

- Abdelrahim, A.M., El-Moghny, M.G.A., Abdelhady, H.H., Wali, H.S., Gamil, M.M., Fahmy, S.R., Abdel-Hamid, T.M., Mohammed, G.K., Ahmed, Y.A. & El-Deab, M.S. 2024. Tailoring a facile electronic and ionic pathway to boost the storage performance of Fe₃O₄ nanowires as negative electrode for supercapacitor application. *Scientific Reports* 14(1): 16807.
- Ali Umar, M.I., Yap, C.C., Awang, R. & Mat Salleh, M. 2016. Effect of thermal reduction temperature on the optical and electrical properties of multilayer graphene. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28(1): 1038-1041.
- Ansari, S.M., Alashkhari, H., Alabdouli, M., Alzadjali, Z., Almuhairi, S., Kumar, N., Kosar, N., Mahmood, T. & Younis, A. 2025. Integrated experimental and theoretical insights into defect-induced functionalities of cobalt doped NiO for multifunctional solar-driven applications. *Advanced Energy and Sustainability Research* 7(3): e202500391.
- Barros, F.J.S., Eduardo, S. de S., Cardozo, K.L.P., Aguilar Vitorino, H.A., Aiube, C.M., Sado, M.L.I., Ribeiro, C. de L., Narcizo de Souza, P.E., Silva, A.M.A. & Tanaka, A.A. 2026. Tailoring cobalt content in mnoxnanowires for superior supercapattery performance. *ACS Omega* 11(9): 15337-15353.
- Bhatt, M., Gautam, K., Rawat, A., Sagdeo, A., Verma, A. & Sinha, A.K. 2025. Aloe vera-derived NiCo₂O₄ electrodes with improved cyclic efficiency for supercapattery applications. *Scientific Reports* 15(1): 45196.
- Bobade, R.G., Pandit, B., Khedulkar, A.P., Shaikh, S.F. & Ambare, R.C. 2025. High-performance cerium oxide thin film electrodes prepared by layered deposition technique for enhanced supercapacitor performance. *ChemPhysMater* 4(4): 388-398.
- Cao, X., Zheng, B., Shi, W., Yang, J., Fan, Z., Luo, Z., Rui, X., Chen, B., Yan, Q. & Zhang, H. 2015. Reduced graphene oxide-wrapped MoO₃ composites prepared by using metal-organic frameworks as precursor for all-solid-state flexible supercapacitors. *Advanced Materials* 27(32): 4695-4701.
- Chen, Y., Hu, X., Evanko, B., Sun, X., Li, X., Hou, T., Cai, S., Zheng, C., Hu, W. & Stucky, G.D. 2018. High-rate FeS₂/CNT neural network nanostructure composite anodes for stable, high-capacity sodium-ion batteries. *Nano Energy* 46: 117-127.
- Cheng, Q., Tang, J., Ma, J., Zhang, H., Shinya, N. & Qin, L.C. 2011. Graphene and carbon nanotube composite electrodes for supercapacitors with ultra-high energy density. *Physical Chemistry Chemical Physics* 13(39): 17615-17624.
- Chong, M.K., Zainuddin, Z., Omar, F.S. & Jumali, M.H.H. 2023. Tuning the growth of faceted Na₃Zr₂(SiO₄)₂PO₄ NASICON-like solid electrolyte and its effect on microstructure-conductivity relationship. *Ionics* 29(8): 3109-3117.
- Dutta, A., Mitra, S., Basak, M. & Banerjee, T. 2023. A comprehensive review on batteries and supercapacitors: Development and challenges since their inception. *Energy Storage* 5(1): e339.
- Fan, Z., Yan, J., Zhi, L., Zhang, Q., Wei, T., Feng, J., Zhang, M., Qian, W. & Wei, F. 2010. A three-dimensional carbon nanotube/graphene sandwich and its application as electrode in supercapacitors. *Advanced Materials* 22(33): 3723-3728.
- Fiaz, M., Kashif, M., Fatima, M., Batool, S.R., Asghar, M.A., Shakeel, M. & Athar, M. 2020. Synthesis of efficient TMS@MOF-5 catalysts for oxygen evolution reaction. *Catalysis Letters* 150(9): 2648-2659.
- Hassan, H., Iqbal, M.W., Alharthi, S., Amin, M.A., Afzal, A.M., Ryl, J. & Ansari, M.Z. 2023a. Improving the energy storage of supercapattery devices through electrolyte optimization for Mg(NbAgS)_x(SO₄)_y electrode materials. *Molecules* 28(12): 4737.
- Hassan, H., Iqbal, M.W., Gouadria, S., Afzal, A.M. & Hegazy, H.H. 2023b. Zinc strontium sulfide@carbon nanotube composite electrode materials for high-performance supercapattery devices. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 34(5): 439.
- Hassan, M., Abdah, M.A.A.M., Chelvanathan, P., Sulaiman, Y., Omar, F.S., Ahmoum, H., Scardi, P. & Su'ait, M.S. 2025. Flower-like Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) transition metal sulphide (TMS) as a micro-structured electrode in rechargeable lithium batteries. *Electrochimica Acta* 520: 145838.
- Hiremath, V., Cho, M. & Seo, J.G. 2018. Self-assembled Mn₃O₄ nano-clusters over carbon nanotube threads with enhanced supercapacitor performance. *New Journal of Chemistry* 42(24): 19608-19614.
- Iqbal, M.W., Khan, M.H., Afzal, A.M., Hassan, H., Alzahrani, H.A. & Aftab, S. 2023. Incorporation of carbon nanotubes in sulfide-based binary composite to enhance the storage performance of supercapattery devices. *Journal of Applied Electrochemistry* 53(5): 949-962.
- Jiang, L., Wang, X., Wang, F., Cong, H., Zhao, A., Wang, Q., Liu, D. & Zhao, J. 2026. Built-in electric field engineering in freestanding Ni@CNTs@Co-Mn-S electrodes for high performance supercapacitors. *Journal of Energy Storage* 148: 119990.
- Khairudin, A., Omar, F.S., Shamsudin, S.A., Awang, R., Jaafar, S.M.H.S.M., Kamaruddin, N.H., Rosli, M.I., Numan, A., Mustafa, M.N. & Saidi, N.M. 2025. Feather-like etched Ti₃AlC₂ MAX phase as a redox mediated electrode for supercapacitor. *Journal of Energy Storage* 119: 116355.

- Kumar, A., Sarkar, S., Ghosh, R.G., Kumar, S. & Mukherjee, A. 2026. Electrodeposited Zn-doped Co_3O_4 thin films on stainless steel as binder-free pseudocapacitive electrodes for supercapacitors. *Journal of Materials Engineering and Performance* <https://doi.org/10.1007/s11665-026-13513-x>
- Li, D., Song, S., Lu, J., Liang, J., Zhang, Y. & Li, L. 2019. A general self-template-etched solution route for the synthesis of 2D γ -manganese sulfide nanoplates and their enhanced supercapacitive performance. *New Journal of Chemistry* 43(12): 4674-4680.
- Li, M., Liang, J., Chai, Y., Li, D., Lu, J. & Li, L. 2017. One-step synthesis of alpha-MnS nanosheets for supercapacitor electrode materials. *Micro and Nano Letters* 12(10): 735-737.
- Li, S., Chen, J., Xiong, J., Gong, X., Ciou, J. & Lee, P.S. 2020. Encapsulation of MnS nanocrystals into N, S-Co-doped carbon as anode material for full cell sodium-ion capacitors. *Nano-Micro Letters* 12(1): 34.
- Li, X., Shen, J., Li, N. & Ye, M. 2015. Fabrication of γ -MnS/rGO composite by facile one-pot solvothermal approach for supercapacitor applications. *Journal of Power Sources* 282: 194-201.
- Liu, X., Liu, A., Tian, T., Lv, Z., Guo, Z., Mu, J., Zhang, X. & Wang, Y. 2024. Decorating N-doped carbon-coated cobalt phosphide nanoparticles onto N-doped carbon nanotubes for high-performance supercapacitors and efficient methanol electro-oxidation. *Fuel* 363: 131008.
- Mansor, M., Timmiati, S.N., Lim, K.L., Zainoodin, A.M. & Kamarudin, N.H.N. 2018. Ni-based catalyst supported on mesostructured silica nanoparticles (MSN) for methanol oxidation reaction (MOR). *Jurnal Kejuruteraan* SI 1(1): 17-23.
- Nsude, H.E., Nsude, K.U., Obitte, B.C.N., Awada, C., Alshoaibi, A., Nwanya, A.C., Ekwealor, A.B.C. & Ezema, F.I. 2025. Improved electrochemical performance of *Ocimum gratissimum* leaf extract-mediated $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{CuS}/\text{MnS}$ composite electrode for supercapacitive application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 36(12): 768.
- Omar, F.S., Rosli, M.I., Khairudin, A., M. Saidi, N., Nasir, M.N. & Hafiz, S.M. 2024. Effect of cobalt hydroxide deposition on the diffusion-controlled contribution of cobalt sulfide-manganese sulfide electrode for supercapattery. *Materials Letters* 357: 135721.
- Premkumar, M. & Vadivel, S. 2023. Fabrication of binder-free CNT/FeNiS₂@PPy mixed metal sulfide loaded Ni foam as cathode material for asymmetric supercapacitor applications. *Journal of Energy Storage* 69: 107948.
- Pujari, R.B., Lokhande, A.C., Shelke, A.R., Kale, S.B., Lee, D.W. & Lokhande, C.D. 2021. MnS₂/carbon nanotube electrode for improved supercapacitor performance. *Solid State Sciences* 111: 106449.
- Rosli, M.I., Omar, F.S., Awang, R. & Saidi, N.M. 2024. Optimization of heating temperature on the growth of manganese sulfide nanosheets binder-free electrode for supercapattery. *Ionics* 30(1): 407-420.
- Shaheen, N., Zulfiqar, S., El Sayed, M.E., Samir, A., Shahid, M., Warsi, M.F. & Cochran, E.W. 2025. Evaluation of energy storage mechanism and development of nanoarchitecture in 1D WS₂/MoO₃/MXene composite for supercapacitor applications. *Journal of Alloys and Compounds* 1010: 178072.
- Wang, Z., Jia, H., Cai, Y., Li, C., Zheng, X., Liang, H., Qi, J., Cao, J. & Feng, J. 2020. Highly conductive Mn₃O₄/MnS heterostructures building multi-shelled hollow microspheres for high-performance supercapacitors. *Chemical Engineering Journal* 392: 123890.
- Wu, Y., Zhuo, S., Tang, M., Chen, Y., Wang, B., Zhu, S., Fan, K., Jiang, C. & Wang, C. 2020. Synchronous sulfurization and carbonization using sulfur-rich metal-organic frameworks for fast-charge sodium-ion batteries. *Journal of Power Sources* 478: 228778.
- Xia, H., Wang, Y., Lin, J. & Lu, L. 2012. Hydrothermal synthesis of MnO₂/CNT nanocomposite with a CNT core/porous MnO₂ sheath hierarchy architecture for supercapacitors. *Nanoscale Research Letters* 7: 33.
- Zhang, G., Kong, M., Yao, Y., Long, L., Yan, M., Liao, X., Yin, G., Huang, Z., Asiri, A.M. & Sun, X. 2017. One-pot synthesis of γ -MnS/reduced graphene oxide with enhanced performance for aqueous asymmetric supercapacitors. *Nanotechnology* 28: 065402.
- Zhang, J., Shi, R., Zhang, C., Li, L., Mei, J. & Liu, S. 2018. Solvothermal synthesis of manganese sulfides and control of their phase and morphology. *Journal of Materials Research* 33(24): 4224-4232.
- Zhang, N., Li, X., Hou, T., Guo, J., Fan, A., Jin, S., Sun, X., Cai, S. & Zheng, C. 2020. MnS hollow microspheres combined with carbon nanotubes for enhanced performance sodium-ion battery anode. *Chinese Chemical Letters* 31(5): 1221-1225.
- Zhou, Y., Jin, P., Zhou, Y. & Zhu, Y. 2018. High-performance symmetric supercapacitors based on carbon nanotube/graphite nanofiber nanocomposites. *Scientific Reports* 8(1): 9005.

*Pengarang untuk surat-menyerurat; email: fatinsaiha@ukm.edu.my