



(21) 申请号 202110485442.X

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2021.04.30

B82Y 40/00 (2011.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113201807 A

审查员 张子浩

(43) 申请公布日 2021.08.03

(73) 专利权人 济南大学

地址 250000 山东省济南市南辛庄西路336号

(72) 发明人 原长洲 孙璇 刘洋 侯林瑞

(74) 专利代理机构 山东知圣律师事务所 37262

专利代理师 陈晓辉

(51) Int.Cl.

D01F 9/10 (2006.01)

D01F 1/08 (2006.01)

H01M 4/587 (2010.01)

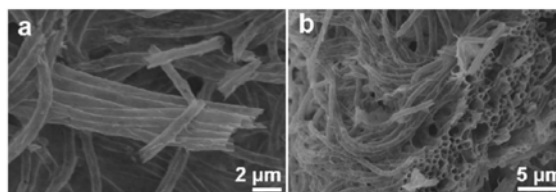
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种 $Ti_3C_2T_x$ MXene一维空心纳米管及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明属于一维空心管的制备技术领域,具体涉及一种 $Ti_3C_2T_x$ MXene一维空心纳米管及其制备方法和应用。本发明所述的 $Ti_3C_2T_x$ MXene一维空心管直径约为300-800 nm;采用的合成方法为:将聚乙烯吡咯烷酮和聚甲基丙烯酸甲酯加入到N,N-二甲基甲酰胺中溶解,得到纺丝溶液进行静电纺丝,用 $Ti_3C_2T_x$ MXene悬浮液水浴收集,得纤维前驱体,然后进行热处理得到 $Ti_3C_2T_x$ MXene一维空心管结构。本发明所合成的一维空心管结构形貌均匀,作为负极材料可以有效抑制材料聚集堆叠和缩短锂离子传输路径,表现出高的储锂容量和优异的倍率性能。



1. 一种 $Ti_3C_2T_x$ MXene一维空心管的制备方法,所述一维空心管的直径为300-800 nm;其特征在于,采用以下步骤:

(1) 配制 $Ti_3C_2T_x$ MXene悬浮液,作为水浴收集溶液A;所述的 $Ti_3C_2T_x$ MXene悬浮液浓度为0.3~1 mg/mL

(2) 取聚甲基丙烯酸甲酯和聚乙烯吡咯烷酮加入N,N-二甲基甲酰胺中,使其完全溶解,得到纺丝溶液B;所述的聚乙烯吡咯烷酮平均分子质量为1300000;所述聚乙烯吡咯烷酮在溶液B中的量为30~50 mg/mL;聚甲基丙烯酸甲酯在溶液B中的量为130~180 mg/mL;

(3) 将步骤(2)得到的纺丝溶液B进行静电纺丝,用溶液A收集得到纤维前驱体;

(4) 将步骤(3)得到的纤维前驱体洗涤以除去未吸附的 $Ti_3C_2T_x$ MXene纳米片;

(5) 将步骤(4)得到的纤维前驱体干燥;

(6) 将步骤(5)得到的干燥后的纤维前驱体进行高温退火,得到 $Ti_3C_2T_x$ MXene一维空心管结构。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(3)所述静电纺丝的正电压为6~12 kV、负压为-6~-12 kV,接收距离为10 cm,纺丝温度为40℃。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(5)所述的干燥采用真空干燥箱干燥或冷冻干燥,所述真空干燥的温度为60℃干燥48 h;所述冷冻干燥的温度为-83℃干燥48 h。

4. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,步骤(6)所述的高温退火处理为先以1~2℃/min的升温速率升温至150℃,保温1~2 h,再以升温速率1~2℃/min继续升温到450~600℃,保温2~4 h。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的方法,其特征在于,具体的制备方法采用以下步骤:

(1) 取 $Ti_3C_2T_x$ MXene悬浮液配制成浓度为0.3~1 mg/mL的溶液A;

(2) 取聚甲基丙烯酸甲酯和平均分子量为1300000的聚乙烯吡咯烷酮加入N,N-二甲基甲酰胺中,使聚乙烯吡咯烷酮在溶液中的浓度为30~50 mg/mL,聚甲基丙烯酸甲酯在溶液中的浓度为130~180 mg/mL,在磁力搅拌器下搅拌使其完全溶解,得到纺丝溶液B;

(3) 将溶液B进行静电纺丝,静电纺丝的正电压为6~12 kV、负压为-6~-12 kV,接收距离为10 cm,纺丝温度为40℃,得到纤维前驱体;

(4) 将得到的纤维前驱体用去离子水清洗三次,去掉未吸附上的 $Ti_3C_2T_x$ MXene纳米片;

(5) 将步骤(4)中得到的纤维前驱体完全干燥;

(6) 将步骤(5)得到的干燥后的纤维前驱体置于瓷舟中,在氮气/氢氩混合气条件下,以1~2℃/min的升温速率升温至150℃,保温1~2 h,再继续升温到450~600℃,保温2~4 h,得到 $Ti_3C_2T_x$ MXene一维空心管。

一种 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene一维空心纳米管及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于一维空心管的制备技术领域,具体涉及一种 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene一维空心纳米管及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 近年来蓬勃发展的二维层状纳米材料,如石墨烯,六方氮化硼,过渡金属硫化物,石墨相氮化碳,黑磷等,作为一类性能优异的锂离子电池的电极材料,激发了人们极大的研究兴趣。相比于其他电极材料而言,二维材料具有较高的纵横比,可以与电解液更加充分地接触,活性位点多,可以缩短锂离子在材料中的扩散路径,提高材料的电化学倍率性能,此外,原子层厚度的薄膜与本征材料相比具有许多新奇的效应。

[0003] 过渡金属碳化物或氮化物(MXenes)是二维材料家族的新成员,这类新型二维材料是美国Drexel大学的Gogotsi和Barsoum等人在2011年发现的。其中, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene是应用和研究最为广泛的一种MXenes材料,当其作为锂离子电池负极材料,具有导电性高,层间距可调,低的锂离子传输势垒,原材料丰富等优点。然而, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene作为一类二维材料,在使用过程中无法避免常见的聚集堆叠问题。曹殿学等人(Adv. Funct. Mater. 2020, 30(50), 2005663)通过喷雾冷冻干燥法,利用 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 表面的亲水基团及毛细张力等作用力,将不同浓度的二维 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene纳米片转变为了管状或球状形貌,显著提高了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene的反应动力学,然而这种方式得到的管状结构不均匀、转化率低,且容易重新解离回到纳米片结构,因而需要特别注意后续处理条件。除利用材料本身性质之外,在材料形貌的设计构建中,模板法是应用最广泛且行之有效的方法,因为它能够依据模板很好地调控材料的结构。例如,Yury等人(Adv. Mater. 2017, 29(37), 1702410)以聚甲基丙烯酸甲酯球为模板,使 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene纳米片吸附到球模板表面,通过后续高温处理除去球模板,得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene空心球。然而此方法要事先构建好模板,因此制备流程较为繁琐。因此开发一种可应用于大规模生产的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene一维空心管结构构建方法,有效避免 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene的聚集堆叠,具有广泛的经济效益和社会效益。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种MXene一维空心管材料,所述MXene一维空心管材料直径小,结构形貌均匀。

[0005] 本发明的另一发明目的是提供了上述MXene一维空心管材料的制备方法,所述制备方法简单高效,可以有效避免 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene的聚集堆叠;

[0006] 本发明的又一发明目的是提供了上述 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene一维空心微米管材料的应用,所述 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene一维空心管作为锂离子电池负极材料时,表现出出色的储锂容量和倍率性能。

[0007] 为实现上述发明目的,本发明采用如下技术方案:

[0008] 一种 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene一维空心管的制备方法,采用以下步骤:

- [0009] (1)配制的 $Ti_3C_2T_x$ MXene悬浮液,作为水浴收集溶液A;
- [0010] (2)取聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)加入到N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,搅拌至完全溶解,得到胶状纺丝溶液B;
- [0011] (3)将步骤(2)得到的溶液B进行静电纺丝,并用溶液A收集,得到纤维前驱体;
- [0012] (4)将步骤(3)得到的纤维前驱体用去离子水洗涤三次以除去未吸附的 $Ti_3C_2T_x$ MXene纳米片;
- [0013] (5)将步骤(4)所得到的纤维前驱体干燥;
- [0014] (6)将步骤(5)所得到的干燥后的纤维前驱体进行高温退火处理,得到 $Ti_3C_2T_x$ MXene一维空心管;
- [0015] 优选地,步骤(1)所述的 $Ti_3C_2T_x$ MXene悬浮液为水溶液,浓度为为0.3~1 mg/mL。
- [0016] 优选地,步骤(6)所述的高温退火处理是在管式炉中进行,预处理温度为150℃,升温速率为1~2℃/min,保温时间为1~2 h,最终温度为450~600℃,升温速率为1~2℃/min,保温时间为2~4 h,所用气氛保护气体为氢氩混合气体或者氮气。
- [0017] 优选地,步骤(2)所述的PVP平均分子质量为1300000,所述PVP在溶液中的量为30~50 mg/mL,所述PMMA在溶液中的量为130~180 mg/mL,搅拌速度为600 rpm/min,时间为12 h。
- [0018] 优选地,步骤(3)静电纺丝的正电压为6-12 kV、负压为-6~-12 kV,纺丝距离为10 cm,并在流动的水浴条件下收集。
- [0019] 优选地,所述真空干燥的温度为60℃干燥48 h;所述冷冻干燥的温度为-83℃干燥48 h。。
- [0020] 优选地,上述制备方法具体的制备方法采用以下步骤:
- [0021] (1)配制0.3~1 mg/mL的 $Ti_3C_2T_x$ MXene水溶液,作为水浴收集溶液A;
- [0022] (2)取PMMA和平均分子量为1300000的PVP加入到DMF中,其中PMMA和PVP的浓度分别为130~180和30~50 mg/mL,在磁力搅拌器下搅拌使其完全溶解,搅拌时间为12 h,得到溶液B;
- [0023] (3)将溶液B进行静电纺丝,并用搅拌状态下的溶液A下收集。静电纺丝的正电压为6~12 kV、负压为-12~-6 kV,纺丝距离为10 cm,纺丝温度为40℃,得到纤维前驱体;
- [0024] (4)将得到的纤维前驱体用去离子水洗涤三次以除去未吸附的 $Ti_3C_2T_x$ MXene纳米片;
- [0025] (5)将步骤(4)得到的纤维前驱体在真空干燥箱或冷冻干燥机中干燥48 h,所述真空干燥温度为60℃;所述冷冻干燥的温度为-83℃;
- [0026] (6)将步骤(5)得到的干燥后的纤维前驱体置于瓷舟中,在氮气/氢氩混合气保护气氛下,以1~2℃/min的升温速率升温至150℃,保温1~2 h,继续以1~2℃/min的升温速度升温至450~600℃,保温时间为2~4 h,得到 $Ti_3C_2T_x$ MXene一维空心管。
- [0027] 本发明采用了静电纺丝技术,利用简单易行的纺丝纤维模板法构建了 $Ti_3C_2T_x$ MXene一维空心管结构,此结构可以有效地避免二维 $Ti_3C_2T_x$ MXene纳米片在使用过程中的聚集堆叠,从而有效地减少活性位点的损失,更可以减轻二维 $Ti_3C_2T_x$ MXene作为电极材料时的长离子传输路径,有利于材料的存储,结构复合和快速的离子传输。
- [0028] 有益效果

[0029] 本发明以PVP和PMMA作为混纺溶液,以 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene悬浮液作为水浴接收端,经过后续高温退火处理除去纤维模板,制备得到了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene一维空心管,实现了从二维纳米片到一维空心管结构的转变,该制备方法简便易控,耗能低,污染少,且该方法制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene一维空心管作为锂离子电池负极材料时,因有效地避免 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene的聚集堆叠,且缩短了离子传输路径,避免二维 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene作为电极材料时的长离子传输,从而表现出出色的储锂容量和倍率性能。

附图说明

- [0030] 图1是实施例1制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene一维空心管的SEM图像;
[0031] 图2是实施例2制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene一维空心管的SEM图像;
[0032] 图3是实施例3制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene一维空心管的SEM图像;
[0033] 图4是实施例4制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene一维空心管的SEM图像;
[0034] 图5是实施例5制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene一维空心管的SEM图像;
[0035] 图6是实施例6制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene一维空心管的SEM图像;
[0036] 图7是对比例1制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene样品的SEM图像;
[0037] 图8是对比例2制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene样品的SEM图像;
[0038] 图9是实施例1、对比例3及对比例4纤维前驱的数码照片;
[0039] 图10是实施例1、实施例3和对比例1制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene一维空心管与原始二维 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene纳米片倍率性能对比图。

具体实施方式

[0040] 为了本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图、实施例以及对比例,对本发明作进一步说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定发明。

[0041] 实施例1

[0042] (1)配制0.4 mg/mL的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene悬浮液最为水浴收集溶液A;

[0043] (2)取0.8 g PMMA和0.2 g平均分子量为1300000的PVP加入4.5 mL DMF中,在磁力搅拌器下搅拌使其完全溶解,搅拌时间为12 h,得到溶液B;

[0044] (3)将溶液B进行静电纺丝,并用溶液A在搅拌状态下收集,静电纺丝的正电压为12 kV、负压为-6 kV,接收距离为10 cm,纺丝温度为40℃,得到纤维前驱体;

[0045] (4)将步骤(3)中得到的纤维前驱体用去离子水洗涤三次;

[0046] (5)将步骤(4)中得到的纤维前驱体在冷冻干燥机中干燥48 h;

[0047] (6)将步骤(5)得到的干燥后的纤维前驱体置于瓷舟中,在氢氩混合气气氛保护下,以1℃/min的升温速率升温至150℃,保温1 h,继续以1℃/min升温到550℃保温2 h,得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene一维空心管,所述一维空心管的直径为400-800 nm。

[0048] 实施例2

[0049] (1)配制0.6 mg/mL的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene悬浮液最为水浴收集溶液A;

[0050] (2)取0.8 g PMMA和0.2 g平均分子量为1300000的PVP加入4.5 mL DMF中,在磁力搅拌器下搅拌使其完全溶解,搅拌时间为12 h,得到溶液B;

[0051] (3)将溶液B进行静电纺丝,并用溶液A在搅拌状态下收集,静电纺丝的正电压为12 kV、负压为-6 kV,接收距离为10 cm,纺丝温度为40℃,得到纤维前驱体;

[0052] (4)将步骤(3)中得到的纤维前驱体用去离子水洗涤三次;

[0053] (5)将步骤(4)中得到的纤维前驱体在冷冻干燥机中干燥48 h;

[0054] (6)将步骤(5)得到的干燥后的纤维前驱体置于瓷舟中,在氢氩混合气气氛保护下,以1℃/min的升温速率升温至150℃,保温1 h,继续以1℃/min升温到550℃保温2 h,得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene一维空心管,所述一维空心管的直径为400-600 nm。

[0055] 实施例3

[0056] (1)配制0.8 mg/mL的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene悬浮液最为水浴收集溶液A;

[0057] (2)取0.8 g PMMA和0.2 g平均分子量为1300000的PVP加入4.5 mL DMF中,在磁力搅拌器下搅拌使其完全溶解,搅拌时间为12 h,得到溶液B;

[0058] (3)将溶液B进行静电纺丝,并用溶液A在搅拌状态下收集,静电纺丝的正电压为12 kV、负压为-6 kV,接收距离为10 cm,纺丝温度为40℃,得到纤维前驱体;

[0059] (4)将步骤(3)中得到的纤维前驱体用去离子水洗涤三次;

[0060] (5)将步骤(4)中得到的纤维前驱体在冷冻干燥机中干燥48 h;

[0061] (6)将步骤(5)得到的干燥后的纤维前驱体置于瓷舟中,在氢氩混合气气氛保护下,以1℃/min的升温速率升温至150℃,保温1 h,继续以1℃/min升温到550℃保温2 h,得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene一维空心管,所述一维空心管的直径为500-700 nm。

[0062] 实施例4

[0063] (1)配制0.4 mg/mL的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene悬浮液最为水浴收集溶液A;

[0064] (2)取0.8 g PMMA和0.2 g平均分子量为1300000的PVP加入6 mL DMF中,在磁力搅拌器下搅拌使其完全溶解,搅拌时间为12 h,得到溶液B;

[0065] (3)将溶液B进行静电纺丝,并用溶液A在搅拌状态下收集,静电纺丝的正电压为12 kV、负压为-6 kV,接收距离为10 cm,纺丝温度为40℃,得到纤维前驱体;

[0066] (4)将步骤(3)中得到的纤维前驱体用去离子水洗涤三次;

[0067] (5)将步骤(4)中得到的纤维前驱体在冷冻干燥机中干燥48 h;

[0068] (6)将步骤(5)得到的干燥后的纤维前驱体置于瓷舟中,在氢氩混合气气氛保护下,以1℃/min的升温速率升温至150℃,保温1 h,继续以1℃/min升温到550℃保温2 h,得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene一维空心管,所述一维空心管的直径为500-800 nm。

[0069] 实施例5

[0070] (1)配制0.4 mg/mL的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene悬浮液最为水浴收集溶液A;

[0071] (2)取0.8 g PMMA和0.2 g平均分子量为1300000的PVP加入4.5 mL DMF中,在磁力搅拌器下搅拌使其完全溶解,搅拌时间为12 h,得到溶液B;

[0072] (3)将溶液B进行静电纺丝,并用溶液A在搅拌状态下收集,静电纺丝的正电压为6 kV、负压为-12 kV,接收距离为10 cm,纺丝温度为40℃,得到纤维前驱体;

[0073] (4)将步骤(3)中得到的纤维前驱体用去离子水洗涤三次;

[0074] (5)将步骤(4)中得到的纤维前驱体在冷冻干燥机中干燥48 h;

[0075] (6)将步骤(5)得到的干燥后的纤维前驱体置于瓷舟中,在氢氩混合气气氛保护下,以1℃/min的升温速率升温至150℃,保温2 h,继续以1℃/min升温到450℃保温4 h,得

到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene一维空心管,所述一维空心管的直径为300-600 nm。

[0076] 实施例6

[0077] (1)配制0.4 mg/mL的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene悬浮液最为水浴收集溶液A;

[0078] (2)取0.8 g PMMA和0.2 g平均分子量为1300000的PVP加入4.5 mL DMF中,在磁力搅拌器下搅拌使其完全溶解,搅拌时间为12 h,得到溶液B;

[0079] (3)将溶液B进行静电纺丝,并用溶液A在搅拌状态下收集,静电纺丝的正电压为12 kV、负压为-6 kV,接收距离为10 cm,纺丝温度为40℃,得到纤维前驱体;

[0080] (4)将步骤(3)中得到的纤维前驱体用去离子水洗涤三次;

[0081] (5)将步骤(4)中得到的纤维前驱体在冷冻干燥机中干燥48 h;

[0082] (6)将步骤(5)得到的干燥后的纤维前驱体置于瓷舟中,在氢氩混合气气氛保护下,以1℃/min的升温速率升温至150℃,保温1 h,继续以2℃/min升温到600℃保温2 h,得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene一维空心管,所述一维空心管的直径为500-800 nm。

[0083] 对比例1

[0084] (1)配制0.2 mg/mL的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene悬浮液最为水浴收集溶液A;

[0085] (2)取0.8 g PMMA和0.2 g平均分子量为1300000的PVP加入4.5 mL DMF中,在磁力搅拌器下搅拌使其完全溶解,搅拌时间为12 h,得到溶液B;

[0086] (3)将溶液B进行静电纺丝,并用溶液A在搅拌状态下收集,静电纺丝的正电压为12 kV、负压为-6 kV,接收距离为10 cm,纺丝温度为40℃,得到纤维前驱体;

[0087] (4)将步骤(3)中得到的纤维前驱体用去离子水洗涤三次;

[0088] (5)将步骤(4)中得到的纤维前驱体在冷冻干燥机中干燥48 h;

[0089] (6)将步骤(5)得到的干燥后的纤维前驱体置于瓷舟中,在氢氩混合气气氛保护下,以1℃/min的升温速率升温至150℃,保温1 h,继续以1℃/min升温到550℃保温2 h,得到最终 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene样品为破碎的管状结构。

[0090] 对比例2

[0091] (1)配制0.4 mg/mL的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene悬浮液最为水浴收集溶液A;

[0092] (2)取0.8 g PMMA和0.2 g平均分子量为1300000的PVP加入7 mL DMF中,在磁力搅拌器下搅拌使其完全溶解,搅拌时间为12 h,得到溶液B;

[0093] (3)将溶液B进行静电纺丝,并用溶液A在搅拌状态下收集,静电纺丝的正电压为12 kV、负压为-6 kV,接收距离为10 cm,纺丝温度为40℃,得到纤维前驱体;

[0094] (4)将步骤(3)中得到的纤维前驱体用去离子水洗涤三次;

[0095] (5)将步骤(4)中得到的纤维前驱体在冷冻干燥机中干燥48 h;

[0096] (6)将步骤(5)得到的干燥后的纤维前驱体置于瓷舟中,在氢氩混合气气氛保护下,以1℃/min的升温速率升温至150℃,保温1 h,继续以1℃/min升温到550℃保温2 h,得到最终 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene样品没有形成管状结构。

[0097] 对比例3

[0098] (1)配制0.4 mg/mL的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene悬浮液最为水浴收集溶液A;

[0099] (2)取0.4 g 聚丙烯腈(PAN)和0.2 g平均分子量为1300000的PVP加入6.5 mL DMF中,在磁力搅拌器下搅拌使其完全溶解,搅拌时间为12 h,得到溶液B;

[0100] (3)将溶液B进行静电纺丝,并用溶液A在搅拌状态下收集,静电纺丝的正电压为12

kV、负压为-6 kV,接收距离为10 cm,纺丝温度为40 °C,得到纤维前驱体。

[0101] 对比例4

[0102] (1)配制0.4 mg/mL的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene悬浮液最为水浴收集溶液A;

[0103] (2)取0.8 g PMMA和0.2 g PAN加入6.5 mL DMF中,在磁力搅拌器下搅拌使其完全溶解,搅拌时间为12 h,得到溶液B;

[0104] (3)将溶液B进行静电纺丝,并用溶液A在搅拌状态下收集,静电纺丝的正电压为12 kV、负压为-6 kV,接收距离为10 cm,纺丝温度为40 °C,得到纤维前驱体。

[0105] 图9为实施例1、对比例3以及对比例4的纤维前驱数码照片,PVP在纺丝纤维中作为表面活性剂与二维 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene纳米片表面官能团相互作用,因而在制备过程中, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene纳米片可以被紧密地吸附到纤维表面。在添加了PVP的实施例1和对比例3中,纤维表面都有 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene纳米片的吸附,且在水溶液中不会解吸。而未加PVP的对比例4中,纤维前驱仅吸附了少量 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene纳米片且在水溶液中会发生解吸。由此可见,在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene一维空心管的制备过程中,水溶性的PVP起关键作用。此外,对比例3中当用PAN替换PMMA后,虽然混纺纤维可以吸附 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene纳米片,但是由于PAN碳化前需在空气中进行较高温度预处理,此时 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene极易被氧化为 TiO_2 ,由此可见PMMA与PVP是最佳混纺溶液组合。

[0106] 锂离子电池的组装及测试

[0107] 将本发明实施例和对比例所制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene一维空心管活性材料、乙炔黑和羧甲基纤维素钠按照质量比为8:1:1混合在去离子水中制备成均匀浆料涂附在铜箔上。涂片后在110 °C下真空干燥11 h作为锂离子电池负极,对电极选用金属锂片,组装成扣式锂离子半电池。然后在Ar氛围手套箱进行电池组装。

[0108] 为了突出 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene一维空心管的结构优势,将实施例1、实施例3和对比例1得到的样品,还有原始的二维 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene纳米片分别组装成锂离子半电池,在测试仪器上进行充放电循环测试,测试电压范围为0.01~3 V。如图10所示,我们对三种样品在200 mA g^{-1} 的电流密度下进行了循环性能测试。显然,实施例样品的放电比容量高于二维 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene负极,当循环80圈后,实施例1和实施例3负极的放电比容量为372和302 mAh g^{-1} 。而二维 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene负极的放电比容量仅为210 mAh g^{-1} 。由于对比例2没有形成具有结构优势的管状结构,因而其在80圈后的放电比容量仅为247 mAh g^{-1} 。 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene一维空心管结构显著提高的储锂容量表明该技术方案减弱了二维 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的聚集堆积,使其暴露了更多的活性位点,并缩短了充放电过程中锂离子传输路径,从而提高了储锂容量。

[0109] 以上所述实施例及对比例的各项技术特征可以进行任意组合,为使描述简洁,减少对实验变量,增加对比实验结果可信度,未对实施例中的各个技术特征所有可能性都进行描述,然而只要这些技术特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书的记载范围。

[0110] 以上所述实施例仅表达了本发明的集中实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以作出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

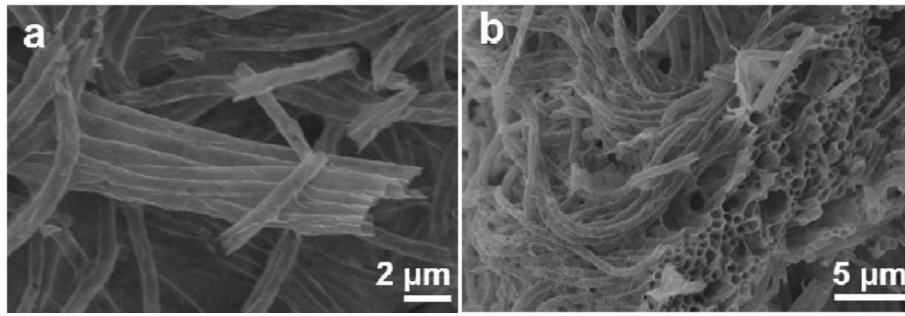


图1

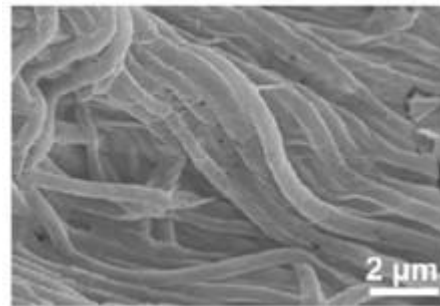


图2

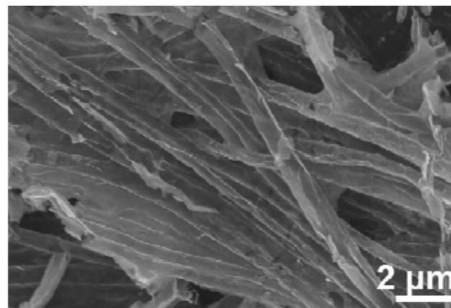


图3

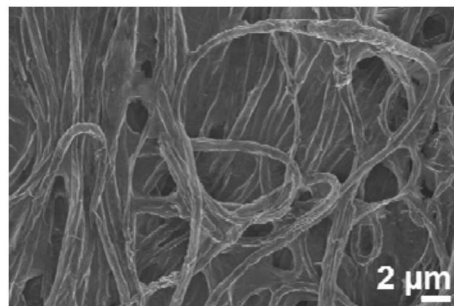


图4

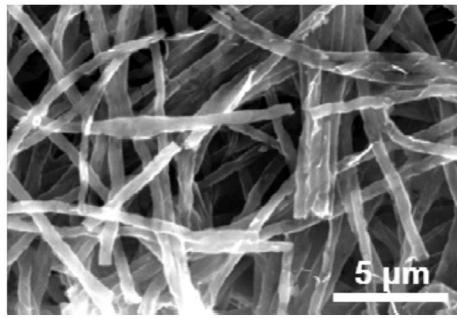


图5

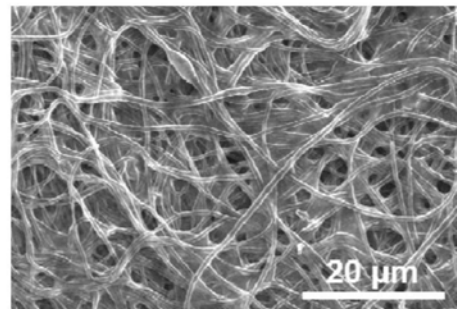


图6

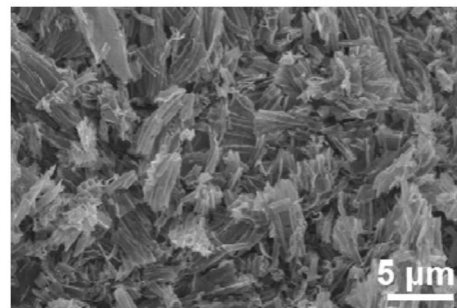


图7

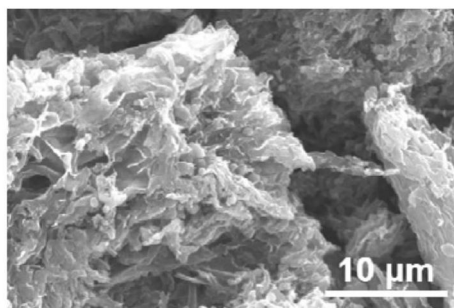


图8



图9

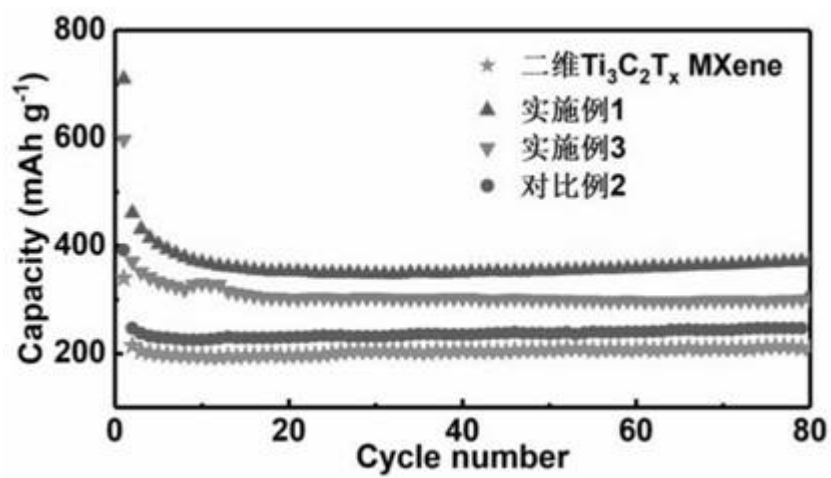


图10