



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113380552 B

(45) 授权公告日 2022.10.21

(21) 申请号 202110547956.3

H01G 11/24 (2013.01)

(22) 申请日 2021.05.19

H01G 11/26 (2013.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H01G 11/86 (2013.01)

申请公布号 CN 113380552 A

审查员 宋伟峰

(43) 申请公布日 2021.09.10

(73) 专利权人 三峡大学

地址 443002 湖北省宜昌市西陵区大学路8号

(72) 发明人 肖婷 姚玉帅 谭新玉 向鹏  
姜礼华

(74) 专利代理机构 宜昌市三峡专利事务所  
42103

专利代理师 成钢

(51) Int. Cl.

H01G 11/30 (2013.01)

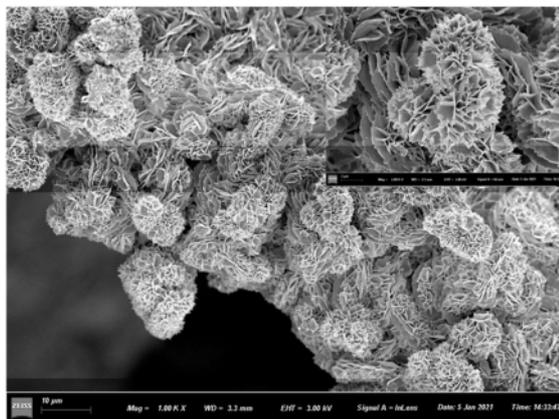
权利要求书1页 说明书5页 附图7页

(54) 发明名称

P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>复合材料的制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>纳米复合材料的制备方法及其在高电压水系对称超级电容器中的应用。以泡沫镍为基底,铁盐、钴盐为金属源,氟化铵和尿素为沉淀剂,硫化钠为硫化剂,次磷酸钠为无机磷源。首先获得均匀生长在泡沫镍基底上的FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>三相纳米复合材料;再使用化学气相沉积法获得具有银耳结构的P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>纳米复合材料。将制备的P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>纳米复合材料组装成三电极体系,在1M KOH电解液中进行电化学性能评价,在-1~0V电位区间,最大容量高达531 F/g (10A/g),2万次循环后容量保持率为71.36%;在0~0.55V电位区间内,初始容量为1028.78F/g (10A/g),20000次循环后容量上升至2492.73F/g,即容量保持率为242.3%。



1. 高电压水系对称超级电容器用P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将钴盐和铁盐溶于去离子水中,搅拌得透明溶液,再加入氟化铵和尿素,溶解后倒入聚四氟乙烯内衬,并放入清洗干净的泡沫镍,将内衬放入不锈钢外套密封好,放入120℃的恒温干燥箱中,保温反应8h,反应完成后自然冷却至室温,氟化铵,铁盐,钴盐和尿素的摩尔浓度比为4:0.1:0.1:0.5;

(2) 取出步骤(1)得到的样品,依次在去离子和无水乙醇中超声清洗后,自然条件下晾干;

(3) 将硫化剂溶于去离子水中,充分溶解后加入步骤(2)得到的样品,再在不锈钢水热釜中,密封,于100℃-150℃的恒温干燥箱中,保温5-10h,反应结束后取出样品,用去离子和无水乙醇反复冲洗,烘干,即可得到FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>复合材料电极;

(4) 在管式炉内依次放置两个独立的石英船,上游是次磷酸钠,下游是步骤(3)得到的FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>复合材料电极,通入氩气后将炉膛内的温度升高到250℃-350℃,保持一段时间后,在氩气气氛下使炉内温度降到室温,即可获得P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>复合材料。

2. 根据权利要求1所述的高电压水系对称超级电容器用P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,所述的硫化剂为硫化钠,浓度为0.4-0.6M。

3. 根据权利要求1所述的高电压水系对称超级电容器用P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>复合材料的制备方法,其特征在于,通入氩气,其流量为90-120sccm 再以2-10℃/min升温至250-300℃;之后保持1-3h。

4. 根据权利要求1所述的高电压水系对称超级电容器用P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>复合材料的制备方法,其特征在于,以P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>复合材料为电极,1M的KOH为电解液,组装的对称水系超级电容器。

## P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>复合材料的制备方法及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于水系超级电容器领域,具体涉及一种具有银耳结构的P掺杂 FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>纳米复合材料的制备方法及在高电压水系对称超级电容器中的应用。

### 背景技术

[0002] 高效且低成本的能源转换和储存系统是环保和可再生能源的重要组成部分。在各种能量储存装置中,超级电容器由于制造成本低、能快速充放电、循环寿命长等优点是理想的候选者。然而,超级电容器的能量密度低于锂离子电池,这限制了其广泛的商业应用。

[0003] 由 $E=0.5CV^2$  ( $E$ 为能量密度, $C$ 为比容量, $V$ 为工作电压)可知,构造高能量密度超级电容器的关键在于获得高比电容和高工作电压。在比电容方面,赝电容或电池型电极材料利用活性材料表面或体相中的法拉第反应储存电荷,能克服碳材料的双电荷层存储限制,获得高出碳材料10倍以上的比容量。在工作电压方面,由于水的分解电压为1.23V,对称水系超级电容器(即正、负极采用相同电极)的工作电压一般不超过1.2V,难以获得高能量密度器件。大量研究表明,以电位窗口匹配的赝电容或电池型材料为正极,碳材料(如活性炭AC)为负极,构建非对称超级电容器,能突破水分解电压(标准状态下为1.23V)限制,将器件的工作电压拓宽至1.6~2V甚至超过2V。然而,非对称超级电容器器件容量 $C$ 与正、负极容量 $C_{正}$ 、 $C_{负}$ 存在以下关系: $1/C=1/C_{正}+1/C_{负}$ ,显然,碳负极较低的比容量制约了器件的容量,从而限制了器件的能量密度。因此,开发一种在正、负电位区间均具有较大容量的新型电极材料,构建水系对称超级电容器,不仅能突破水分解电压的限制,获得高器件工作电压;还能避免传统碳负极材料对非对称水系超级电容器容量的限制。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是针对传统对称超级电容器工作电压低和传统非对称超级电容器容量低的问题,提出一种在正、负电位区间均有较大容量的P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>复合材料,并以其作为电极材料构造高电压对称型水系超级电容器。本发明的创新点如下:(1)制备出的P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>为三相复合材料,形貌为类似于银耳的纳米结构,这种结构既有利于电荷的有效转移,又有利于电解液的扩散,缓解纳米结构的体积膨胀或收缩造成的结构坍塌,可以有效保持纳米结构在反复充放电过程中的稳定性,使电极具有优异的循环稳定性。(2)制备出的P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>,在正电位区间具有Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup>/Co<sup>4+</sup>和Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>多对氧化还原反应,在10A/g的大电流密度下充放电,初始容量为1028.78F/g,20000次后,容量高达2492.73F/g,即容量保持率达到了242.3%;负电位区间具有Co<sup>0</sup>/Co<sup>2+</sup>、Fe<sup>0</sup>/Fe<sup>2+</sup>多对氧化还原反应,在10A/g的大电流密度大获得了高达531F/g的比电容,2万次后容量保持率为71.36%。(3)将制备出的P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>作为电极材料,1M的KOH作为电解液,组装成水系对称超级电容器,电位窗口达到1.6V~1.75V。以工作电压为1.6V为例,构建的对称水系超级电容器最大能量密度和功率密度分别可以达到147Wh/kg和8000W/kg,大于目前报道的绝大多数以活性炭作为负极的水系非对称超级电容器,说明以本发明制备的P掺杂

FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>复合材料构建的水系对称超级电容器有望克服传统对称水系超级电容器工作电压低,及传统非对称水系超级电容器容量低的缺陷,实现高能量密度、高功率密度水系超级电容器。

[0005] 本发明的技术方案为:以泡沫镍为基底,利用两步水热法,得到一种具有银耳结构的FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>复合材料,再用化学气相沉积法进行P掺杂。

[0006] 本发明对具有银耳结构的P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>复合材料的具体制备方法步骤:

[0007] (1) 将钴盐和铁盐溶于去离子水中,搅拌得透明溶液,再加入氟化铵和尿素,溶解后倒入聚四氟乙烯内衬,并放入清洗干净的泡沫镍,将内衬放入不锈钢外套密封好,放入110℃-160℃的恒温干燥箱中,保温反应8-15h,反应完成后自然冷却至室温;

[0008] 步骤(1)中,氟化铵,铁盐,钴盐和尿素的摩尔浓度比为:0.75-0.85:0.01-0.04:0.01-0.04:0.08-0.12。

[0009] 进一步优选方案,氟化铵,铁盐,钴盐和尿素的摩尔浓度比为:0.8:0.02:0.02:0.1。水热反应温度为120℃,时间为12h。

[0010] (2) 取出步骤(1)得到的样品,依次在去离子和无水乙醇中超声清洗后,自然条件下晾干;

[0011] (3) 将硫化剂溶于去离子水中,充分溶解后加入步骤(2)得到的样品,再在不锈钢水热釜中,密封,于100-150℃的恒温干燥箱中,保温8-15h,反应结束后取出样品,用去离子和无水乙醇反复冲洗,烘干,即可得到具有银耳结构的FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>复合材料。所述的硫化剂为硫化钠,浓度为0.4-0.6M,硫化温度为100~150℃,保温8~15h。进一步优选方案中所述的硫化钠浓度为0.5M,温度为120℃,时间为8h。

[0012] (4) 将次磷酸钠放在管式炉靠近气源的一侧,将步骤(3)得到的具有银耳结构的FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>复合硫化物放在管式炉远离气源的一侧,通入氩气后将炉膛内的温度升高到250℃-350℃,保持一段时间后,在氩气气氛下使炉内温度降到室温,即可获得具有银耳结构的P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>复合材料,进一步优选方案中入氩气后将炉膛内的温度升高到300℃。

[0013] 本发明公开了一种具有银耳结构的P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>纳米复合材料的制备方法及在高电压水系对称超级电容器中的应用。以泡沫镍为基底,铁盐、钴盐为金属源,氟化铵和尿素为沉淀剂,硫化钠为硫化剂,次磷酸钠为无机磷源。使用两步水热法,首先获得均匀生长在泡沫镍基底上的FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>三相纳米复合材料;再使用化学气相沉积法获得具有银耳结构的P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>纳米复合材料。将制备的P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>纳米复合材料组装成三电极体系,在1M KOH电解液中进行电化学性能评价,在-1~0V电位区间,最大容量高达531F/g (10A/g),2万次循环后容量保持率为71.36%;在0~0.55V电位区间内,初始容量为1028.78F/g (10A/g),20000次循环后容量上升至2492.73F/g,即容量保持率为242.3%。由于该电极材料在正(0~0.55V)和负(-1~0V)电位区间内均具有优异的电容性能,将其作为电极材料,与1M的KOH电解液即可组成对称型水系超级电容器,当工作电压为1.6V时,最大能量密度和功率密度分别可以达到147Wh/kg和8000W/kg,远高于常用的碳负极材料构成的水系超级电容器,说明具有银耳结构的P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>纳米复合材料是一种极具应用前景的超级电容器电极材料。

**附图说明**

[0014] 图1为实施例1所得到的具有银耳结构的P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>复合材料的XRD图。

[0015] 图2为实施例1所得到的具有银耳结构的P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>复合材料扫描电子显微镜图像,插图为局部放大图。

[0016] 图3为实施例1所得到的具有银耳结构的P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>复合材料在-1~0V电位区间的电化学性能:(a)为不同扫描速率下的循环伏安曲线,(b)为不同电流密度下的充放电曲线,(c)10m A/cm<sup>2</sup>循环稳定性曲线。

[0017] 图4为实施例1所得到的具有银耳结构的P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>复合材料在0~0.55 V电位区间的电化学性能:(a)为不同扫描速率下的循环伏安曲线,(b)为不同电流密度下的充放电曲线,(c)10m A/cm<sup>2</sup>循环稳定性曲线。

[0018] 图5为实施例1所得到的具有银耳结构的P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>复合材料组成的对称型水系超级电容器电化学性能:(a)为不同扫描速率下的循环伏安曲线,(b)为不同电流密度下的充放电曲线,(c)10m A/cm<sup>2</sup>循环稳定性曲线。

[0019] 图6为实施例1,2,3,4所得到样品的XRD图。

[0020] 图7为实施例2所得到的P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>复合材料扫描电子显微镜图像,插图为局部放大图。

[0021] 图8为实施例2所得到的P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>复合材料在-1~0V电位区间的电化学性能:(a)为不同扫描速率下的循环伏安曲线,(b)为不同电流密度下的充放电曲线,(c)10m A/cm<sup>2</sup>循环稳定性曲线。

[0022] 图9为实施例3所得到的P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>复合材料扫描电子显微镜图像,插图为局部放大图。

[0023] 图10为实施例3所得到的P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>复合材料在-1~0V电位区间的电化学性能:(a)为不同扫描速率下的循环伏安曲线,(b)为不同电流密度下的充放电曲线,(c)10m A/cm<sup>2</sup>循环稳定性曲线。

[0024] 图11为实施例4所得到的P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>复合材料扫描电子显微镜图像,插图为局部放大图。

[0025] 图12为实施例4所得到的P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>复合材料在-1~0V电位区间的电化学性能:(a)为不同扫描速率下的循环伏安曲线,(b)为不同电流密度下的充放电曲线,(c)10m A/cm<sup>2</sup>循环稳定性曲线。

[0026] 图13为实例为实施例1,5,6所得到样品的XRD图。

[0027] 图14为实施例5所得到的P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>复合材料扫描电子显微镜图像,插图为局部放大图。

[0028] 图15为实施例5所得到的P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>复合材料在-1~0V电位区间的电化学性能:(a)为不同扫描速率下的循环伏安曲线,(b)为不同电流密度下的充放电曲线,(c)10m A/cm<sup>2</sup>循环稳定性曲线。

[0029] 图16为实施例6所得到的P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>复合材料扫描电子显微镜图像,插图为局部放大图。

[0030] 图17为实施例6所得到的P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>复合材料在-1~0V电位区间的电

化学性能：(a) 为不同扫描速率下的循环伏安曲线，(b) 为不同电流密度下的充放电曲线，(c)  $10\text{ m A/cm}^2$  循环稳定性曲线。

### 具体实施方式：

[0031] 为进一步了解本发明的发明内容与特点，下面给出本发明的6个实施例，但本发明所保护范围不限于此。

[0032] 下述实施例中的实验方法，如无特别说明，均为常规方法。

[0033] 实施例1

[0034] 第一步：称取 $0.7\text{ mmol}$ 硝酸铁和 $0.7\text{ mmol}$ 硝酸钴溶于 $35\text{ mL}$ 去离子水中，搅拌 $10\text{ min}$ ，获得透明溶液，在磁力搅拌下，加入 $3.5\text{ mmol}$ 尿素和 $0.028\text{ mol}$ 氟化铵，使其溶于透明溶液中，将所得溶液装入 $50\text{ mL}$ 聚四氟乙烯内衬中，放入一块 $2\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ 泡沫镍，再将内衬放入不锈钢水热釜并密封好，放入 $120^\circ\text{C}$ 的恒温干燥箱中，保温 $8\text{ h}$ ，反应完成后自然冷却至室温。

[0035] 第二步：取出样品，在去离子水和无水乙醇中分别超声清洗1次，每次 $10\text{ min}$ ，清洗干净后在自然条件下晾干备用。

[0036] 第三步：称取 $0.0175\text{ mol}$ 硫化钠溶于 $35\text{ mL}$ 去离子水中，充分溶解后装入聚四氟乙烯内衬中，放入第二步得到的样品，再将内衬放入不锈钢水热釜密封好，放入 $120^\circ\text{C}$ 的恒温干燥箱中，保温 $8\text{ h}$ ，反应结束后取出样品，用去离子和无水乙醇反复冲洗干净，并在 $60^\circ\text{C}$ 条件下烘干，即可得到具有银耳结构的 $\text{FeS}/\text{Co}_3\text{S}_4/\text{Co}_9\text{S}_8$ 三相复合电极材料。

[0037] 第四步：将次磷酸钠放在管式炉靠近气源的一侧，将第三步得到的 $\text{FeS}/\text{Co}_3\text{S}_4/\text{Co}_9\text{S}_8$ 三相复合硫化物放在管式炉远离气源的一侧，加热前，先通入 $30\text{ min}$ 流量为 $100\text{ sccm}$ 的氩气排除空气，然后将炉膛内的温度以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升高到 $300^\circ\text{C}$ ，保持 $2\text{ h}$ 后，在氩气气氛下使炉内温度降到室温，即可获得具有银耳结构的P掺杂 $\text{FeS}/\text{Co}_3\text{S}_4/\text{Co}_9\text{S}_8$ 三相复合材料。

[0038] 附图1为样品的X射线衍射图像，说明为 $\text{FeS}/\text{Co}_3\text{S}_4/\text{Co}_9\text{S}_8$ 三相复合材料。

[0039] 附图2为样品的扫描电子显微镜图像，插图高放大倍数的扫描电子显微镜图像，说明形成了一种银耳状结构。附图3 ( $-1 \sim 0\text{ V}$ ) 与附图4 ( $0 \sim 0.55\text{ V}$ ) 为样品的电化学性能图，

由比电容计算公式  $C = \frac{I \times \Delta t}{g \times \Delta V}$ ，(I、t、g、V数值见附表1)，在 $-1 \sim 0\text{ V}$ 电位区间，最大容量高达

$531\text{ F/g}$ ，2万次循环后容量保持率为 $71.36\%$ ，在 $0 \sim 0.55\text{ V}$ 电位区间内，初始容量为 $1028.78\text{ F/g}$ ，20000次后，容量升高至 $2492.73\text{ F/g}$ ，容量保持率为 $242.3\%$ 。说明该电极材料在正 ( $0 \sim 0.55\text{ V}$ ) 和负 ( $-1 \sim 0\text{ V}$ ) 电位区间内均具有优异的电容性能和循环稳定性。附图5 为样品组成的对称型水系超级电容器电化学性能图，由能量密度计算公式  $E = 0.5CV^2$ ，功率密度

计算公式  $P = \frac{E}{\Delta t}$ ，当工作电压为 $1.6\text{ V}$ 时，最大能量密度和功率密度分别可以达到  $147\text{ Wh/kg}$ 和 $8000\text{ W/kg}$ ，远高于常用的碳负极材料构成的水系超级电容器，说明具有银耳结构的P掺杂 $\text{FeS}/\text{Co}_3\text{S}_4/\text{Co}_9\text{S}_8$ 纳米复合材料是一种极具应用前景的超级电容器电极材料。

[0040] 实施例2

[0041] 与实施例1相比，实施例2用 $0.0014\text{ mol}$ 氟化铵，其余与实施例1相同。附图8为样品的电化学性能图，在 $-1 \sim 0\text{ V}$ 电位区间，容量为 $202.72\text{ F/g}$ ，3000次循环后容量保持率仅为 $43.76\%$ 。

[0042] 实施例3

[0043] 与实施例1相比,实施例3用0.014mol氟化铵,其余与实施例1相同。附图10为样品的电化学性能图,在-1~0V电位区间,容量为287.67F/g,3000次循环后容量保持率仅为17.02%。

[0044] 实施例4

[0045] 与实施例1相比,实施例4用0.042mol氟化铵,其余与实施例1相同。附图12为样品的电化学性能图,在-1~0V电位区间,容量为273.7F/g(1cm<sup>2</sup>),3000次循环后容量保持率仅为13.86%。

[0046] 附图6为实施例1,2,3,4所得样品的X射线衍射对比图像,说明使用不同物质的量的氟化铵,不会引起物相的变化。附图7,9,11说明在使用0.028mol氟化铵时,才形成一种银耳状结构。附图3,8,10,12说明具有银耳结构的P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>纳米复合材料在-1~0V电位区间,具有优异的电容性能和循环稳定性。

[0047] 实施例5

[0048] 与实施例1相比,实施例5用0.0035mol硫化钠,其余与实施例1相同。附图15为样品的电化学性能图,在-1~0V电位区间,容量为220F/g,1000次循环后容量保持率仅为45.53%。

[0049] 实施例6

[0050] 与实施例1相比,实施例6用0.035mol硫化钠,其余与实施例1相同。附图17为样品的电化学性能图,在-1~0V电位区间,容量仅为76.67F/g,3000次循环后容量保持率为68.79%。

[0051] 附图13为实施例1,5,6所得样品的X射线衍射对比图像,说明使用不同物质的量的硫化钠,不会引起物相的变化。附图2,14,16说明在使用0.0175mol硫化钠时,才形成一种银耳状结构。附图3,15,17说明具有银耳结构的P掺杂FeS/Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>纳米复合材料在-1~0V电位区间,具有优异的电容性能和循环稳定性。

[0052] 表1为实施例1-6得到的复合材料的作为超级电容器的性能

样品	I (mA)	t (s)	g 活性物质 负载量(g)	V (V)	C (F g <sup>-1</sup> )
实施例 1	10	53.1	0.0010	-1~0	531
	10	137.1	0.0010	0~0.55	2492.73
实施例 2	10	44.6	0.0022	-1~0	202.72
实施例 3	10	210.0	0.0073	-1~0	287.67
实施例 4	10	386.2	0.01411	-1~0	273.7
实施例 5	10	35.2	0.0016	-1~0	220.0
实施例 6	10	13.8	0.0018	-1~0	76.67

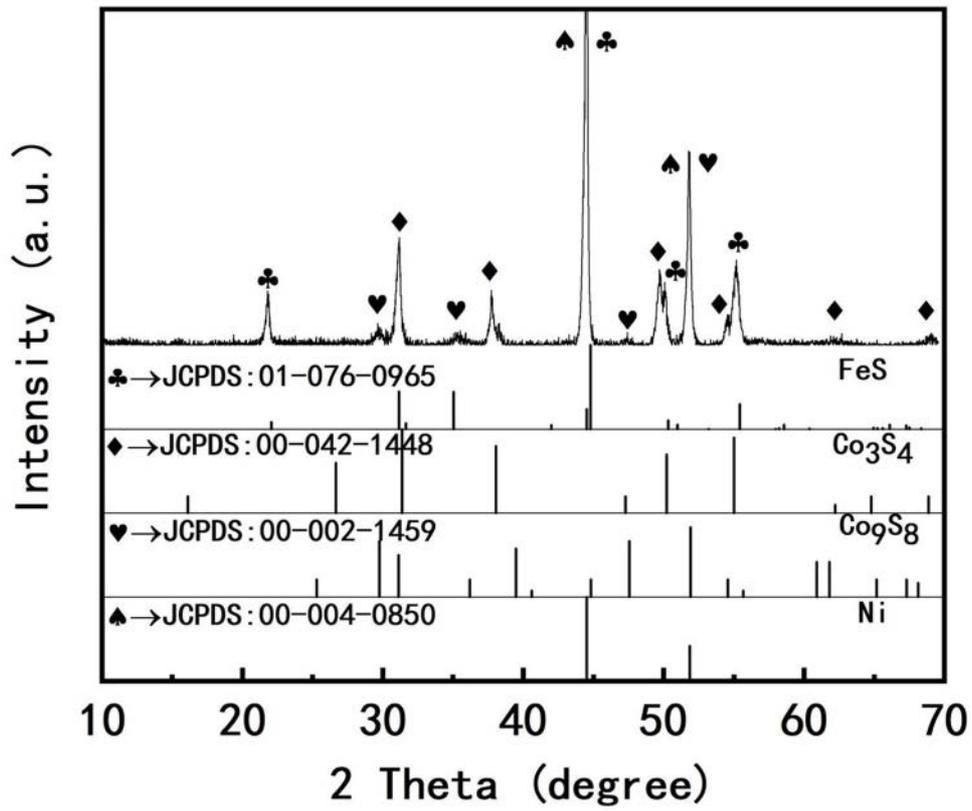


图1

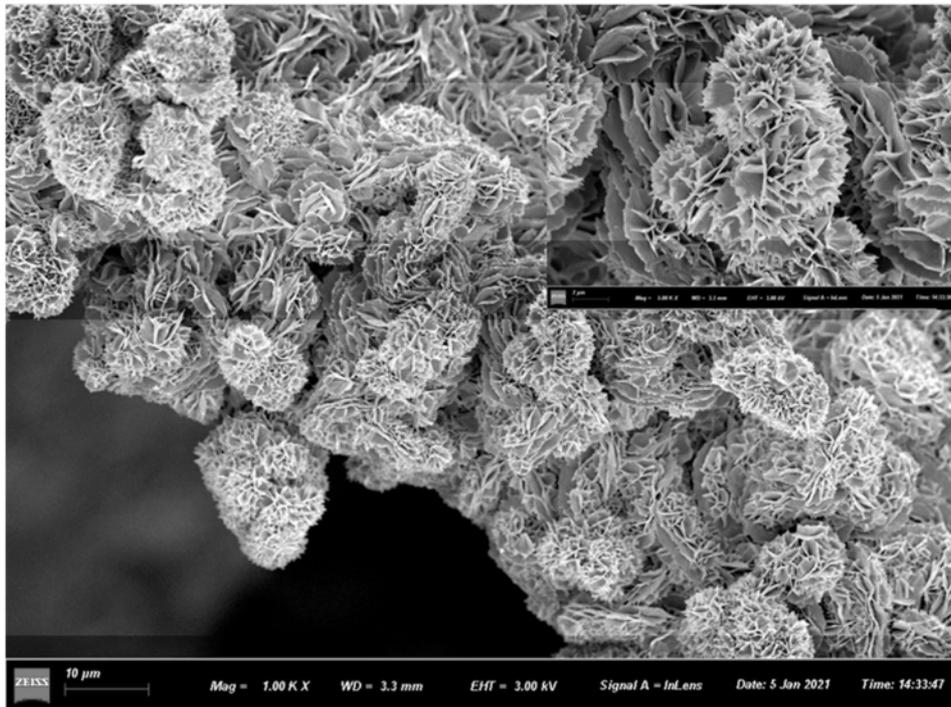


图2

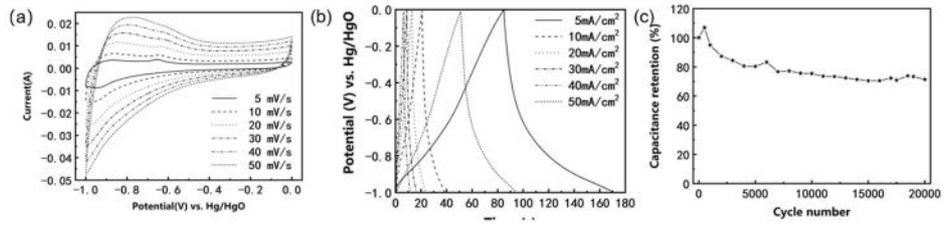


图3

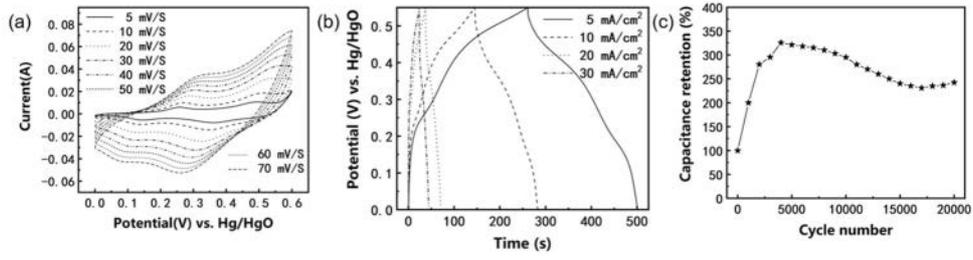


图4

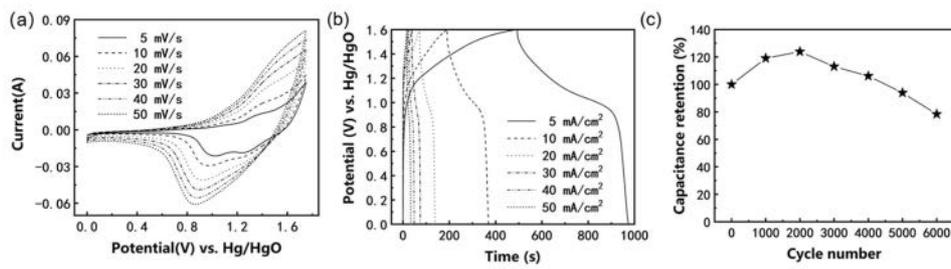


图5

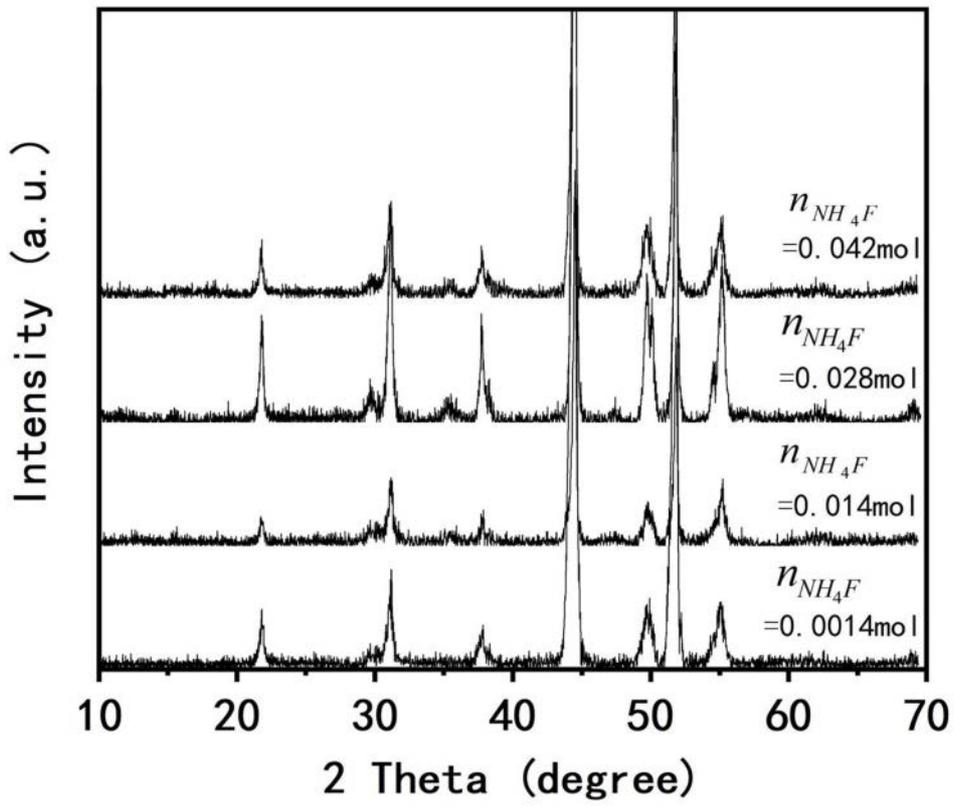


图6

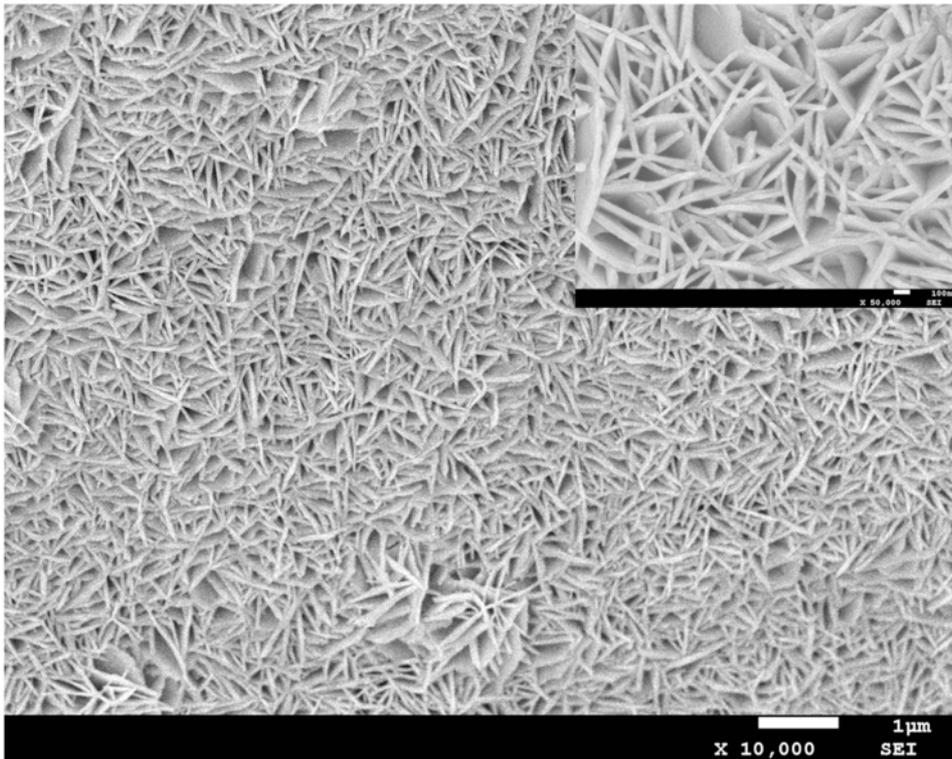


图7

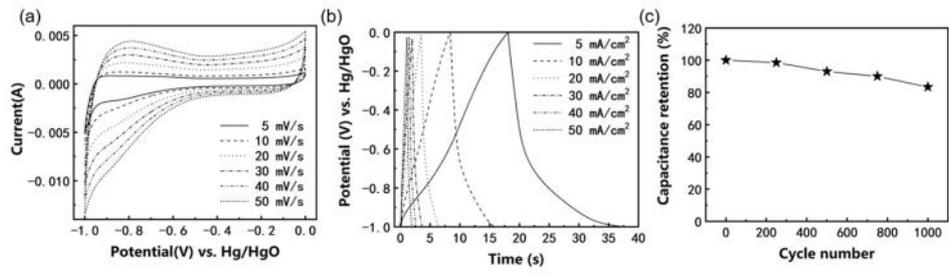


图8

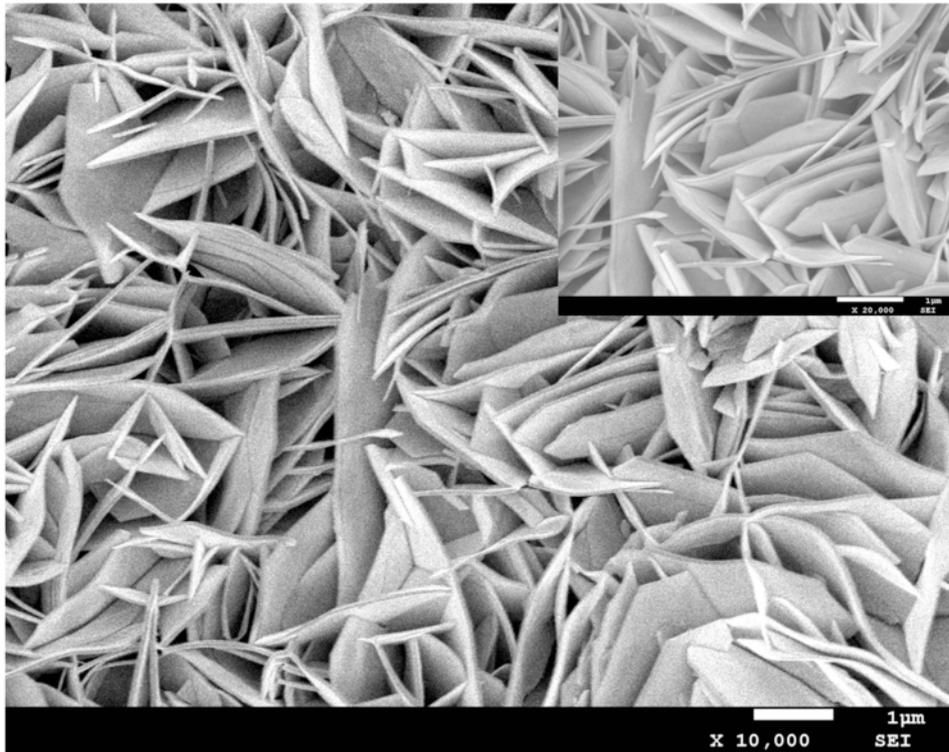


图9

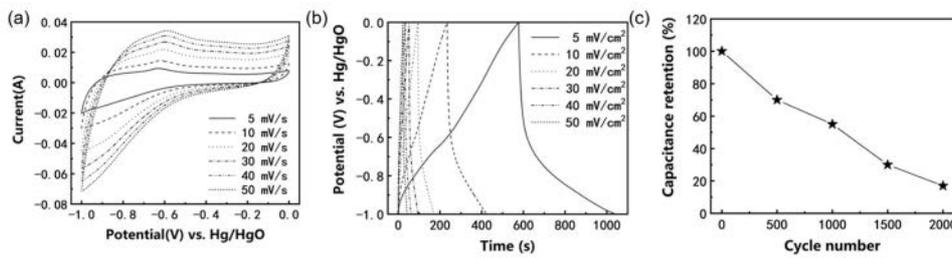


图10

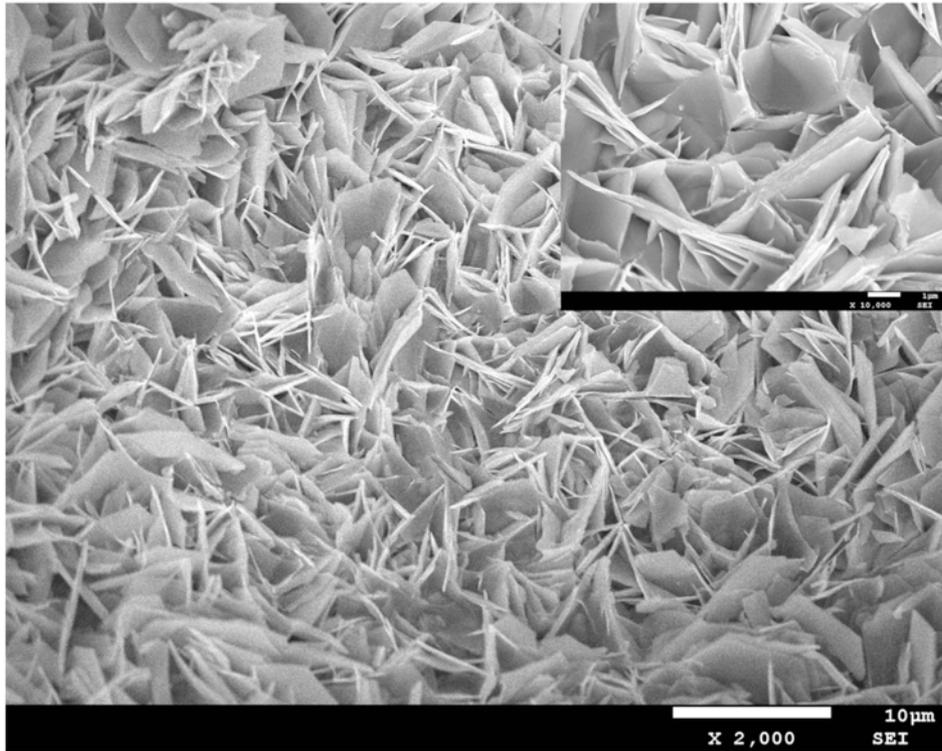


图11

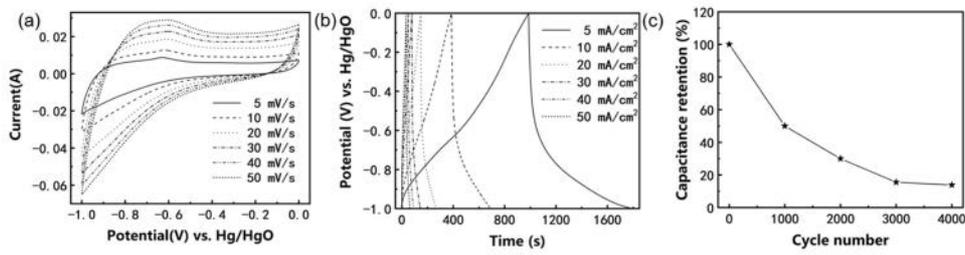


图12

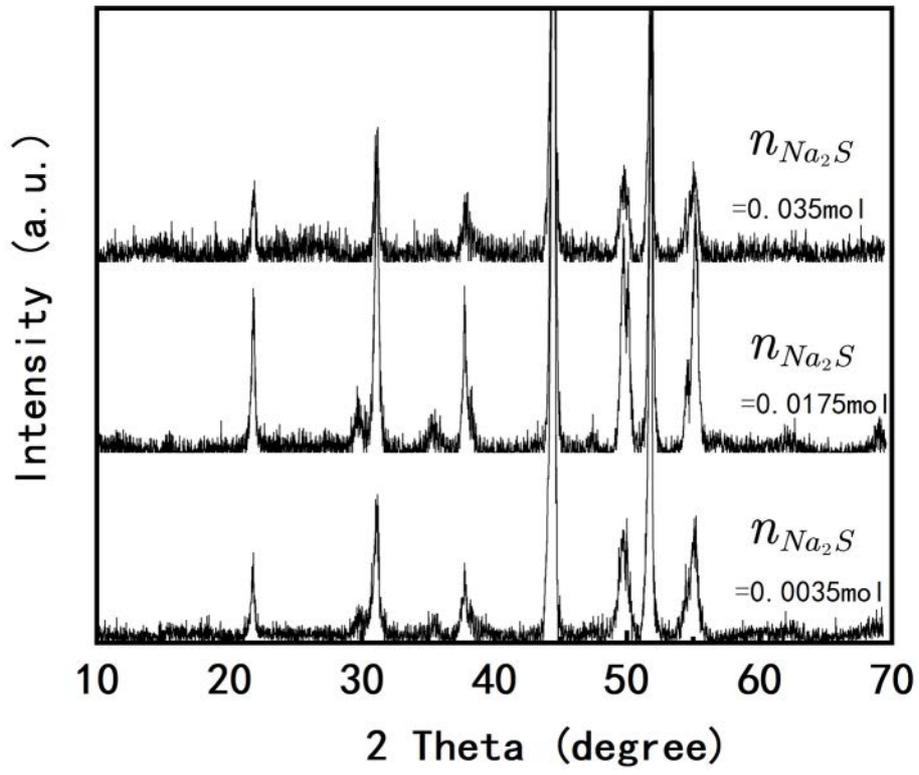


图13

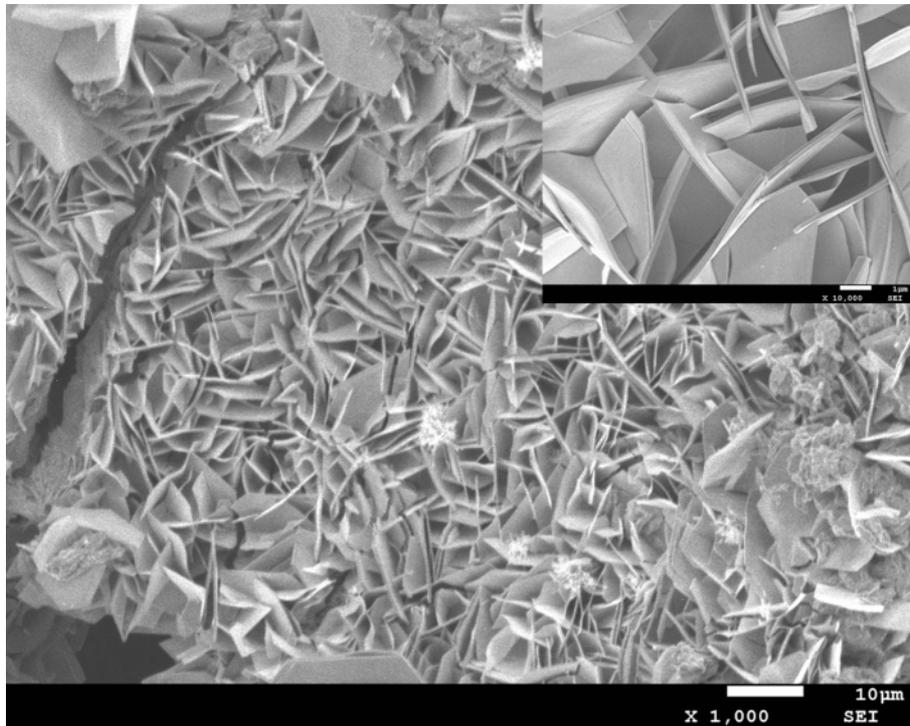


图14

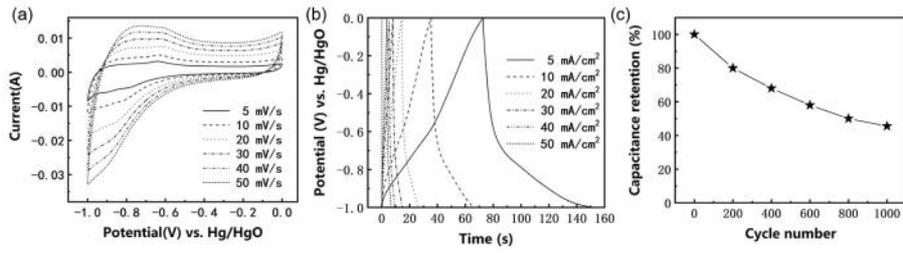


图15

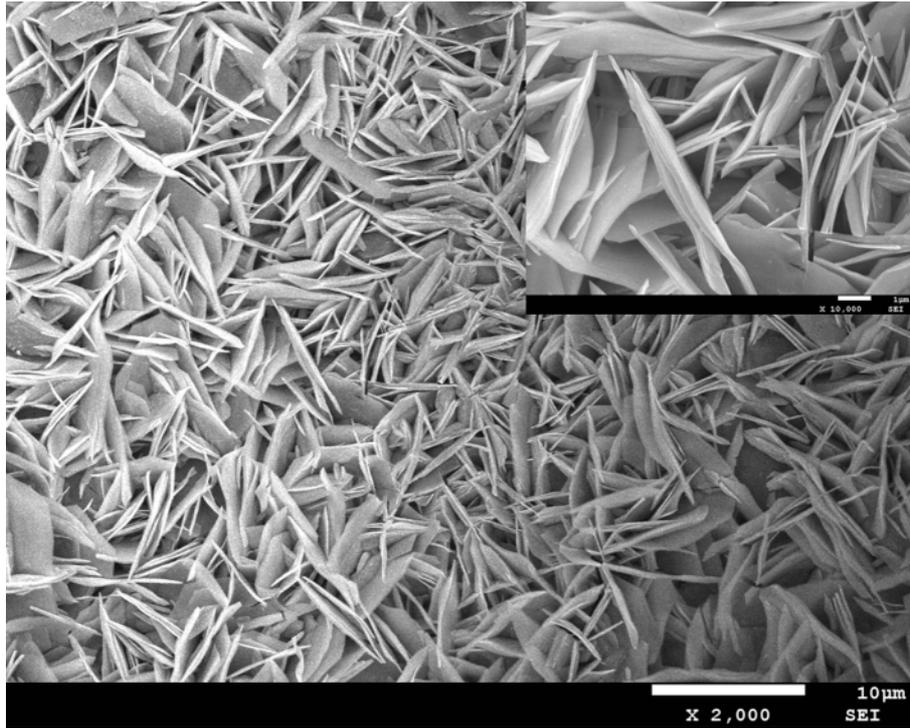


图16

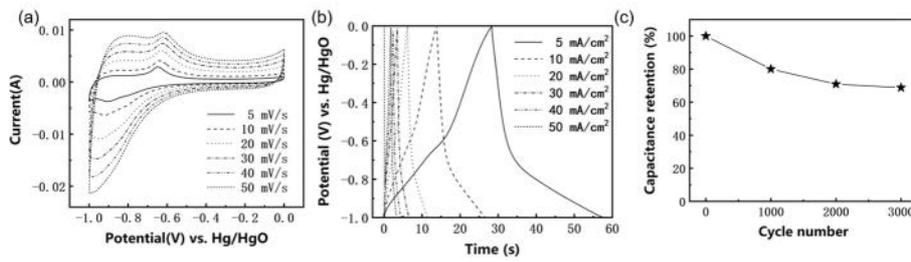


图17