



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111477857 A

(43)申请公布日 2020.07.31

(21)申请号 202010349386.2

B82Y 30/00(2011.01)

(22)申请日 2020.04.28

B82Y 40/00(2011.01)

(71)申请人 浙江理工大学

地址 310000 浙江省杭州市江干区杭州经济开发区白杨街道

(72)发明人 程琳 杨振明 曹睿 刘爱萍  
许为中 魏磊 陈冠政

(74)专利代理机构 杭州敦和专利代理事务所  
(普通合伙) 33296

代理人 姜术丹

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/054(2010.01)

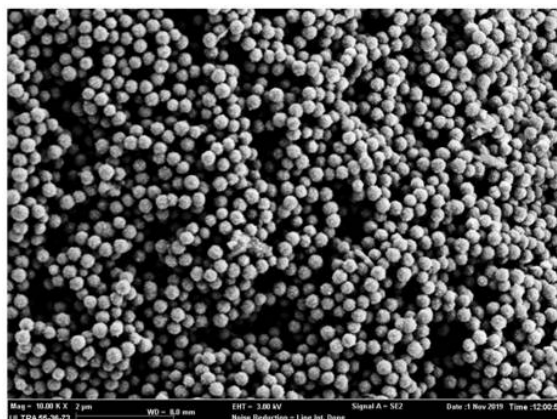
权利要求书2页 说明书5页 附图3页

### (54)发明名称

一种中空核壳结构 $\text{FeS}_2@\text{C}$ 纳米复合材料的制备方法及其应用

### (57)摘要

一种中空核壳结构 $\text{FeS}_2@\text{C}$ 纳米复合材料的制备方法及其应用。该制备方法以 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 为核材料,聚吡咯为包覆层,一步水热法形成中空核壳结构 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ 复合微球,聚吡咯的包覆,提高了三氧化二铁分散性,避免了材料的团聚,通过进一步的硫化煅烧策略,即可获得中空核壳结构 $\text{FeS}_2@\text{C}$ 复合微球。进而该方法减少了生产带来的污染,提高了材料的利用率,降低了生产能耗,最主要的是该制备方法采用简便高效两步策略即可得中空核壳结构 $\text{FeS}_2@\text{C}$ 复合微球,很大程度的提高了材料的生产效率。该特殊结构的 $\text{FeS}_2@\text{C}$ 复合微球表现出优异的电极材料性能,具有良好的应用前景。



1. 一种中空核壳结构 $\text{FeS}_2@\text{C}$ 纳米复合材料的制备方法,其特征在于:所述中空核壳结构 $\text{FeS}_2@\text{C}$ 纳米复合材料的制备原料包括三氯化铁、磷酸氢二钾、尿素,所述中空核壳结构 $\text{FeS}_2@\text{C}$ 纳米复合材料由以下步骤制备:

步骤(1):将三氯化铁配置成三氯化铁水溶液,然后在三氯化铁水溶液中加入磷酸氢二钾和尿素配置的水溶液,随后将三氯化铁水溶液与磷酸氢二钾和尿素配置的水溶液在水浴中搅拌均匀,最后转移到已预热的烘箱中充分反应,即可制得 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微球;

步骤(2):取步骤(1)制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微球加入乙醇和水的混合溶液充分超声分散,随后加入吡咯,以恒定速率混合搅拌均匀,最后加入盐酸溶液,当水浴超声反应后用去离子水和乙醇交替离心清洗,得到中空核壳结构 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ 复合微球;

步骤(3):取步骤(2)制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ 样品真空干燥,得到 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ 粉末,然后将 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ 粉末放入燃烧舟中,再取硫粉均匀覆盖在 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ 粉末的表面,随后用玻璃片部分覆盖在燃烧舟上然后进行退火处理,待反应结束冷却至室温得到黑色固体,随后用 $\text{CS}_2$ 溶液冲洗所得黑色固体,再用去离子水和乙醇交替离心洗涤得到产物,最后将产物置于在真空干燥箱中干燥处理,从而得中空核壳结构 $\text{FeS}_2@\text{C}$ 纳米复合微球,即得到中空核壳结构 $\text{FeS}_2@\text{C}$ 纳米复合材料。

2. 根据权利要求1所述的一种中空核壳结构 $\text{FeS}_2@\text{C}$ 纳米复合材料的制备方法,其特征在于:所述三氯化铁的水溶液为 $0.02\sim 0.1\text{mol/L}$ ,所述三氯化铁与所述磷酸氢二钾的质量比为 $1:2\sim 1:4$ ,所述三氯化铁与所述尿素的质量比为 $2:1\sim 7:1$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种中空核壳结构 $\text{FeS}_2@\text{C}$ 纳米复合材料的制备方法,其特征在于:所述水浴温度为 $25\sim 40^\circ\text{C}$ ,所述烘箱反应的温度为 $150\sim 175^\circ\text{C}$ ,反应时间为 $8\sim 12\text{h}$ 。

4. 根据权利要求1所述的一种中空核壳结构 $\text{FeS}_2@\text{C}$ 纳米复合材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中的乙醇和水的比例为 $1:1\sim 1:8$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微球质量为 $10\text{mg}\sim 100\text{mg}$ ,吡咯的用量为 $10\sim 500\mu\text{L}$ ,恒定转速为 $300\text{r}\sim 800\text{r/min}$ ,盐酸的浓度为 $6\sim 12\text{mol/L}$ ,盐酸与吡咯的体积比为 $6:1\sim 300:1$ ,反应时间为 $60\sim 120\text{min}$ 。

5. 根据权利要求1所述的一种中空核壳结构 $\text{FeS}_2@\text{C}$ 纳米复合材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中的 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ 样品和硫粉的质量比为 $1:5\sim 1:10$ ,且须确保硫粉均匀且完全覆盖 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ 粉末。

6. 根据权利要求1所述的一种中空核壳结构 $\text{FeS}_2@\text{C}$ 纳米复合材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)的退火处理采用煅烧气氛进行退火,所述煅烧气氛为氮气,退火温度为 $350\sim 550^\circ\text{C}$ ,退火速率为 $2^\circ\text{C}\sim 8^\circ\text{C/min}$ ,退火时间为 $120\sim 240\text{min}$ 。

7. 根据权利要求1所述的一种中空核壳结构 $\text{FeS}_2@\text{C}$ 纳米复合材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中所得黑色固体用 $\text{CS}_2$ 溶液冲洗多次以清除残留的硫粉,再去离子水和乙醇交替洗涤后得到产物,然后产物在真空干燥箱中 $50\sim 80^\circ\text{C}$ 下烘干处理 $6\sim 12\text{h}$ 。

8. 一种中空核壳结构 $\text{FeS}_2@\text{C}$ 纳米复合材料,采用权利要求1-7中任一项所述的一种中空核壳结构 $\text{FeS}_2@\text{C}$ 纳米复合材料制备方法,其特征在于:所述中空核壳结构 $\text{FeS}_2@\text{C}$ 纳米复合材料以 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 为核材料,聚吡咯为包覆层,一步水热法形成中空核壳结构 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ 复合微球,然后再通过进一步的硫化煅烧策略,即可获得高纯度的中空核壳结构 $\text{FeS}_2@\text{C}$ 复合微球。

9. 一种中空核壳结构 $\text{FeS}_2@\text{C}$ 纳米复合材料的应用,采用权利要求8所述的一种中空核

壳结构FeS<sub>2</sub>@C纳米复合材料,其特征在于:所述中空核壳结构FeS<sub>2</sub>@C纳米复合微球粉末制作成锂电池负极极片用于电化学性能测试。

10.根据权利要求9所述的一种中空核壳结构FeS<sub>2</sub>@C纳米复合材料的应用,其特征在于:将所述中空核壳结构FeS<sub>2</sub>@C纳米复合微球磨成粉末作为工作材料并和导电材料炭黑、粘结剂PVDF以质量比8:1:1进行混合研磨,之后加入分散剂氮甲基吡咯烷酮(NMP)制浆,涂布在铜箔上,然后真空干燥烘干得到钠电池负极极片,其中,钠片做正极,电解液溶质为1M NaClO<sub>4</sub>,电解液溶剂为碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)的混合液,其体积比为1:1,对其钠电池性能进行评估。

## 一种中空核壳结构FeS<sub>2</sub>@C纳米复合材料的制备方法及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及能源纳米材料制备领域。更具体地说,涉及一种中空核壳结构FeS<sub>2</sub>@C纳米复合材料的制备方法及其应用。

### 背景技术

[0002] 尽管目前锂离子电池技术相对来说比较成熟,但仍然存在安全性较差,使用寿命短,低温性能差和成本高等问题。金属钠具有资源丰富,价格低廉等优点,越来越多的研究人员致力于钠离子电池的研究。但是钠离子的半径(102pm)相对锂离子(76pm)较大,电极材料的选择成为了钠离子电池的关键问题。黄铁矿(FeS<sub>2</sub>)具有地壳资源含量丰富,绿色环保,理论容量高达894mAhg<sup>-1</sup>,是二次电池的理想材料。但是,这种材料在充放电过程中会发生体积膨胀或者粉化,从而引起容量急速衰减等诸多问题,并且其导电性较差,进而造成钠离子电池的电化学性能较差。

[0003] 针对该材料存在的这些问题,调整FeS<sub>2</sub>材料的形态和结构对于解决这一问题至关重要。目前钠离子电池的研究者通常会对FeS<sub>2</sub>材料进行纳米化并与其他材料进行复合,合成FeS<sub>2</sub>纳米复合材料。但是当前合成的FeS<sub>2</sub>纳米复合材料通常纯度不够高,尺寸和形貌均一性不够好,导致其器件性能稳定性比较差,且现有的制备工艺通常要用到昂贵的表面活性剂、复杂前驱体、有毒有机试剂或溶剂等,工艺操作复杂,产率低,成本高,不利于大规模生产,也不利于环境保护。因此发展低成本、性能好、环境友好的FeS<sub>2</sub>纳米复合材料的合成方法对于钠电池的商业化具有重要的意义。

### 发明内容

[0004] 本发明为了解决上述技术问题,提供了一种中空核壳结构FeS<sub>2</sub>@C纳米复合材料的制备方法及其应用。

[0005] 为达到上述目的,本发明一方面采用的技术方案如下:

[0006] 一种中空核壳结构FeS<sub>2</sub>@C纳米复合材料的制备方法,所述中空核壳结构FeS<sub>2</sub>@C纳米复合材料的制备原料包括三氯化铁、磷酸氢二钾、尿素,所述中空核壳结构FeS<sub>2</sub>@C纳米复合材料由以下步骤制备:

[0007] 步骤(1):将三氯化铁配置成三氯化铁水溶液,然后在三氯化铁水溶液中加入磷酸氢二钾和尿素配置的水溶液,随后将三氯化铁水溶液与磷酸氢二钾和尿素配置的水溶液在水浴中搅拌均匀,最后转移到已预热的烘箱中充分反应,即可制得Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米微球;

[0008] 步骤(2):取步骤(1)制备的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米微球加入乙醇和水的混合溶液充分超声分散,随后加入吡咯,以恒定速率混合搅拌均匀,最后加入盐酸溶液,当水浴超声反应后用去离子水和乙醇交替离心清洗,得到中空核壳结构Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PPy复合微球。

[0009] 步骤(3):取步骤(2)制备的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PPy样品真空干燥,得到Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PPy粉末,然后将Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PPy粉末放入燃烧舟中,再取硫粉均匀覆盖在Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PPy粉末的表面,随后用玻璃片部分覆盖在燃烧舟上然后进行退火处理,待反应结束冷却至室温得到黑色固体,随后用CS<sub>2</sub>溶

液冲洗所得黑色固体,再用去离子水和乙醇交替离心洗涤得到产物,最后将产物置于在真空干燥箱中干燥处理,从而得中空核壳结构 $\text{FeS}_2\text{@C}$ 纳米复合微球,即得到中空核壳结构 $\text{FeS}_2\text{@C}$ 纳米复合材料。

[0010] 进一步地,所述三氯化铁的水溶液为 $0.02\sim 0.1\text{mol/L}$ ,所述三氯化铁与所述磷酸氢二钾的质量比为 $1:2\sim 1:4$ ,所述三氯化铁与所述尿素的质量比为 $2:1\sim 7:1$ 。

[0011] 进一步地,所述水浴温度为 $25\sim 40^\circ\text{C}$ ,所述烘箱反应的温度为 $150\sim 175^\circ\text{C}$ ,反应时间为 $8\sim 12\text{h}$ 。

[0012] 进一步地,所述步骤(3)中的乙醇和水的比例为 $1:1\sim 1:8$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微球质量为 $10\text{mg}\sim 100\text{mg}$ ,吡咯的用量为 $10\sim 500\mu\text{L}$ ,恒定转速为 $300\text{r}\sim 800\text{r/min}$ ,盐酸的浓度为 $6\sim 12\text{mol/L}$ ,盐酸与吡咯的体积比为 $6:1\sim 300:1$ ,反应时间为 $60\sim 120\text{min}$ 。

[0013] 进一步地,所述步骤(3)中的 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@PPy}$ 样品和硫粉的质量比为 $1:5\sim 1:10$ ,且须确保硫粉均匀且完全覆盖 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@PPy}$ 粉末。

[0014] 进一步地,所述步骤(3)的退火处理采用煅烧气氛进行退火,所述煅烧气氛为氮气,退火温度为 $350\sim 550^\circ\text{C}$ ,退火速率为 $2^\circ\text{C}\sim 8^\circ\text{C/min}$ ,退火时间为 $120\sim 240\text{min}$ 。

[0015] 进一步地,所述步骤(3)中所得黑色固体用 $\text{CS}_2$ 溶液冲洗多次以清除残留的硫粉,再去离子水和乙醇交替洗涤后得到产物,然后产物在真空干燥箱中 $50\sim 80^\circ\text{C}$ 下烘干处理 $6\sim 12\text{h}$ 。

[0016] 为达到上述目的,本发明又方面采用的技术方案如下:

[0017] 一种中空核壳结构 $\text{FeS}_2\text{@C}$ 纳米复合材料,采用上述所述的一种中空核壳结构 $\text{FeS}_2\text{@C}$ 纳米复合材料制备方法,所述中空核壳结构 $\text{FeS}_2\text{@C}$ 纳米复合材料以 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 为核材料,聚吡咯为包覆层,一步水热法形成中空核壳结构 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@PPy}$ 复合微球,然后再通过进一步的硫化煅烧策略,即可获得高纯度的中空核壳结构 $\text{FeS}_2\text{@C}$ 复合微球。

[0018] 为达到上述目的,本发明又方面采用的技术方案如下:

[0019] 一种中空核壳结构 $\text{FeS}_2\text{@C}$ 纳米复合材料的应用,采用上述所述的一种中空核壳结构 $\text{FeS}_2\text{@C}$ 纳米复合材料,所述中空核壳结构 $\text{FeS}_2\text{@C}$ 纳米复合微球粉末制作成锂电池负极极片用于电化学性能测试。

[0020] 在一个实施方式中,将所述中空核壳结构 $\text{FeS}_2\text{@C}$ 纳米复合微球磨成粉末作为工作材料并和导电材料炭黑、粘结剂PVDF以质量比 $8:1:1$ 进行混合研磨,之后加入分散剂氮甲基吡咯烷酮(NMP)制浆,涂布在铜箔上,然后真空干燥烘干得到钠电池负极极片,其中,钠片做正极,电解液溶质为 $1\text{M NaClO}_4$ ,电解液溶剂为碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)的混合液,其体积比为 $1:1$ ,对其钠电池性能进行评估。

[0021] 与现有技术相比,本发明至少具有如下有益效果:

[0022] (1) 本发明提供了两步绿色合成策略即可获得高质量中空核壳结构 $\text{FeS}_2\text{@C}$ 纳米复合微球,其原料易得,操作简便高效,很大程度的提高了材料的生产效率,降低了生产能耗,便于规模化生产;

[0023] (2) 本发明制备的高纯度的中空核壳结构 $\text{FeS}_2\text{@C}$ 纳米复合微球,由于其纳米尺寸效应和特殊的结构,因而在充放电过程中避免了 $\text{FeS}_2$ 材料在充放电过程中引起的体积膨胀,从而提高其循环特性,聚吡咯材料的包覆提高了整体复合材料的导电性,从而提高其作为钠离子电池的电化学性能。

## 附图说明

- [0024] 图1为本发明所得中空核壳结构 $\text{FeS}_2\text{@C}$ 纳米复合微球的扫描电子显微镜图。
- [0025] 图2为本发明所得中空核壳结构 $\text{FeS}_2\text{@C}$ 纳米复合微球的透射电子显微镜图。
- [0026] 图3为本发明所得中空核壳结构 $\text{FeS}_2\text{@C}$ 纳米复合微球的X射线衍射图。
- [0027] 图4为本发明所得中空核壳结构 $\text{FeS}_2\text{@C}$ 纳米复合微球的扫描电子显微镜图。
- [0028] 图5为本发明所得中空核壳结构 $\text{FeS}_2\text{@C}$ 纳米复合微球的扫描电子显微镜图。

## 具体实施方式

[0029] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。以下实施例将有助于本领域的技术人员进一步理解本发明,但不以任何形式限制本发明。应当指出的是,对本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进。这些都属于本发明的保护范围。

### [0030] 实施例一

[0031] 一种中空核壳结构 $\text{FeS}_2\text{@C}$ 纳米复合材料的制备方法,所述中空核壳结构 $\text{FeS}_2\text{@C}$ 纳米复合材料的制备原料包括三氯化铁、磷酸氢二钾、尿素,所述中空核壳结构 $\text{FeS}_2\text{@C}$ 纳米复合材料由以下步骤制备:

[0032] 步骤(1):取1.0g三氯化铁加入40ml水配置成三氯化铁水溶液,然后加入2.4g磷酸氢二钾和0.7g尿素,随后将三氯化铁水溶液与磷酸氢二钾2.4g和尿素0.7g在水浴25℃中搅拌均匀,最后转移到已预热170℃的烘箱中充分反应10h,即可制得 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微球。

[0033] 步骤(2):取制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微球10mg加入5ml乙醇和35ml水的混合溶液充分超声分散30min,随后加入300 $\mu\text{l}$ 的吡咯,以恒定速率600r/min混合搅拌均匀,然后再加入3ml浓度为10mol/L的盐酸,当水浴25℃超声反应90min后用去离子水和乙醇交替离心清洗3次,即可得到中空核壳结构 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@PPy}$ 复合微球。

[0034] 步骤(3):取制备得到的 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@PPy}$ 样品真空干燥,然后取1g的 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@PPy}$ 粉末平铺放入燃烧舟中,再取5g的硫粉均匀且完全覆盖在 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@PPy}$ 粉末的表面,随后用玻璃片部分覆盖在燃烧舟上,然后进行退火处理,其中,退火处理的煅烧气氛为氮气,氮气气氛条件下升温速率设置为5℃/min,退火温度设置为350℃保持120min,待反应结束后冷却至室温得到黑色固体,随后用 $\text{CS}_2$ 溶液冲洗所得黑色固体,再用去离子水,乙醇交替离心洗涤3次,将产物置于在真空干燥箱中60℃干燥处理12h,即可制得如图4扫描电镜图所示中空核壳结构 $\text{FeS}_2\text{@C}$ 纳米复合微球, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微球分散到乙醇和水混合溶液的比例以及吡咯的用量将影响产物外壳层的形貌和厚度。

### [0035] 实施例二

[0036] 一种中空核壳结构 $\text{FeS}_2\text{@C}$ 纳米复合材料的制备方法,所述中空核壳结构 $\text{FeS}_2\text{@C}$ 纳米复合材料的制备原料包括三氯化铁、磷酸氢二钾、尿素,所述中空核壳结构 $\text{FeS}_2\text{@C}$ 纳米复合材料由以下步骤制备:

[0037] 步骤(1):取1.0g三氯化铁加入40ml水配置成三氯化铁水溶液,然后加入2.4g磷酸氢二钾和0.7g尿素,随后将三氯化铁水溶液与磷酸氢二钾2.4g和尿素0.7g在水浴25℃中充分搅拌均匀,最后转移到已预热170℃的烘箱中充分反应10h,即可制得 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微球。

[0038] 步骤(2):取制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微球10mg加入20ml乙醇和20ml水的混合溶液充分超

声分散30min,随后加入300 $\mu$ l的吡咯,以恒定速率600r/min混合搅拌均匀,然后再加入6ml浓度为12mol/L的盐酸,水浴25℃超声反应90min后用去离子水和乙醇交替离心清洗3次,即可得到中空核壳结构Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PPy复合微球。

[0039] 步骤(3):取制备得到的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PPy样品真空干燥,然后取1g的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PPy粉末平铺放入燃烧舟中,再取5g的硫粉均匀且完全覆盖在Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PPy粉末的表面,随后用玻璃片部分覆盖在燃烧舟上,然后进行退火处理,其中,退火处理的煅烧气氛为氮气,氮气气氛条件下升温速率设置为5℃/min,退火温度设置为550℃保持120min,待反应结束后冷却至室温得到黑色固体,随后用CS<sub>2</sub>溶液冲洗所得黑色固体,再用去离子水,乙醇交替离心洗涤3次,将产物置于在真空干燥箱中60℃干燥处理12h,即可制得如图5扫描电镜图所示中空核壳结构FeS<sub>2</sub>@C 纳米复合微球,该复合微球呈现出碳层的部分性损坏,进而会影响钠电池的性能。

#### [0040] 实施例三

[0041] 一种中空核壳结构FeS<sub>2</sub>@C纳米复合材料的制备方法,其特征在于:所述中空核壳结构 FeS<sub>2</sub>@C纳米复合材料的制备原料包括三氯化铁、磷酸氢二钾、尿素,所述中空核壳结构FeS<sub>2</sub>@C 纳米复合材料由以下步骤制备:

[0042] 步骤(1):取1.0g三氯化铁加入40ml水配置成三氯化铁水溶液,然后加入2.4g磷酸氢二钾和0.7g尿素,随后将三氯化铁水溶液与磷酸氢二钾2.4g和尿素0.7g在水浴25℃中充分搅拌均匀,最后转移到已预热150℃的烘箱中充分反应12h,即可制得Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米微球。

[0043] 步骤(2):取制备的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米微球100mg加入20ml乙醇和20ml水的混合溶液充分超声分散30min,随后加入50 $\mu$ l的吡咯,以恒定速率600r/min混合搅拌均匀,然后再加入3ml浓度为10mol/L的盐酸,水浴25℃超声反应90min后用去离子水和乙醇交替离心清洗3次,即可得到中空核壳结构Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PPy复合微球。

[0044] 步骤(3):取制备得到的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PPy样品真空干燥,然后取1g的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PPy粉末平铺放入燃烧舟中,再取10g的硫粉均匀且完全覆盖在Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PPy粉末的表面,随后用玻璃片部分覆盖在燃烧舟上,然后进行退火处理,其中,退火处理的煅烧气氛为氮气,氮气气氛条件下升温速率设置为5℃/min,退火温度设置为350℃保持120min,待反应结束后冷却至室温得到黑色固体,随后用CS<sub>2</sub>溶液冲洗所得黑色固体,再用去离子水,乙醇交替离心洗涤3次,将产物置于在真空干燥箱中60℃干燥处理12h,即可制得中空核壳结构FeS<sub>2</sub>@C纳米复合微球。

#### [0045] 实施例四

[0046] 一种中空核壳结构FeS<sub>2</sub>@C纳米复合材料,所述中空核壳结构FeS<sub>2</sub>@C纳米复合材料以 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为核材料,聚吡咯为包覆层,一步水热法形成中空核壳结构Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PPy复合微球,然后再通过进一步的硫化煅烧策略,即可获得高纯度的中空核壳结构FeS<sub>2</sub>@C复合微球。

#### [0047] 实施例五

[0048] 一种中空核壳结构FeS<sub>2</sub>@C纳米复合材料的制备方法及其应用,所述中空核壳结构FeS<sub>2</sub>@C 纳米复合材料的制备原料包括三氯化铁、磷酸氢二钾、尿素,所述中空核壳结构FeS<sub>2</sub>@C纳米复合材料由以下步骤制备:

[0049] 步骤(1):取1.0g三氯化铁加入40ml水配置成三氯化铁水溶液,然后加入2.4g磷酸氢二钾和0.7g尿素,随后将三氯化铁水溶液与2.4g磷酸氢二钾和尿素0.7g在水浴25℃中搅拌均匀,最后转移到已预热170℃的烘箱中充分反应10h,即可制得Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米微球。

[0050] 步骤(2):取制备的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米微球10mg加入20ml乙醇和20ml水的混合溶液充分超

声分散30min,随后加入50 $\mu$ l的吡咯,以恒定速率600r/min混合搅拌均匀,然后再加入3ml浓度为10mol/L的盐酸,当水浴25 $^{\circ}$ C超声反应90min后用去离子水和乙醇交替离心清洗3次,即可得到中空核壳结构Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PPy复合微球。

[0051] 步骤(3):取制备得到的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PPy样品真空干燥,然后取1g的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PPy粉末平铺放入燃烧舟中,再取5g的硫粉均匀且完全覆盖在Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PPy粉末的表面,随后用玻璃片部分覆盖在燃烧舟上,然后进行退火处理,其中,退火处理的煅烧气氛为氮气,在氮气气氛条件下升温速率设置为5 $^{\circ}$ C/min,退火温度设置为350 $^{\circ}$ C保持120min,待反应结束后冷却至室温得到黑色固体,随后用CS<sub>2</sub>溶液冲洗所得黑色固体,再用去离子水,乙醇交替离心洗涤3次,将产物置于在真空干燥箱中60 $^{\circ}$ C干燥处理12h,即可制得如附图1扫描电子显微镜所示中空核壳结构FeS<sub>2</sub>@C纳米复合微球,其对应的透射电子显微镜如图2所示,图中可以看到明显的中空核壳结构,对其进行XRD表征,如图3所示,得到的FeS<sub>2</sub>@C纳米复合微球纯度较高,没有杂质存在。

[0052] 步骤(4):取上述制备得到的中空核壳结构FeS<sub>2</sub>@C纳米复合微球粉末50mg作为工作材料,和导电材料炭黑、粘结剂PVDF以质量比8:1:1进行混合研磨,之后加入分散剂氮甲基吡咯烷酮(NMP)制浆,涂布在铜箔上,真空干燥烘干得到钠电池负极极片,钠片做正极,电解液溶质为1M NaClO<sub>4</sub>,电解液溶剂为碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)的混合液,其体积比为1:1,对其钠电池性能进行评估。即,中空核壳结构FeS<sub>2</sub>@C纳米复合微球作为电池负极材料具有高的首次充放电比容量为539.7mAhg<sup>-1</sup>和510.2mAhg<sup>-1</sup>,在100mA g<sup>-1</sup>的电流密度下经过300次循环后,容量保持率可达87%,在碳层包覆下,中空核壳结构的设计使得FeS<sub>2</sub>@C纳米复合材料表现出比单纯的FeS<sub>2</sub>更好的循环性能。

[0053] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例,并非对本发明作任何形式上的限制,任何熟悉本专业的技术人员,在不脱离本发明技术方案范围内,依据本发明的技术实质,对以上实施例所作的任何简单的修改、等同替换与改进等,均仍属于本发明技术方案的保护范围之内。



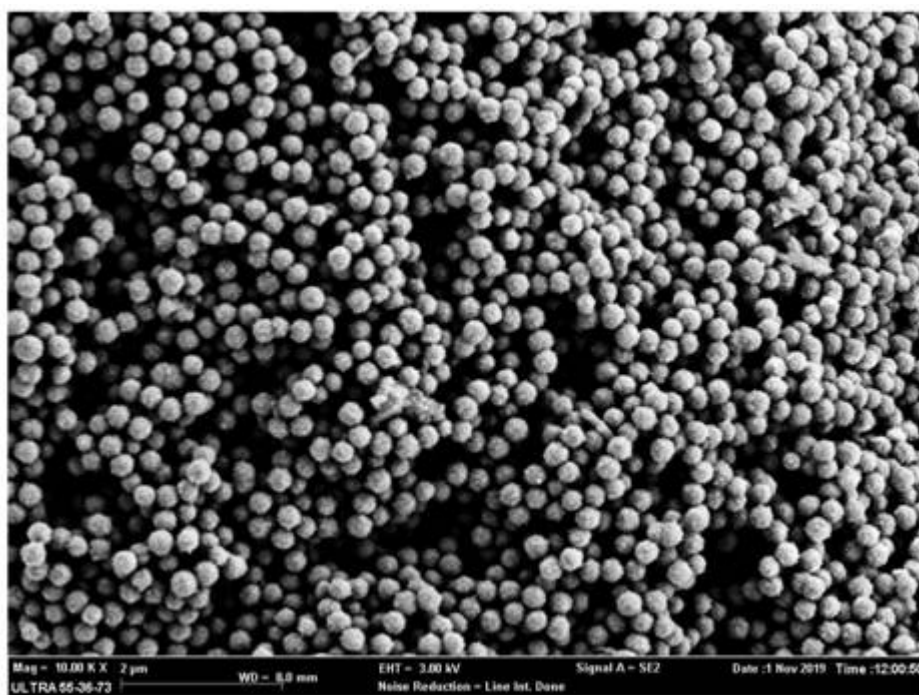


图1

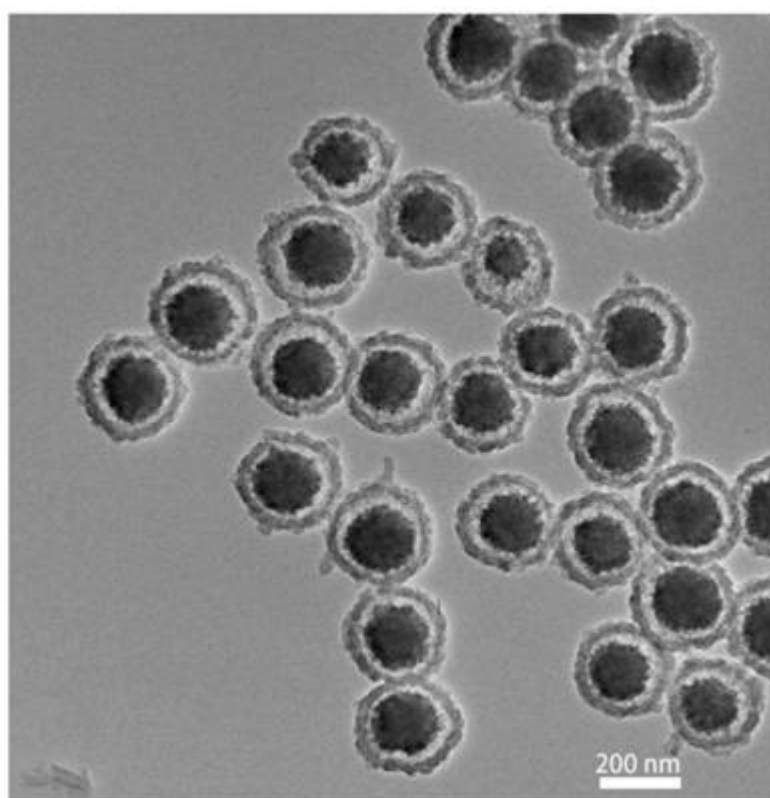


图2

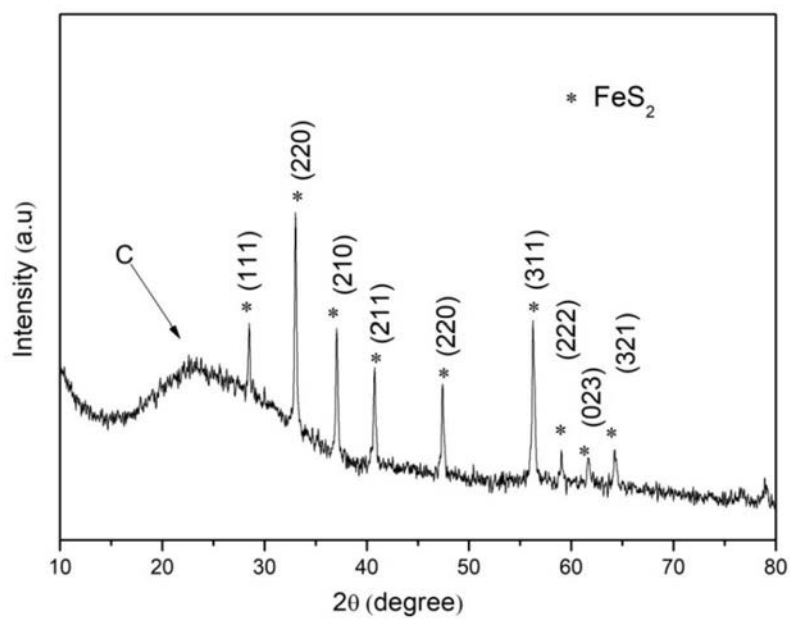


图3

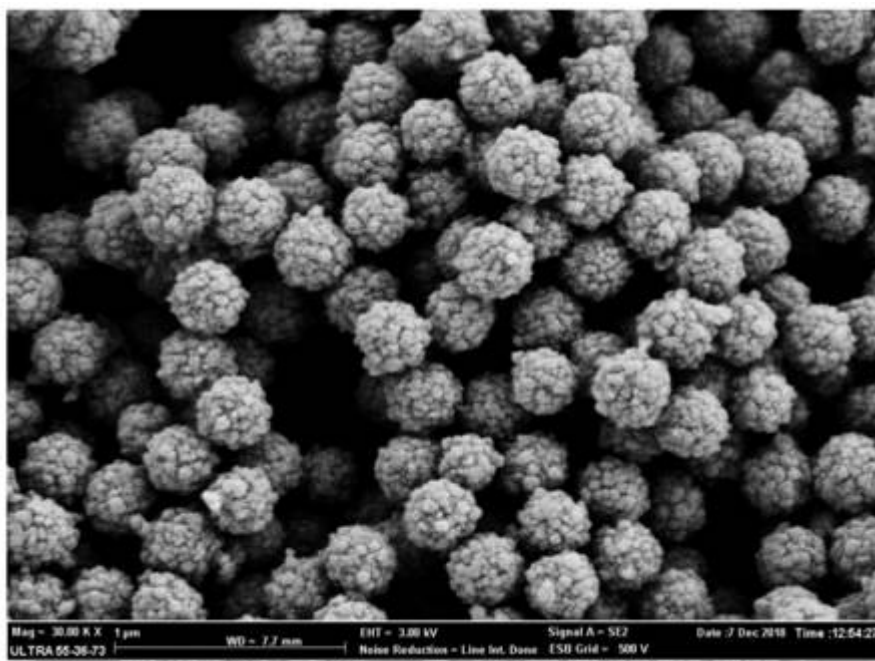


图4

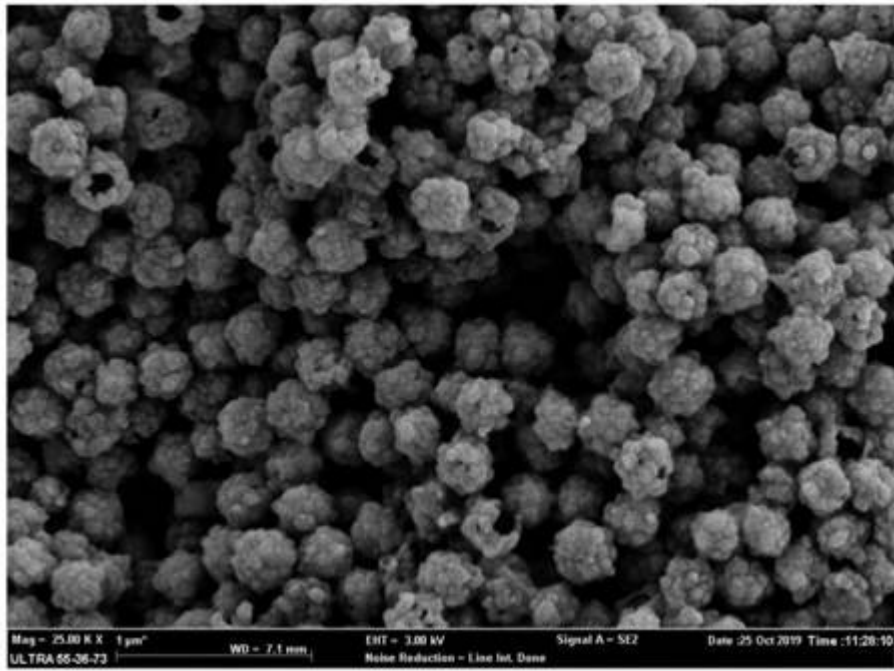


图5