



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114472902 A

(43) 申请公布日 2022. 05. 13

(21) 申请号 202210109330.9

(22) 申请日 2022.01.28

(71) 申请人 武汉科技大学

地址 430081 湖北省武汉市青山区和平大道947号

(72) 发明人 霍开富 冯浩秦 郭思广 高标

(74) 专利代理机构 北京君有知识产权代理事务所(普通合伙) 11630

专利代理师 焦丽雅

(51) Int. Cl.

B22F 9/04 (2006.01)

B22F 1/145 (2022.01)

B22F 1/068 (2022.01)

H01M 4/38 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图6页

(54) 发明名称

二维层状铈负极材料、二维铈烯材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供了一种大规模可控制备微米级二维铈负极材料与二维铈烯材料的方法及应用。本发明以镁粉和铈粉为原料,通过控制合金化反应温度,制备得到层状 α -铈化镁合金前驱体,其镁层和铈层交替排列。利用镁、铈反应活性区别,采用含氮气氛将镁转化为氮化镁并充当二维的模板,生成单质铈/氮化镁纳米层交替分布的层状结构。通过后续酸洗除去生成的氮化镁后,最终形成独特层状二维铈,并在之后的锂离子电池的测试中显示出了较高的容量和优异的倍率性能以及长的循环稳定性。将层状的铈进一步超声分散处理,即可获得大小为微米级别的少层或单层的铈烯。该方法不仅简单易行,成本低廉,而且可以大规模生产,并为制备大尺寸金属二维材料的制备提供参考。

1. 采用气相去合金制备二维层状锑负极材料的方法,其特征为:所述制备方法包括如下步骤:

步骤1:将一定质量比的镁粉与锑粉置于混料机中混合,使锑粉与镁粉充分均匀混合;

步骤2:将步骤1中混合均匀的粉末置于不锈钢反应釜中,然后将其置于惰性气氛管式炉中,以升温速率为 $1-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至一定温度并保温一定时间,保温结束后随炉冷却取出;

步骤3:将步骤2中所得产物进行球磨粉碎筛分,得到粒度分布一定微米的合金粉末;

步骤4:将步骤3筛分出的粉末平铺于刚玉板,在管式炉中通入含氮气氛,以升温速率为 $5-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至一定温度并保温一定时间,进行 Mg_3Sb_2 的氮化反应,保温结束后随炉冷却取出;

步骤5:将步骤4产物加入一定浓度的盐酸中,酸洗一定时间,抽滤至中性后,真空冷冻干燥即可得到最终产物:二维层状锑负极材料。

2. 采用气相去合金制备二维锑烯材料的方法,包括权利要求1所述的方法,其特征为:还包括步骤6:将所述步骤5产物加入到一定量DMF(二甲基甲酰胺)中,超声分散一定时间,取上层清液抽滤洗净,真空冷冻干燥即可得到最终产物:二维锑烯材料。

3. 根据权利要求1所述的采用气相去合金制备二维层状锑负极材料的方法,其特征为:所述步骤1进一步包括将锑粉与镁粉按原子比2:3置于混料机中混合1h。

4. 根据权利要求1所述的采用气相去合金制备二维层状锑负极材料的方法,其特征为:所述步骤2进一步包括不锈钢反应釜置于惰性气氛(N_2 、Ar)管式炉中,升温速率为 $1-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至 $500-700^{\circ}\text{C}$,并保温3-6h。

5. 根据权利要求1所述的采用气相去合金制备二维层状锑负极材料的方法,其特征为:所述步骤3进一步包括粒度分布为 $1-10\mu\text{m}$ 的合金粉末。

6. 根据权利要求1所述的采用气相去合金制备二维层状锑负极材料的方法,其特征为:所述步骤4进一步包括将样品平铺在刚玉板表面保证与反应气体充分接触,首先排完石英管里的空气后通入含氮气氛(N_2 、 NH_3 、 NH_3/Ar)进行 Mg_2Si 的氮化反应,气体流速为 $0.1-0.3\text{L}/\text{min}$,在 $400-900^{\circ}\text{C}$ 下保温3-6h,升温速率为 $5-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

7. 根据权利要求1所述的采用气相去合金制备二维层状锑负极材料的方法,其特征为:所述步骤5进一步包括将样品缓慢加入到浓度为1M的盐酸溶液中,酸洗3-6h。

8. 一种负极材料,其特征为:采用权利要求1或3-6任一所述的二维层状锑负极材料制备方法制备的由长宽 $1-20\mu\text{m}$ 且厚度为 $1-5\text{nm}$ 的二维锑烯薄片以层间距为 $10-200\text{nm}$ 组装成的尺寸为 $1-20\mu\text{m}$ 颗粒为二维层状锑负极材料。

9. 一种二维锑烯材料,其特征为:采用权利要求2所述的二维锑烯材料制备方法制备的具有单层或少层的大片二维锑烯材料。

10. 将权利要求8所述的负极材料应用于锂离子电池负极。

二维层状锑负极材料、二维锑烯材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种二维层状锑材料与二维锑烯材料的制备方法以及其应用,提供了一种大规模可控制备微米级二维锑负极材料与二维锑烯材料的方法及应用。

背景技术

[0002] 自英国科学家Geim等人于2004年使用机械剥离法制备出石墨烯之后,二维材料在国际上引发了研究热潮。随着近些年研究人员对于石墨烯的研究不断深入,发现石墨烯本身具有一些独特的物理性质,比如霍尔效应以及量子隧穿效应等,并且正是石墨烯的这些独特的优异性能,使得其在材料学、微纳加工、能源、生物医学和药物传递等方面具有重要的应用前景。然而石墨烯的禁带宽度为0eV,这就限制了其在半导体器件和光电子领域以及其他更广泛的应用,因此类石墨烯状二维材料的研究已经成为了一个非常热门并且将具有深远意义的课题。该领域的研究从石墨烯开始,向二硫化物及第四族(硅、锗、锡),再向第五族(磷、砷、锑、铋)逐步拓展。

[0003] 其中由第V主族元素构成的单层材料由于具有较大的带隙、高的载流子迁移率以及“非平庸”的拓扑性质等特点,非常适合应用于下一代电子器件之上。单层锑烯(Antimonene)近年来被理论预言为具有宽带隙的半导体材料,同时具有高载流子迁移率、带隙可随层数调节(0~2.28eV)、高热导电性以及电学性质易于调控等特性,引起了人们的广泛研究。然而,目前实验上制备高质量锑烯的工作鲜有报道,进一步实现材料结构和物性的调控更加困难。

[0004] 目前为止,二维锑的制备技术可以分为包括外延生长法、机械剥离法、电化学剥离法以及液相剥离法等。如文献“Two-dimensional antimonene single crystals grown by van der Waals epitaxy”采用了范德华外延生长法,成功制备出高质量的二维锑烯薄膜,以商用锑粉末进行气相输运,沉积于氟晶云母基底制备多层锑烯纳米片,观测到最薄纳米片可至4nm。同时,借助Raman,AFM等实验手段和理论模拟,确认了锑烯优良的化学稳定性。然而这种方法具有极大的局限性,对于设备的要求极高,合成难度较大,并不利于这个领域广泛研究的开展。如文献“Few-Layer Antimonene: Anisotropic Expansion and Reversible Crystalline-Phase Evolution Enable Large-Capacity and Long-Life Na-Ion Batteries”通过液相剥离方法获得了超薄二维少层锑烯材料,将其应用于钠离子电池负极获得了优异的电化学性能。将六方层状(β -Sb)锑粉体在酒精和N-甲基吡咯烷酮混合溶剂中进行超声剥离,通过梯度离心方法去除掉未剥离的块体和较厚的锑纳米片,得到高质量的少层锑烯材料获得高质量少层锑烯,其平均厚度在8nm(大约18个原子层厚度)。又如专利“一种基于微波剥离的锑烯及其制备方法(CN 11333736 A)”提供了一种基于微波剥离锑烯的制备方法,其制备方法如下:先用球磨的方法预处理锑粉末,得到微米级锑粉;然后将微米级锑粉与异丙醇溶液混合、搅拌、超声分散得到混合液;后将该混合液进行微波处理,取上清液进行离心、洗涤、烘干,即得到基于微波辅助剥离的锑烯。该发明采用微波辅助液相快速剥离技术,制备出层间可调控、表面可修饰、性质稳定的高品质二维少层锑烯材

料,但此类方法均存在耗时、产量低以及得到的锑烯横向面积减少等缺点。如文献“Facile Tailoring of Multidimensional Nanostructured Sb for Sodium Storage Applications”采用液相去合金的方式制备得到了多孔二维锑烯,该方法以Li-Sb合金作为前驱体,利用液相去合金过程不同溶剂的反应动力学差别,可控制制备二维多孔锑烯。然而此方法存在制备成本较高、前驱体不稳定及制备得到的锑烯厚度不均一、形貌不均匀等问题。以上方法具有机械剥离效果不理想、产量较低、耗费时间较长以及得到的二维锑厚度不均一、横向面积减少等缺点。

发明内容

[0005] 为了解决现有技术中的不足,本发明整体制备简单,周期较短,低能耗,绿色环保,可以大规模生产。针对层状锑烯合成过程成本较高、合成难度大的问题,利用Mg-Sb合金相图,可控制制备出六方相层状 α -锑化镁合金前驱体,通过气相去合金的方式,选择性相分离去除层间镁,得到二维层状锑材料,进一步通过在有机溶剂中超声分散,最终还能得到一种大片的单层或少层的二维锑烯材料。得到的二维层状锑负极材料具有优秀的电化学储锂性能,由于其独特的层状结构,有利于锂/钠离子的快速脱出/嵌入,依次发生嵌入反应、合金化反应,使其显示出了较高的容量和优异的倍率性能,具有较高商业化应用潜力,其技术方案如下:

[0006] 一种二维层状锑负极材料以及二维锑烯材料制备方法,尤其是涉及一种大规模可控制制备二维层状锑负极材料制备方法,其特征为:包括如下步骤:

[0007] 步骤1:将一定质量比的锑粉与镁粉置于混料机中混合,使锑粉与镁粉均匀混合;优选为:所述锑粉与镁粉按原子比2:3,置于混料机中混合1h以上;

[0008] 步骤2:将步骤1中混合均匀的粉末至于不锈钢反应釜中,然后将反应釜置于氩气气氛管式炉中,以升温速率为 $1-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $500-700^{\circ}\text{C}$ 温度并保温3-6h时间,保温结束后随炉冷却取出;常规的实验炉的升温速率一般在 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以内,所以一般行业内默认的一般升温速率控制在 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以内,过快的升温速率会损坏炉子的电阻丝,且升温速率越快,温度控制的精准的度越差。锑粉与镁粉合金化起始温度为 500°C ,低于 500°C 不会形成均匀 Mg_3Sb_2 合金,温度高于 700°C 时,镁更容易蒸发掉,容易造成镁过度损耗,导致会有锑没参与合金化反应。时间的选取时反应完成的最低时间为准,这个还跟反应物料的多少有关,物料越少,合金化的时间更短;

[0009] 步骤3:将步骤2中所得产物进行球磨粉碎筛分,得到粒度分布一定微米级别的合金粉末;优选为:粒度分布为 $1-10\mu\text{m}$ 的合金粉末,颗粒度小了会影响振实密度,颗粒尺寸过大了会使得颗粒内部无法被充分氮化,从而影响去合金过程中的反应动力学;

[0010] 步骤4:将步骤3筛分出的粉末置于管式炉中,通入氮气进行 Mg_3Sb_2 的氮化反应;优选为:将粉末平铺于刚玉板表面,保证与反应气体充分接触,使得反应达到最优效果),通入含氮气氛(N_2 、 NH_3 、 NH_3/Ar 或 N_2/NH_3 混合气)进行锑化镁的氮化反应,气体流速为 $0.1-0.3\text{L}/\text{min}$,在 $400-900^{\circ}\text{C}$ 下保温3-6h(氮化最低发生的温度为 400°C ,炉体内温度不能超过 900°C ,否则会导致锑大量挥发减少产量),升温速率为 $5-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$;

[0011] 步骤5:将步骤4产物加入1M盐酸中,酸洗3-6h,抽滤至中性后,真空冷冻干燥即可得到最终产物:二维层状锑负极材料。

[0012] 本发明还公开一种采用气相去合金制备二维锑烯材料的方法,包括上述采用气相去合金制备二维层状锑负极材料的方法,其特征为:还包括步骤6:将所述步骤5产物加入到一定量DMF(二甲基甲酰胺)中,超声分散一定时间,取上层清液抽滤洗净,真空冷冻干燥即可得到最终产物:二维锑烯材料。

[0013] 本发明还公开一种采用上述的大规模可控制备二维层状锑负极材料制备方法以及制备的二维层状锑负极材料。

[0014] 本发明还公开一种采用上述的大规模可控制备大片多层或少层二维锑烯材料制备方法以及制备的大片多层或少层二维锑烯材料。

[0015] 本发明还公开将上述的二维层状锑负极材料应用于锂离子电池负极。

[0016] 有益效果:

[0017] 1、创新性提出全新的层状锑烯合成方式,为层状金属的合成提供参考方案;

[0018] 2、能规模化制备“手风琴”结构二维层状锑,成本低廉、方式简单易行;

[0019] 3、微米级层状锑可实现离子快速脱出/嵌入反应,插入反应及合金化反应依次发生,带来优异储锂性能,具有很好的商业应用前景;

[0020] 4、通过该步骤制备得到的二维锑烯材料,具有质量高,尺寸大,层数较少且可控,方法简单且可以大规模制备。

附图说明

[0021] 图1:步骤2中采用低温(500-700℃)合金化制备六方相层状 α -锑化镁合金参考相图。

[0022] 图2:实施例1制备得到六方相层状 α -锑化镁合金晶体结构示意图。其中图2(a)为: α -锑化镁合金晶体结构示意图的主视图;图2(b)为: α -锑化镁合金晶体结构示意图的俯视图。

[0023] 图3:实施例1制备得到六方相层状 α -锑化镁合金的扫描电镜图。

[0024] 图4:实施例1制备过程物相变化XRD图。

[0025] 图5:实施例1氮化过程原位热重TG-DTA图。

[0026] 图6:实施例1制备得到的产物酸洗后的扫描电镜图,其中图6(a)为大尺寸下二维层状锑颗粒的扫描电镜图;(b)为单个二维层状锑颗粒局部放大扫描电镜图。

[0027] 图7:为实施1制备得到的产物封装的半电池倍率性能图。

[0028] 图8:为实施1制备得到的产物封装的半电池循环性能图。

[0029] 图9:为实施2制备得到合金化过程部分锑未反应的物相XRD图

[0030] 图10:为实施3制备得到氮化过程温度过高锑大量蒸发的物相XRD图

具体实施方式

[0031] 二维层状锑负极材料以及二维锑烯材料制备方法,尤其是涉及一种大规模可控制备层状二维锑材料制备方法,其特征为:包括如下步骤:

[0032] 步骤1:将一定质量比的锑粉与镁粉置于混料机中混合,使锑粉与镁粉均匀混合;优选为:所述锑粉与镁粉按原子比2:3,置于混料机中混合1h以上;

[0033] 步骤2:将步骤1中混合均匀的粉末至于不锈钢反应釜中,然后将反应釜置于氩气

气氛管式炉中,以升温速率为 $1-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $500-700^{\circ}\text{C}$ 温度并保温3-6h时间,保温结束后随炉冷却取出;常规的实验炉的升温速率一般在 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以内,所以一般行业内默认的一般升温速率控制在 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以内,过快的升温速率会损坏炉子的电阻丝,且升温速率越快,温度控制的精准的度越差。锑粉与镁粉合金化起始温度为 500°C ,低于 500°C 不会形成均匀 Mg_3Sb_2 合金,温度高于 700°C 时,镁更容易蒸发掉,容易造成镁过度损耗,导致会有部分锑没参与合金化反应。时间的选取时反应完成的最低时间为准,这个还跟反应物料的多少有关,物料越少,合金化的时间更短;

[0034] 步骤3:将步骤2中所得产物进行球磨粉碎筛分,得到粒度分布一定微米级别的合金粉末;优选为:粒度分布为 $1-10\mu\text{m}$ 的合金粉末,颗粒度小了会影响振实密度,过大了去合金的反应动力学,使得颗粒内部无法被充分氮化;

[0035] 步骤4:将步骤3筛分出的粉末置于管式炉中,通入氮气进行 Mg_3Sb_2 的氮化反应;优选为:将粉末平铺于刚玉板表面,保证与反应气体充分接触,使得反应达到最优效果),通入含氮气氛(N_2 、 NH_3 、 NH_3/Ar 或 N_2/NH_3 混合气)进行锑化镁的氮化反应,气体流速为 $0.01-0.3\text{L}/\text{min}$,在 $400-900^{\circ}\text{C}$ 下保温3-6h(氮化最低发生的温度为 400°C ,炉体内温度不能超过 900°C ,否则会导致锑大量挥发减少产量),升温速率为 $5-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$;

[0036] 步骤5:将步骤4产物加入1M盐酸中,酸洗3-6h,抽滤至中性后,真空冷冻干燥即可得到最终产物:二维层状锑负极材料;

[0037] 步骤6:将步骤5产物加至50ml DMF溶剂中,超声分散2h,取上层清液抽滤洗净后,真空冷冻干燥即可得到最终产物:二维锑烯材料。

[0038] 实施例1

[0039] (1)将0.3g镁粉与1g锑粉(锑粉与镁粉按原子比2:3即为1g锑粉与0.295g镁粉,使镁粉稍微过量,即最终确定为0.3g镁粉,以此来防止镁粉蒸出导致锑无法完全反应形成杂相)置于混料机中混合1h,使锑粉与镁粉充分均匀混合;

[0040] (2)将步骤(1)中混合均匀的粉末置于不锈钢反应釜中,然后将反应釜置于氩气气氛管式炉中,升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,在 500°C 保温2h,然后 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 600°C 保温1h,继续 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 700°C 保温1h。由图1Mg-Sb相图可知, $500-900^{\circ}\text{C}$ 范围内当Sb-Mg原子比为2:3时可形成 $\alpha\text{-Mg}_3\text{Sb}_2$ 。图2显示 $\alpha\text{-Mg}_3\text{Sb}_2$ 为插层型合金化合物,镁层和锑层交替排列,这为后续去合金提供了理论可行的基础。合金化过程中在密闭不锈钢反应釜中进行是为了减少Mg粉的挥发,首先 500°C 保温2h,此时镁粉、锑粉均为固态,利用二者的固-固反应的扩散过程使得二者反应均匀,后续 600°C 保温1h是确保二者彻底反应, 700°C 保温是提高 $\alpha\text{-Mg}_3\text{Sb}_2$ 的结晶度。结束后随炉冷却取出;由图2中合金化后的SEM图可知制备出来的 $\alpha\text{-Mg}_3\text{Sb}_2$ 呈现出六方层状结构。同时,图4的XRD合金化结果也显示为纯相的 $\alpha\text{-Mg}_3\text{Sb}_2$,无其他杂质;

[0041] (3)将步骤(2)中所得产物进行破碎筛分,得到粒度分布为 $1-10\mu\text{m}$ 的合金粉末;

[0042] (4)将步骤(3)筛分出粉末平铺于刚玉板表面,保证与反应气体充分接触,使得反应达到最优效果,通入 NH_3/Ar 混合气进行锑化镁的氮化反应,气体流速为 $0.3\text{L}/\text{min}$,在 600°C 下保温3h,升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$;由图4中氮化的XRD图可得知氮化样的成分为Sb、 Mg_3N_2 和MgO;同时,由图5中氨气气氛下的原位TG-DTA图可知,锑化镁 400°C 即开始反应,当温度到 600°C 时反应最为剧烈,放热最强。随着后续温度升高,质量急剧减少,为Sb(熔点 630°C)的挥发导致,因此温度需要选择 600°C 左右,在保证Mg充分氮化的同时,尽可能减少Sb的挥发。

[0043] (5) 将步骤(4)产物1M盐酸中,酸洗3-6h,抽滤至中性后,真空冷冻干燥即可得到最终产物;由图4中XRD结果可知,最终样品为纯相的 β -Sb无其他杂质。图6中SEM结果显示 β -Sb形貌为手风琴结构二维层状锑。这种微米级层状结构可带来高振实密度,可实现离子快速脱出/嵌入反应,插入反应及合金化反应依次发生,带来优异储锂性能。

[0044] (6) 将步骤(5)产物加至50ml DMF溶剂中,超声分散2h,取上层清液抽滤洗净后,真空冷冻干燥即可得到最终产物:二维锑烯材料;

[0045] (7) 图7为二维层状锑在0.1-3A/g的电流密度下倍率性能,展现出该结构具备优异的倍率性能。图8为二维层状锑在3A/g的大电流密度下的循环稳定性首次库伦效率高达86.4%,循环100圈后依然存在450mAh/g的比容量,表现出很好的循环稳定性。

[0046] 实施例2

[0047] (1) 将0.3g镁粉与1g锑粉置于混料机中混合,使锑粉与镁粉充分均匀混合;

[0048] (2) 将步骤(1)中混合均匀的粉末置于不锈钢反应釜中,然后将反应釜置于氩气气氛管式炉中,升温速率为10°C/min,在800°C保温2h,由图9中合金化后的XRD图可知,除了 α - Mg_3Sb_2 外还存在部分Sb无法参与合金化,推测原因为该温度下Mg熔融态,与Sb发生合金化反应,仅能反应锑金属表面部分,内层的Sb无法反应,导致无法制备得到纯相;

[0049] (3) 将步骤(2)中所得产物进行破碎筛分,得到粒度分布为1~10 μ m的合金粉末;

[0050] (4) 将步骤(3)筛分出粉末平铺于刚玉板表面,保证与反应气体充分接触,使得反应达到最优效果,通入NH₃/Ar混合气进行锑化镁的氮化反应,气体流速为0.3L/min,在600°C下保温3h,升温速率为10°C/min;

[0051] (5) 将步骤(4)产物加入1M盐酸中,酸洗3-6h,抽滤至中性后,真空冷冻干燥即可得到最终产物:二维层状锑与大块未反应锑的混合产物;

[0052] (6) 将步骤(5)产物加至50ml DMF溶剂中,超声分散2h,取上层清液抽滤洗净后,真空冷冻干燥即可得到最终产物:二维锑烯。

[0053] 实施例3

[0054] (1) 将0.3g镁粉与1g锑粉置于混料机中混合,使锑粉与镁粉充分均匀混合;

[0055] (2) 将步骤(1)中混合均匀的粉末置于不锈钢反应釜中,然后将反应釜置于氩气气氛管式炉中,升温速率为10°C/min,在500°C保温2h,然后5°C/min升温至600°C保温1h,继续5°C/min升温至700°C保温1h。

[0056] (3) 将步骤(2)中所得产物进行破碎筛分,得到粒度分布为1~10 μ m的合金粉末;

[0057] (4) 将步骤(3)筛分出粉末平铺于刚玉板表面,保证与反应气体充分接触,使得反应达到最优效果,通入NH₃/Ar混合气进行锑化镁的氮化反应,气体流速为0.3L/min,在750°C下保温3h,升温速率为10°C/min;图10中XRD结果显示,Sb的峰明显减弱,原因为温度过高导致Sb大量挥发。

[0058] (5) 将步骤(4)产物加入1M盐酸中,酸洗3-6h,抽滤至中性后,真空冷冻干燥即可得到产量大幅度减少的最终产物:二维层状锑负极材料;

[0059] (6) 将步骤(5)产物加至50ml DMF溶剂中,超声分散2h,取上层清液抽滤洗净后,真空冷冻干燥即可得到最终产物:二维锑烯材料。

[0060] 实施例4

[0061] (1) 将0.3g镁粉与1g锑粉置于混料机中混合,使锑粉与镁粉充分均匀混合;

[0062] (2) 将步骤(1)中混合均匀的粉末置于不锈钢反应釜中,然后将反应釜置于氩气气氛管式炉中,升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,在 500°C 保温2h,然后 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 600°C 保温1h,继续 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 700°C 保温1h。

[0063] (3) 将步骤(2)中所得产物进行破碎筛分,得到粒度分布为 $1\sim 10\mu\text{m}$ 的合金粉末;

[0064] (4) 将步骤(3)筛分出粉末平铺于刚玉板表面,保证与反应气体充分接触,使得反应达到最优效果;通入 N_2/Ar 混合气进行铈化镁的氮化反应,气体流速为 $0.3\text{L}/\text{min}$,在 600°C 下保温3h,升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$;由于使用活性较低的氮气作为反应气,导致氮化反应不完全,仍然还有铈化镁残留。

[0065] (5) 将步骤(4)产物加入加入1M盐酸中,酸洗3-6h,该酸洗过程中由于步骤(4)的产物中含有未氮化的铈化镁,铈化镁与盐酸发生剧烈反应,导致形成的二维层状铈被破坏,抽滤至中性后,真空冷冻干燥即可得到最终产物:大块与破碎的小颗粒无形貌颗粒铈;

[0066] (7):将步骤(6)产物加至50ml DMF溶剂中,超声分散2h,取上层清液抽滤洗净后,真空冷冻干燥无法得到最终产物。

[0067] 实施例5

[0068] (1) 将0.3g镁粉与1g铈粉置于混料机中混合,使铈粉与镁粉充分均匀混合;

[0069] (2) 将步骤(1)中混合均匀的粉末置于不锈钢反应釜中,然后将反应釜置于氩气气氛管式炉中,升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,在 500°C 保温2h,然后 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 600°C 保温1h,继续 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 700°C 保温1h。

[0070] (3) 将步骤(2)中所得产物进行破碎筛分,得到粒度分布为 $1\sim 10\mu\text{m}$ 的合金粉末;

[0071] (4) 将步骤(3)筛分出粉末平铺于刚玉板表面,保证与反应气体充分接触,使得反应达到最优效果,通入过量 NH_3/Ar 混合气至管式炉内稍正压进行铈化镁的氮化反应,在 600°C 下保温3h,升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$;虽然正压可以抑制Sb的蒸发但是内部 NH_3/Ar 的总量不足以氮化完全,并且反应放热若无气流带走热量,会导致局部温度过高导致产物结构坍塌。

[0072] (5) 将步骤(4)产物加入1M盐酸中,酸洗3-6h,抽滤至中性后,真空冷冻干燥即可得到最终产物:二维层状铈与大块铈的混合产物;

[0073] (6) 将步骤(5)产物加至50ml DMF溶剂中,超声分散2h,取上层清液抽滤洗净后,真空冷冻干燥即可得到最终产物:二维铈烯材料。

[0074] 通过控制合金化反应温度,防止合金化未反应完全,最终得到含有大块未反应的铈与层状二维铈,从而使得最终产物物相不纯;通过控制氮化温度,有效抑制了铈在氮化过程中的挥发,防止了最终产物大幅度减少;通过使用活性较高的 NH_3/Ar 参与氮化反应,保证了样品中铈化镁完全反应成氮化镁与铈,遏制了铈化镁在酸洗过程中的剧烈反应,从而保障了二维层状铈形貌均一稳定。

[0075] 以上显示和描述了本发明的基本原理、主要特征和本发明的优点:梯度保温可以有效确保合金化过程反应完全并且防止副产物产生;低的氮化温度可以抑制氮化过程中氮化镁形成伴随的的铈的挥发,最终得到了纯度较高的层状二维铈材料以及大片的单层或者少层二维铈烯材料。本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是本发明的原理,在不脱离本发明精神和范围的前提下本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进都落入要求保护的本发明的范围内。本发明要求的保护范围由所附的权利要求书及其等同物界定。

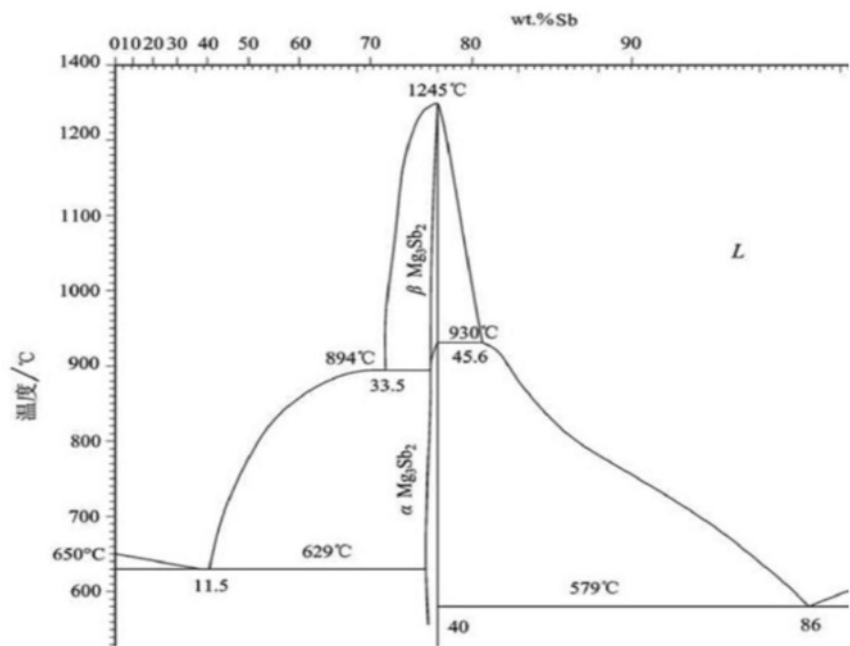


图1

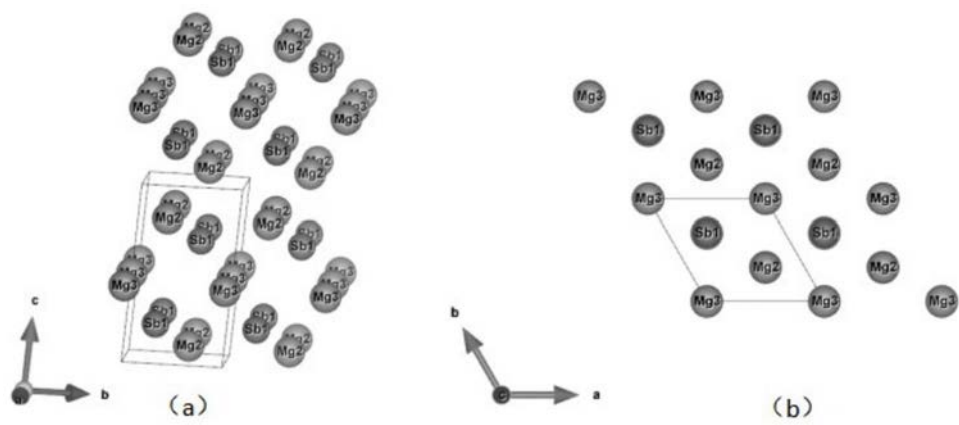


图2

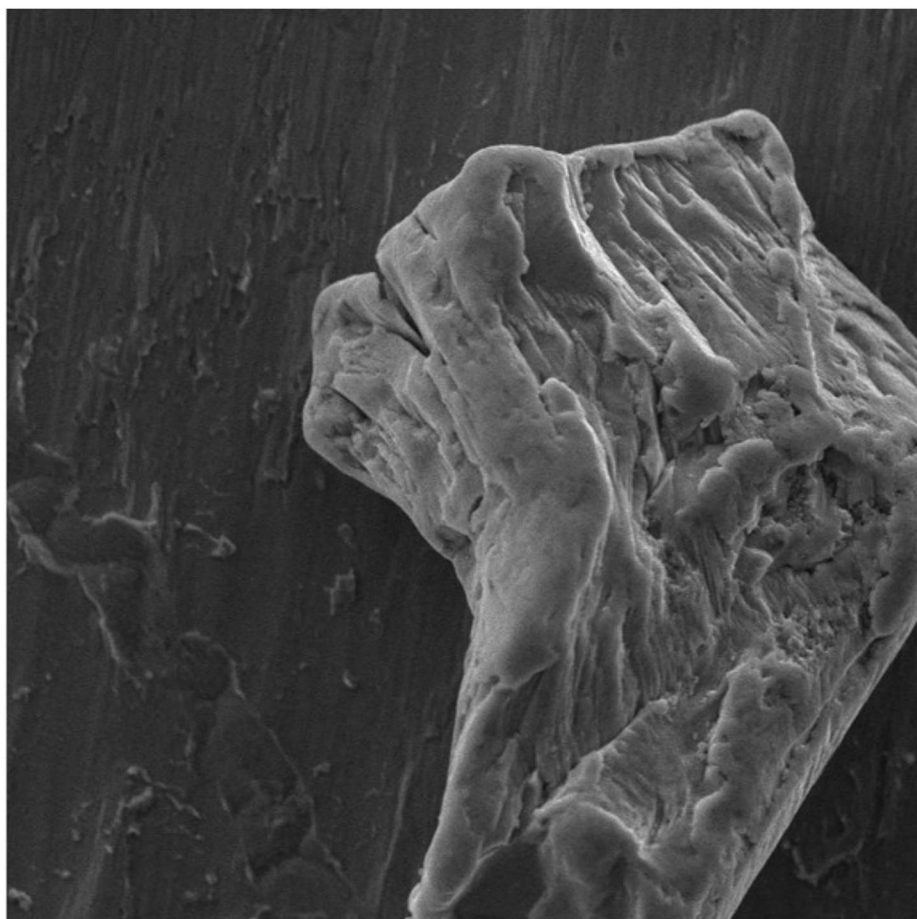


图3

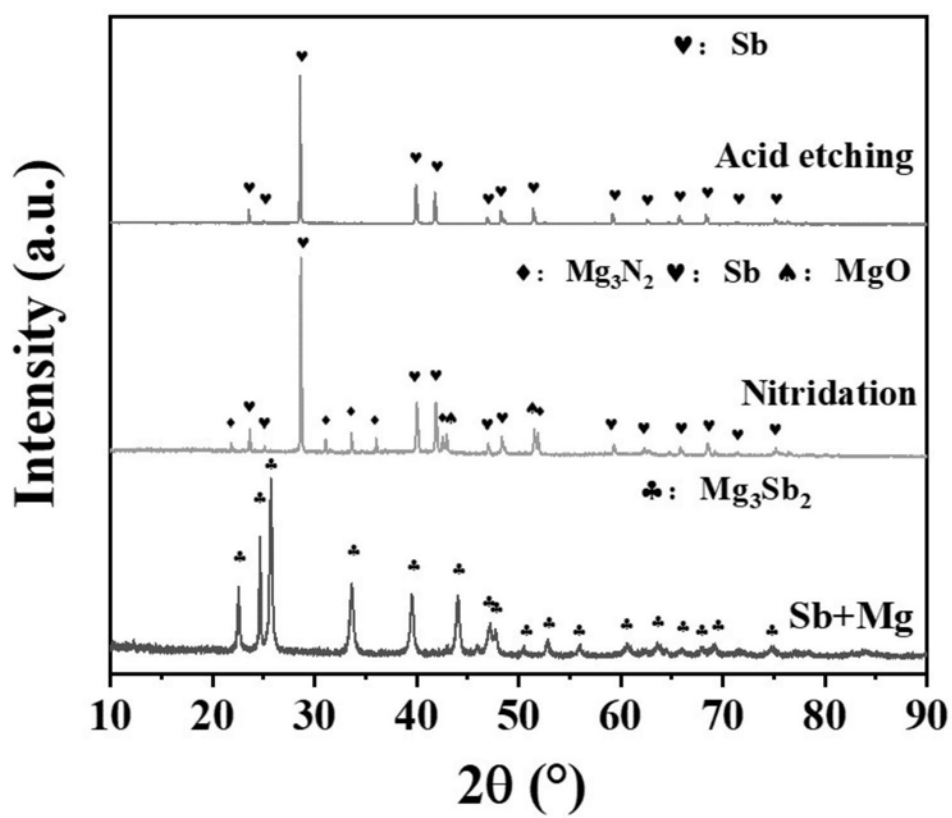


图4

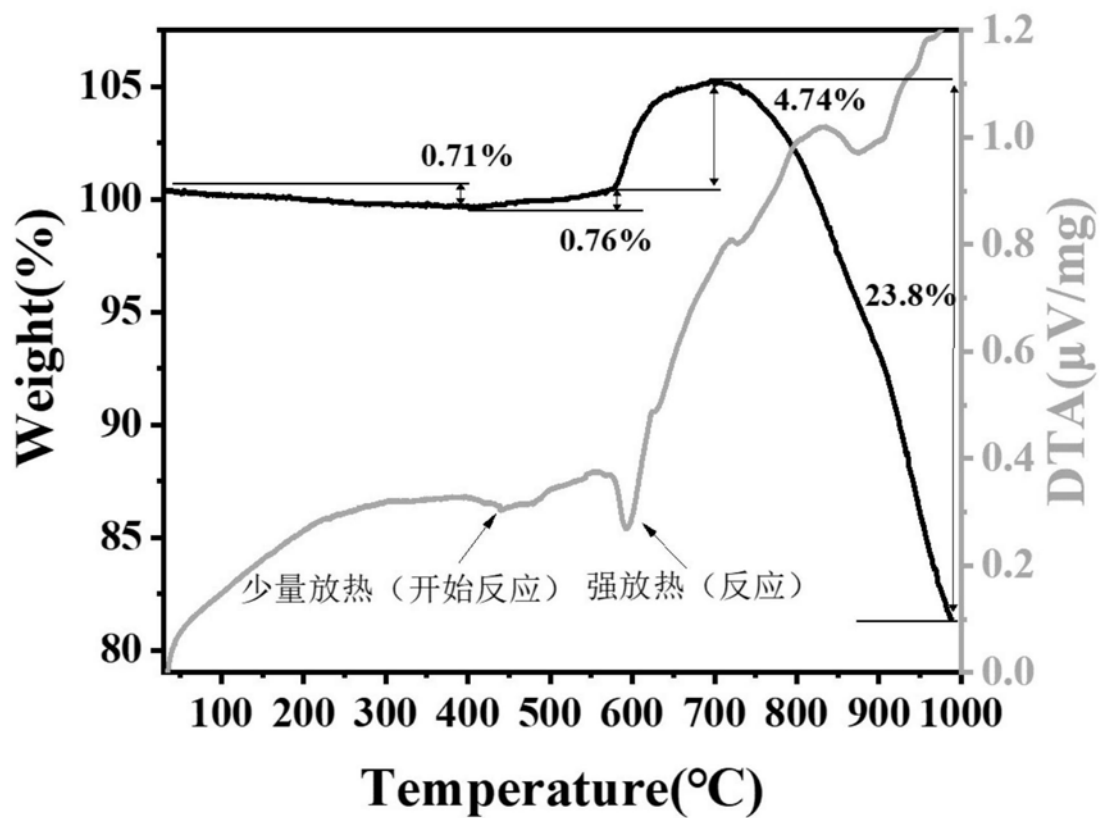


图5

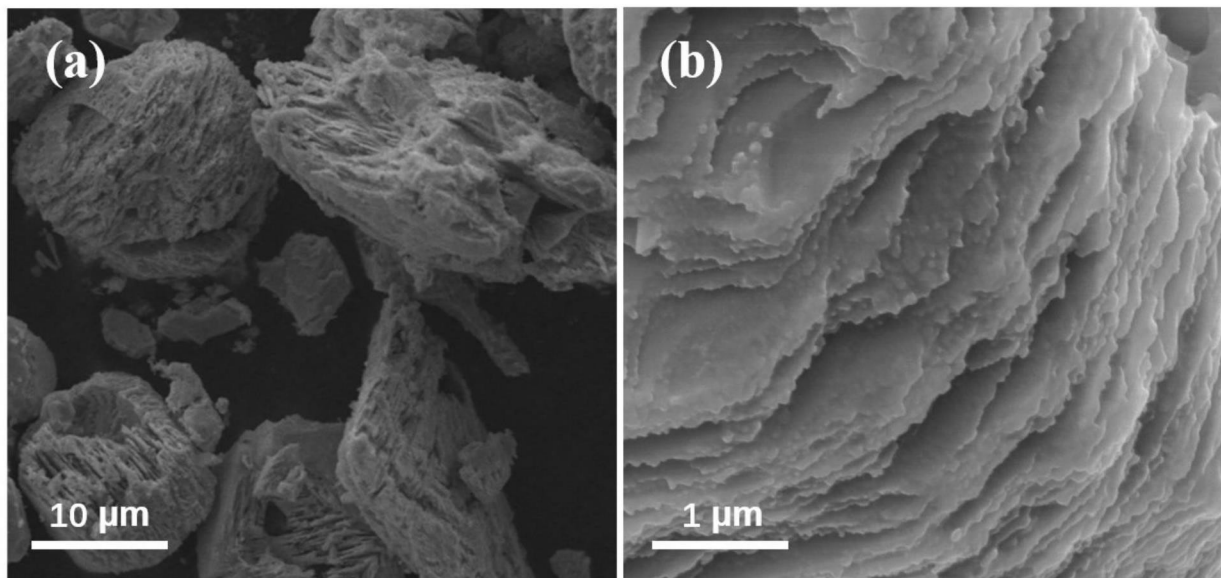


图6

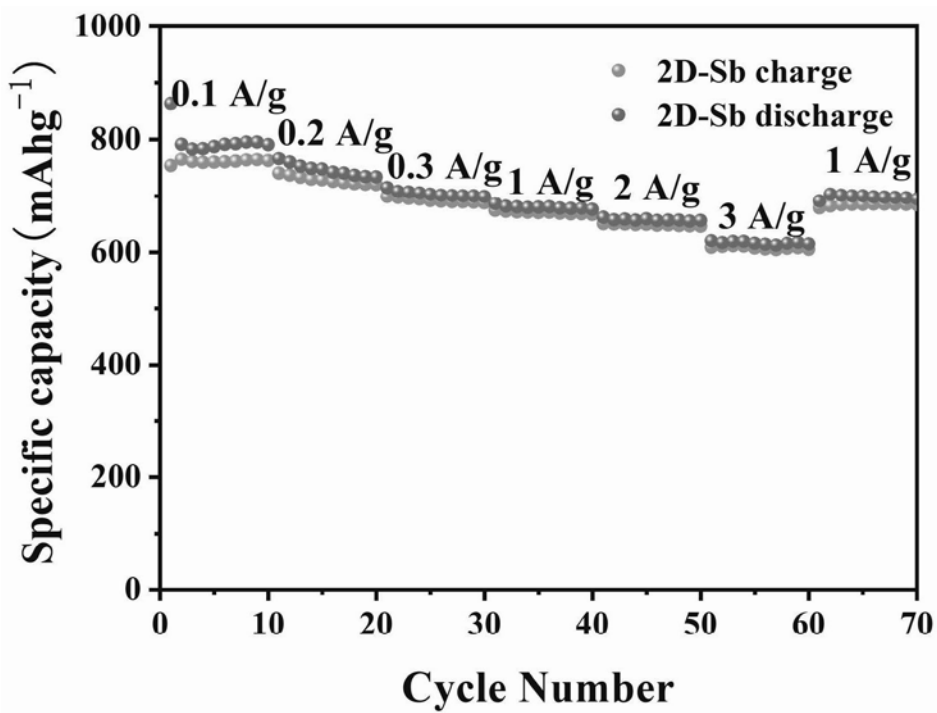


图7

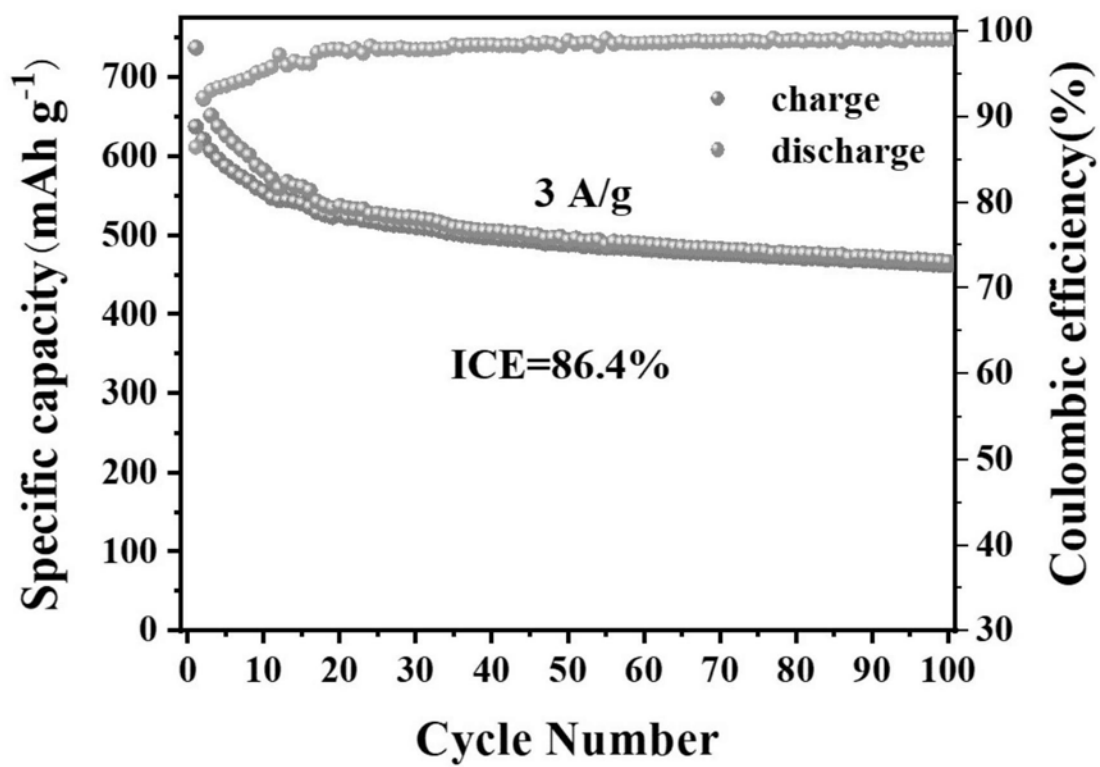


图8

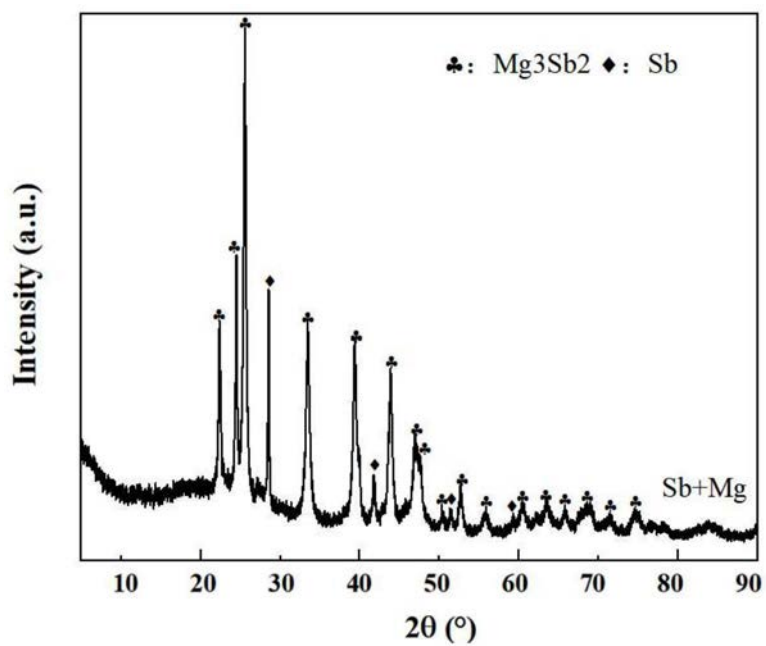


图9

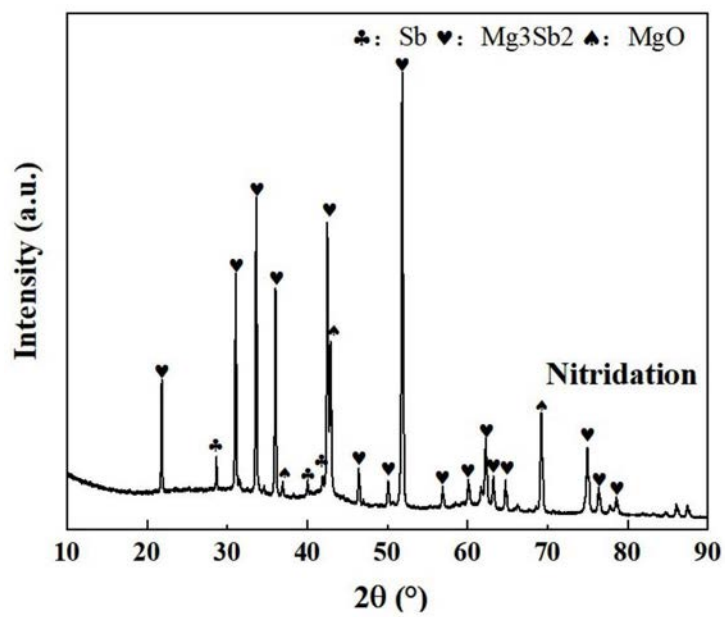


图10