



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108408788 B

(45)授权公告日 2020.03.20

(21)申请号 201810119876.6

B82Y 30/00(2011.01)

(22)申请日 2018.02.06

B82Y 40/00(2011.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 姚希

申请公布号 CN 108408788 A

(43)申请公布日 2018.08.17

(73)专利权人 中国科学院地球化学研究所

地址 550002 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

(72)发明人 聂信 万泉 罗宿星 覃宗华

于文彬

(74)专利代理机构 贵阳天圣知识产权代理有限公司

公司 52107

代理人 杜胜雄

(51)Int.Cl.

C01G 49/12(2006.01)

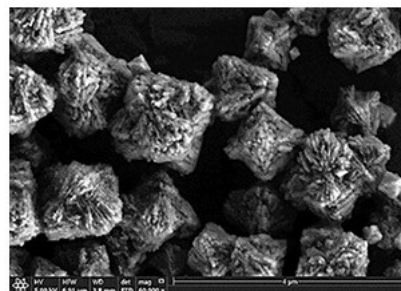
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

黄铁矿纳米片定向附着生长的类八面体聚形晶的制备方法

(57)摘要

本发明属于矿物材料技术领域,公开了一种黄铁矿纳米片定向附着生长的类八面体聚形晶的制备方法。该类八面体聚形晶材料由水热法制备得到:将一定量的 Na_2S 固体和单质硫粉与水混合并加热煮沸后逐滴加入 FeSO_4 水溶液,搅拌一定时间后加入 HF ,随后在水热反应釜中反应一定时间,冷却后,将固体进行洗涤、干燥,即得到黄铁矿纳米片定向附着生长的类八面体聚形晶。本发明的制备方法工艺简单,操作方便,该方法得到的黄铁矿纳米片定向附着生长的类八面体聚形晶为特殊形貌的黄铁矿类材料的制备提供了新的思路,且具有易于重复等优点,且其对可见光具有良好的吸收效果,在光电化学转化方面将具有一定的应用前景。



1. 一种黄铁矿纳米片定向附着生长的类八面体聚形晶的制备方法,其特征在于包含以下具体步骤:

在持续搅拌下,将 Na_2S 固体和单质硫粉与水混合并加热煮沸后逐滴加入到 FeSO_4 水溶液中,搅拌均匀后加入 HF ,随后在水热反应釜中反应,冷却至室温后,将固体进行洗涤、干燥,即得到黄铁矿纳米片定向附着生长的类八面体聚形晶;洗涤条件依次为:用无氧水洗涤1-3次;用1 mol/L的煮沸得 Na_2S 溶液洗涤3-9次;用1 mol/L的 HCl 洗涤2-6次;用无水乙醇洗涤3-9次:

水均为无氧水,所述 FeSO_4 浓度为0.05~2 mol/L;所述 Na_2S 的浓度为0.05~2 mol/L;所述的单质硫的浓度为0.05~2 mol/L,所述溶液在水热反应釜中的填充率为0.1~1;

所述 HF 的最终浓度为0.01~5 mol/L;

所述水热反应温度为100 ~250 °C,水热反应时间为0.5~120 h。

2. 根据权利要求1所述的黄铁矿纳米片定向附着生长的类八面体聚形晶的制备方法,其特征在于:所述的洗涤后的样品的真空干燥温度在20 ~50 °C之间,干燥时间为16 h以上。

3. 一种黄铁矿纳米片定向附着生长的类八面体聚形晶,其特征在于:根据权利要求1~2中任一项所述的方法制备得到。

黄铁矿纳米片定向附着生长的类八面体聚形晶的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于矿物材料技术领域,具体涉及一种黄铁矿纳米片定向附着生长的类八面体聚形晶的制备方法。

背景技术

[0002] 黄铁矿是近地表中最常见的硫化矿物,在自然界中储量丰富且无毒,其广泛分布于水热矿床、盐水沼泽、海相沉积物及河口沉积物中,其具有较高的表面化学活性对地表环境演变及金属元素的成矿等地球化学过程具有重要作用。黄铁矿对各种地质条件及环境参数比较敏感,其结构及形貌特征能较为准确地反映其形成时的环境条件,研究不同条件下黄铁矿的形貌变化对成矿地质条件具有重要的指示意义,因此,黄铁矿也经常被广泛地用于地球化学标记物。此外,黄铁矿还是一种具有较高的吸光系数和合适的禁带宽度($E_g=0.95\text{ eV}$)的半导体材料和光伏材料,其较高的电催化性能、太阳能综合利用效率及光催化活性使其在环保、能源等领域(如电化学传感器、光催化去除毒害有机污染物及致病微生物、光电化学电池)具有潜在的应用前景。

[0003] 近年来,人们通过多种方法合成了黄铁矿薄膜、纳米颗粒、纳米片、纳米线以及纳米立方体。然而,由于在合成过程中有杂质相(如 FeS , Fe_3S_4 , 白铁矿相的 FeS_2 等)的生成以及黄铁矿在空气中不稳定,合成纯相的黄铁矿仍然具有一定的难度,这些都导致合成黄铁矿的各种性能受到极大地限制。

[0004] 为此,本发明提供黄铁矿纳米片定向附着生长的类八面体聚形晶的制备方法。

发明内容

[0005] 本发明的首要目的在于提供一种快速、简单实用的黄铁矿纳米片定向附着生长的类八面体聚形晶的制备方法。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明通过以下技术方案来实现:

[0007] 本发明提供的黄铁矿纳米片定向附着生长的类八面体聚形晶的制备方法,其特征在于包含以下具体步骤:

[0008] 在持续搅拌下,将 Na_2S 固体和单质硫粉与水混合并加热煮沸后逐滴加入到 FeSO_4 水溶液中,搅拌均匀后加入 HF ,随后在水热反应釜中反应,冷却至室温后,将固体进行洗涤、干燥,即得到黄铁矿纳米片定向附着生长的类八面体聚形晶。

[0009] 优选地,实验所用水均为无氧水,所述 FeSO_4 浓度为 $0.05\sim 2\text{ mol/L}$;所述 Na_2S 的浓度为 $0.05\sim 2\text{ mol/L}$;所述的单质硫的浓度为 $0.05\sim 2\text{ mol/L}$,所述溶液在水热反应釜中的填充率为 $0.1\sim 1$ 。

[0010] 优选地,所述 HF 的最终浓度为 $0.01\sim 5\text{ mol/L}$ 。

[0011] 优选地,所述水热反应温度为 $100\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$,水热反应时间为 $0.5\sim 120\text{ h}$ 。

[0012] 优选地,所述的洗涤条件依次为:用无氧水洗涤1-3次;用 1 mol/L 的煮沸得 Na_2S 溶液洗涤3-9次;用 1 mol/L 的 HCl 洗涤2-6次;用无水乙醇洗涤3-9次。

[0013] 优选地,所述的洗涤后的样品的真空干燥时温度在20 ~50 °C之间,干燥时间为16 h以上。

[0014] 一种黄铁矿纳米片定向附着生长的类八面体聚形晶,根据上述方法制备得到。

[0015] 本发明利用 Na_2S 固体和单质硫粉与水混合并加热煮沸生成的多硫化物与亚铁离子在高温下快速反应并生成纳米片状黄铁矿,黄铁矿纳米片通过定向附着生长机制(oriented attachment,OA)形成类八面体聚形晶。通过调控水热反应温度可以调节纳米片厚度及类八面体聚形晶的外形;HF在黄铁矿纳米片定向附着生长的类八面体聚形晶的形成过程中具有决定性作用,其主要作为晶面引导剂和物相调节剂,改变HF的浓度可以调节产物的物相组成及有无黄铁矿纳米片的生成。

[0016] 本发明相对于现有技术,具有如下的优点及有益效果:

[0017] (1)本发明得到的黄铁矿纳米片定向附着生长的类八面体聚形晶,是第一次在实验室通过人工合成方法制备得到,为特殊形貌的黄铁矿类材料的制备提供了新的思路。

[0018] (2)本发明的黄铁矿纳米片定向附着生长的类八面体聚形晶制备方法具有易于重复等优点。

[0019] (3)本发明的黄铁矿纳米片定向附着生长的类八面体聚形晶的制备方法为一步水热反应法,工艺简单,操作方便。

[0020] (4)本发明提供的黄铁矿纳米片定向附着生长的类八面体聚形晶对可见光具有良好的吸收效果,其在光电化学转化方面将具有一定的应用前景。

附图说明

[0021] 图1为实施例1制备的黄铁矿纳米片定向附着生长的类八面体聚形晶的扫描电镜图。

[0022] 图2为实施例2黄铁矿纳米片定向附着生长的类八面体聚形晶的扫描电镜图。

[0023] 图3为对比实施例2制备的黄铁矿立方锥定向附着生长的微球的扫描电镜图。

具体实施方式

[0024] 下面结合实施例和附图对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0025] 实施例1

[0026] 在持续搅拌下,将 Na_2S 固体(在反应釜中的最终浓度为0.375 mol/L)和单质硫粉(在反应釜中的最终浓度为0.375 mol/L)与20 mL水混合并加热煮沸后逐滴加入至20 mL FeSO_4 (在反应釜中的最终浓度为0.375 mol/L)水溶液中,搅拌30 min后加入HF(最终浓度为5 mol/L),随后在反应釜于160 °C水热反应24 h,冷却后,将固体依次用无氧水洗涤1次、用1 mol/L的煮沸的 Na_2S 溶液洗涤3次、用1 mol/L的HCl洗涤2次、用无水乙醇洗涤3次,随后在30°C真空干燥16 h,即得到黄铁矿纳米片定向附着生长的类八面体聚形晶。对其进行电镜扫描观察,结果见图1。

[0027] 图1给出的扫描电镜图片表明所得到的样品是由黄铁矿纳米片定向附着生长的类八面体聚形晶构成,组成类八面体聚形晶的纳米片的厚度约为30~60 nm,这表明成功制备了黄铁矿纳米片定向附着生长的类八面体聚形晶。

[0028] 实施例2

[0029] 在持续搅拌下,将 Na_2S 固体(在反应釜中的最终浓度为 0.375 mol/L) 和单质硫粉(在反应釜中的最终浓度为 0.375 mol/L) 与 20 mL 水混合并加热煮沸后逐滴加入至 20 mL FeSO_4 (在反应釜中的最终浓度为 0.375 mol/L) 水溶液中,搅拌 30 min 后加入 HF (最终浓度为 5 mol/L),随后在反应釜于 $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 水热反应 2 h ,冷却后,将固体依次用无氧水洗涤1次、用 1 mol/L 的煮沸的 Na_2S 溶液洗涤3次、用 1 mol/L 的 HCl 洗涤2次、用无水乙醇洗涤3次,随后在 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 16 h ,即得到黄铁矿纳米片定向附着生长的类八面体聚形晶。对其进行电镜扫描观察,结果见图2。

[0030] 图2给出的扫描电镜图片表明所得到的样品是由黄铁矿纳米片定向附着生长的类八面体聚形晶构成,组成类八面体聚形晶的纳米片的厚度约为 $50\sim 80 \text{ nm}$,这表明成功制备了黄铁矿纳米片定向附着生长的类八面体聚形晶。

[0031] 实施例3

[0032] 在持续搅拌下,将 Na_2S 固体(在反应釜中的最终浓度为 0.05 mol/L) 和单质硫粉(在反应釜中的最终浓度为 0.05 mol/L) 与 20 mL 水混合并加热煮沸后逐滴加入至 20 mL FeSO_4 (在反应釜中的最终浓度为 0.05 mol/L) 水溶液中,搅拌 30 min 后加入 HF (最终浓度为 0.01 mol/L),随后在反应釜于 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 水热反应 24 h ,冷却后,将固体依次用无氧水洗涤1次、用 1 mol/L 的煮沸的 Na_2S 溶液洗涤3次、用 1 mol/L 的 HCl 洗涤2次、用无水乙醇洗涤3次,随后在 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 16 h ,即得到黄铁矿纳米片定向附着生长的类八面体聚形晶。

[0033] 实施例4

[0034] 在持续搅拌下,将 Na_2S 固体(在反应釜中的最终浓度为 2 mol/L) 和单质硫粉(在反应釜中的最终浓度为 2 mol/L) 与 20 mL 水混合并加热煮沸后逐滴加入至 20 mL FeSO_4 (在反应釜中的最终浓度为 2 mol/L) 水溶液中,搅拌 30 min 后加入 HF (最终浓度为 5 mol/L),随后在反应釜于 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 水热反应 120 h ,冷却后,将固体依次用无氧水洗涤1次、用 1 mol/L 的煮沸的 Na_2S 溶液洗涤3次、用 1 mol/L 的 HCl 洗涤2次、用无水乙醇洗涤3次,随后在 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 16 h ,即得到黄铁矿纳米片定向附着生长的类八面体聚形晶。

[0035] 实施例5

[0036] 在持续搅拌下,将 Na_2S 固体(在反应釜中的最终浓度为 0.5 mol/L) 和单质硫粉(在反应釜中的最终浓度为 0.5 mol/L) 与 20 mL 水混合并加热煮沸后逐滴加入至 20 mL FeSO_4 (在反应釜中的最终浓度为 0.5 mol/L) 水溶液中,搅拌 30 min 后加入 HF (最终浓度为 5 mol/L),随后在反应釜于 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 水热反应 6 h ,冷却后,将固体依次用无氧水洗涤1次、用 1 mol/L 的煮沸的 Na_2S 溶液洗涤3次、用 1 mol/L 的 HCl 洗涤2次、用无水乙醇洗涤3次,随后在 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 16 h ,即得到黄铁矿纳米片定向附着生长的类八面体聚形晶。

[0037] 对比实施例1:

[0038] 使用实施例1所述制备方法制备材料,不同之处是 HF 的最终浓度为 10 mol/L 。

[0039] 通过 XRD 分析可知,此时产物为黄铁矿与白铁矿的混合物。

[0040] 对比实施例2:

[0041] 使用实施例2所述制备方法制备材料,不同之处是不加 HF 。

[0042] 通过扫描电子显微镜分析(图3)可以得知所得产物主要由黄铁矿立方锥定向附着生长的微球,而没有观察到黄铁矿纳米片的存在。

[0043] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

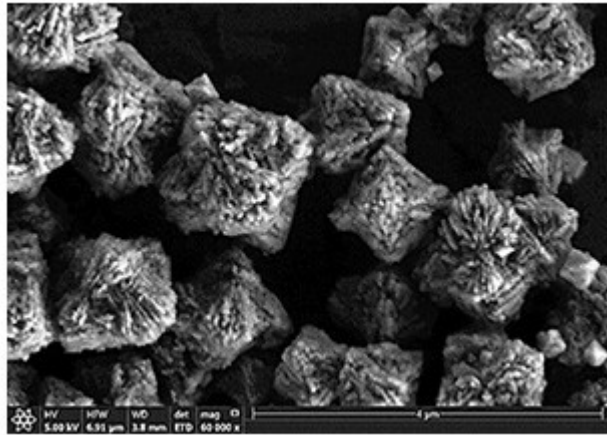


图1

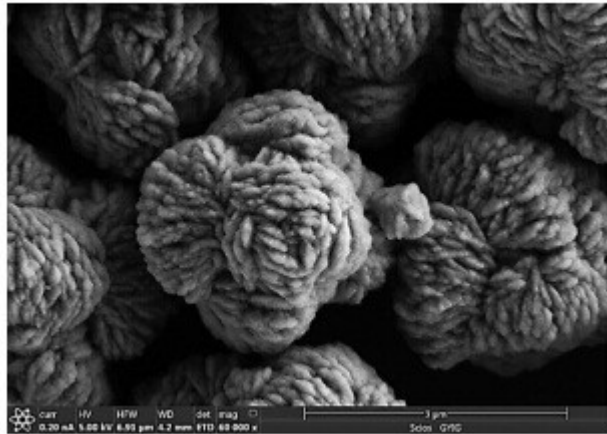


图2

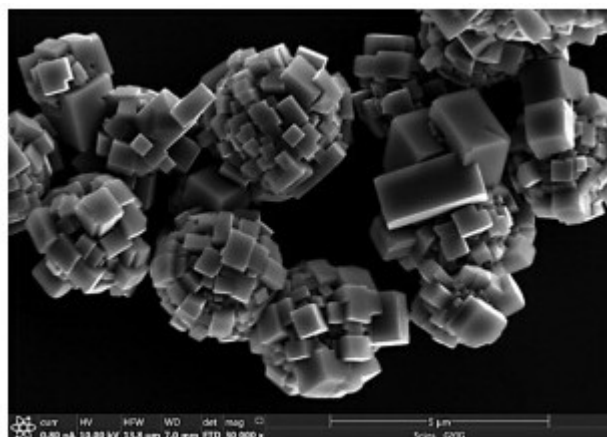


图3