



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108658119 A

(43)申请公布日 2018.10.16

(21)申请号 201810489097.5

B82Y 40/00(2011.01)

(22)申请日 2018.05.21

(71)申请人 南京工业大学

地址 210009 江苏省南京市鼓楼区新模范
马路5号

(72)发明人 朱纪欣 张桥 徐峰

(74)专利代理机构 南京知识律师事务所 32207

代理人 吴频梅

(51)Int.Cl.

C01G 3/12(2006.01)

C01G 49/02(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

H01M 10/054(2010.01)

B82Y 30/00(2011.01)

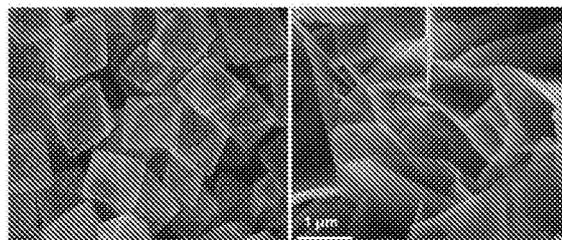
权利要求书2页 说明书6页 附图6页

(54)发明名称

一种低温硫化技术用于制备硫化铜纳米片及其复合物的方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种低温硫化技术用于制备硫化铜及其复合纳米材料的方法与锂、钠离子电池应用,属于功能纳米材料制备技术领域。将铜氧化物固体粉末与硫粉均匀混合,在惰性气氛下低温加压加热,即可得到硫化铜纳米材料。该方法制备的材料在锂、钠离子电池负极材料的应用中,具有寿命长,容量高,循环性能稳定的优点。整个工艺流程简单,原料价格低廉,无有毒产物生成,能耗低,绿色环保,反应原料利用率高。克服了目前锂、钠离子电池材料生产成本高昂,过程复杂,副产物多且杂的劣势,适合工业化大规模生产。



1. 一种低温硫化技术制备硫化铜纳米片的制备方法,其特征在于,该制备方法包括以下步骤:

a、将不同形貌的氧化铜或氧化亚铜固体粉末和硫粉混合;不同形貌的铜氧化物固体粉末、硫粉的质量比例是1:0.5~5,得到固体混合物;将得到的固体混合物放置在充满惰性气体的高压反应釜中;将装有混合物的反应釜放置于100~200℃的烘箱中加热1~3h,获得硫化铜和硫的固体混合物;

b、将步骤a中的产物在氮气气氛下的管式炉内低温200~500℃煅烧1~5h,升温速率为2~15℃/min,除去多余的硫杂质,得到硫化铜纳米片;或向步骤a中的产物加入CS₂,离心提纯1~5次后在30~70℃烘箱中干燥,除去多余的硫杂质,得到硫化铜纳米片。

2. 一种低温硫化技术制备硫化铜复合不同含量羟基氧化铁纳米片的制备方法,其特征在于,该制备方法包括以下步骤:

a、将铜氧化物复合羟基氧化铁固体粉末和硫粉混合;所述铜氧化物为氧化铜或氧化亚铜,不同形貌的铜氧化物复合不同含量的羟基氧化铁固体粉末、硫粉的质量比例是1:0.5~5,得到固体混合物;将得到的固体混合物放置在充满惰性气体的高压反应釜中;将装有混合物的反应釜放置于100~200℃的烘箱中加热1~3h,获得硫化铜复合不同含量羟基氧化铁和硫的固体混合物

b、将a中的产物在在氮气气氛下的管式炉内低温200~500℃煅烧1~5h,升温速率为2~15℃/min,除去多余的硫杂质,得到硫化铜复合不同含量羟基氧化铁纳米片或向步骤a中的产物加入CS₂,离心提纯1~5次后在30~70℃烘箱中干燥,除去多余的硫杂质,得到硫化铜复合不同含量羟基氧化铁纳米片。

3. 根据权利要求1所述的低温硫化技术制备硫化铜纳米片的制备方法,其特征在于,所述步骤a所用的铜氧化物粉末的形貌为零维、一维或二维,所述零维为不同几何形状的实心纳米颗粒或中空纳米颗粒,所述一维为具有一维取向的纳米线或纳米带等,所述二维为纳米片,其与硫粉混合的方式为充分搅拌混合。

4. 根据权利要求1所述的低温硫化技术制备硫化铜纳米片的制备方法,其特征在于,所述步骤a,b中反应釜内所充的惰性气体为氩气或氮气。

5. 根据权利要求1所述的低温硫化技术制备硫化铜纳米片的应用,其特征在于,步骤b中制备的硫化铜可应用但不限于锂、钠离子电池、光热材料、电催化或超级电容器。

6. 根据权利要求2所述的低温硫化技术制备硫化铜复合不同含量羟基氧化铁纳米片的制备方法,其特征在于,步骤a所用的铜氧化物复合不同含量的羟基氧化铁的形貌为零维、一维或二维,所述零维为不同几何形状的实心纳米颗粒或中空纳米颗粒,所述一维为具有一维取向的纳米线或纳米带等,所述二维为纳米片,其与硫粉混合的方式为充分搅拌混合。

7. 根据权利要求2所述的低温硫化技术制备硫化铜复合不同含量羟基氧化铁纳米片的制备方法,其特征在于,步骤a,b中反应釜内所充的惰性气体为氩气或氮气。

8. 根据权利要求2所述的低温硫化技术制备硫化铜复合不同含量羟基氧化铁纳米片的应用,其特征在于,步骤b中制备的硫化铜复合物纳米片可应用但不限于锂、钠离子电池、光热材料、电催化或超级电容器。

9. 根据权利要求1或2所述的低温硫化技术硫化铜及硫化铜复合不同含量羟基氧化铁纳米片的应用,其特征在于,所述纳米材料用作离子电池负极材料的制作方法,步骤如下:

a、负极材料的制备：将活性物质：导电剂：粘结剂以质量比为7:2:1比例在N-甲基吡咯烷酮NMP的作用下混合均匀，所述活性物质指所制备的硫化物及其硫化铜复合物，所述导电为碳纳米管CNTs，所述粘结剂为聚偏二氟乙烯PVDF，将物料充分研磨混合，获得分散均一的浆料，然后均匀的涂抹在铜箔集流体上，转移至真空干燥箱，在60℃下烘干>24h；

b、锂离子电池的组装：以金属锂片为负极，以1.0M LiPF₆溶于EC:DMC:EMC=1:1:1Vo1%为电解液，以聚丙烯膜作为隔膜，在手套箱中组装纽扣电池。将组装好的电池在电池测试柜上进行电池性能测试，测试电压窗口为0.01~3V；

c、以金属钠片为负极，1.0M NaPF₆溶于EC:DEC=1:1Vo1%为电解液，以玻璃纤维膜作为隔膜，在手套箱中组装纽扣电池；将组装好的电池在电池测试柜上进行电池性能测试，测试电压窗口为0.01~2.5V。

一种低温硫化技术用于制备硫化铜纳米片及其复合物的方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种可用作低温制备锂、钠离子电池负极材料的硫化铜及其复合物纳米材料的制备方法,属于功能纳米材料的制备技术领域。

背景技术

[0002] 21世纪以来,人类对于能源的需求量越来越大,传统的化石能源已经远远无法满足人们的需求,并且传统化石能源所带来的环境问题也限制了它在新时代的使用和发展,能源问题已经成为一个全人类急需面对和解决的问题。因此新能源技术得到快速的发展,新能源已经逐步进入了人们的生活生产中。现今的储能方式丰富多样,其中燃料电池、生物电池和离子电池是如今的主要储能方式。纵观当前的电池领域,在燃料电池领域中,氧还原反应(ORR)需要催化剂提升效率,目前商业化使用的催化剂是碳负载铂,其价格昂贵、易中毒等因素制约了燃料电池的商业化发展。生物电池虽然有安全性高,能源利用率高的优势,但是其相比于离子电池和燃料电池,容量低、放电慢,不能很好的适应当前商业化的需求。因此离子电池凭借其循环寿命长,能量密度高,性能稳定和环境友好等特点受到人们的广泛关注和使用,其中锂、钠离子电池是目前研究的热点,锂离子电池是目前广泛商业化的离子电池,而钠离子电池有效解决了锂储量低的问题。

[0003] 目前商业化的锂离子电池的负极材料为石墨,其理论比容量为 372mAh g^{-1} ,无法满足市场对高性能锂离子电池的需求。过渡金属氧化物作为一种转换类负极材料,其具有较高的理论比容量($\sim 1000\text{mAh g}^{-1}$),且原料储量丰富、价格低廉、对环境友好,被视为下一代电池负极材料。但过渡金属氧化物的导电性能差,容量衰减快,倍率性能差等问题约束了其商业应用和发展,因此具有高导电性、高稳定性、高容量、良好倍率性能的过渡金属硫化物成为了电池负极材料技术突破的新重点。但是目前制备过渡金属硫化物的方法步骤繁琐、所需反应温度高、副产物多,限制了它的商业前景。因此,一种步骤简单、反应条件温和、后处理方便的制备方法亟待开发。

[0004] 硫化铜纳米材料具有二维片状结构特点,适合锂离子的插入和脱出,而硫化物的转化反应为其提供较高的理论容量。硫化铜导电性能好,放电平台电压高,其作为锂、钠离子电池负极材料具有较长的循环寿命和较高的充放电效率。而在本发明中,硫化铜制备原料易得,成本低,生产工艺简单等优点推动了工业化生产。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种原料价格低廉,工艺过程简单、反应条件温和、环保无害、性能优异的功能纳米锂、钠离子电池负极材料的合成方法,以克服当下电池材料生产工艺复杂,能耗高,成本高昂等缺点。

[0006] 为了解决上述技术问题,本发明提出的技术方案是:一种低温硫化技术制备硫化铜纳米片的制备方法,该制备方法包括以下步骤:

[0007] a、将不同形貌的氧化铜或氧化亚铜固体粉末和硫粉混合；不同形貌的铜氧化物固体粉末、硫粉的质量比例是1:0.5~5，得到固体混合物；将得到的固体混合物放置在充满惰性气体的高压反应釜中；将装有混合物的反应釜放置于100~200℃的烘箱中加热1~3h，获得硫化铜和硫的固体混合物；

[0008] b、将步骤a中的产物在氮气气氛下的管式炉内低温200~500℃煅烧1~5h，升温速率为2~15℃/min，除去多余的硫杂质，得到硫化铜纳米片；或向步骤a中的产物加入CS₂，离心提纯1~5次后在30~70℃烘箱中干燥，除去多余的硫杂质，得到硫化铜纳米片。

[0009] 为了解决上述技术问题，本发明提出的另一技术方案是：一种低温硫化技术制备硫化铜复合不同含量羟基氧化铁纳米片的制备方法，该制备方法包括以下步骤：

[0010] a、将铜氧化物复合羟基氧化铁固体粉末和硫粉混合；所述铜氧化物为氧化铜或氧化亚铜，不同形貌的铜氧化物复合不同含量的羟基氧化铁固体粉末、硫粉的质量比例是1:0.5~5，得到固体混合物；将得到的固体混合物放置在充满惰性气体的高压反应釜中；将装有混合物的反应釜放置于100~200℃的烘箱中加热1~3h，获得硫化铜复合不同含量羟基氧化铁和硫的固体混合物

[0011] b、将a中的产物在在氮气气氛下的管式炉内低温200~500℃煅烧1~5h，升温速率为2~15℃/min，除去多余的硫杂质，得到硫化铜复合不同含量羟基氧化铁纳米片或向步骤a中的产物加入CS₂，离心提纯1~5次后在30~70℃烘箱中干燥，除去多余的硫杂质，得到硫化铜复合不同含量羟基氧化铁纳米片。

[0012] 优选的，所述步骤a所用的铜氧化物粉末的形貌为零维、一维或二维，所述零维为不同几何形状的实心纳米颗粒或中空纳米颗粒，所述一维为具有一维取向的纳米线或纳米带等，所述二维为纳米片，其与硫粉混合的方式为充分搅拌混合。

[0013] 优选的，所述步骤a,b中反应釜内所充的惰性气体为氩气或氮气。

[0014] 优选的，步骤b中制备的硫化铜可应用但不限于锂、钠离子电池、光热材料、电催化或超级电容器。

[0015] 优选的，步骤a所用的铜氧化物复合不同含量的羟基氧化铁的形貌为零维、一维或二维，所述零维为不同几何形状的实心纳米颗粒或中空纳米颗粒，所述一维为具有一维取向的纳米线或纳米带等，所述二维为纳米片，其与硫粉混合的方式为充分搅拌混合。

[0016] 优选的，步骤a,b中反应釜内所充的惰性气体为氩气或氮气。

[0017] 优选的，所述的低温硫化技术制备硫化铜复合不同含量羟基氧化铁纳米片的应用，步骤b中制备的硫化铜复合物纳米片可应用但不限于锂、钠离子电池、光热材料、电催化或超级电容器。

[0018] 优选的，所述纳米材料用作离子电池负极材料的制作方法，步骤如下：

[0019] a、负极材料的制备：将活性物质：导电剂：粘结剂以质量比为7:2:1比例在N-甲基吡咯烷酮NMP的作用下混合均匀，所述活性物质指所制备的硫化物及其硫化铜复合物，所述导电为碳纳米管CNTs，所述粘结剂为聚偏二氟乙烯 PVDF，将物料充分研磨混合，获得分散均一的浆料，然后均匀的涂抹在铜箔集流体上，转移至真空干燥箱，在60℃下烘干>24h；

[0020] b、锂离子电池的组装：以金属锂片为负极，以1.0M LiPF₆溶于 EC:DMC:EMC=1:1:1Vv1%为电解液，以聚丙烯膜作为隔膜，在手套箱中组装纽扣电池。将组装好的电池在电池测试柜上进行电池性能测试，测试电压窗口为0.01~3V；

[0021] c、以金属钠片为负极,1.0M NaPF₆溶于EC:DEC=1:1V_o1%为电解液,以玻璃纤维膜作为隔膜,在手套箱中组装纽扣电池;将组装好的电池在电池测试柜上进行电池性能测试,测试电压窗口为0.01~2.5V。

[0022] 本发明提供一种硫化铜及其复合物纳米材料制备技术,是通过以下实验方案实现的:

[0023] 一、硫化铜材料的制备方法:

[0024] 将不同形貌的氧化铜或氧化亚铜固体粉末和硫粉混合;不同形貌的氧化铜或氧化亚铜固体粉末、硫粉的质量比例是1:0.5~5,得到固体混合物;将得到的固体混合物放置在充满惰性气体的高压反应釜中;将装有混合物的反应釜放置于100~200℃的烘箱中加热1~3h,获得硫化铜和硫的固体混合物

[0025] 将上述中的产物在在氮气气氛下的管式炉内低温200~500℃煅烧1~5h,升温速率为2~15℃/min,除去硫粉,得到硫化铜纳米材料。或者用CS₂进行洗涤操作,除去多余的硫粉,得到硫化铜纳米材料。

[0026] 二、硫化铜复合羟基氧化铁材料的制备方法

[0027] 氧化铜复合羟基氧化铁按文献报道的方法制备:

[0028] 将制备好的八面体氧化铜和氯化亚铁按1:1的比例混合,按每50mg氧化铜 40mL H₂O的比例充分超声至烧杯底部无明显颗粒。将超声混匀后的溶液转移至高压反应釜内170℃反应30min。经3次蒸馏水离心洗涤后烘干,获得八面体氧化铜复合低含量羟基氧化铁(L-FeOOH-CuO)。

[0029] 将制备好的八面体氧化铜和氯化亚铁按1:1的比例混合,按每50mg氧化铜 40mL乙醇的比例充分超声至烧杯底部无明显颗粒。将超声混匀后的溶液转移至高压反应釜内170℃反应30min。经3次乙醇离心洗涤后烘干,获得由氧化铜复合高含量羟基氧化铁纳米片组成的八面体(H-FeOOH-CuO)。

[0030] 分别将L-FeOOH-CuO、H-FeOOH-CuO和硫粉混合;L-FeOOH-CuO或 H-FeOOH-CuO和硫粉的质量比例是1:0.5~5,得到固体混合物;将得到的固体混合物放置在充满惰性气体的高压反应釜中;将装有混合物的反应釜放置于 100~200℃的烘箱中加热1~3h,获得硫化铜和硫的固体混合物。

[0031] 将上述中的产物在在氮气气氛下的管式炉内低温200~500℃煅烧1~5h,升温速率为2~15℃/min,除去硫粉,得到硫化铜纳米材料。或者用CS₂进行洗涤操作,除去多余的硫粉,得到硫化铜纳米材料。

[0032] 本方法与传统制备硫化铜或硫化铜复合物的方法相比,对铜氧化物硫化非常专一,可以用于单一铜氧化物的硫化亦能对铜氧化物的复合物选择性硫化。在实际案例中,适用不同价态铜的相转化,因此极大地提升了材料的应用范围。实验操作步骤简单、实验快速,获得的材料具有高的二维宽度(微米级)和纳米级别的厚度。反应过程中化学药剂利用率高,不需要任何溶剂或表面活性剂,在合成完材料后,后处理方法丰富、方便,多余的硫粉可以回收。此外,制备的硫化铜复合羟基氧化铁在锂、钠离子电池具有相当优异的性能,其中低含量羟基氧化铁复合硫化铜的锂离子电池性能在0.2A g⁻¹的电流密度下可达约1200mAh g⁻¹的循环充放电性能,且在高倍率充放电条件下具有相当优秀的容量贡献。

附图说明

[0033] 下面结合附图对本发明的作进一步说明。

[0034] 图1为本发明实施例1中反应前的六面体氧化铜实心颗粒和反应后的硫化铜的扫描电镜图像

[0035] 图2为本发明实施例2中反应前的八面体氧化亚铜实心颗粒和反应后的硫化铜的扫描电镜图像

[0036] 图3为本发明实施例3中反应前的中空八面体氧化铜实心颗粒和反应后的硫化铜的扫描电镜图像

[0037] 图4为本发明实施例4中反应前的氧化铜纳米线固体粉末和反应后的硫化铜的扫描电镜图像

[0038] 图5为本发明实施例5中反应前的中空八面体氧化铜复合低含量羟基氧化铁和反应后的硫化铜复合低含量羟基氧化铁的扫描电镜图像

[0039] 图6为本发明实施例6中反应前的中空八面体氧化铜复合高含量羟基氧化铁和反应后的硫化铜复合高含量羟基氧化铁的扫描电镜图像

[0040] 图7为本发明实施例5中硫化铜复合低含量羟基氧化铁的锂离子电池性能图,左图电流密度为 0.2Ag^{-1} ,右图电流密度为 0.5Ag^{-1}

[0041] 图8为本发明实施例5中硫化铜复合低含量羟基氧化铁的锂离子电池倍率性能图

[0042] 图9为本发明实施例6中硫化铜复合高含量羟基氧化铁的锂离子电池倍率性能图

[0043] 图10为本发明实施例1中反应后的硫化铜的XRD图像

[0044] 图11为本发明实施例4中反应后的硫化铜的XRD图像

[0045] 图12为本发明实施例5中反应后的硫化铜复合低含量羟基氧化铁的XRD图像

[0046] 图13为本发明实施例1中硫化铜的锂离子电池性能图,电流密度为 0.2Ag^{-1}

[0047] 图14为本发明实施例6中硫化铜复合高含量羟基氧化铁的钠离子电池性能图,电流密度为 0.2Ag^{-1}

具体实施方式

[0048] 实施例1

[0049] 将50mg零维实心六面体氧化铜颗粒固体粉末与100mg硫粉混合,得到固体混合物;将得到的固体混合物放置在充满惰性气体的高压反应釜中;将装有混合物的反应釜放置于 150°C 的烘箱中加热2h。冷却后取出反应釜中的产物,将所得到的固体在氮气气氛下在以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度至 250°C 煅烧1h。得到硫化铜纳米片。将该纳米片用于负极材料,制成锂离子电池进行测试。

[0050] 实施例2

[0051] 将20mg实心八面体氧化亚铜固体粉末与10mg硫粉混合,得到固体混合物;将得到的固体混合物放置在充满惰性气体的高压反应釜中;将装有混合物的反应釜放置于 150°C 的烘箱中加热2h。冷却后取出反应釜中的产物,将所得到的固体在氮气气氛下在以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度至 250°C 煅烧1h。得到硫化铜纳米片。将该纳米片用于负极材料,制成锂离子电池进行测试。

[0052] 实施例3

[0053] 将20mg中空八面体氧化铜固体粉末与100mg硫粉混合,得到固体混合物;将得到的固体混合物放置在充满惰性气体的高压反应釜中;将装有混合物的反应釜放置于150℃的烘箱中加热2h。冷却后取出反应釜中的产物,将所得到的固体在氮气气氛下在以2℃/min的升温速度至250℃煅烧1h。得到硫化铜纳米片。将该纳米片用于负极材料,制成锂离子电池进行测试。

[0054] 实施例4

[0055] 将30mg氧化铜纳米线固体粉末与100mg硫粉混合,得到固体混合物;将得到的固体混合物放置在充满惰性气体的高压反应釜中;将装有混合物的反应釜放置于150℃的烘箱中加热2h。冷却后取出反应釜中的产物,将所得到的固体在氮气气氛下在以2℃/min的升温速度至250℃煅烧1h。得到硫化铜纳米片。将该纳米片用于负极材料,制成钠离子电池进行测试。

[0056] 实施例5

[0057] 将制备好的八面体氧化铜和氯化亚铁按1:1的比例混合,按每50mg氧化铜40 mL H₂O的比例充分超声至烧杯底部无明显颗粒。将超声混匀后的溶液转移至高压反应釜内170℃反应30min。经3次蒸馏水离心洗涤后烘干,获得八面体氧化铜复合低含量羟基氧化铁(L-FeOOH-CuO)。

[0058] 将20mg L-FeOOH-CuO固体粉末与100mg硫粉混合,得到固体混合物;将得到的固体混合物放置在充满惰性气体的高压反应釜中;将装有混合物的反应釜放置于150℃的烘箱中加热2h。冷却后取出反应釜中的产物,将所得到的固体在氮气气氛下在以2℃/min的升温速度至250℃煅烧1h。得到硫化铜复合低含量羟基氧化铁(L-FeOOH-CuS)纳米片。将该纳米片用于负极材料,制成锂离子电池进行测试。将得到的L-FeOOH-CuS于0.1M KOH电解液中进行电催化测试。

[0059] 实施例6

[0060] 将制备好的八面体氧化铜和氯化亚铁按1:1的比例混合,按每50mg氧化铜40 mL乙醇的比例充分超声至烧杯底部无明显颗粒。将超声混匀后的溶液转移至高压反应釜内170℃反应30min。经3次乙醇离心洗涤后烘干,获得八面体氧化铜复合高含量羟基氧化铁(H-FeOOH-CuO)。

[0061] 将20mg H-FeOOH-CuO固体粉末与100mg硫粉混合,得到固体混合物;将得到的固体混合物放置在充满惰性气体的高压反应釜中;将装有混合物的反应釜放置于150℃的烘箱中加热2h。冷却后取出反应釜中的产物,将所得到的固体在氮气气氛下在以2℃/min的升温速度至250℃煅烧1h。得到硫化铜复合高含量羟基氧化铁(H-FeOOH-CuS)纳米片。将该纳米片用于负极材料,制成锂离子和钠离子电池进行测试。

[0062] 实施例7

[0063] 一、硫化铜材料的制备方法:

[0064] 将不同形貌的氧化铜或氧化亚铜固体粉末和硫粉混合;不同形貌的氧化铜或氧化亚铜固体粉末、硫粉的质量比例是1:0.5~5,得到固体混合物;将得到的固体混合物放置在充满惰性气体的高压反应釜中;将装有混合物的反应釜放置于100~200℃的烘箱中加热1~3h,获得硫化铜和硫的固体混合物

[0065] 将上述中的产物在在氮气气氛下的管式炉内低温200~500℃煅烧1~5h,升温速率为2~15℃/min,除去硫粉,得到硫化铜纳米材料。或者用CS₂进行洗涤操作,除去多余的硫粉,得到硫化铜纳米材料。

[0066] 二、硫化铜复合羟基氧化铁材料的制备方法

[0067] 将制备好的八面体氧化铜和氯化亚铁按1:1的比例混合,按每50mg氧化铜 40mL H₂O的比例充分超声至烧杯底部无明显颗粒。将超声混匀后的溶液转移至高压反应釜内170℃反应30min。经3次蒸馏水离心洗涤后烘干,获得八面体氧化铜复合低含量羟基氧化铁(L-FeOOH-CuO)。

[0068] 将制备好的八面体氧化铜和氯化亚铁按1:1的比例混合,按每50mg氧化铜 40mL乙醇的比例充分超声至烧杯底部无明显颗粒。将超声混匀后的溶液转移至高压反应釜内170℃反应30min。经3次乙醇离心洗涤后烘干,获得由氧化铜复合高含量羟基氧化铁纳米片组成的八面体(H-FeOOH-CuO)。

[0069] 分别将L-FeOOH-CuO、H-FeOOH-CuO和硫粉混合;L-FeOOH-CuO或 H-FeOOH-CuO和硫粉的质量比例是1:0.5~5,得到固体混合物;将得到的固体混合物放置在充满惰性气体的高压反应釜中;将装有混合物的反应釜放置于 100~200℃的烘箱中加热1~3h,获得硫化铜和硫的固体混合物。

[0070] 将上述中的产物在在氮气气氛下的管式炉内低温200~500℃煅烧1~5h,升温速率为2~15℃/min,除去硫粉,得到硫化铜纳米材料。或者用CS₂进行洗涤操作,除去多余的硫粉,得到硫化铜纳米材料。

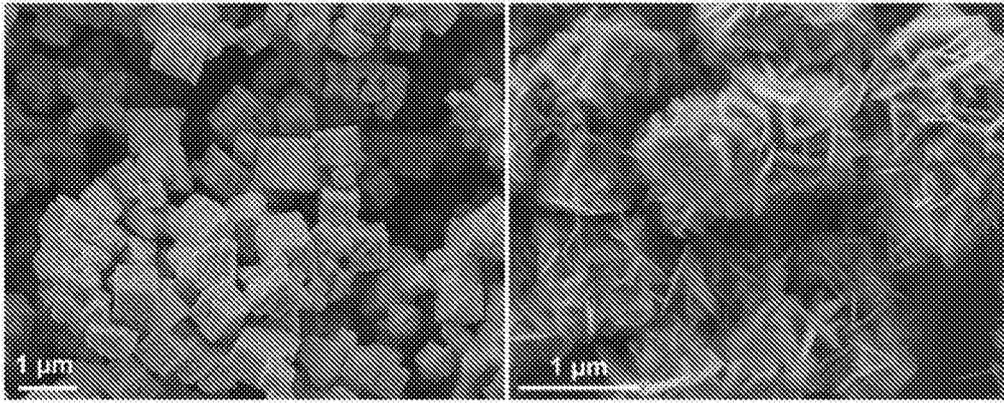


图1

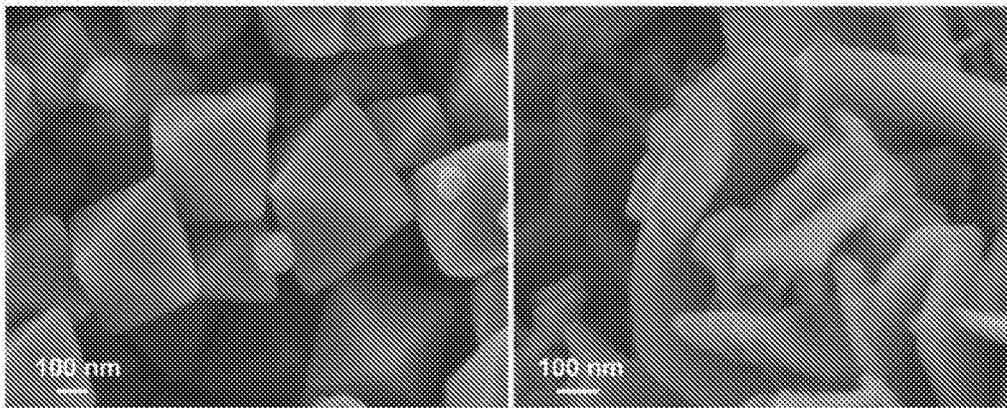


图2

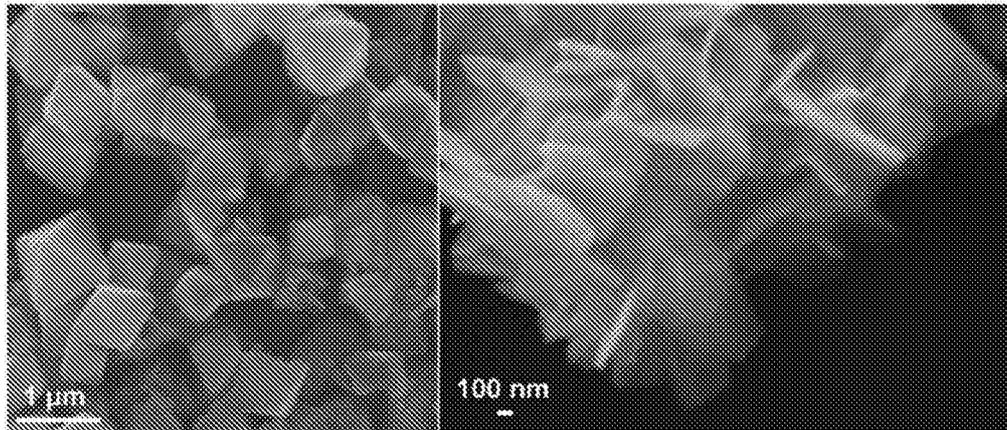


图3

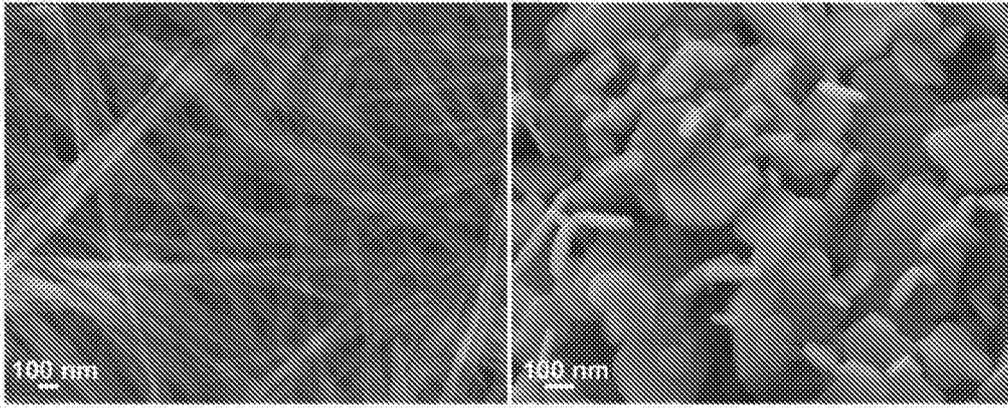


图4

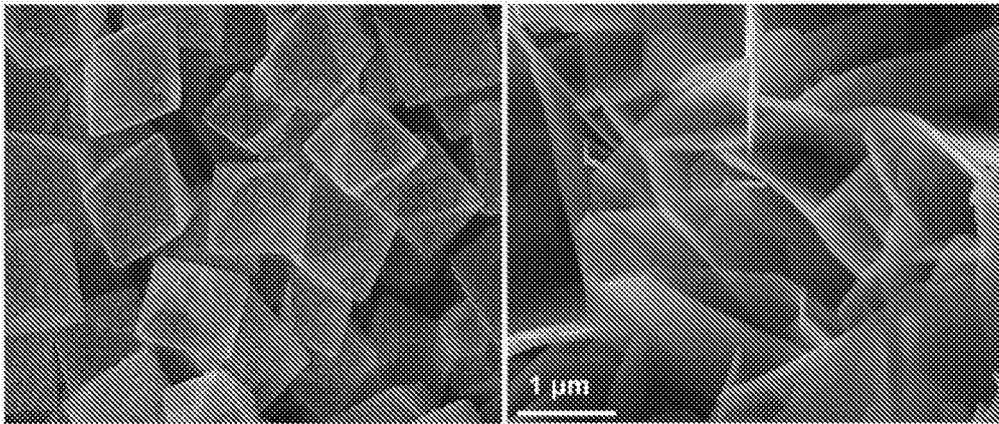


图5

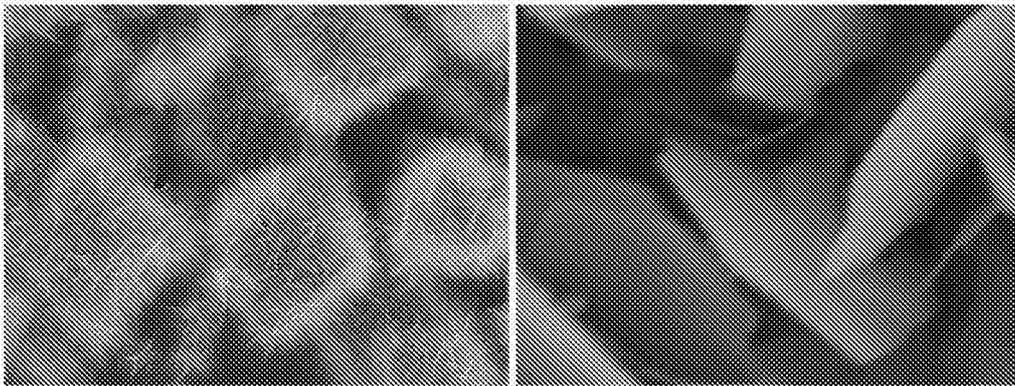


图6

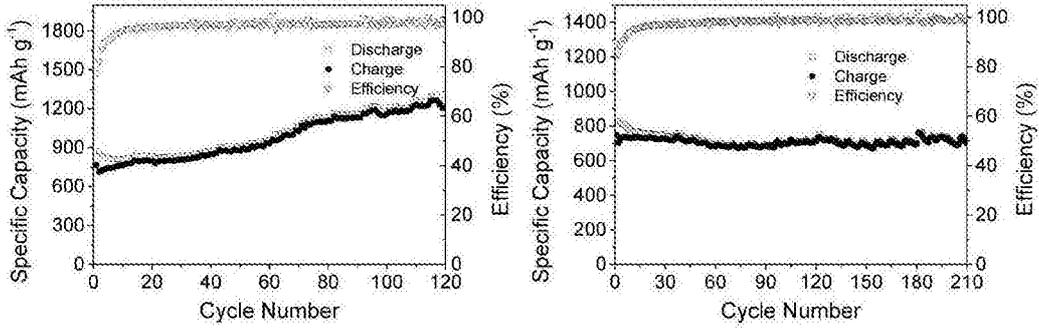


图7

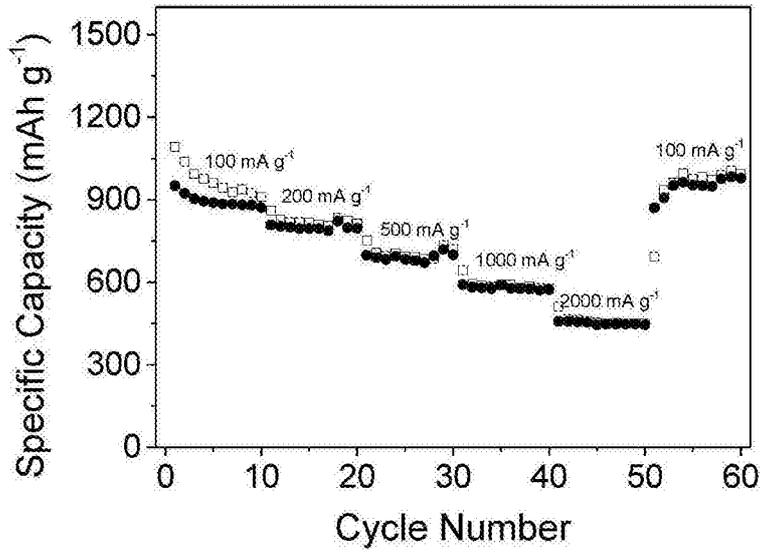


图8

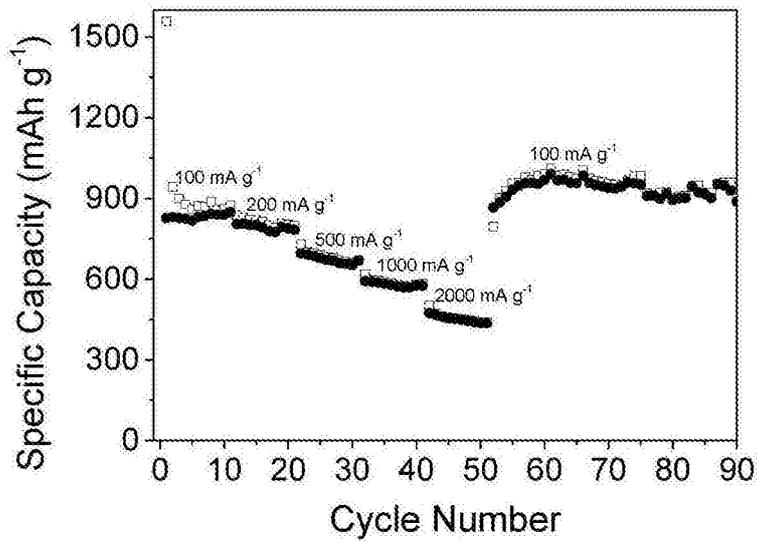


图9

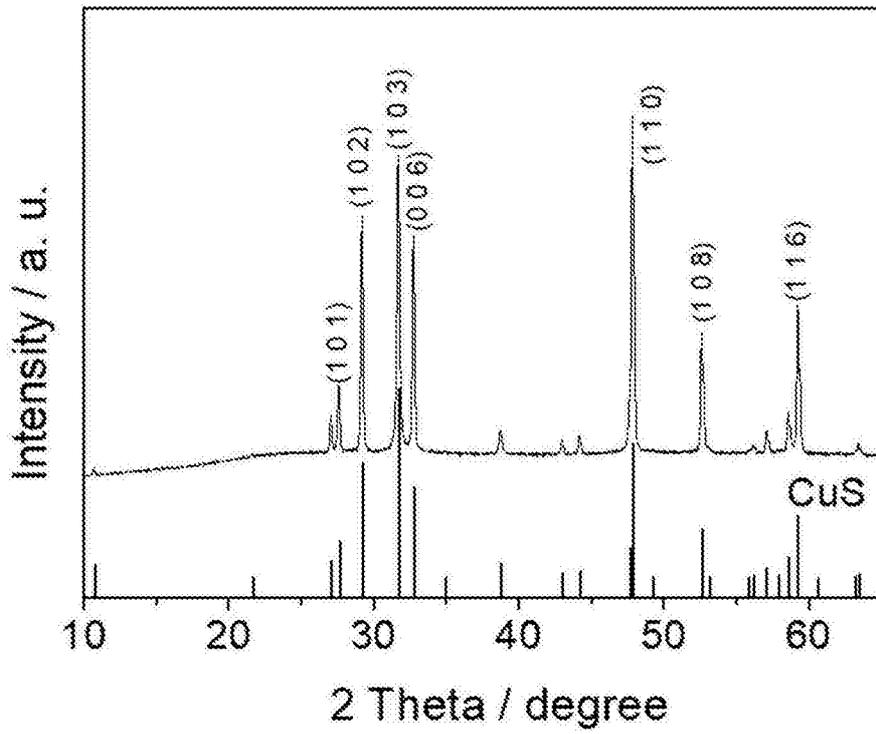


图10

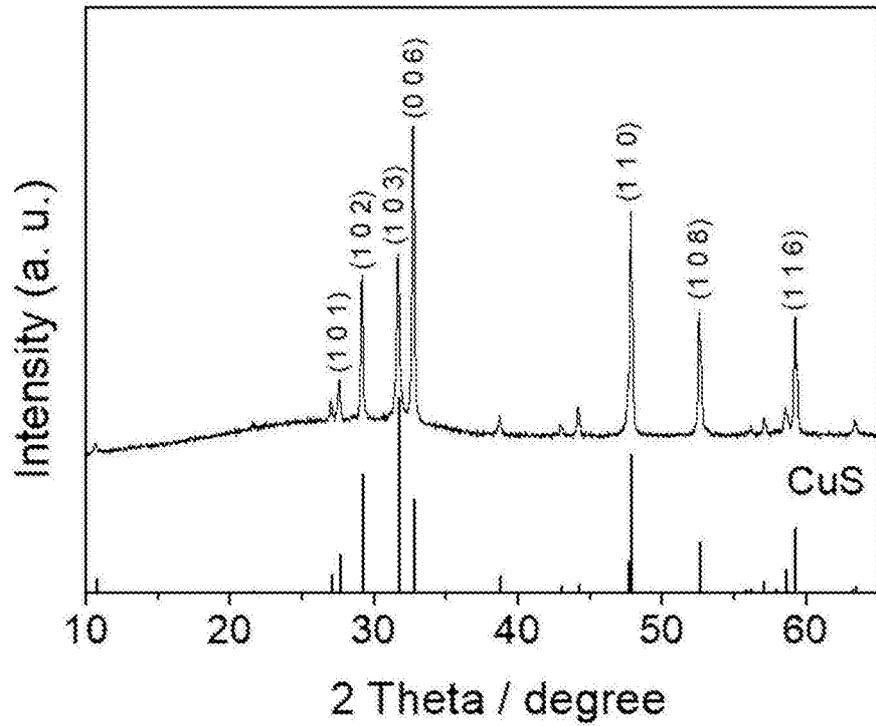


图11

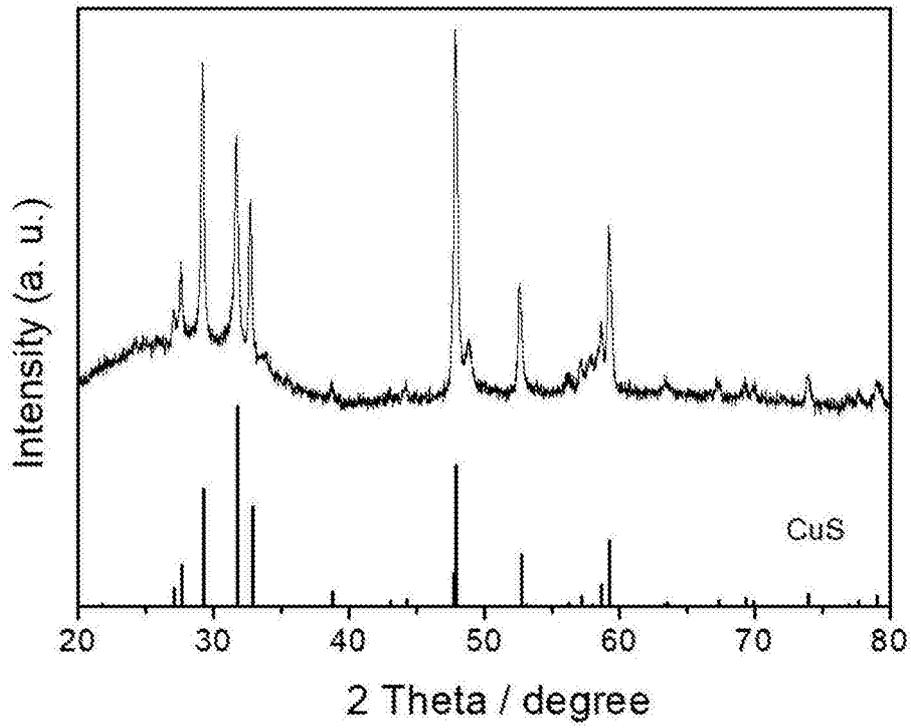


图12

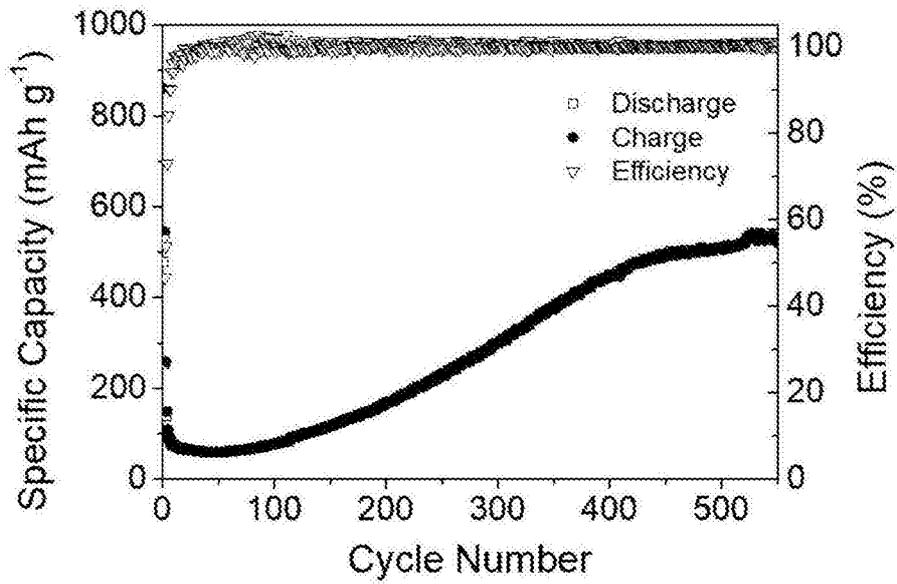


图13

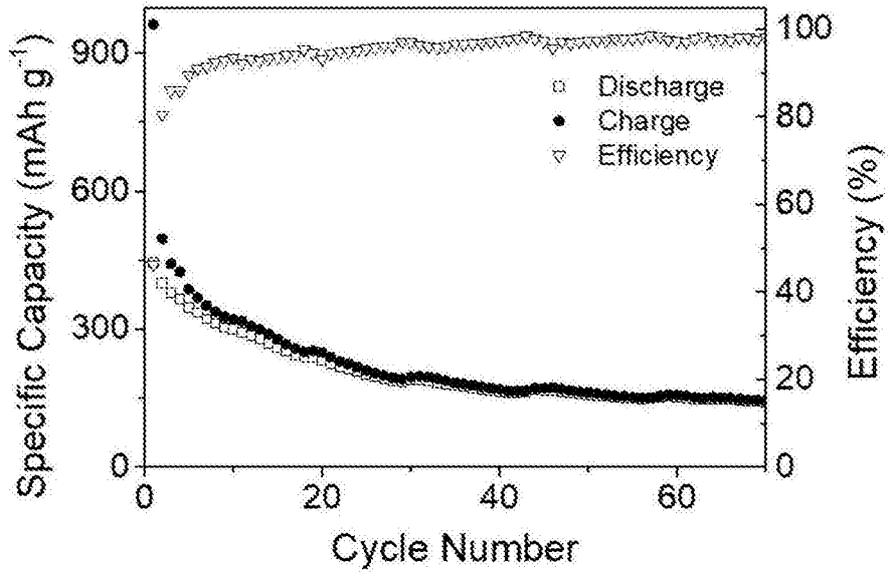


图14