



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114709379 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 05

(21) 申请号 202210225397.9

(22) 申请日 2022.03.09

(71) 申请人 宁波锋成先进能源材料研究院有限公司

地址 315500 浙江省宁波市奉化区岳林街
道东峰路88号808室

(72) 发明人 刘志敏 吴志连 俞波

(74) 专利代理机构 北京元周律知识产权代理有限公司 11540

专利代理师 孙小万 李花

(51) Int.Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

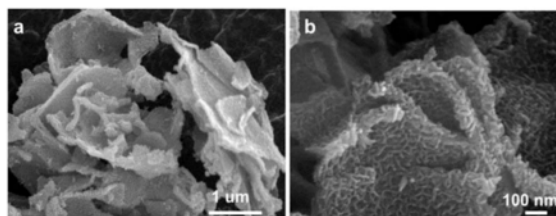
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种三维褶皱结构 Ti_3C_2 MXene及其制备方法和应用

(57) 摘要

本申请公开了一种三维褶皱结构 Ti_3C_2 MXene及其制备方法和应用,包括以下步骤:(S1)获得 Ti_3C_2 MXene的分散液;(S2)将阳离子表面活性剂和 Ti_3C_2 MXene的分散液混合,反应,得到三维褶皱结构 Ti_3C_2 MXene。针对2H- MoS_2 导电性差,体积变化等问题,使用1T- MoS_2 与三维褶皱结构 Ti_3C_2 MXene复合,提高材料导电性的同时抑制材料的堆叠和团聚。



1. 一种三维褶皱结构 Ti_3C_2 MXene的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(S1) 获得 Ti_3C_2 MXene的分散液;

(S2) 将阳离子表面活性剂和 Ti_3C_2 MXene的分散液混合,反应,得到三维褶皱结构 Ti_3C_2 MXene。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述阳离子表面活性剂包括季铵盐型阳离子表面活性剂;

优选地,所述季铵盐型阳离子表面活性剂选自十二烷基三甲基溴化铵、十四烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十八烷基三甲基溴化铵、十二烷基三甲基氯化铵、十四烷基三甲基氯化铵中的一种;

优选地,所述 Ti_3C_2 MXene的分散液中, Ti_3C_2 MXene的浓度为 $0.5\text{mg/ml} \sim 2.5\text{mg/ml}$ 。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(S2)中,将含有阳离子表面活性剂的溶液滴入 Ti_3C_2 MXene的分散液中;

优选地,含有阳离子表面活性剂的溶液中,阳离子表面活性剂的浓度为 $0.5\text{mg/ml} \sim 3.5\text{mg/ml}$;

优选地,所述阳离子表面活性剂的浓度为 $1\text{mg/ml} \sim 2\text{mg/ml}$;

优选地,含有阳离子表面活性剂的溶液、 Ti_3C_2 MXene分散液的体积比为 $(5 \sim 7.5) : (10 \sim 15)$;

优选地,含有阳离子表面活性剂的溶液、 Ti_3C_2 MXene分散液的体积比为 $6 \sim 12$ 。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,反应的条件如下:

温度: $20^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$;

时间: $1\text{min} \sim 10\text{min}$;

优选地,反应在搅拌下进行;

搅拌速度: $50\text{rpm} \sim 250\text{rpm}$ 。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于, Ti_3C_2 MXene的分散液的获得如下:

将含有氟化锂、盐酸的混合液和 Ti_3AlC_2 混合,反应,得到所述 Ti_3C_2 MXene的分散液;

优选地,所述氟化锂与所述 Ti_3AlC_2 质量比为 $1 \sim 1$;

优选地,所述盐酸的浓度为 $6\text{mol/L} \sim 9\text{mol/L}$;

优选地,所述 Ti_3AlC_2 粉末质量与所述盐酸的体积比为 $1\text{g} : (20\text{ml} \sim 25\text{ml})$;

优选地,反应的条件如下:

温度: $30^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$;

时间: $22\text{h} \sim 26\text{h}$;

优选地,反应在搅拌下进行;

搅拌的速度为 $100\text{rpm} \sim 300\text{rpm}$ 。

6. 一种 $1\text{T MoS}_2/\text{MXene}$ 的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将含有三维褶皱结构 Ti_3C_2 MXene、四硫代钼酸铵、有机溶剂的混合物置于密闭容器内,反应,得到 $1\text{T MoS}_2/\text{MXene}$ 复合材料;

所述三维褶皱结构 Ti_3C_2 MXene选自权利要求1~5的制备方法制备得到的三维褶皱结构 Ti_3C_2 MXene中的至少一种;

优选地,所述三维褶皱结构 Ti_3C_2 MXene与所述四硫代钼酸铵的质量比为 $1 : (1 \sim 5)$;

优选地,所述三维褶皱结构 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Mxene}$ 与所述四硫代钼酸铵的质量比为1:(2~3);

优选地,所述四硫代钼酸铵的质量与所述有机溶剂的体积比为(0.1~0.3)g:(10~50)ml;

优选地,所述有机溶剂包括还原性有机溶剂;

所述还原性有机溶剂选自N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、乙二醇、1,2-丙二醇、氮甲基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺中的一种。

7.根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,反应的条件如下:

温度:180°C~220°C;

时间:10h~16h。

8.权利要求1~5任一项所述的的制备方法得到的三维褶皱结构 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Mxene}$ 。

9.权利要求6~7任一项所述的制备方法制得的1T MoS_2 @MXene复合材料。

10.权利要求6~7任一项所述的制备方法制得的1T MoS_2 @MXene在锂离子电池负极的应用。

一种三维褶皱结构 Ti_3C_2 Mxene及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本申请涉及一种三维褶皱结构 Ti_3C_2 Mxene及其制备方法和应用,属于复合材料领域。

背景技术

[0002] 锂离子电池因其高能量密度和功率密度等特点获得了广泛的应用,但是随着科学技术的飞速发展,人们对能源的需求也在迅速增加。目前商业的碳基负极越来越不满足未来高能量密度的需求了,因此,迫切需要开发和设计一种高循环的负极材料来提高电池的储锂能力。

[0003] 近年来,过渡金属硫族化合物由于其高理论比容量而被科研人员所关注。二硫化钼(MoS_2)作为一种典型的渡金属硫族化合物,得益于二维层状结构,具有许多特殊的物理化学性质,如层间距大、高活性表面、丰富的边缘位点。这些特性可以提供极高的赝电容和快速反应动力学。然而,2H- MoS_2 的导电性较差,使得2H- MoS_2 电极材料的倍率性能和循环性能依然不能满足应用的要求。与2H- MoS_2 相比,1T- MoS_2 是八面体结构的金属相,其电导率比2H- MoS_2 高约 10^5 倍,有助于提高电子传导能力。此外, MoS_2 在循环过程中会导致体积变化,造成容量衰减等问题。

发明内容

[0004] 针对2H- MoS_2 导电性差,体积变化等问题,我们使用1T- MoS_2 与导电基底复合,对MXene纳米片进行预处理,形成三维褶皱结构来抑制MXene纳米片的堆叠,设计了一种生长在三维褶皱结构MXene上的1T- MoS_2 电极,并将其用作锂离子电池负极。

[0005] 根据本申请的一个方面,提供了一种三维褶皱结构 Ti_3C_2 Mxene的制备方法,该方法使用阳离子表面活性剂,利用静电自组装原理,使MXene纳米片呈现三维褶皱结构,这在很大程度上可以抑制MXene纳米片的堆叠和团聚,提高材料的比表面积。

[0006] 一种三维褶皱结构 Ti_3C_2 Mxene的制备方法,包括以下步骤:

[0007] (S1) 获得 Ti_3C_2 MXene的分散液;

[0008] (S2) 将阳离子表面活性剂和 Ti_3C_2 MXene的分散液混合,反应,得到三维褶皱结构 Ti_3C_2 Mxene。

[0009] 可选地,所述阳离子表面活性剂包括季铵盐型阳离子表面活性剂;

[0010] 优选地,所述季铵盐型阳离子表面活性剂选自十二烷基三甲基溴化铵、十四烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十八烷基三甲基溴化铵、十二烷基三甲基氯化铵、十四烷基三甲基氯化铵中的一种。

[0011] 可选地,所述 Ti_3C_2 MXene的分散液中, Ti_3C_2 MXene的浓度为 $0.5\text{mg/ml} \sim 2.5\text{mg/ml}$ 。

[0012] 可选地,步骤(S2)中,将含有阳离子表面活性剂的溶液滴入 Ti_3C_2 MXene的分散液中。

- [0013] 可选地,含有阳离子表面活性剂的溶液中,阳离子表面活性剂的浓度为0.5mg/ml~3.5mg/ml;
- [0014] 优选地,所述阳离子表面活性剂的浓度为1mg/ml~2mg/ml。
- [0015] 可选地,含有阳离子表面活性剂的溶液、 Ti_3C_2 MXene分散液的体积比为(5~7.5):(10~15);
- [0016] 优选地,含有阳离子表面活性剂的溶液、 Ti_3C_2 MXene分散液的体积比为6~12。
- [0017] 可选地,反应的条件如下:
- [0018] 温度:20℃~30℃;
- [0019] 时间:1min~10min。
- [0020] 优选地,反应在搅拌下进行;
- [0021] 搅拌速度:50rpm~250rpm。
- [0022] 可选地, Ti_3C_2 MXene的分散液的获得如下:
- [0023] 将含有氟化锂、盐酸的混合液和 Ti_3AlC_2 混合,反应,得到所述 Ti_3C_2 MXene的分散液。
- [0024] 可选地,所述氟化锂与所述 Ti_3AlC_2 质量比为1~1。
- [0025] 可选地,所述盐酸的浓度为6mol/L~9mol/L。
- [0026] 可选地,所述 Ti_3AlC_2 粉末质量与所述盐酸的体积比为1g:(20ml~25ml)。
- [0027] 可选地,反应的条件如下:
- [0028] 温度:30℃~40℃;
- [0029] 时间:22h~26h。
- [0030] 优选地,反应在搅拌下进行;
- [0031] 搅拌的速度为100rpm~300rpm。
- [0032] 根据本申请的又一个方面,提供了一种1T MoS_2 @MXene的制备方法,该方法采用一锅法,简单且高效;复合的1T MoS_2 提高了材料整体的导电性。
- [0033] 一种1T MoS_2 @MXene的制备方法,包括以下步骤:
- [0034] 将含有三维褶皱结构 Ti_3C_2 Mxene、四硫代钼酸铵、有机溶剂的混合物置于密闭容器内,反应,得到1T MoS_2 @MXene复合材料;
- [0035] 所述三维褶皱结构 Ti_3C_2 Mxene选自上述的制备方法制备得到的三维褶皱结构 Ti_3C_2 Mxene中的至少一种。
- [0036] 可选地,所述三维褶皱结构 Ti_3C_2 Mxene与所述四硫代钼酸铵的质量比为1:(1~5);
- [0037] 优选地,所述三维褶皱结构 Ti_3C_2 Mxene与所述四硫代钼酸铵的质量比为1:(2~3)。
- [0038] 可选地,所述四硫代钼酸铵的质量与所述有机溶剂的体积比为(0.1~0.3)g:(10~50)ml。
- [0039] 可选地,所述有机溶剂包括还原性有机溶剂。
- [0040] 可选地,所述还原性有机溶剂选自N,N-二甲基甲酰胺、乙二醇、1,2-丙二醇、氮甲基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺中的一种。
- [0041] 可选地,反应的条件如下:

- [0042] 温度:180℃~220℃;
- [0043] 时间:10h~16h。
- [0044] 根据本申请的第三个方面,提供了一种三维褶皱结构 Ti_3C_2 Mxene。
- [0045] 上述任一项所述的制备方法得到的三维褶皱结构 Ti_3C_2 Mxene。
- [0046] 根据本申请的第四个方面,提供了一种1T MoS_2 @MXene。
- [0047] 上述任一项所述的制备方法制得的1T MoS_2 @MXene复合材料。
- [0048] 根据本申请的第五个方面,提供了一种1T MoS_2 @MXene的应用。
- [0049] 上述任一项所述的制备方法制备的1T MoS_2 @MXene在锂离子电池负极的应用。
- [0050] 本申请中,“MXene”,是指是一种二维材料。
- [0051] CTAB为十六烷基三甲基溴化铵的缩写。
- [0052] DMF为N,N-二甲基甲酰胺的缩写。
- [0053] 本申请能产生的有益效果包括:
- [0054] 1) 本申请所提供的三维褶皱结构 Ti_3C_2 Mxene的制备方法,使MXene纳米片呈现三维褶皱结构,抑制了MXene纳米片的堆叠和团聚,极大的提高材料的比表面积,并且利于 MoS_2 的生长,暴露出更多的活性位点。
- [0055] 2) 本申请所提供的三维褶皱结构 Ti_3C_2 Mxene的制备方法采用一锅法,该方法简单且高效;复合的1T MoS_2 提高了材料的导电性。
- [0056] 3) 本申请所提供的三维褶皱结构 Ti_3C_2 Mxene的应用,提高了锂离子电池负极的导电性能,使其具有优异的倍率性能和循环性能。

附图说明

- [0057] 图1为实施例1的场发射扫描电镜图,其中,a和b为实施例1不同放大倍数下的场发射扫描电镜图。
- [0058] 图2为对比例1的场发射扫描电镜图,其中,a和b为对比例1不同放大倍数下的场发射扫描电镜图。
- [0059] 图3为实施例1、对比例1、市售二硫化钼的电化学性能图,其中,a为倍率性能图,b为循环性能图。

具体实施方式

- [0060] 下面结合实施例详述本申请,但本申请并不局限于这些实施例。
- [0061] 如无特别说明,本申请的实施例中的原料均通过商业途径购买,其中:
- [0062] Ti_3AlC_2 购自一一科技。
- [0063] CTAB购自国药集团化学试剂有限公司。
- [0064] DMF购自国药集团化学试剂有限公司。
- [0065] 恒流充放电测试
- [0066] 恒流充放电测试是指在恒定电流下,将电压值设置为特定区间(本文锂离子电池电压区间均在0.01-3V),测试电池充放电曲线,循环性能,倍率性能的一种手段。采用新威电池测试仪BTS5V 10mA来测试电极电化学性能。测试条件:目前所有测试均在室温28℃下进行。

[0067] 扫描电子显微镜分析

[0068] 扫描电子显微镜分析 (SEM) 主要是通过二次电子成像的手段来分析待测样品的形貌, 尺寸大小。在测试样品制样过程中一般将样品粘结在导电胶上, 然后进行喷金处理来提升材料的导电性, 从而有利于拍摄出高质量的SEM照片。本专利使用日本JEOL公司JEM-7600F场发射扫描电子显微镜, 并进行80-100s的喷金处理。

[0069] 实施例1

[0070] 将1g氟化锂与浓度为6mol/L-9mol/L的盐酸溶液搅拌混合均匀, 得到溶液A, 将1g Ti_3AlC_2 粉末在大于10分钟的时间里缓慢加入溶液A中; 在35℃下, 在转速为200rpm下缓慢搅拌24h, 得到溶液B; 将溶液B用去离子水洗至pH大于6, 每次离心洗涤将转速控制在3500rpm的条件下离心5分钟, 去掉上清液, 得到一次洗涤的沉淀物, 重复至上清液pH值大于6, 得到洗涤后的下层沉淀物, 每次离心前用手将沉淀物剧烈摇晃1min, 将沉淀物加入去离子水150ml, 混合均匀, 得到溶液C; 对溶液C超声60min, 然后在转速为3500rpm条件下离心1h, 取黑色上层溶液即为得到的 Ti_3C_2 MXene分散液。

[0071] 将10ml浓度为2mg/ml的十六烷基三甲基溴化铵水溶液缓慢滴入20ml浓度为1mg/ml的 Ti_3C_2 MXene分散液中, 搅拌速度为200rpm; 然后离心洗涤至少3次, 离心速度为3500rpm。之后经过冷冻干燥24h得到三维褶皱结构 Ti_3C_2 MXene。

[0072] 将0.2g $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 溶解在30ml DMF溶液中, 得到溶液D; 将20mg三维褶皱结构 Ti_3C_2 MXene加入到溶液D中, 搅拌均匀得到溶液E; 将溶液D转移到反应釜内胆中, 200℃反应10h。反应结束后, 用去离子水洗涤5次以上, 真空干燥12h制得三维1T MoS_2 @MXene复合材料, 记为1T MoS_2 @MXene-CTAB。

[0073] 对比例1

[0074] 将1g氟化锂与浓度为6mol/L-9mol/L的盐酸溶液搅拌混合均匀, 得到溶液A, 将1g Ti_3AlC_2 粉末在大于10分钟的时间里缓慢加入溶液A中; 在35℃下, 在转速为200rpm下缓慢搅拌24h, 得到溶液B; 将溶液B用去离子水洗至pH大于6, 每次离心洗涤将转速控制在3500rpm的条件下离心5分钟, 去掉上清液, 得到一次洗涤的沉淀物, 重复至上清液pH值大于6, 得到洗涤后的下层沉淀物, 每次离心前用手将沉淀物剧烈摇晃1min, 将沉淀物加入去离子水150ml, 混合均匀, 得到溶液C; 对溶液C超声60min, 然后在转速为3500rpm条件下离心1h, 取黑色上层溶液即为得到的 Ti_3C_2 MXene分散液。

[0075] 将20ml浓度为1mg/ml的 Ti_3C_2 MXene分散液, 离心洗涤至少3次, 离心速度为3500rpm。之后经过冷冻干燥24h得到非褶皱结构 Ti_3C_2 MXene。

[0076] 将0.2g $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 溶解在30ml DMF溶液中, 得到溶液D; 将20mg非褶皱结构 Ti_3C_2 MXene加入到溶液D中, 搅拌均匀得到溶液E; 将溶液D转移到反应釜内胆中, 200℃反应10h。反应结束后, 用去离子水洗涤5次以上, 真空干燥12h制得非褶皱结构1T MoS_2 @MXene复合材料, 记为1T MoS_2 @MXene。

[0077] 形貌表征

[0078] 对实施例中制备得到的1T MoS_2 @MXene复合材料进行SEM形貌表征, 典型的如图1所示。图1为实施例1中制备得到的三维1T MoS_2 @MXene复合材料, 图2为对比例1制备得到的非褶皱结构1T MoS_2 @MXene复合材料的扫描电镜图, 从图中可以看出实施例1中 MoS_2 均匀的生在三维褶皱结构MXene上, 对比例1中由于没有加入CTAB, 导致MXene堆叠, 并且 MoS_2 出现

了严重的团聚现象。

[0079] 电化学性能测试

[0080] 对实施例中制备得到的1T MoS₂@MXene复合材料恒流充放电测试,典型的如图3所示,其中,a图为实施例1(1T MoS₂@MXene-CTAB)、对比例1(1T MoS₂@MXene)和商业MoS₂(MoS₂)对比的倍率性能图,从图中可以看出,实施例1的倍率性能明显优于对比例1和商业MoS₂,且比容量较高。b图为实施例1、对比例1和商业MoS₂对比的循环性能图,从图中可以看出,实施例1循环稳定性较好,对比例1和商业MoS₂循环稳定性较差。结果表明CTAB诱导的三维褶皱MXene的加入在一定程度上能够提高MoS₂的电化学性能。

[0081] 以上所述,仅是本申请的几个实施例,并非对本申请做任何形式的限制,虽然本申请以较佳实施例揭示如上,然而并非用以限制本申请,任何熟悉本专业的技术人员,在不脱离本申请技术方案的范围,利用上述揭示的技术内容做出些许的变动或修饰均等同于等效实施案例,均属于技术方案范围内。

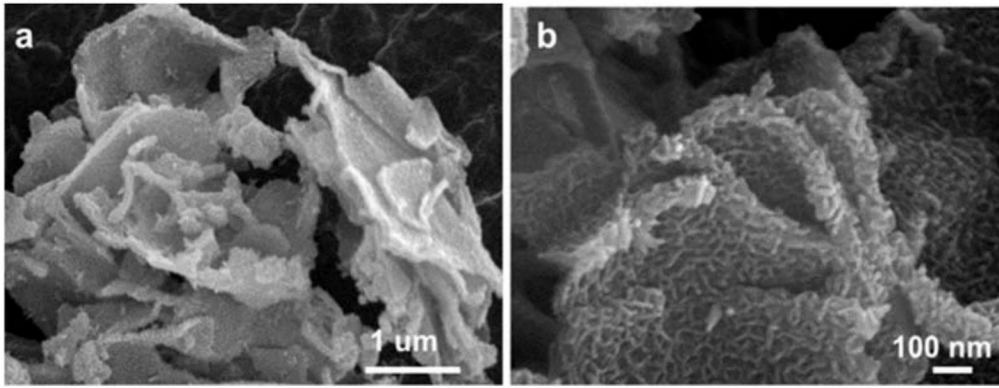


图1

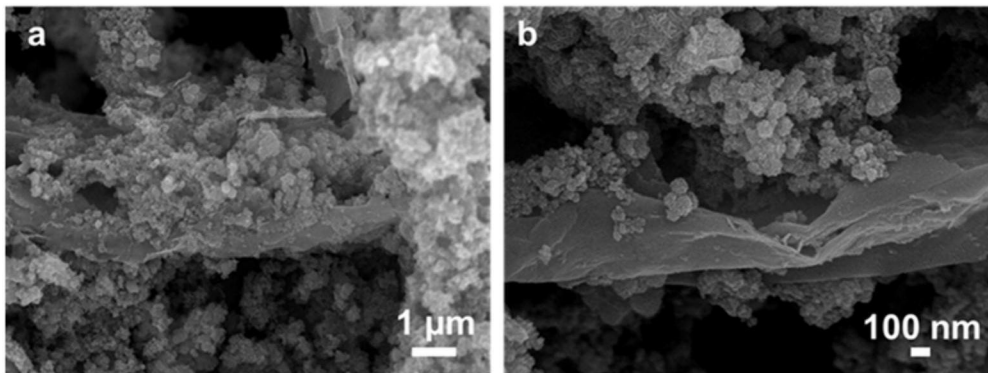


图2

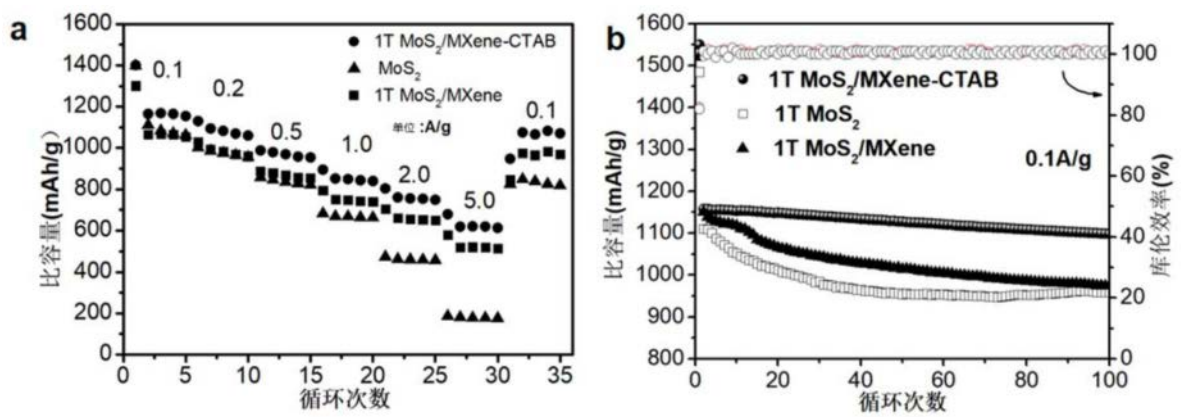


图3