

# Cu<sub>2</sub>S 在脉冲电场下的超快速制备及其热电性能

龚 皓, 苏贤礼, 鄢永高, 唐新峰

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

**摘 要:** Cu<sub>2</sub>S 是一种声子液体-电子晶体材料, 具有优良的热电性能, 但是传统的制备方法过程繁琐而且难以得到成分均匀、致密度高以及性能优良的块体材料。本研究引入了仅耗时 30 s 的强脉冲电场合成法来一步完成 Cu<sub>2</sub>S 材料的合成与烧结。在强脉冲电场作用下 Cu<sub>2</sub>S 的合成成分为三步, 最初是形成了少量的 CuS 和 Cu<sub>2</sub>S, 接着生成了大部分 Cu<sub>2</sub>S 与部分 Cu<sub>1.96</sub>S, 最终未完全反应的 Cu<sub>1.96</sub>S 与 Cu 生成了完全单相的 Cu<sub>2</sub>S。本方法得到的 Cu<sub>2</sub>S 块体是致密且均匀的单相, 并且包含丰富的多尺度微观结构。通过 Cu 缺失比可以使 Cu<sub>2-x</sub>S 的性能得到优化, 其中 Cu<sub>1.97</sub>S 能在 873 K 时获得最高的 ZT(0.72), 相比于本征样品提升了 49%。

**关 键 词:** Cu<sub>2</sub>S 热电材料; 脉冲电场; 超快速制备; Cu 缺失

中图分类号: TN377 文献标识码: A

## Ultra-fast Synthesis of Cu<sub>2</sub>S Thermoelectric Materials under Pulsed Electric Field

GONG Hao, SU Xian-Li, YAN Yong-Gao, TANG Xin-Feng

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** Cu<sub>2</sub>S shows excellent thermoelectric properties as a material with phonon liquid-electron crystal characteristics. However, traditional preparation methods are cumbersome and difficult to afford bulk Cu<sub>2</sub>S with uniform composition, high density and excellent thermoelectric properties. In this study, a novel method named Pulsed Electric Current Sintering was introduced to synthesize and sinter Cu<sub>2</sub>S materials in one step consuming only 30 s. The synthesis of Cu<sub>2</sub>S under intense pulsed electric field includes three steps. A small amount of CuS and Cu<sub>2</sub>S forms in the first step; most of Cu<sub>2</sub>S and part of Cu<sub>1.96</sub>S are produced in the second step; finally, the remained Cu<sub>1.96</sub>S and Cu react to form completely pure Cu<sub>2</sub>S. The Cu<sub>2</sub>S bulk obtained by this method is a dense bulk with homogeneous composition, and contained abundant multi-scale microstructures. The thermoelectric performance is optimized by regulation of Cu-deficient Cu<sub>2-x</sub>S. The maximum ZT of Cu<sub>1.97</sub>S bulk at 873 K is 0.72, which is 49% higher than that of the pristine sample.

**Key words:** Cu<sub>2</sub>S thermoelectric material; pulsed electric current; ultra-fast synthesis; Cu deficiency

随着世界各国经济的蓬勃发展, 人类对能源的需求逐年增长, 但是近年煤和石油等化石能源已接

近枯竭, 并且这些能源在使用过程中还会产生严重的环境污染。因此, 开发新型的可再生清洁能源已

收稿日期: 2019-03-04; 收到修改稿日期: 2019-04-24

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFB0703600), 国家自然科学基金(51772232)

National Key Research and Development Program of China (2018YFB0703600); National Natural Science Foundation of China (51772232)

作者简介: 龚 皓(1991-), 男, 硕士研究生. E-mail: 441512157@qq.com

通讯作者: 鄢永高, 研究员. E-mail: yanyonggao@whut.edu.cn; 唐新峰, 教授. E-mail: tangxf@whut.edu.cn

经迫在眉睫。在人类使用能源的过程中,绝大部分能量都以无用的热量形式浪费了,将这些热量加以回收和利用具有重要意义。热电材料可以将热能与电能进行相互转换,材料性能的优劣采用无量纲热电优值  $ZT$  进行衡量,其定义为:  $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ , 其中  $\alpha$  为 Seebeck 系数,  $\sigma$  为电导率,  $T$  为绝对温度,  $\kappa$  为热导率<sup>[1-2]</sup>。寻找具有高  $ZT$  值的热电材料是热电材料研究领域的重要课题。

近年来,人们发现了一类具有特殊结构的热电材料,当这些材料处于高温时,结构中的阳离子会脱离晶格的束缚成为自由离子,以近似液体的方式在结构中自由移动。这些自由移动的阳离子会强烈地散射声子从而显著降低材料的热导率,它们的电输运性能具有晶体的特征,却同时拥有类似液体的热传导特性,因此被称为声子液体-电子晶体(Phonon Liquid-Electron Crystal)材料<sup>[3-5]</sup>,  $\text{Cu}_2\text{S}$  即是其中之一。化学计量比的  $\text{Cu}_2\text{S}$  在不同温度下具有三种不同的结构,在 370 K 以下表现为呈单斜晶系的低温  $\gamma$  相,在 370 K 到 700 K 之间表现为呈六方晶系的中温  $\beta$  相,在 700 K 以上时转变为呈立方晶系的高温  $\alpha$  相<sup>[6-7]</sup>。当处于 700 K 以上的  $\alpha$  相时,  $\text{Cu}_2\text{S}$  表现出典型的超离子态特征,材料中的  $\text{Cu}^+$  以自由离子的状态在 S 亚晶格中无序地排布与移动,展现出类似液体的性质<sup>[8-9]</sup>: 强烈的声子散射,极低的热导率( $\sim 0.3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )<sup>[6-7]</sup>。

$\text{Cu}_2\text{S}$  特殊的结构与性能使它在热电材料领域内广受关注<sup>[10-12]</sup>。He 等<sup>[13]</sup>通过熔融-淬火-退火-放电等离子体烧结(Melting-Quench-Annealing-Spark Plasma Sintering)工艺获得了低热导率的  $\text{Cu}_2\text{S}$  块体,研究发现极低的剪切声速是其低热导率的根源。Yang 等<sup>[14]</sup>在室温下使用 3 GPa 的压力通过机械化学法(Mechanochemical Synthesis)合成了具有纳米孔洞的  $\text{Cu}_2\text{S}$ , 优化了热电性能。Zheng 等<sup>[15]</sup>通过机械合金法-放电等离子体烧结(Mechanical Alloying-Spark Plasma Sintering)工艺获得了  $\text{Cu}_x\text{S}$  ( $x=1.92, 1.94, 1.98$ ), 其中  $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$  的热电性能得到大幅度优化,最高  $ZT$  达 1.23。

在以往的研究当中,  $\text{Cu}_2\text{S}$  块体的合成与致密化通常需要经过温度、压力和电场三方面综合作用来完成<sup>[13]</sup>。整个工艺路线较长,并且由于  $\text{Cu}_2\text{S}$  自身的超离子传导性质,在 SPS(Spark Plasma Sintering)过程中当样品温度达到 700 K 以上时,  $\text{Cu}_2\text{S}$  就会转变为高温的  $\alpha$  相,此时自由移动的  $\text{Cu}^+$  在 SPS 的电场作用下会产生定向迁移,从而造成制备的块体样品出现成分不均匀的现象<sup>[16]</sup>。除了 SPS 工艺,通过热

压烧结获得的  $\text{Cu}_2\text{S}$  块体则通常会出现晶粒尺寸过大和致密度较低的问题,其热电性能普遍低于通过 SPS 制备的块体。因此,如何低成本超快速地制备致密度高、成分均匀且性能良好的  $\text{Cu}_2\text{S}$  块体材料是本领域的重要研究方向之一<sup>[16]</sup>。

本研究希望通过 SPS 过程中的高强度脉冲电流与压力场在极短的时间内同时作用,规避有害的离子迁移,使混合均匀的 Cu 粉与 S 粉在中低温下充分反应并原位烧结,获得成分均匀且致密的  $\text{Cu}_2\text{S}$  块体,并且通过对 Cu 化学计量比进行优化而提升其热电性能。

## 1 实验方法

### 1.1 $\text{Cu}_2\text{S}$ 块体材料的制备

将 Cu 粉(99.9%, 73  $\mu\text{m}$ )与 S 粉(99.95%)在研钵里混合均匀,装入直径为 16 mm 的石墨模具内,放入 PAS(Plasma Activated Sintering, 等离子体活化烧结)设备中,分两组进行通电烧结。第一组样品进行两阶段的 SPS 烧结,即首先在 80 MPa 压力下进行 30 s 的放电等离子体活化(电压值 10 V, 电流峰值 30 A, 脉冲占空比 0.967),然后进行直流电流烧结,在此过程中不断提升电流使样品在 7 min 时升温到 823 K 并保温 5 min,获得的  $\text{Cu}_2\text{S}$  块体,标记为 DCS(Direct Current Sintering)样品。第二组样品只进行单一的放电等离子体活化过程,在 80 MPa 的压力下对混合粉末施加强脉冲电流(电压值 50 V, 电流峰值 1000 A, 脉冲占空比 0.967)作用 30 s 得到另一组  $\text{Cu}_2\text{S}$  块体,标记为 PECS(Pulse Electric Current Sintering)样品,更改脉冲电流作用时间为 0、0.5、1、1.5、2、3、5、10、30 s。并且在使用 PECS 制备方法的基础上,改变化学计量比制备具有 Cu 缺失的  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ , 标记为 PECS- $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  ( $x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.08, 0.12, 0.16, 0.2$ )。

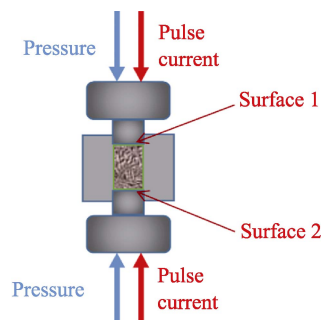


图 1 样品烧结过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of sample sintering process

## 1.2 材料的相成分、结构与热电性能表征

采用 PAS 设备(PAS-III-ED, Elenix)记录烧结过程中的电流与温度变化; 采用粉末 X 射线衍射(PANalytical: Empyrean,  $\text{Cu K}\alpha$ )表征块体与粉末的相成分; 采用场发射扫描电镜(FESEM, SU8020)观测微观形貌; 采用电子探针(EPMA, JXA-8230)确定样品的微区化学组成; 通过热电性能测试装置(ULVAC-RIKO ZEM-3)使用四探针法测量电导率与 Seebeck 系数; 通过  $\kappa = C_p \cdot D \cdot \rho$  计算得到样品的热导率, 其中采用激光导热仪(NETZSCH: LFA 457)测量热扩散系数  $D$ , 通过差示扫描量热仪(TA: DSC Q2000)测量热容  $C_p$ , 通过阿基米德法测定材料的密度  $\rho$ 。在 300 K 到 873 K 范围内进行热电传输性能的测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成机理

SPS 制备方法包含两个过程: 第一步为放电等离子体活化, 在样品上施加 30 A 左右的脉冲电流使粉末颗粒极化, 在局部区域形成微区强电场, 使颗粒间产生等离子体并消除附着在颗粒表面的杂质与气体并加快粉末颗粒的扩散, 这个过程通常持续 30 s; 第二个过程为直流电流烧结, 此过程通过给样品施加不断增加的直流电流来增强样品中分子的热运动从而提高样品的温度, 通过高温与强电流的同时作用来促进样品分子的迁移与排布, 从而形成致密的结构, 这个过程通常持续 5 到 10 min, 最高温度可达到 800 K 以上。 $\text{Cu}_2\text{S}$  往往会由于直流烧结过程中产生的高温而进入超离子体状态, 导致严重的离子迁移, 从而影响样品的均匀性进而损害样品的性能。因此本研究不对样品进行直流烧结, 仅仅通过脉冲电流对样品进行作用, 将脉冲电流的峰值提升到原来的 300 倍以上, 使样品粉末在短时间内进行剧烈的合成反应。

### 2.2 烧结温度与材料的相成分

图 2 是 DCS 样品和 PECS 样品在合成过程中电流与温度随时间的变化图, 其中 DCS 样品在合成过程中最高温度达到 550  $^{\circ}\text{C}$ , 高于  $\text{Cu}_2\text{S}$  的  $\beta$ - $\alpha$  相转变温度(427  $^{\circ}\text{C}$ ), 样品转变为  $\text{Cu}^+$ 可以自由迁移的  $\alpha$  相, 在此温度下 SPS 的强电流使  $\text{Cu}^+$ 产生了定向迁移。从图 3 中, 可以看到块体在电场方向上的一侧表面上有明显金属光泽的 Cu 偏析。XRD 图谱(图 5)也显示 DCS 样品的一个表面上 Cu 为主相, 另一个表面的主峰均明显向高角度偏移, 这是  $\text{Cu}^+$ 迁移造成的晶格收缩所导致的。而在仅使用脉冲电场合成样品的过程中最高温度只有 186  $^{\circ}\text{C}$ , 远低于  $\beta$ - $\alpha$  相

转变温度, 整个合成过程中样品都没有出现  $\text{Cu}_2\text{S}$  的高温  $\alpha$  相。因此 PECS 样品的两侧表面均匀一致, 未见 Cu 单质析出(图 4), XRD 图谱也表现出一致性, 均与单斜相的 M- $\text{Cu}_2\text{S}$ (PDF#83-1462)吻合, 表明样品在合成过程中未受电流场的影响而发生明显的  $\text{Cu}^+$ 迁移。

### 2.3 材料相成分随时间的变化

图 6 是对混合粉末施加不同时间的脉冲电流后所得 PECS 样品的 XRD 图谱, 图 7 是脉冲电流与石墨模具的位移随时间的变化图。通过所制备样品的

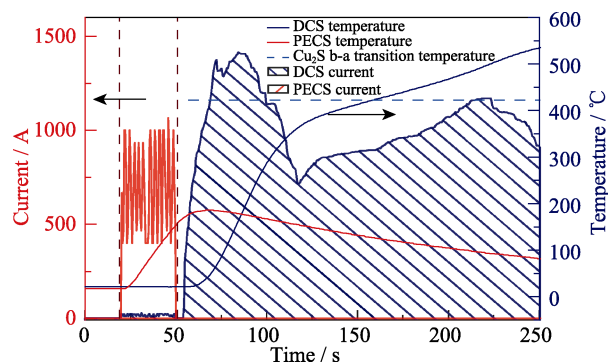


图 2 DCS 样品与 PECS 样品在合成过程中电流与温度随时间的变化图

Fig. 2 Variations of current and temperature of DCS sample and PECS sample during the synthetic process

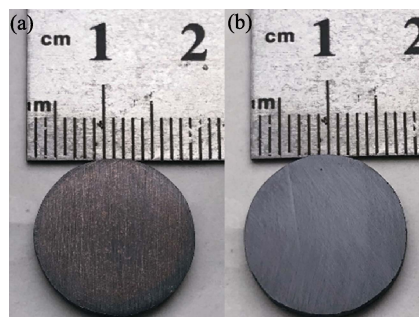


图 3 DCS 典型样品在电流方向上的两侧表面

Fig. 3 Surfaces of both sides of a typical DCS sample in the current direction

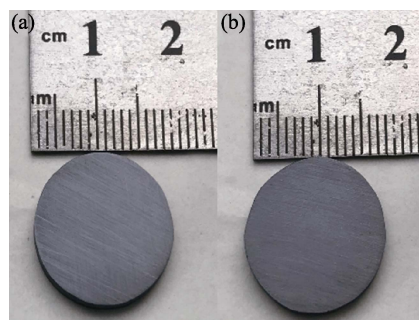


图 4 PECS 典型样品在电流方向上的两侧表面

Fig. 4 Surfaces of both sides of a typical PECS sample in the current direction



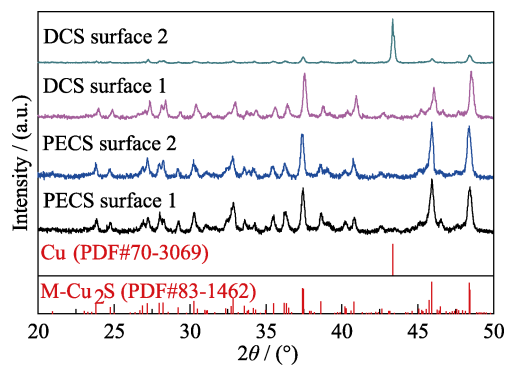


图 5 PECS 样品与 DCS 样品两侧表面的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of both sides of PECS sample and DCS sample

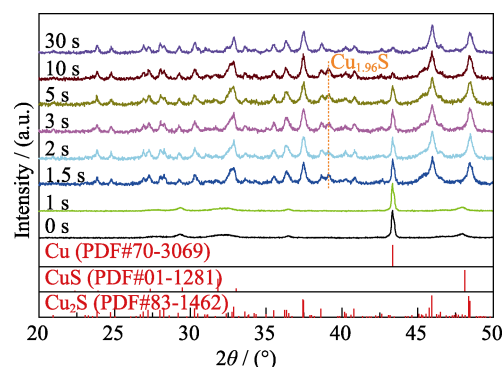


图 6 在不同反应时间下 PECS 样品的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of PECS samples prepared at different reaction time

相成分分析, 可以将 Cu 粉与 S 粉在 80 MPa 的压力与强脉冲电场作用下的反应与烧结过程分为 3 个阶

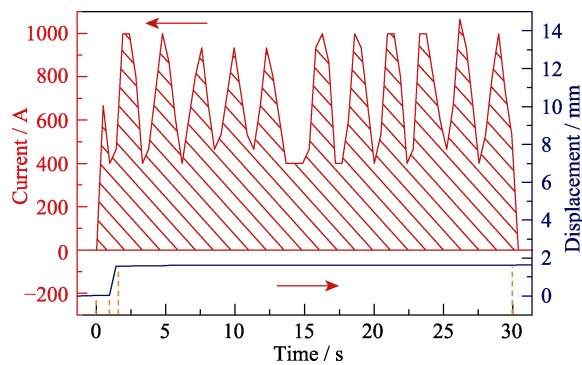


图 7 脉冲电流和模具位移与时间的关系图

Fig. 7 Profiles of the pulse current and sintering displacement varied with time

段。阶段 1: 通电时间短于 1 s 时, 电流无法提供足够能量推动反应的进行, 仅仅形成了少量的 CuS 与 Cu<sub>2</sub>S。阶段 2: 在通电时间达到 1.5 s 时, 强脉冲电流使材料颗粒表面强烈地极化, 排除了颗粒表面的气体并促进 Cu<sub>2</sub>S 的合成反应。大部分 Cu<sub>2</sub>S 已经生成, 同时石墨模具也发生了明显的位移, 表明材料的致密化过程也主要在这一阶段发生。但是 XRD 图谱上的杂峰表明依然存在未完全反应的 Cu 与 Cu<sub>1.96</sub>S。阶段 3: 随着脉冲电流作用时间的进一步延长, Cu 与 Cu<sub>1.96</sub>S 的峰逐渐减弱, 直到 30 s 时完全消失, 得到单相的 Cu<sub>2</sub>S。样品进一步烧结致密化, 最终获得的块体相对密度达到 95.1%。

## 2.4 材料的表面成分分布

图 8(a~c)分别是通过 EPMA 获得的 PECS 样品

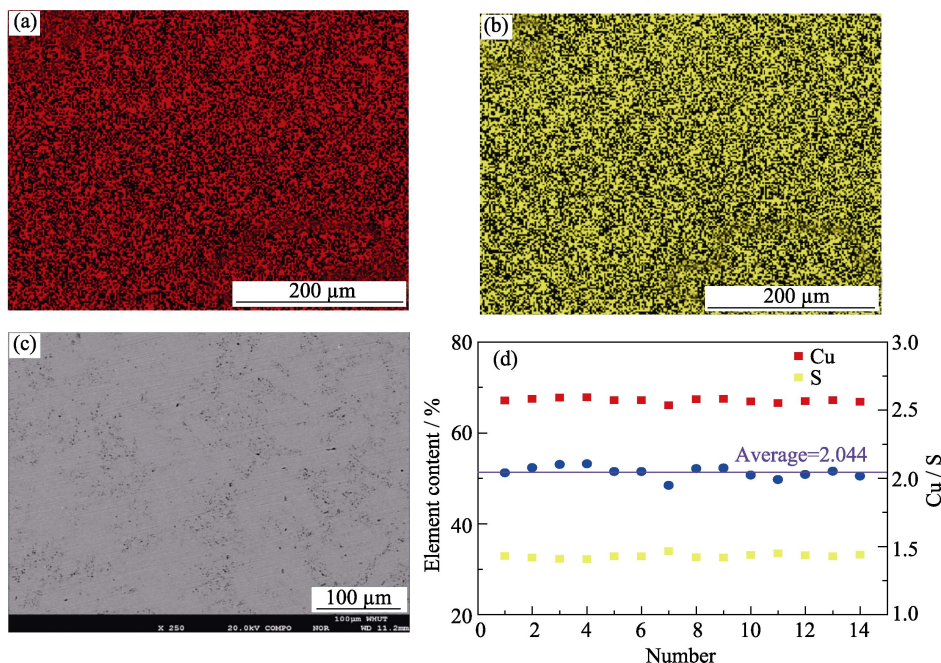


图 8 PECS 样品的抛光面的 Cu 元素(a)与 S 元素(b)的面分布图, 对应区域的背散射电子图(c)与微区成分(d)分析结果

Fig. 8 Distribution mapping of element Cu (a) and S (b) on polished surface of PECS sample, with back scattering image (c) and chemical compositions (d) of the same area as above figures

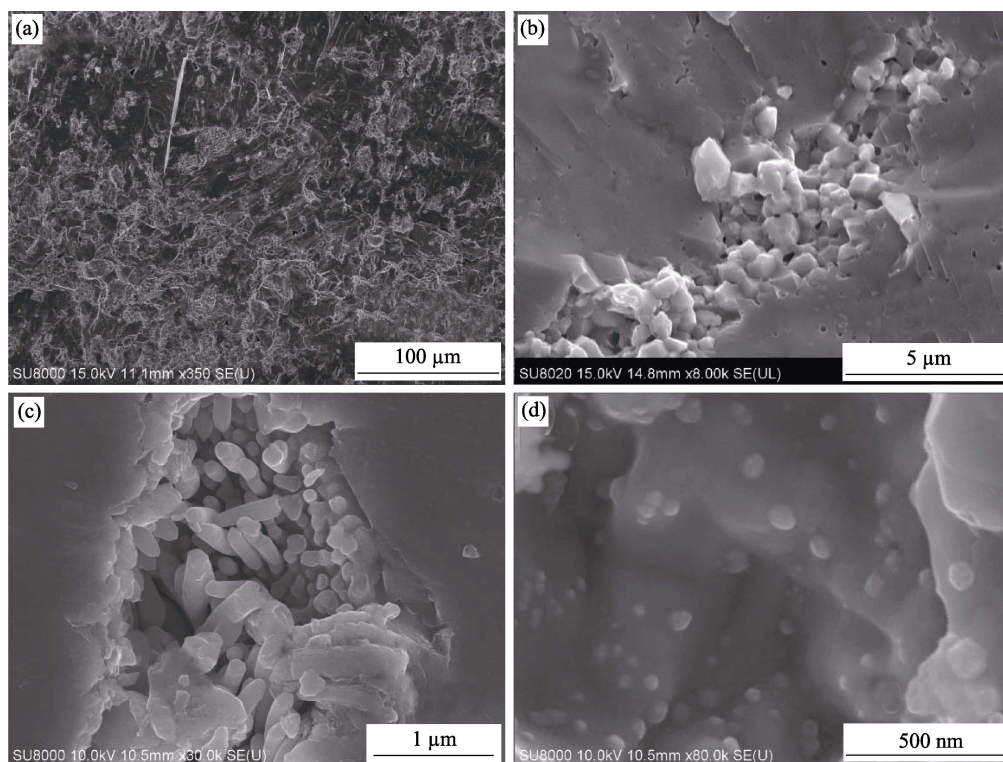


图 9 PECS 样品的断面在不同尺度下的二次电子成像照片

Fig. 9 Secondary electron images of a fracture surface of PECS sample on different magnification scales

抛光面的 Cu、S 元素的面分布图和对应区域的背散射电子图, 面分布图表明样品成分分布均匀。图 8(d) 是(c)中对应区域内随机 14 个点的微区成分分析结果, 计算出的平均成分为  $\text{Cu}_{2.044}\text{S}$ , 各点化学成分偏离小于 3%, 表明制备的  $\text{Cu}_2\text{S}$  块体的成分均匀。

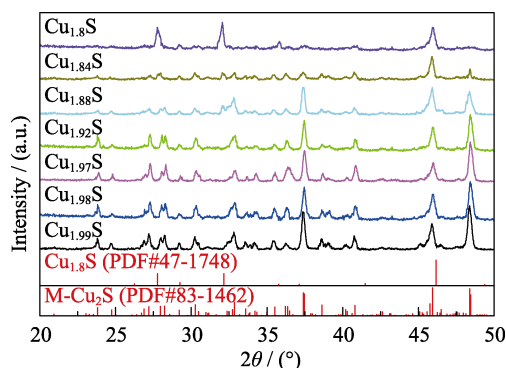
## 2.5 材料的微结构

图 9 是 PECS 样品断面在不同放大倍数下的二次电子成像照片, 表明在强脉冲电流的作用下, 材料内部形成了丰富的多尺度结构, 包含了尺寸为  $1\ \mu\text{m}$  左右的晶粒以及直径为  $200\ \text{nm}$  左右的柱状晶, 在局部表面还形成了尺寸在  $50\ \text{nm}$  以下的  $\text{CuS}$  第二相沉积, 并且结构中还存在纳米孔。这些纳米孔洞、纳米第二相沉积与介观尺度晶粒的共同作用有助于增强材料中不同频率的声子散射, 从而有效降低了材料的晶格热导率。

## 2.6 $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ 的相成分与热电性能

图 10 为  $\text{PECS-Cu}_{2-x}\text{S}$  ( $0 < x \leq 0.2$ ) 块体的 XRD 图谱, 当  $0 < x \leq 0.03$  时, 衍射峰与单斜相的  $\text{M-Cu}_2\text{S}$  的标准卡片(PDF#83-1462)吻合; 当  $0.08 \leq x \leq 0.16$  时, 样品为  $\text{M-Cu}_2\text{S}$  与  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ (PDF#47-1748)的混合相当  $x=0.2$  时,  $\text{M-Cu}_2\text{S}$  的峰消失, 图谱与  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ (PDF#47-1748)一一对应。

图 11 为  $\text{PECS-Cu}_{2-x}\text{S}$  的热电传输性能: (a, b) 分别是  $\text{PECS-Cu}_2\text{S}$  的比热容与热扩散系数随温度的变

图 10  $\text{PECS-Cu}_{2-x}\text{S}$  ( $0 < x \leq 0.2$ ) 的 XRD 图谱Fig. 10 XRD patterns of  $\text{PECS-Cu}_{2-x}\text{S}$  ( $0 < x \leq 0.2$ )

化曲线, 图中可以看出明显的相变; (c, d) 是  $\text{PECS-Cu}_{2-x}\text{S}$  ( $0 < x \leq 0.2$ ) 的电导率与 Seebeck 系数随温度变化的趋势。由于  $\text{PECS-Cu}_{2-x}\text{S}$  是空穴为主要载流子的 p 型半导体, 所以随着 Cu 缺失量的增加, 载流子浓度不断增大, 电导率有了明显的提升, 同时 Seebeck 系数随着  $x$  增大而不断地减小。图 11(e) 中  $\text{PECS-Cu}_{2-x}\text{S}$  的热导率随着  $x$  的增大逐渐上升, 一方面样品电导率上升造成了载流子热导率的升高, 另一方面由于材料的晶体结构发生了变化, 从低晶格热导率的单斜晶系逐渐向高晶格热导率的三方晶系发生转变, 造成了总热导率的提升。图 11(f) 是  $\text{PECS-Cu}_{2-x}\text{S}$  的  $ZT$  随温度变化的曲线, 得益于电导率的明显提升,  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  ( $x=0.03$ ) 在  $873\ \text{K}$  获得了最高

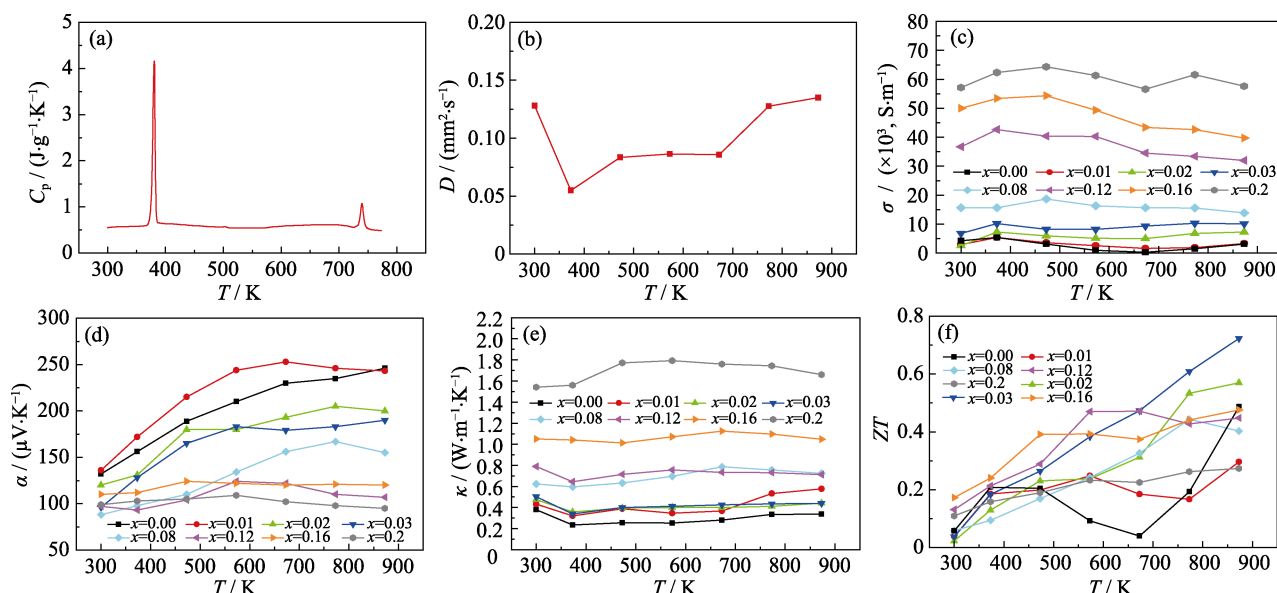


图 11 PECS-Cu<sub>2</sub>S 的比热容(a)、热扩散系数(b)以及 PECS-Cu<sub>2-x</sub>S 样品的电导率(c)、Seebeck 系数(d)、热导率(e)和 ZT(f)与温度的曲线

Fig. 11 Temperature dependence of heat capacity(a), thermal diffusivity(b) of PECS-Cu<sub>2</sub>S, and electrical conductivity (c), Seebeck coefficient (d), thermal conductivity (e), ZT (f) of PECS-Cu<sub>2-x</sub>S

ZT(0.72), 相比于本征样品的最高 ZT 提升了 49%。

### 3 结论

强脉冲电场烧结可以使混合均匀的 Cu 粉与 S 粉在中低温下即发生反应生成 Cu<sub>2</sub>S 并烧结成为致密块体, 从而避免了超离子导体 Cu<sub>2</sub>S 在高温下受电场作用而产生有害的 Cu<sup>+</sup>迁移。在峰值达 1000 A 的强脉冲电流的 30 s 作用时间内, 反应主要分为三步, 其中在 1.5 s 之内 Cu<sub>2</sub>S 即完成主要的形成与致密化过程, 后续脉冲电流主要是使反应和烧结过程进行得更加充分。通过这种方法获得的 Cu<sub>2</sub>S 块体成分分布均匀且致密度达到 95.1%, 并且其内部具有丰富的纳米孔洞、纳米第二相析出物以及介观尺度晶粒等多尺度的微观结构。通过调控化学计量比, Cu<sub>2-x</sub>S(0 ≤ x ≤ 0.2)样品的热电性能得到了大幅度的优化, 最终 Cu<sub>1.97</sub>S 在 873 K 获得的最高 ZT 为 0.72, 相比于本征样品提升了 49%。

### 参考文献:

- [1] HE J, TRITT T M. Advances in thermoelectric materials research: looking back and moving forward. *Science*, 2017, **357**(6358): eaak9997.
- [2] TAN G, ZHAO L D, KANATZIDIS M G. Rationally designing high-performance bulk thermoelectric materials. *Chemical Reviews*, 2016, **116**(19): 12123.
- [3] BULAT L P, IVANOV A A, OSVENSII V B, *et al.* Thermal conductivity of Cu<sub>2</sub>Se taking into account the influence of mobile copper ions. *Physics of the Solid State*, 2017, **59**(10): 2097–2102.
- [4] SUN Y, XI L, YANG J, *et al.* The "electron crystal" behavior in copper chalcogenides Cu<sub>2</sub>X(X=Se, S). *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**(10): 5098–5105.
- [5] YU J, ZHAO K, QIU P, *et al.* Thermoelectric properties of copper-deficient Cu<sub>2-x</sub>Se (0.05 ≤ x ≤ 0.25) binary compounds. *Ceramics International*, 2017, **43**(14): 11142–11148.
- [6] LIANG X. Mobile copper ions as heat carriers in polymorphous copper sulfide superionic conductors. *Applied Physics Letters*, 2017, **111**(13): 133902.
- [7] ROY P, SRIVASTAVA S K. Nanostructured copper sulfides: synthesis, properties and applications. *CrystEngComm*, 2015, **17**(41): 7801–7815.
- [8] HE X F, ZHU Y Z, MO Y F. Origin of fast ion diffusion in superionic conductors. *Nature Communications*, 2017, **8**: 15893.
- [9] SUN S, LI P, LIANG S, *et al.* Diversified copper sulfide (Cu<sub>2-x</sub>S) micro-/nanostructures: a comprehensive review on synthesis, modifications and applications. *Nanoscale*, 2017, **9**(32): 11357.
- [10] TANG Y Q, GE Z H, FENG J. Synthesis and thermoelectric properties of copper sulfides via solution phase methods and spark plasma sintering. *Crystals*, 2017, **7**(5): 141.
- [11] YAO Y, ZHANG B P, PEI J, *et al.* Thermoelectric performance enhancement of Cu<sub>2</sub>S by Se doping leading to a simultaneous power factor increase and thermal conductivity reduction. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, **5**(31): 7845–7852.
- [12] ZHANG X X, WANG W, XIE S H, *et al.* Thermoelectric performance of Cu<sub>2</sub>S prepared by hydrothermal method. *Functional Materials*, 2017, **48**(11): 11197.
- [13] HE Y, DAY T, ZHANG T S, *et al.* High thermoelectric performance in non-toxic earth-abundant copper sulfide. *Advanced Materials*, 2014, **26**(23): 3974–3978.
- [14] YANG D W, SU X L, YAN Y G, *et al.* Mechanochemical synthesis of high thermoelectric performance bulk Cu<sub>2</sub>X (X=S, Se) materials. *APL Materials*, 2016, **4**(11): 116110.
- [15] ZHENG L J, ZHANG B P, LI H Z, *et al.* Cu<sub>2</sub>S superionic compounds: electronic structure and thermoelectric performance enhancement. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **722**: 17–24.
- [16] DENNLER G, CHMIELOWSKI R, JACOB S, *et al.* Are binary copper sulfides/selenides really new and promising thermoelectric materials? *Advanced Energy Materials*, 2014, **4**(9): 1301581.