

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2023 年 5 月 4 日 (04.05.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/071963 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01B 3/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2022/126919
- (22) 国际申请日: 2022 年 10 月 24 日 (24.10.2022)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202111239299.2 2021年10月25日 (25.10.2021) CN
- (71) 申请人: 上海交通大学 (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国上海市闵行区东川路800号, Shanghai 200240 (CN)。
- (72) 发明人: 邹建新(ZOU, Jianxin); 中国上海市闵行区东川路800号, Shanghai 200240 (CN)。 朱文(ZHU, Wen); 中国上海市闵行区东川路800号, Shanghai 200240 (CN)。 任莉(REN, Li); 中国上海市闵行区东川路800号, Shanghai 200240 (CN)。
- (74) 代理人: 上海旭诚知识产权代理有限公司 (SUNRAY INTELLECTUAL PROPERTY ATTORNEYS); 中国上海市浦东新区东方路 710 号汤臣金融大厦 1806 室, 郑立, Shanghai 200122 (CN)。
- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN,

(54) Title: NANO MAGNESIUM HYDRIDE-LOADED COMPOSITE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种负载纳米氢化镁的复合材料及其制备方法

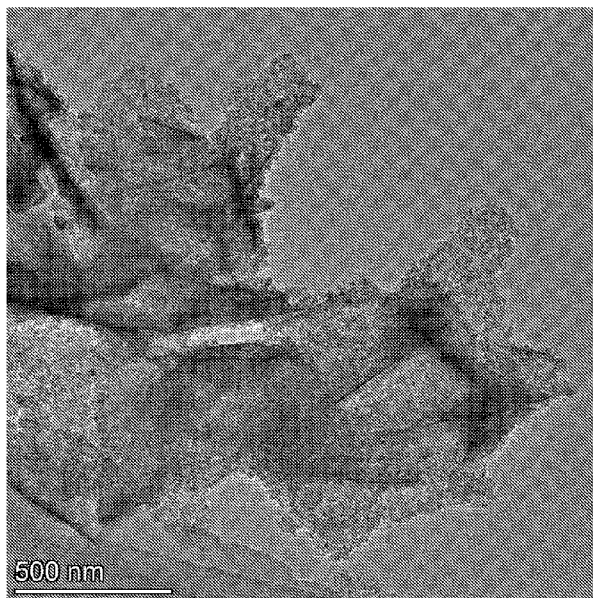


图 2

(57) Abstract: Disclosed is a preparation method for a nano magnesium hydride-loaded composite material, comprising the following steps: adding a cationic surfactant into an aqueous dispersion of a two-dimensional transition metal carbide, such that two-dimensional transition metal carbide nanosheets wrinkle, avoiding re-stacking, and then washing and drying same; packing the dried product into a sealed container, vacuumizing same and then raising the temperature to a high temperature, maintaining the temperature for a period of time, then filling the sealed container with high-pressure hydrogen, and maintaining the temperature for a period of time; and finally,



WO 2023/071963 A1

MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

一 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

adding the product that is subjected to heat treatment and dibutyl magnesium into an organic solvent to obtain a mixture and carrying out ultrasonic dispersion on same, stirring and heating for 12-48 hours under conditions that the hydrogen pressure is 3-6 MPa and the temperature is 180-220 ° C, and carrying out centrifugal drying to then obtain a nano magnesium hydride-loaded composite material. The two-dimensional transition metal carbide nano magnesium hydride-loaded composite material prepared in the present invention has advantages such as high hydrogen storage density, rapid hydrogen absorption and desorption dynamic performance and excellent cycle stability.

(57) 摘要: 本发明公开了一种负载纳米氢化镁的复合材料的制备方法, 包括以下步骤: 在二维过渡金属碳化物的水分散液中加入阳离子型表面活性剂, 使二维过渡金属碳化物纳米片发生褶皱, 避免重新堆叠, 然后进行洗涤干燥; 将干燥后的产物装入密封容器中, 并将其抽至真空后升至高温, 保温一段时间后在所述密封容器中充入高压氢气并保温一段时间; 最后将热处理后的产物和二丁基镁加入到有机溶剂中得到混合物并进行超声分散, 然后在氢压为3~6MPa, 温度为180~220℃的条件下, 搅拌加热12~48h, 离心干燥后得到负载纳米氢化镁的复合材料。本发明制备的二维过渡金属碳化物负载纳米氢化镁的复合材料具有高的储氢密度、快速的吸放氢动力学性能和优异的循环稳定性等优点。

一种负载纳米氢化镁的复合材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及固态储氢材料领域，尤其涉及一种负载纳米氢化镁的复合材料及其制备方法。

背景技术

镁基固态储氢材料具有储氢密度高、循环可逆性强、地球储量丰富的等优势，被认为是最具应用前景的固态储氢材料。但是镁基储氢材料的吸放氢热力学性能过于稳定（标准吸放氢反应生成焓为 ± 75 kJ/mol），一般情况下，纯氢化镁需要在 350 °C 以上才能实现放氢，另外其吸放氢动力学方面表现同样较差，这就大大限制了镁基储氢材料的实际应用。目前，尺寸纳米化被认为是提高镁基储氢材料储氢性能最有效的策略之一。镁基储氢材料实现尺寸纳米化，将直接获得更大的比表面积、更高的表面能、及更大的晶界密度，这为氢原子在镁基储氢材料中的扩散提供更短的固相扩散距离、更低的扩散能垒，及更多的扩散通道，从而显著提高其吸放氢动力学性能。大量的实验和理论研究表明，尺寸纳米化同时也能降低镁基储氢材料的热力学稳定性。然而，由于其高表面能，纳米尺度的颗粒有自发团聚长大的趋势，导致镁基储氢材料纳米结构形态的迅速损失与储氢稳定性的持续恶化。将纳米尺度的氢化镁/镁限域在多孔材料中，可以有效地抑制纳米粒子的移动、团聚、长大等，从而获得稳定的储氢热力学及动力学性能。一般的，具有高比表面积、化学稳定性强、质轻的碳基多孔材料（如多孔活性炭、碳凝胶、石墨烯、碳纳米管等）常被作为纳米限域的支撑材料进行广泛研究。但由于碳对镁基材料吸放氢过程的本征催化作用较小，导致其吸放氢动力学很难达到较高水准，所以通常需要通过额外添加催化剂来获得更高的吸放氢动力学性能。另外碳材料-氢化镁复合材料中的氢化镁（镁）的装载率通常较低。因此，开发一种既能保证合适的氢化镁/镁装载效率，又能兼具良好的催化效应的支撑材料，对于发展镁基储氢材料具有十分重要的意义。

二维过渡金属碳化物（MXenes）作为一种新兴的二维材料，其在能量存储、催化、传感器等领域获得广泛研究，其化学通式可用 $M_{n+1}X_nT_z$ 表示，其中 M 指过渡族金属（如 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Sc 等）， X 为 C， n 一般为 1，2 或 3， T_z 指表面化学基团（如 O^{2-} 、 OH^- 、 F^- 、 NH_3 、 NH_4^+ 等）。二维过渡金属碳化物具有比表面积大、化学稳定及物理稳定的优势，另外其对镁基储氢材料吸放氢过程具有优异的催化作用，因此二维过渡金属碳化物被认为是一种兼具高装载率与催化效应的潜力支撑材料。然而由于二维过渡金属碳化物（MXenes）纳米片层间的范德华力作用，其容易发生严重

的层间堆叠现象，从而造成用于锚定纳米氢化镁的自由表面大量损失。另外，MXenes表面的大量含氧官能团会使氢化镁/镁在高温吸放氢过程中发生严重的氧化现象，导致储氢容量及吸放氢动力学性能恶化。基于上述原因，目前还没有利用二维过渡金属碳化物作为镁基储氢材料的支撑材料研究的相关报道。

因此，本领域的技术人员致力于开发一种通过二维过渡金属碳化物负载纳米氢化镁的复合材料，其兼具高氢化镁装载容量及优异的吸放氢动力学性能。

发明内容

有鉴于现有技术的上述缺陷，本发明所要解决的技术问题是提供一种通过二维过渡金属碳化物负载纳米氢化镁的复合材料，其具有储氢容量高、吸放氢动力学快、循环稳定性强的优异特性。

为实现上述目的，本发明提供了一种负载纳米氢化镁的复合材料的制备方法，包括以下步骤：

步骤（1）、在二维过渡金属碳化物的水分散液中加入阳离子型表面活性剂，使二维过渡金属碳化物纳米片发生褶皱团聚，然后进行洗涤、干燥；

步骤（2）、将步骤（1）获得的产物装入密封容器中，将所述密封容器抽至真空后升温至 600-1000 °C，保温 2~5 h，然后在所述密封容器中充入 1~10 MPa 高压氢气并保温 2~5 h；

步骤（3）、将步骤（2）获得的产物和二丁基镁加入到有机溶剂中得到混合物，将所述混合物进行超声分散，然后在氢压为 3~6 MPa，温度为 180~220 °C 的条件下，搅拌加热 12~48 h，离心干燥后即得所述负载纳米氢化镁的复合材料。

优选地，所述步骤（1）中氢气压力为 3~4.5MPa。

进一步地，所述步骤（1）中所述二维过渡金属碳化物为 $Ti_3C_2T_x$ 、 Ti_2CT_x 、 V_2CT_x 、 $Mo_3C_2T_x$ 、 Nb_2CT_x 、 $Nb_4C_3T_x$ 、 Ta_2CT_x 、 $V_4C_3T_x$ 中的任意一种， T_x 为表面化学基团，例如 O^{2-} 、 OH^- 、 F^- 、 NH_3 、 NH_4^+ 等。

进一步地，所述二维过渡金属碳化物的水分散液为单层分散液或少层分散液。

进一步地，所述步骤（1）中的阳离子型表面活性剂为含氮有机胺衍生物。

优选地，所述阳离子型表面活性剂是十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）、。

进一步地，在所述步骤（1）中，所述阳离子型表面活性剂先溶解在去离子水中，然后在搅拌条件下加入到所述二维过渡金属碳化物的水分散液中。加入阳离子型表面活性剂的目的是为了使分散在水中二维过渡金属碳化物纳米片发生褶皱，避免纳米片重新堆叠，从而降低其在干燥过程中发生层间堆叠的风险。

优选地，所述步骤（2）中所述密封容器为不锈钢密封容器。

进一步地，所述步骤（2）中的升温速率为 5~10 °C/min。步骤（2）中在高温下先进行热处理是为了除去残留在二维过渡金属碳化物的表面活性剂及含氧基团。

进一步地，所述步骤（3）中所述有机溶剂包括环己烷、己烷和庚烷中的一种或多种。

进一步地，所述步骤（3）中所述超声分散的超声功率为 200 W，所述超声分散的时间为 2h。

进一步地，通过调整所述二丁基镁和所述二维过渡金属碳化物的质量比，控制所述复合材料中所述氢化镁的质量分数为 20~75%。

还提供一种负载纳米氢化镁的复合材料的制备方法，包括以下步骤：

步骤（1）、在二维过渡金属碳化物的水分散液中加入酸化三聚氰胺，使二维过渡金属碳化物纳米片发生褶皱团聚，然后进行洗涤、干燥；

步骤（2）、将步骤（1）获得的产物装入密封容器中，将所述密封容器抽至真空后升温至 600-1000 °C，保温 2~5 h，然后在所述密封容器中充入 1~10 MPa 高压氢气并保温 2~5 h；

步骤（3）、将步骤（2）获得的产物和二丁基镁加入到有机溶剂中得到混合物，将所述混合物进行超声分散，然后在氢压为 3~6 MPa，温度为 180~220 °C 的条件下，搅拌加热 12~48 h，离心干燥后即得所述负载纳米氢化镁的复合材料。

本发明还提供了一种由上述方法制备的负载纳米氢化镁的复合材料，所述纳米氢化镁负载在二维过渡金属碳化物表面；所述二维过渡金属碳化物的纳米片上有褶皱。

进一步地，所述复合材料中所述氢化镁的质量分数为 20~75%。

本发明还提供了一种负载纳米氢化镁的复合材料在储氢中的应用。

本发明具有以下的技术效果：

1、由于范德华力及氢键作用，二维过渡金属碳化物纳米片有自发堆叠的趋势，导致其比表面积大幅降低；然而本发明通过加入阳离子型表面活性剂，使得二维过渡金属碳化物纳米片发生褶皱团聚，二维过渡金属碳化物纳米片层间堆叠现象被有效抑制，具有更多自由表面用于锚定纳米氢化镁，从而使得复合材料具有较高的氢化镁装载率；

2、纳米尺度的氢化镁/镁具有良好的吸放氢动力学性能，但其在连续的吸放氢过程中纳米颗粒容易发生团聚长大，造成其循环稳定性持续恶化；但是通过本发明采用二维过渡金属碳化物作为纳米限域的载体材料，纳米尺度的氢化镁均匀分布在二维过渡金属碳化物的表面，在充放氢的过程中，氢化镁/镁颗粒的团聚长大趋势被有效抑制，纳米化优势得以保留；

3、二维过渡金属碳化物纳米片化学及物理稳定性高，从而保证了复合材料在高温吸放氢过程中具有良好的结构稳定性及性能稳定性；

4、在复合材料中，二维过渡金属碳化物纳米片与纳米氢化镁界面处原位生成纳米催化相（如 TiH_2 ），其可以加速复合材料的吸放氢速率。

因此，本发明通过使二维过渡金属碳化物纳米片产生褶皱，并且利用二维过渡金

属碳化物对纳米氢化镁/镁的限域作用以及其对氢化镁/镁的吸放氢过程的原位催化作用，使得这种二维过渡金属碳化物负载纳米氢化镁的复合材料具有高的储氢密度、快速的吸放氢动力学性能和优异的循环稳定性等优点。

以下将结合附图对本发明的构思、具体结构及产生的技术效果作进一步说明，以充分地了解本发明的目的、特征和效果。

附图说明

图 1 是本发明一个较佳实施例的二维过渡金属碳化物负载氢化镁的复合材料的 XRD 图谱；

图 2 是本发明一个较佳实施例的二维过渡金属碳化物负载氢化镁的复合材料透射电镜图；

图 3 是本发明一个较佳实施例的二维过渡金属碳化物负载氢化镁的复合材料扫描电镜图；

图 4 是本发明一个较佳实施例的二维过渡金属碳化物负载氢化镁的复合材料中纳米氢化镁粒径分布图；

图 5 是本发明一个较佳实施例的二维过渡金属碳化物负载氢化镁的复合材料的程序控温脱氢曲线；

图 6 是本发明一个较佳实施例的二维过渡金属碳化物负载氢化镁的复合材料的循环放氢曲线；

图 7 是本发明一个较佳实施例的二维过渡金属碳化物负载氢化镁的复合材料的透射电镜图；

图 8 是本发明一个较佳实施例的二维过渡金属碳化物负载氢化镁的复合材料中纳米氢化镁的粒径分布图；

图 9 是本发明一个较佳实施例的二维过渡金属碳化物负载氢化镁的复合材料的透射电镜图。

具体实施方式

以下参考说明书附图介绍本发明的多个优选实施例，使其技术内容更加清楚和便于理解。本发明可以通过许多不同形式的实施例来得以体现，本发明的保护范围并非仅限于文中提到的实施例。

一种负载纳米氢化镁的复合材料的制备方法，包括以下步骤：

步骤（1）、在二维过渡金属碳化物的水分散液中加入阳离子型表面活性剂，使二维过渡金属碳化物纳米片发生褶皱团聚，然后进行洗涤、干燥；

步骤（2）、将步骤（1）获得的产物装入密封容器中，将所述密封容器抽至真空后升温至 600-1000 °C，保温 2~5h，然后在密封容器中充入 1~10 MPa 高压氢气并保温

2~5h;

步骤(3)、将步骤(2)获得的产物和二丁基镁加入到有机溶剂中得到混合物,将所述混合物进行超声分散,然后在氢压为3~6 MPa,温度为180~220 °C的条件下,搅拌加热12~48 h,离心干燥后即得所述负载纳米氢化镁的复合材料。

在一些实施例中,步骤(1)中所述二维过渡金属碳化物可以是 $Ti_3C_2T_x$ 、 Ti_2CT_x 、 V_2CT_x 、 $Mo_3C_2T_x$ 、 Nb_2CT_x 、 $Nb_4C_3T_x$ 、 Ta_2CT_x 和 $V_4C_3T_x$ (T_x 为表面化学基团,如 O^{2-} 、 OH^- 、 F^- 、 NH_3 、 NH_4^+ 等)中的任意一种。

在一些实施例中,步骤(1)中的阳离子型表面活性剂为含氮有机胺衍生物,优选为十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)。

在一些实施例中,最好将步骤(1)中阳离子型表面活性剂先溶解在去离子水中,然后在搅拌条件下加入到所述二维过渡金属碳化物的水分散液中。

在一些实施例中,步骤(2)中所述密封容器为不锈钢密封容器。

在一些实施例中,步骤(2)中的升温速率为5~10°C/min,升温后的温度可以为600°C, 700°C, 800°C, 900°C或1000°C。

在一些实施例中,步骤(3)中有机溶剂可以是环己烷、己烷或庚烷,或其任意混合物。

在一些实施例中,步骤(3)中超声分散的功率为200 W,时间为2h。

在一些实施例中,可以通过调整二丁基镁和二维过渡金属碳化物的质量比,控制复合材料中氢化镁的质量分数为20~75%。

实施例1

二维过渡金属碳化物负载纳米氢化镁的复合材料60MgH₂@Ti-MX1的制备:

(1) 取5g 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)溶解于100 ml 去离子水中;

(2) 将步骤(1)中制备的CTAB溶液在搅拌条件下逐滴加入到500 ml浓度为2 mg/ml的 $Ti_3C_2T_x$ 水分散液中,离心洗涤反应产物3次,将离心产物冷冻干燥72小时;

(3) 将步骤(2)获得的产物装入密封的不锈钢容器中,将密封的不锈钢容器连续抽真空后,以5°C/min升温速率加热至800°C,保温2h后充入3 MPa的氢气,保温2h,最后随炉冷却至室温,产物记为Ti-MX1;

(4) 取30 mg的Ti-MX1, 3.5 ml浓度为0.5 M的二丁基镁庚烷溶液,及40 ml环己烷加入内胆为聚四氟乙烯的不锈钢高压反应釜,然后进行探入式超声分散2h,超声功率为200 W;

(5) 对不锈钢高压反应釜充氢至4.5MPa,加热至200°C,在搅拌条件下反应12h,最后离心干燥获得氢化镁装载率为60 wt%的二维过渡金属碳化物负载纳米氢化镁的复合材料60MgH₂@Ti-MX1。

本实施实例制备的二维过渡金属碳化物负载纳米氢化镁复合材料 $60\text{MgH}_2@\text{Ti-MX}$ 的 XRD 图谱如图 1 所示, 由图 1 可知复合材料的物相主要由氢化镁和 Ti-MX 组成。

透射电镜图如图 2 所示, 扫描电镜图如图 3 所示, 粒径分布如图 4 所示。由图 2~4 可知二维过渡金属碳化物纳米片上有褶皱, 且纳米氢化镁均匀分布在二维过渡金属碳化物表面, 无明显团聚现象, 氢化镁的平均粒径为 15 nm。

本实施实例制备的二维过渡金属碳化物负载纳米氢化镁复合材料 $60\text{MgH}_2@\text{Ti-MX1}$ 的储氢性能测试:

图 5 为其程序控温脱附曲线 (TPD), 由图 5 可知 $60\text{MgH}_2@\text{Ti-MX1}$ 复合材料的起始放氢温度为 140°C , 储氢容量为 4.2wt% H_2 。

图 6 为 $60\text{MgH}_2@\text{Ti-MX1}$ 在 200°C 循环放氢曲线, 由图 6 可知 $60\text{MgH}_2@\text{Ti-MX1}$ 复合材料具有优异的循环吸放氢稳定性。

实施例 2

二维过渡金属碳化物负载纳米氢化镁复合材料 $35\text{MgH}_2@\text{Ti-MX2}$ 的制备:

- (1) 取 5g 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 溶解于 100 ml 去离子水中;
- (2) 将步骤 (1) 中制备的 CTAB 溶液在搅拌条件下逐滴加入到 500 ml 浓度为 2mg/ml 的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 水分散液中, 离心洗涤反应产物 3 次, 将离心产物冷冻干燥 72 小时;
- (3) 将步骤 (2) 获得的产物装入密封的不锈钢容器, 将密封的不锈钢容器连续抽真空后, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率加热至 600°C , 保温 5 h, 然后充入 3MPa 氢气, 保温 5 h, 最后随炉冷却至室温, 产物记为 Ti-MX2;
- (4) 取 30 mg 的 Ti-MX2, 1.3 ml 浓度为 0.5 M 的二丁基镁庚烷溶液, 及 40ml 环己烷加入内胆为聚四氟乙烯的不锈钢高压反应釜, 然后进行探入式超声分散 2h, 超声功率为 200 W;
- (5) 对不锈钢高压反应釜充氢至 3 MPa, 加热至 180°C , 在搅拌条件下反应 24 h, 最后离心干燥获得氢化镁装载率为 35wt% 的二维过渡金属碳化物负载纳米氢化镁的复合材料 $35\text{MgH}_2@\text{Ti-MX2}$ 。

本实施实例制备的二维过渡金属碳化物负载纳米氢化镁复合材料 $35\text{MgH}_2@\text{Ti-MX2}$ 的透射电镜图如图 7 所示, 粒径分布如图 8 所示, 由图 7~8 可知二维过渡金属碳化物纳米片上有褶皱, $35\text{MgH}_2@\text{Ti-MX2}$ 中纳米氢化镁均匀分布在二维过渡金属碳化物表面, 平均粒径为 8 nm 左右。

实施例 3

二维过渡金属碳化物负载纳米氢化镁复合材料 $60\text{MgH}_2@\text{Ti-MX3}$ 的制备:

(1) 取 1.5 g 酸化三聚氰胺溶解于 200 ml 去离子水中；

(2) 将步骤 (1) 中制备的三聚氰胺溶液在搅拌条件下逐滴加入到 500 ml 浓度为 2mg/ml 的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 水分散液中，离心洗涤反应产物 3 次，将离心产物冷冻干燥 72 小时；

(3) 将步骤 (2) 获得的产物装入密封的不锈钢容器，将密封的不锈钢容器连续抽真空后，以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率加热至 1000°C ，保温 3 h，然后充入 4.5 MPa 氢气，保温 2 h，最后随炉冷却至室温，产物记为 Ti-MX3；

(4) 取 30 mg 的 Ti-MX3，3.5 ml 浓度为 0.5 M 的二丁基镁庚烷溶液，及 40ml 环己烷加入内胆为聚四氟乙烯的不锈钢高压反应釜，探入式超声分散 2h，超声功率 200 W；

(5) 对不锈钢高压反应釜充氢至 6 MPa，加热至 220°C ，搅拌条件下反应 12 h，最后离心干燥获得氢化镁装载率为 60wt% 的二维过渡金属碳化物负载纳米氢化镁的复合材料 $60\text{MgH}_2@\text{Ti-MX3}$ 。

本实施实例制备的二维过渡金属碳化物负载纳米氢化镁复合材料 $60\text{MgH}_2@\text{Ti-MX3}$ 的透射电镜图如图 9 所示，由图 9 可知二维过渡金属碳化物纳米片上有褶皱， $60\text{MgH}_2@\text{Ti-MX3}$ 中纳米氢化镁均匀分布在二维过渡金属碳化物表面，平均粒径为 17nm 左右。

以上详细描述了本发明的较佳具体实施例。应当理解，本领域的普通技术无需创造性劳动就可以根据本发明的构思作出诸多修改和变化。因此，凡本技术领域中技术人员依本发明的构思在现有技术的基础上通过逻辑分析、推理或者有限的实验可以得到的技术方案，皆应在由权利要求书所确定的保护范围内。

权 利 要 求 书

1、一种负载纳米氢化镁的复合材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：
步骤（1）、在二维过渡金属碳化物的水分散液中加入阳离子型表面活性剂，使二维过渡金属碳化物纳米片发生褶皱，然后进行洗涤、干燥；

步骤（2）、将步骤（1）获得的产物装入密封容器中，将所述密封容器抽至真空后升温至 600-1000 °C，保温 2~5 h，然后在所述密封容器中充入 1~10 MPa 的氢气并保温 2~5 h；

步骤（3）、将步骤（2）获得的产物和二丁基镁加入到有机溶剂中得到混合物，将所述混合物进行超声分散，然后在氢压为 3~6 MPa，温度为 180~220 °C 的条件下，搅拌加热 12~48 h，离心干燥后即得所述负载纳米氢化镁的复合材料。

2、根据权利要求 1 所述的负载纳米氢化镁的复合材料的制备方法，其特征在于，所述步骤（1）中所述二维过渡金属碳化物为 $Ti_3C_2T_x$ 、 Ti_2CT_x 、 V_2CT_x 、 $Mo_3C_2T_x$ 、 Nb_2CT_x 、 $Nb_4C_3T_x$ 、 Ta_2CT_x 和 $V_4C_3T_x$ 中的任意一种。

3、根据权利要求 1 所述的负载纳米氢化镁的复合材料的制备方法，其特征在于，所述阳离子型表面活性剂为含氮有机胺衍生物。

4、根据权利要求 3 所述的负载纳米氢化镁的复合材料的制备方法，其特征在于，所述含氮有机胺衍生物是十六烷基三甲基溴化铵。

5、根据权利要求 1 所述的负载纳米氢化镁的复合材料的制备方法，其特征在于，在所述步骤（1）中，所述阳离子型表面活性剂先溶解在去离子水中，然后在搅拌条件下加入到所述二维过渡金属碳化物的水分散液中。

6、根据权利要求 1 所述的负载纳米氢化镁的复合材料的制备方法，其特征在于，所述步骤（2）中的升温速率为 5~10 °C/min。

7、根据权利要求 1 所述的负载纳米氢化镁的复合材料的制备方法，其特征在于，所述步骤（3）中所述有机溶剂包括环己烷、己烷和庚烷中的一种或多种。

8、一种负载纳米氢化镁的复合材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：
步骤（1）、在二维过渡金属碳化物的水分散液中加入酸化三聚氰胺，使二维过渡金属碳化物纳米片发生褶皱，然后进行洗涤、干燥；

步骤（2）、将步骤（1）获得的产物装入密封容器中，将所述密封容器抽至真空后升温至 600-1000 °C，保温 2~5 h，然后在所述密封容器中充入 1~10 MPa 的氢气并保温 2~5 h；

步骤（3）、将步骤（2）获得的产物和二丁基镁加入到有机溶剂中得到混合物，将所述混合物进行超声分散，然后在氢压为 3~6 MPa，温度为 180~220 °C 的条件下，搅拌加热 12~48 h，离心干燥后即得所述负载纳米氢化镁的复合材料。

9、一种根据权利要求 1-8 中任一项所述的方法制备的负载纳米氢化镁的复合材料，其特征在于，所述纳米氢化镁负载在二维过渡金属碳化物表面，所述二维过渡金属碳化物的纳米片上有褶皱。

10、根据权利要求 9 所述的负载纳米氢化镁的复合材料，其特征在于，所述复合材料中所述氢化镁的质量分数为 20~75%。

11、一种根据权利要求 9 或 10 所述的负载纳米氢化镁的复合材料在储氢中的应用。

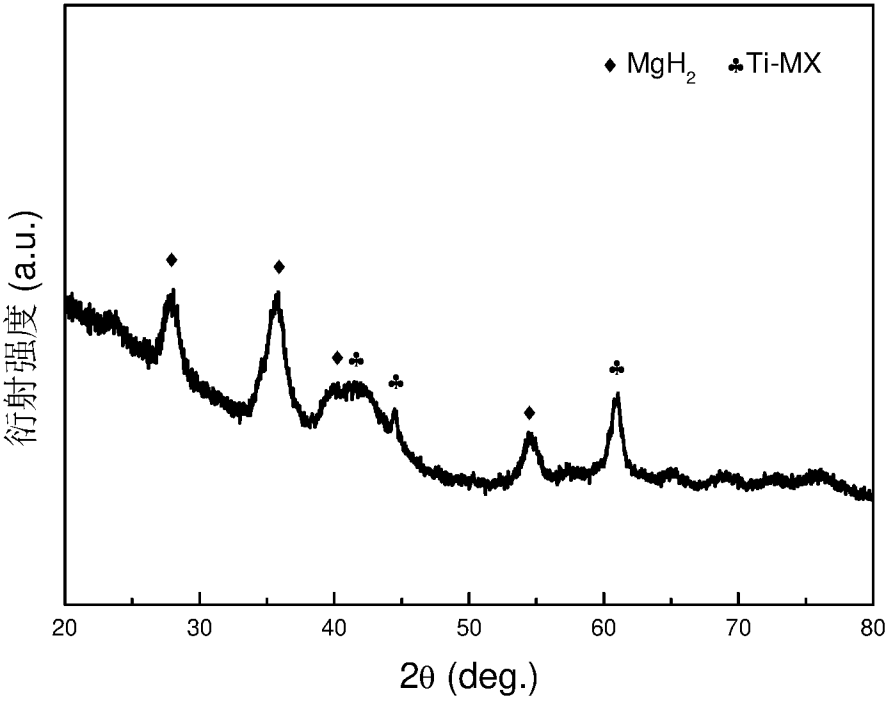


图 1

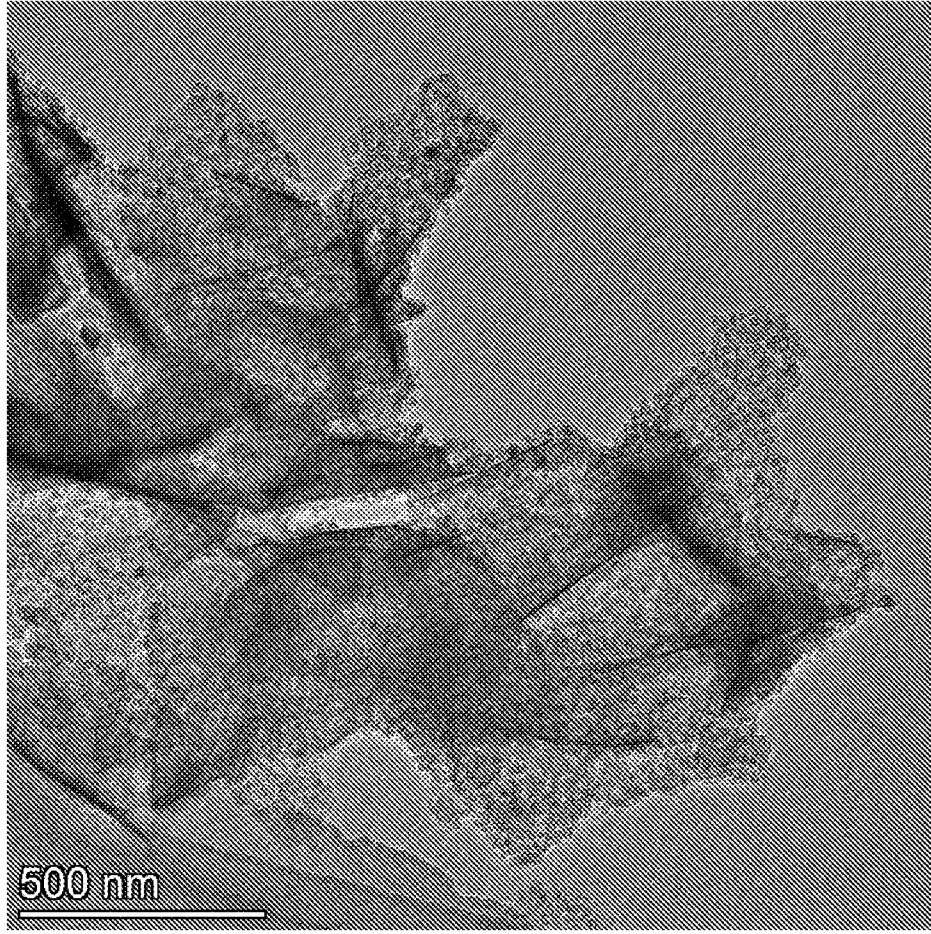


图 2

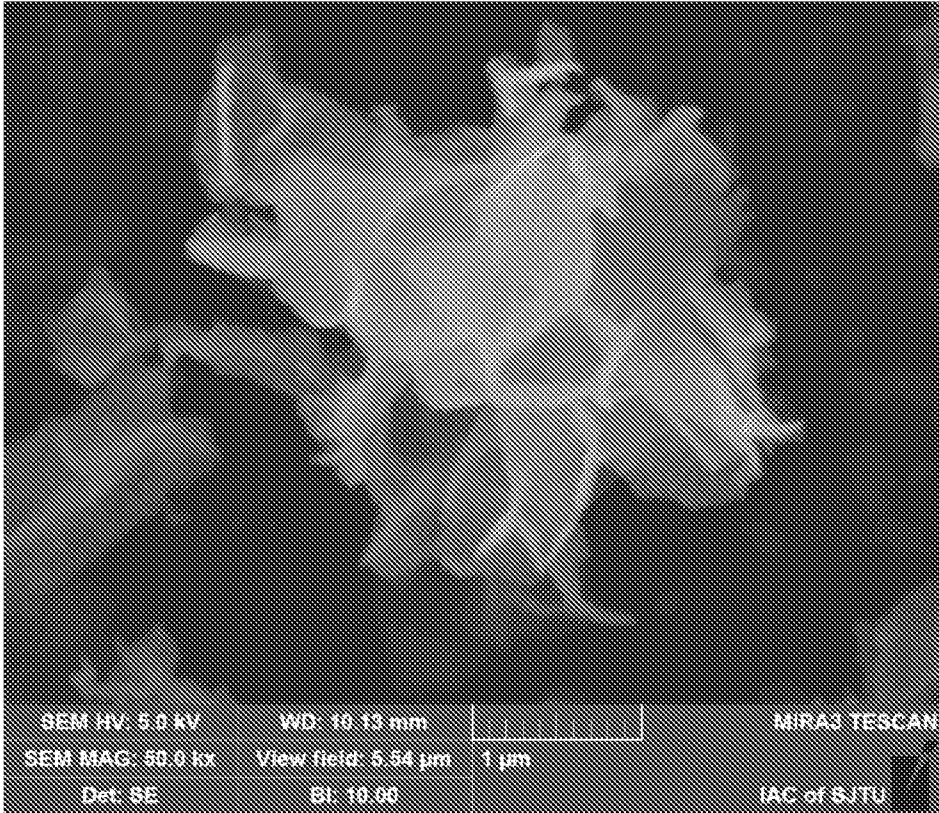


图 3

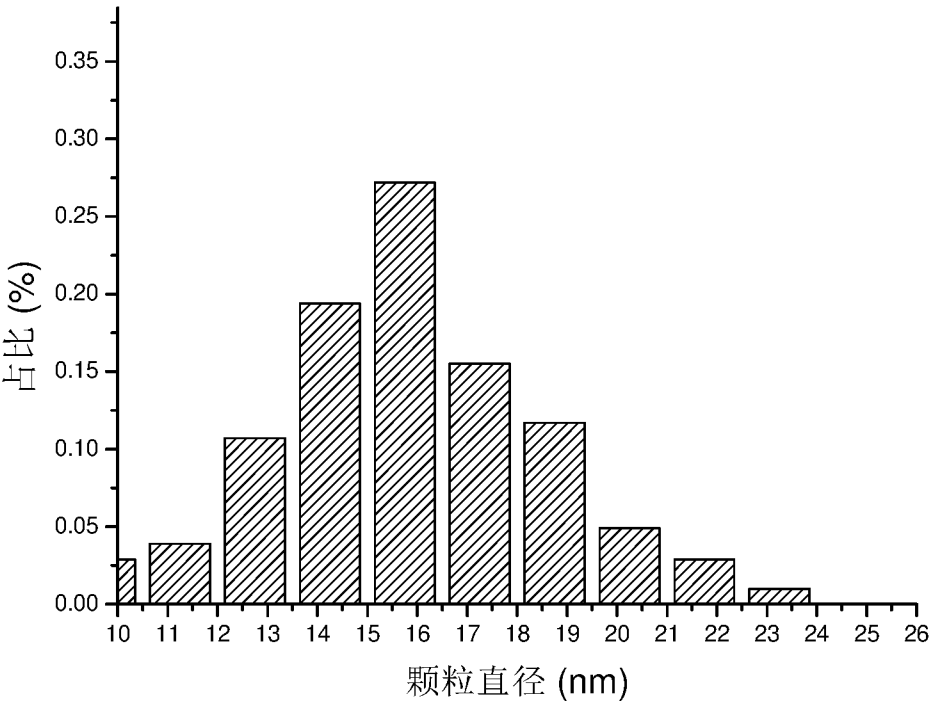


图 4

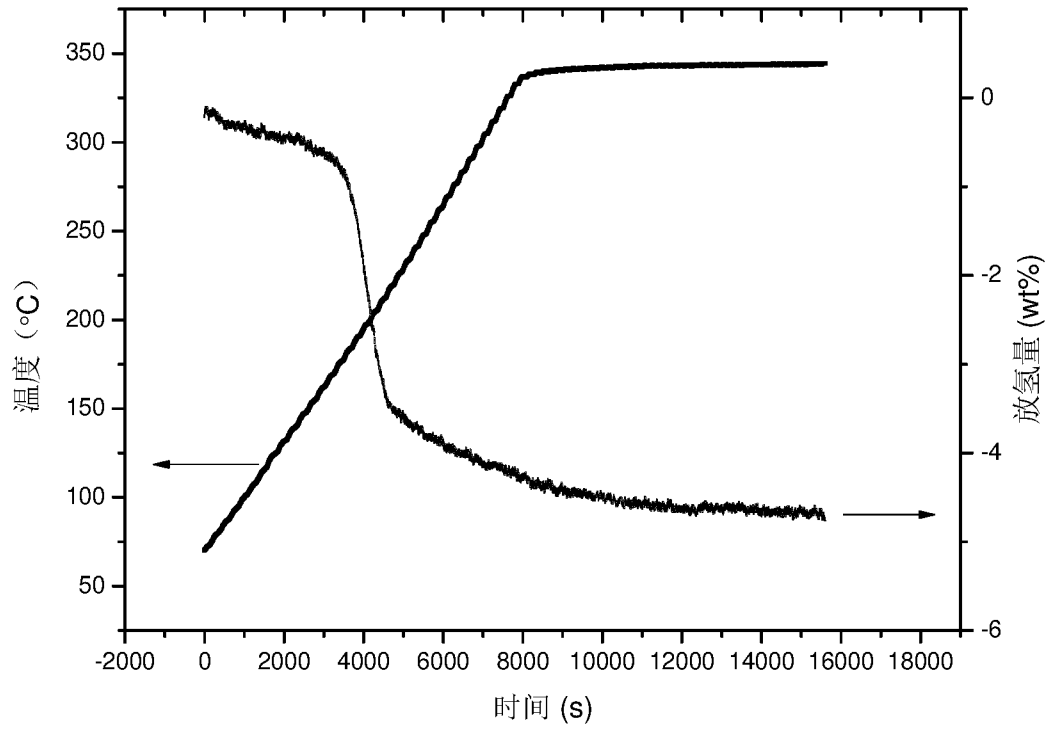


图 5

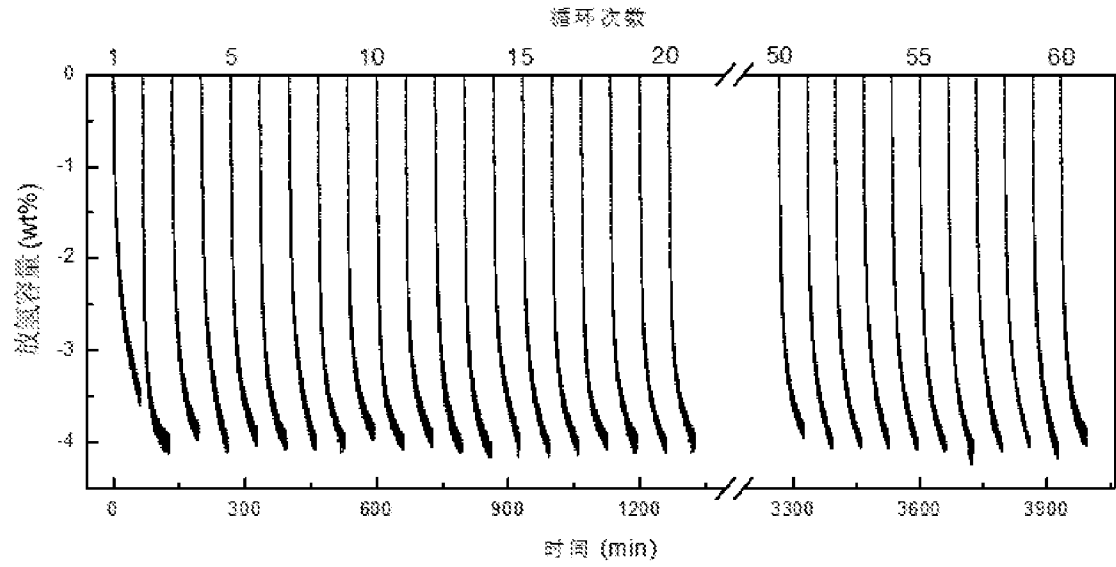


图 6

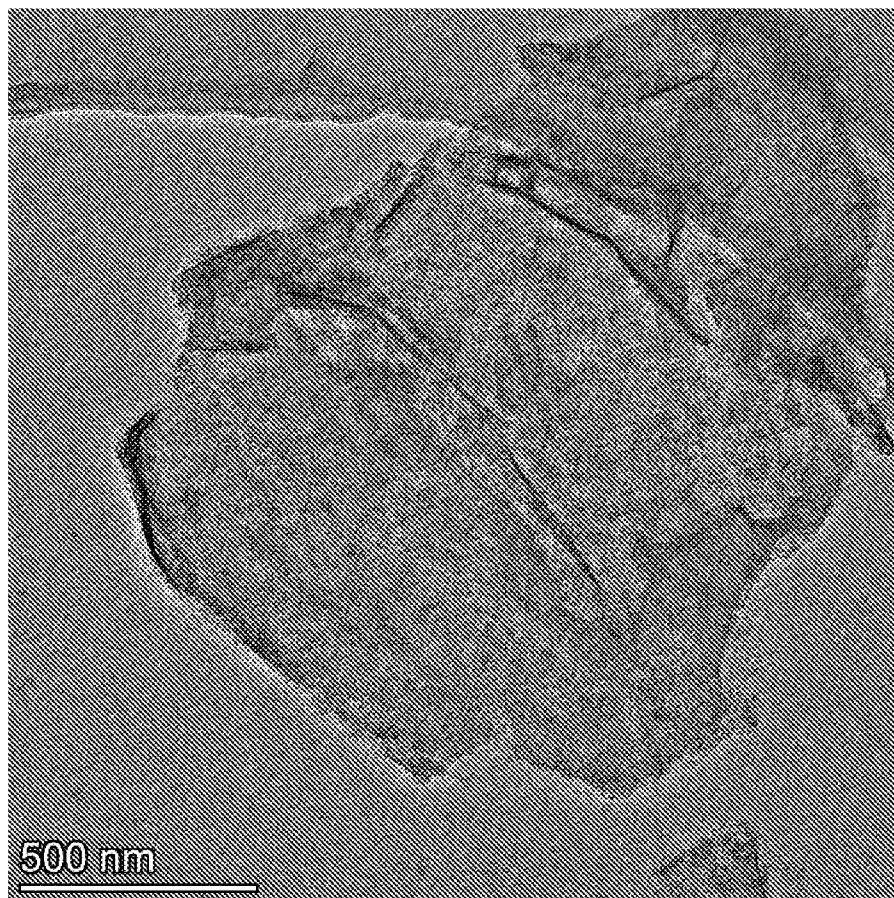


图 7

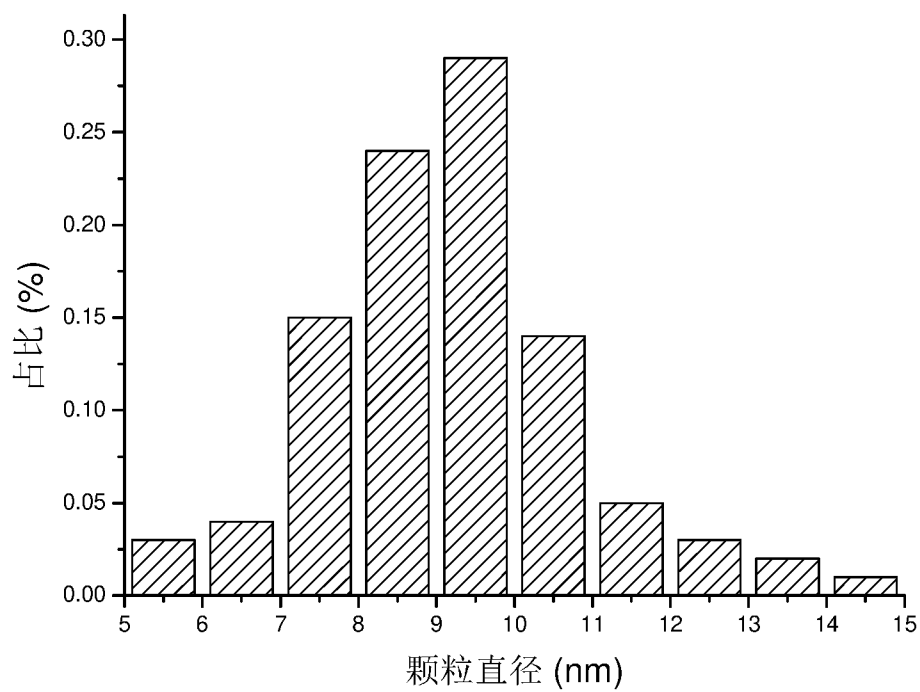


图 8

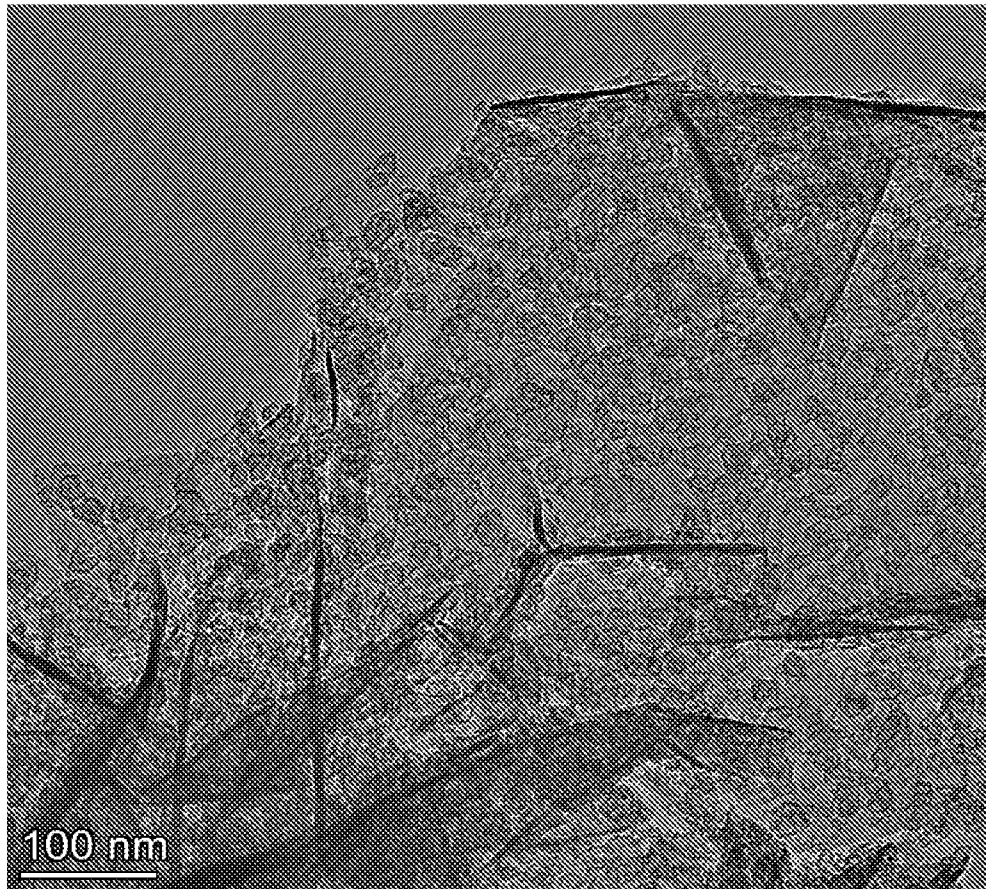


图 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/126919

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 3/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, VEN, WOTXT, USTXT, EPTXT, CNKI, Web of science: 上海交通大学, 邹建新, 朱文, 任莉, 氢化镁, 二维过渡金属碳化物, 褶皱, 表面活性剂, 十六烷基三价溴化铵, 三聚氰胺, MXenes, Ti3C2, Ti2C, V2C, Mo3C2, Nb2C, Nb4C3, Ta2C, V4C3, MgH2, CTAB, magnesium hydride, surfactant, wrinkle, crumple, melamine

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 113830728 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY) 24 December 2021 (2021-12-24) description, paragraphs 5-30	1-11
Y	Shulin Zhong et al. "Magnesium hydride nanoparticles anchored on MXene sheets as high capacity anode for lithium-ion batteries" <i>Journal of Energy Chemistry</i> , Vol. 62, 06 April 2021 (2021-04-06), ISSN: 2095-4956, pages 432-434, paragraph 2	1-11
Y	Chuanliang Wei et al. "Scalable construction of SiO/wrinkled MXene composite by a simple electrostatic self-assembly strategy as anode for high-energy electrostatic self-assembly strategy as anode for high-energy" <i>Chinese Chemical Letters</i> , Vol. 31, 26 December 2019 (2019-12-26), ISSN: 1001-8417, page 981, paragraph 23, and additional pages, page 2, paragraph 1 to page 3, paragraph 1	1-11
A	CN 110526208 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY et al.) 03 December 2019 (2019-12-03) entire document	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 December 2022

Date of mailing of the international search report

16 January 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/126919**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 106395742 A (FUDAN UNIVERSITY) 15 February 2017 (2017-02-15) entire document	1-11
A	CN 110436408 A (GUILIN UNIVERSITY OF ELECTRONIC TECHNOLOGY) 12 November 2019 (2019-11-12) entire document	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/126919

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
CN	113830728	A	24 December 2021	None		
CN	110526208	A	03 December 2019	CN	110526208	B 02 December 2022
CN	106395742	A	15 February 2017	None		
CN	110436408	A	12 November 2019	None		

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/126919

A. 主题的分类 C01B 3/00 (2006.01) i 按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类				
B. 检索领域 检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号) C01B 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用)) CNABS, CNTXT, VEN, WOTXT, USTXT, EPTXT, CNKI, Web of science, 上海交通大学, 邹建新, 朱文, 任莉, 氢化镁, 二维过渡金属碳化物, 褶皱, 表面活性剂, 十六烷基三价溴化铵, 三聚氰胺, MXenes, Ti3C2, Ti2C, V2C, Mo3C2, Nb2C, Nb4C3, Ta2C, V4C3, MgH2, CTAB, magnesium hydride, surfactant, wrinkle, crumple, melamine				
C. 相关文件				
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求		
PX	CN 113830728 A (上海交通大学) 2021年12月24日 (2021 - 12 - 24) 说明书第5-30段	1-11		
Y	Shulin Zhong等. "Magnesium hydride nanoparticles anchored on MXene sheets as high capacity anode for lithium-ion batteries" " 《Journal of Energy Chemistry》, 第62卷, 2021年4月6日 (2021 - 04 - 06), ISSN: 2095-4956, 第432页-第434页第2段	1-11		
Y	Chuanliang Wei等. "Scalable construction of SiO/wrinkled MXene composite by a simple electrostatic self-assembly strategy as anode for high-energy electrostatic self-assembly strategy as anode for high-energy" " 《Chinese Chemical Letters》, 第31卷, 2019年12月26日 (2019 - 12 - 26), ISSN: 1001-8417, 第981页第23段, 附加页第2页第1段-第3页第1段	1-11		
A	CN 110526208 A (上海交通大学等) 2019年12月3日 (2019 - 12 - 03) 全文	1-11		
A	CN 106395742 A (复旦大学) 2017年2月15日 (2017 - 02 - 15) 全文	1-11		
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。				
<table><tr><td>* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</td><td>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件</td></tr></table>			* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件			
国际检索实际完成的日期 2022年12月30日		国际检索报告邮寄日期 2023年1月16日		
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 费良浩 电话号码 86-(20)-28950861		

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 110436408 A（桂林电子科技大学）2019年11月12日（2019 - 11 - 12） 全文	1-11

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/126919

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	113830728	A	2021年12月24日	无	
CN	110526208	A	2019年12月3日	CN 110526208	B 2022年12月2日
CN	106395742	A	2017年2月15日	无	
CN	110436408	A	2019年11月12日	无	