

(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



(10) 国际公布号
WO 2021/237377 A1

(43) 国际公布日
2021 年 12 月 2 日 (02.12.2021)

(51) 国际专利分类号:
C01B 32/90 (2017.01) *H01M 4/48* (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/091945

(22) 国际申请日: 2020 年 5 月 23 日 (23.05.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 南通市多乾新材料科技有限公司
(NANTONG DUOQIAN NEW MATERIAL SCIENCE
AND TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国江
苏省南通海门市三星镇星海路2388号浙商总部
经济研发大厦1202室, Jiangsu 226112 (CN)。

(72) 发明人: 覃华贤(QIN, Huaxian); 中国江苏省南通
海门市三星镇星海路2388号浙商总部经济研
发大厦1202室, Jiangsu 226112 (CN)。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, 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, 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:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(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,
CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,
JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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。

(54) **Title:** PREPARATION METHOD FOR NOVEL TWO-DIMENSIONAL TRANSITION METAL CARBIDE NANO-MATERIAL

(54) 发明名称: 一种新型过渡金属碳化物二维纳米材料的制备方法

(57) **Abstract:** A preparation method for a two-dimensional transition metal carbide nanomaterial, comprising the following steps: putting Mo, Al, and graphite in ethanol, stirring, placing into agate mortar after the ethanol volatilizes, grinding, screening, removing large particles, placing in a stainless steel mold, and using a hydraulic press to cold press the material into a disc; putting the pressed disc into a graphite crucible, placing the crucible into a radio frequency induction furnace, performing vacuum pumping, then filling with argon, slowly increasing a working voltage to 145-155 V, holding for 40-50 min, then increasing to 205-215 V, reacting for 3.5-4.5 h, then decreasing the working voltage to 0 V, and cooling to the room temperature; and grinding the cooled body by using the agate mortar, adding into hydrofluoric acid, stirring and reacting for 47-49 h, taking out the reaction liquid, performing centrifugation and cleaning, and drying. The method is convenient and easy to operate, and a prepared high-purity two-dimensional nanomaterial has good electrical conductivity and stability.

(57) **摘要:** 一种过渡金属碳化物二维纳米材料的制备方法, 步骤如下: 将Mo、Al和石墨置于乙醇中, 搅拌, 待乙醇挥发后, 放入玛瑙研钵中研磨, 筛分, 弃掉大的颗粒, 置于不锈钢模具中, 用液压机冷压成圆片; 将压好的圆片装入石墨坩埚放入射频感应炉中, 抽成真空后充入氩气, 缓慢升高工作电压至145-155V保持40-50min, 升高到205-215V, 反应3.5-4.5h后将工作电压降低到0V, 冷却到室温; 将冷却后的胚体用玛瑙研钵研碎, 加入的氢氟酸中, 搅拌反应47-49h, 取出反应液, 离心清洗, 干燥即得。该方法简便、易操作, 制备得到的高纯二维纳米材料具有良好的导电性和稳定性。

WO 2021/237377 A1

一种新型过渡金属碳化物二维纳米材料的制备方法

技术领域

本发明涉及一种新型过渡金属碳化物二维纳米材料的制备方法。

背景技术

MXenes (M: 过渡金属前半区的元素; X: C 或 N; ene: 与石墨烯有类似的二维结构) 是一类只有几层原子的二维纳米晶体, 一般由其前驱物 MAX (A: Ga, Si, P, S, Ge, As 等元素) 制备而得。MAX 的通式为 $M_{n+1}AX_n$ ($n=1, 2, 3$), 根据 n 的取值不同, 可以将 MAX 分为 211、312 和 413 相。MAX 的结构相似, 属于六方晶体结构, 空间群为 P63/mmc。在碳化物 MAX 中, 1 个 C 原子与 6 个 M 原子之间形成紧密堆积的共棱 M6C 八面体, C 原子位于八面体间隙中心, 交替出现的 M6C 由 A 原子平面层连接而成。C 原子与 M 原子间的键合为共价键, 处于中间层的 A 元素原子与 M 原子间的键合为金属键, 相对较弱。利用 A 元素原子反应活性高、键能低的特点, 可以采用液相化学刻蚀的方法将 A 元素原子选择性地刻蚀掉, 从而得到只有几个原子厚度的 MXenes 二维纳米晶体。研究表明, 通过液相化学刻蚀法制备的 MXenes 不仅具有大的比表面积, 还具有优异的光电特性、力学性能和化学组成可调等性质。在制备过程中, MXenes 的表面容易修饰多种官能团, 形成 MXT 相 (T 代表 -OH、=O 或 F^+ 离子), 表现出亲水性。密度泛函理论研究表明, 纯的 MXene 相具有金属导电性, 而 MXT 相的电子结构与 T 的种类及其在二维平面上的定向排列有关, 表现出半导体性质。目前, MXenes 在储能、催化、吸附、生物医疗等方面展现出巨大的应用潜力。然而, 成功合成、剥离单层 MXenes 纳米材料仍然存在很多挑战。现有的 MXenes 合成方法主要有两类: 直接合成和通过前驱物 MAX 刻蚀合成。通过 MAX 刻蚀得到 MXenes 是目前采用较多的方法。该方法分成两步: 首先是前驱物 MAX 的合成, 然后是 MAX 的刻蚀过程。前驱物 MAX 是一种性能优异的陶瓷材料, 合成方法主要有冷/热压烧结、热等静压烧结、脉冲放电烧结、高能球磨以及燃烧合成等。MAX 的刻蚀过程主要有液相化学刻蚀和高温氟盐熔融法等。在前驱物 MAX 的合成过程中, 一般需要将原料粉体球磨数小时以上, 不仅能耗高而且容易在球磨过程中发生固相反应, 产生大量的杂质; 而高温氟盐熔融法, 容易破坏二维 $M_{n+1}C_n$ 的晶体结构从而产生缺陷, 适合刻蚀结合能更低的 $M_{n+1}XN_n$ 。

发明内容

本发明的目的在于提供一种新型过渡金属碳化物二维纳米材料的制备方法。

本发明通过下面技术方案实现:

一种新型过渡金属碳化物二维纳米材料的制备方法, 包括如下步骤: 将 10-20 份 Mo、25-35

份 Al 和 7-9 份石墨置于 60-70 份无水乙醇中，室温下进行磁力搅拌，待无水乙醇完全挥发后，将获得的混合物放入玛瑙研钵中进行研磨，然后用筛网多次筛分，弃掉大的颗粒，最后将混合均匀的原料粉体置于不锈钢模具中，用液压机冷压成圆片；将压好的圆片装入石墨坩埚，放入射频感应炉中，将射频炉抽成真空后，充入氩气作为保护气氛，维持炉内氩气压强为 11-13Pa，缓慢升高工作电压至 145-155V 并保持 40-50min，随后将电压缓慢升高到 205-215V，反应 3.5-4.5h 后将工作电压降低到 0V，自然冷却到室温；将冷却后的胚体用玛瑙研钵研碎，过 300 目的不锈钢筛，剔除较大的颗粒，缓慢加入 20-30 份质量浓度为 50% 的氢氟酸中，42-48℃ 下磁力搅拌反应 47-49h，取出反应液，加去离子水离心清洗至 pH 为 5.8-6.2，放入真空干燥箱中 50-60℃ 干燥 25-27h，冷却即得；各原料均为重量份。

优选地，所述的制备方法中，维持炉内氩气压强为 12Pa。

优选地，所述的制备方法中，缓慢升高工作电压至 150V 并保持 45min。

优选地，所述的制备方法中，将电压缓慢升高到 210V，反应 4h 后将工作电压降低到 0V。

优选地，所述的制备方法中，45℃ 下磁力搅拌反应 48h。

优选地，所述的制备方法中，加去离子水离心清洗至 pH 为 6.0。

优选地，所述的制备方法中，放入真空干燥箱中 55℃ 干燥 26h。

本发明技术效果：

该方法简便、快捷、易操作，制备得到的高纯二维纳米材料具有良好的导电性和稳定性，具有巨大的市场前景，可大规模制备。

具体实施方式

下面结合实施例具体介绍本发明的实质性内容。

实施例 1

一种新型过渡金属碳化物二维纳米材料的制备方法，包括如下步骤：将 15 份 Mo、30 份 Al 和 8 份石墨置于 65 份无水乙醇中，室温下进行磁力搅拌，待无水乙醇完全挥发后，将获得的混合物放入玛瑙研钵中进行研磨，然后用筛网多次筛分，弃掉大的颗粒，最后将混合均匀的原料粉体置于不锈钢模具中，用液压机冷压成圆片；将压好的圆片装入石墨坩埚，放入射频感应炉中，将射频炉抽成真空后，充入氩气作为保护气氛，维持炉内氩气压强为 12Pa，缓慢升高工作电压至 150V 并保持 45min，随后将电压缓慢升高到 210V，反应 4h 后将工作电压降低到 0V，自然冷却到室温；将冷却后的胚体用玛瑙研钵研碎，过 300 目的不锈钢筛，剔除较大的颗粒，缓慢加入 25 份质量浓度为 50% 的氢氟酸中，45℃ 下磁力搅拌反应 48h，取出反应液，加去离子水离心清洗至 pH 为 6.0，放入真空干燥箱中 55℃ 干燥 26h，冷却即得；各原料均为重量份。

实施例 2

一种新型过渡金属碳化物二维纳米材料的制备方法，包括如下步骤：将 10 份 Mo、25 份 Al 和 7 份石墨置于 60 份无水乙醇中，室温下进行磁力搅拌，待无水乙醇完全挥发后，将获得的混合物放入玛瑙研钵中进行研磨，然后用筛网多次筛分，弃掉大的颗粒，最后将混合均匀的原料粉体置于不锈钢模具中，用液压机冷压成圆片；将压好的圆片装入石墨坩埚，放入射频感应炉中，将射频炉抽成真空后，充入氩气作为保护气氛，维持炉内氩气压强为 11Pa，缓慢升高工作电压至 145V 并保持 40min，随后将电压缓慢升高到 205V，反应 3.5h 后将工作电压降低到 0V，自然冷却到室温；将冷却后的胚体用玛瑙研钵研碎，过 300 目的不锈钢筛，剔除较大的颗粒，缓慢加入 20 份质量浓度为 50% 的氢氟酸中，42℃ 下磁力搅拌反应 47h，取出反应液，加去离子水离心清洗至 pH 为 5.8，放入真空干燥箱中 50℃ 干燥 25h，冷却即得；各原料均为重量份。

实施例 3

一种新型过渡金属碳化物二维纳米材料的制备方法，包括如下步骤：将 20 份 Mo、35 份 Al 和 9 份石墨置于 70 份无水乙醇中，室温下进行磁力搅拌，待无水乙醇完全挥发后，将获得的混合物放入玛瑙研钵中进行研磨，然后用筛网多次筛分，弃掉大的颗粒，最后将混合均匀的原料粉体置于不锈钢模具中，用液压机冷压成圆片；将压好的圆片装入石墨坩埚，放入射频感应炉中，将射频炉抽成真空后，充入氩气作为保护气氛，维持炉内氩气压强为 13Pa，缓慢升高工作电压至 155V 并保持 50min，随后将电压缓慢升高到 215V，反应 4.5h 后将工作电压降低到 0V，自然冷却到室温；将冷却后的胚体用玛瑙研钵研碎，过 300 目的不锈钢筛，剔除较大的颗粒，缓慢加入 30 份质量浓度为 50% 的氢氟酸中，48℃ 下磁力搅拌反应 49h，取出反应液，加去离子水离心清洗至 pH 为 6.2，放入真空干燥箱中 60℃ 干燥 27h，冷却即得；各原料均为重量份。

该方法简便、快捷、易操作，制备得到的高纯二维纳米材料具有良好的导电性和稳定性，具有巨大的市场前景，可大规模制备。

1. 一种新型过渡金属碳化物二维纳米材料的制备方法，其特征在于包括如下步骤：将 10-20 份 Mo、25-35 份 Al 和 7-9 份石墨置于 60-70 份无水乙醇中，室温下进行磁力搅拌，待无水乙醇完全挥发后，将获得的混合物放入玛瑙研钵中进行研磨，然后用筛网多次筛分，弃掉大的颗粒，最后将混合均匀的原料粉体置于不锈钢模具中，用液压机冷压成圆片；将压好的圆片装入石墨坩埚，放入射频感应炉中，将射频炉抽成真空后，充入氩气作为保护气氛，维持炉内氩气压强为 11-13Pa，缓慢升高工作电压至 145-155V 并保持 40-50min，随后将电压缓慢升高到 205-215V，反应 3.5-4.5h 后将工作电压降低到 0V，自然冷却到室温；将冷却后的胚体用玛瑙研钵研碎，过 300 目的不锈钢筛，剔除较大的颗粒，缓慢加入 20-30 份质量浓度为 50% 的氢氟酸中，42-48℃ 下磁力搅拌反应 47-49h，取出反应液，加去离子水离心清洗至 pH 为 5.8-6.2，放入真空干燥箱中 50-60℃ 干燥 25-27h，冷却即得；各原料均为重量份。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于：维持炉内氩气压强为 12Pa。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于：缓慢升高工作电压至 150V 并保持 45min。

4. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于：将电压缓慢升高到 210V，反应 4h 后将工作电压降低到 0V。

5. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于：45℃ 下磁力搅拌反应 48h。

6. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于：加去离子水离心清洗至 pH 为 6.0。

7. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于：放入真空干燥箱中 55℃ 干燥 26h。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/091945

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 32/90(2017.01)i; H01M 4/48(2010.01)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,H01M

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)

CNPAT; WPI; EPODOC; CNKI: MXene, MAXene, 二维, 纳米, 氢氟酸, 氟化氢, 前驱体, 前驱物, 射频, 电压, HF, hydrogen fluoride, two dimension, nm, nano, precursor, RF, radio frequency, voltage

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 108298541 A (INSTITUTE OF ELECTRICAL ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 20 July 2018 (2018-07-20) description, paragraphs 4-27	1-7
A	CN 109666964 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 23 April 2019 (2019-04-23) entire document	1-7
A	CN 110510613 A (NORTHEASTERN UNIVERSITY) 29 November 2019 (2019-11-29) entire document	1-7
A	WO 2017044262 A1 (DREXEL UNIVERSITY) 16 March 2017 (2017-03-16) entire document	1-7



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

02 February 2021

Date of mailing of the international search report

24 February 2021

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/091945

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
CN	108298541	A	20 July 2018	CN	108298541	B	20 October 2020
CN	109666964	A	23 April 2019	None			
CN	110510613	A	29 November 2019	None			
WO	2017044262	A1	16 March 2017	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/091945

A. 主题的分类

C01B 32/90(2017.01)i; H01M 4/48(2010.01)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, H01M

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))

CNPAT;WPI;EPDOC;CNKI:MXene, MAXene, 二维, 纳米, 氢氟酸, 氟化氢, 前驱体, 前驱物, 射频, 电压, HF, hydrogen fluoride, two dimension, nm, nano, precursor, RF, radio frequency, voltage

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 108298541 A (中国科学院电工研究所) 2018年 7月 20日 (2018 - 07 - 20) 说明书第4-27段	1-7
A	CN 109666964 A (华南理工大学) 2019年 4月 23日 (2019 - 04 - 23) 全文	1-7
A	CN 110510613 A (东北大学) 2019年 11月 29日 (2019 - 11 - 29) 全文	1-7
A	WO 2017044262 A1 (DREXEL UNIVERSITY) 2017年 3月 16日 (2017 - 03 - 16) 全文	1-7

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 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

2021年 2月 2日

国际检索报告邮寄日期

2021年 2月 24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

熊跃

电话号码 86-(10)-53961275

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/091945

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	108298541	A	2018年 7月 20日	CN 108298541 B	2020年 10月 20日
CN	109666964	A	2019年 4月 23日	无	
CN	110510613	A	2019年 11月 29日	无	
WO	2017044262	A1	2017年 3月 16日	无	