



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108183205 A

(43)申请公布日 2018.06.19

(21)申请号 201711332068.X

(22)申请日 2017.12.13

(71)申请人 中航锂电(江苏)有限公司

地址 213200 江苏省常州市金坛区江大道1号

(72)发明人 朱窈瑶 王睿

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/054(2010.01)

H01M 10/058(2010.01)

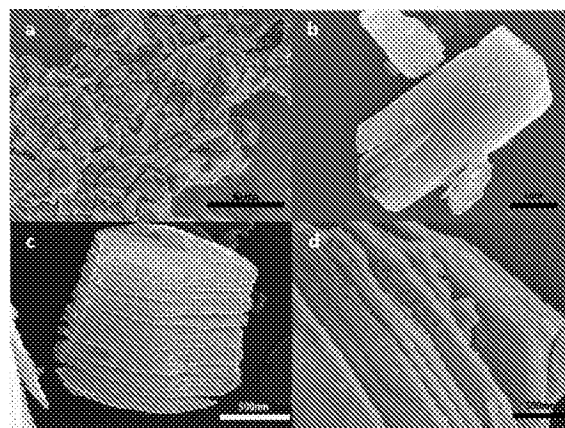
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

## (54)发明名称

一种钠离子电池用柔性自支撑电极材料及其应用和制备方法

## (57)摘要

本发明涉及化学电池领域,尤其是一种嵌入式储钠机理的活性材料作为钠离子电池用柔性自支撑电极材料及其应用和制备方法;所述的电极材料包括具有钠离子嵌入能力的二维片层结构材料 $Ti_3C_2$ 与rGO制备的柔性薄膜复合材料;本发明与其它钠离子负极材料的区别在于,应用了一种新型环保无毒的二维片层结构材料 $Ti_3C_2$ 作为电活性物质,通过与rGO结合制备柔性薄膜复合材料作柔性自支撑电极材料,无需集流体、粘结剂以及导电添加剂;因此,具有高的质量能量密度、长循环寿命、良好的倍率性能。同时, $Ti_3C_2@rGO$ 的柔性薄膜复合材料作柔性自支撑电极材料具有可弯折、环保、低成本的优势;还将大大简化电池组装工艺,提高效率、降低成本,在可弯折电子产品储能领域具有广泛的应用前景。



1. 一种钠离子电池用柔性自支撑电极材料,其特征在于:所述的电极材料包括具有钠离子嵌入能力的二维片层结构材料 $Ti_3C_2$ 与rGO制备的 $Ti_3C_2@rGO$ 柔性薄膜复合材料。

2. 根据权利要求1所述的一种钠离子电池用柔性自支撑电极材料,其特征在于:所述 $Ti_3C_2$ 先用DMSO进行扩大层间距和片层部分剥离处理,将DMSO处理的 $Ti_3C_2$ 分散于蒸馏水中,加入适量GO溶液,超声分散制备 $Ti_3C_2$ 和GO悬浮液,真空抽滤,所得薄膜在阴暗处风干;将所得 $Ti_3C_2@GO$ 薄膜用气相水合肼低温还原的方法得到 $Ti_3C_2@rGO$ 柔性薄膜。

3. 根据权利要求1所述的一种钠离子电池用柔性自支撑电极材料,其特征在于:所述 $Ti_3C_2@rGO$ 柔性薄膜复合材料中, $Ti_3C_2$ 质量分数大于80%。

4. 根据权利要求1所述的一种钠离子电池用柔性自支撑电极材料,其特征在于:所述 $Ti_3C_2$ 由10层以上50层以下片层结构构成。

5. 根据权利要求1所述的一种钠离子电池用柔性自支撑电极材料,其特征在于:所述rGO由水合肼低温气相还原GO得到。

6. 根据权利要求1所述的一种钠离子电池用柔性自支撑电极材料,其特征在于:所述钠离子电池的电化学活性测试点位区间为0-3V。

7. 根据权利要求1所述的一种钠离子电池用柔性自支撑电极材料,其特征在于:所述电极材料用作电池的负极,无需集流体、粘结剂和导电剂。

8. 如权利要求1-7中任一项所述的一种钠离子电池用柔性自支撑电极材料在有机电解液体系下组装成钠离子半电池的应用。

9. 如权利要求8所述的一种钠离子半电池的制备方法,其特征在于:所述制备方法包括以下步骤:以 $Ti_3C_2$ 与rGO制备的 $Ti_3C_2@rGO$ 柔性自支撑复合材料为活性物质,直接剪取大小和质量适中的薄膜作极片;钠片作为对电极,玻璃纤维膜(GF/D whatman)作为隔膜,1mol/L的 $NaClO_4$ 溶解在碳酸丙烯酯(PC)中作电解液,组装成钠离子半电池。

## 一种钠离子电池用柔性自支撑电极材料及其应用和制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及化学电池领域,尤其是一种嵌入型储钠机理的活性材料作为钠离子电池柔性自支撑电极材料及其应用和制备方法。

### 背景技术

[0002] 储能技术是平衡各类能量应用需求,提升社会整体能量使用效率的有效手段,在大规模及分布式可再生能源利用、城市电网削峰填谷、便携式电子产品、外太空探索等应用领域都有广泛的应用前景,同时也是智能电网建设的关键支撑技术之一。在各类储能技术中,电化学储能的载体是电池,在现有储能电池体系中,锂离子电池以其材料体系灵活、技术更新快成为最受关注的储能电池体系,已在各类示范工程中广泛应用。但是,当前锂离子电池安全问题尚未根本解决,电池成本较高,而且随着规模化储能及电动汽车技术的推广应用,锂离子电池在未来有可能遇到锂资源短缺的瓶颈。作为与锂元素同族的金属元素,钠与锂的各项物理化学性质较为接近,在自然界蕴藏丰富(地壳储量第四的元素),储量远高于主要集中于南美的锂资源,且易于提纯,具有先天的成本优势。同时,大多数现有的钠离子电池材料体系工作电压范围与水稳定电压窗口一致,可与水相电解液匹配使用,具有先天的安全性优势。

[0003] 20世纪末到21世纪初,世界主要经济体纷纷出台了电池技术发展规划,在各类规划中都将钠离子电池列为中远期目标,但实际上钠离子电池的反应机理及材料晶体结构与锂离子电池的相似,其材料体系匹配原则及关键技术攻关路线也可借鉴锂离子电池现有的经验,所以,其技术突破及产品成熟时间可能短于预期。目前,世界上一些电池技术较为先进的国家已将钠离子电池技术列为一个重要的基础性和前瞻性研究领域,并作为未来重点关注的储能电化学技术发展方向。其中,美国和日本近期均设立专项支持钠离子电池技术的前期探索性研究,我国在这方面起步较晚,必须加紧进行跟踪和相关技术储备。钠离子电池近年来虽然获得了国内外学者的青睐,作为一个新的储能体系,钠离子电池发展的关键在于新型高性能正负极材料及电解液的研究,基于锂离子电池的研究基础和商业化发展历程,钠离子电池负极材料研究相对滞后,严重制约了钠离子电池的实际应用。目前研究较多的负极材料主要有:碳基材料、金属氧化物、合金等。

[0004] 由于石墨负极在锂离子电池中的成功应用,人们普遍看好碳基材料在钠离子电池中的开发利用。研究表明,石墨负极由于层间距的限制无法满足嵌钠的需求,因而容量极低。反而是各种非石墨结构的碳材料表现出良好的钠离子可逆脱嵌性能,其中硬碳材料性能最突出。硬碳材料具有宏观非石墨结构,同时微观结构中又包含有石墨夹层,如:树脂碳、炭黑等。Komaba课题组报道的硬碳材料在 $25\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下具有 $240\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的嵌入容量,100次循环后保持在 $200\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,具有较好的循环性能。硬碳材料目前存在的问题是首圈库仑效率低、倍率性能差、循环寿命短。过渡金属氧化物主要与金属钠发生可逆的氧化还原反应,迄今为止,用于钠离子电池电极材料的过渡金属氧化物还比较少,负极材料主要有: $\text{TiO}_2$ 、 $\alpha\text{-MoO}_3$ 等。主要存在的问题包括可逆容量较小、循环稳定性差。合金类材料由于具有较高的理论比

容量逐渐成为研究热点,钠能与多种金属在室温下形成金属间化合物,研究证明Na可以和Sn、Sb、Ge、Pb等分别形成合金  $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ 、 $\text{Na}_3\text{Sb}$ 、 $\text{Na}_3\text{Ge}$ 和 $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$ ,经过计算,相应的理论比容量分别是845、660、1108和 $485\text{mAhg}^{-1}$ ,但是合金类材料在可逆脱嵌钠过程中普遍存在不可逆的体积膨胀,导致容量衰减快、循环稳定性差、循环寿命短。钠离子电池的研究处于起步阶段,以上这些材料在实际应用之前还面临很多挑战。真正适合于商业化的钠离子电池负极材料需要满足如下所述的要求:低成本、安全无毒、良好的电化学性能。

[0005] 嵌入型钠离子电池负极材料被认为极具发展前景,嵌入型电极材料一般具有特殊的片层结构,钠离子能可逆嵌入脱出于层间且不破坏其结构,因此具有长循环寿命和良好的倍率性能。

[0006] 最近,Gogotsi等报道了一系列特殊的化合物,它们具有二维片层结构且具备良好导电性能,根据元素组成将其命名为MXenes。该系列化合物是将MAX 相中“A”层原子通过湿化学的方法除去而获得二维片层结构的MXenes,可以用  $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ 表示,其中M表示过渡金属,A通常代表第三、四主族元素,如:Al, Ga, Si或者Ge;X为C或者N。MXenes系列化合物是通过将含Al的MAX粉末浸入浓HF溶液中,在室温或者稍微加热的温度下刻蚀掉其中的Al原子,如:  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ 、 $\text{Ti}_2\text{C}$ 、 $\text{Ti}_4\text{C}_3$ 、 $\text{TiNbC}$ 和 $(\text{V}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})_3\text{C}_2$ 等。HF刻蚀的方法使MXenes表面吸附大量的O, OH和含F的官能团,这种含表面官能团的MXene通常用

[0007]  $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$ 表示,其中T表示表面官能团,x表示末端基团的数量。

[0008] 近年来,以Gogotsi课题组为代表,国内外科研工作者对MXenes系列化合物从理论计算到实际应用进行了系统的研究:1、二维片层结构MXenes的层间可嵌入有机大分子化合物,如:联氨、DMSO和尿素分子;2、二维片层结构 MXenes也具有可逆嵌锂特性,可作为锂离子电池负极材料,将其制备成无添加剂自支撑电极时,1C下具有 $410\text{mAhg}^{-1}$ 的放电容量。3、多种阳离子在水溶液中能自发可逆嵌入、脱出MXene层间,如: $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 和 $\text{Al}^{3+}$ ,在水系电解液体系中具有良好的电化学性能。4、通过第一性原理密度泛函理论计算证明: $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 可以嵌入MXenes层间,以 $\text{Ti}_3\text{C}_2$ 为例,Na、K、Ca 的理论比容量分别为351.8、191.8、 $319.8\text{mAhg}^{-1}$ ,与现有的锂/钠离子电池负极材料相比,MXenes具有良好的应用前景。

[0009] 实验证明, $\text{Ti}_3\text{C}_2$ 作为锂离子电池负极材料表现出良好的电化学性能;经过理论计算, $\text{Ti}_3\text{C}_2$ 可以实现钠离子的可逆嵌脱。但是, $\text{Na}^+$ 的离子半径远大于 $\text{Li}^+$ ,要实现钠离子可逆嵌脱,将对二维层状材料提出了更高的要求。文献报道,增大石墨烯片层层间距可使其具有嵌钠活性。同理,增大 $\text{Ti}_3\text{C}_2$ 片层层间距有利于钠离子的可逆嵌脱,但是,增大的层间距将导致片层之间的范德华力更加微弱,使层间导电性变差。

## 发明内容

[0010] 本发明的目的是:克服现有技术中的不足,提供一种兼具有高能量密度、长的循环寿命的钠离子电池用柔性自支撑电极材料,即 $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{rGO}$ 复合柔性自支撑电极材料;本发明的另一个目的是:提供钠离子电池用柔性自支撑电极材料的应用,发明的还有一个目的是:提供一种钠离子电池用柔性自支撑电极材料的制备方法。

[0011] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:

[0012] 一种钠离子电池用柔性自支撑电极材料,所述的电极材料包括具有钠离子嵌入能力的二维片层结构材料 $\text{Ti}_3\text{C}_2$ 与rGO制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{rGO}$ 柔性薄膜复合材料。

[0013] 优选的,所述 $Ti_3C_2$ 先用DMSO进行扩大层间距和片层部分剥离处理,将 DMSO处理的 $Ti_3C_2$ 分散于蒸馏水中,加入适量GO溶液,超声分散制备 $Ti_3C_2$ 和GO悬浮液,真空抽滤,所得薄膜在阴暗处风干;将所得 $Ti_3C_2@GO$ 薄膜用气相水合肼低温还原的方法得到 $Ti_3C_2@rGO$ 柔性薄膜。

[0014] 优选的,所述 $Ti_3C_2@rGO$ 柔性薄膜复合材料中, $Ti_3C_2$ 质量分数大于80%。

[0015] 优选的,所述 $Ti_3C_2$ 由10层以上50层以下片层结构构成。

[0016] 优选的,所述rGO由水合肼低温气相还原GO得到。

[0017] 优选的,所述钠离子电池的电化学活性测试点位区间为0-3V。

[0018] 优选的,所述电极材料用作电池的负极。

[0019] 一种钠离子电池用柔性自支撑电极材料在有机电解液体系下组装成钠离子半电池的应用。

[0020] 一种钠离子半电池的制备方法,其特征在于:所述制备方法包括以下步骤:以 $Ti_3C_2$ 与rGO制备的 $Ti_3C_2@rGO$ 柔性薄膜复合材料为活性物质,直接剪取大小和质量适中的薄膜作极片;钠片作为对电极,玻璃纤维膜(GF/D whatman) 作为隔膜,1mol/L的 $NaClO_4$ 溶解在碳酸丙烯酯(PC)中作电解液,组装成钠离子半电池。

[0021] 采用本发明的技术方案的有益效果是:

[0022] 本发明与其它钠离子负极材料的区别在于,应用了一种新型环保无毒的二维片层结构材料 $Ti_3C_2$ 作为电活性物质,通过与rGO结合制备柔性薄膜复合材料作柔性自支撑电极材料,无需集流体、粘结剂以及导电添加剂;因此,具有高的质量能量密度、长循环寿命、良好的倍率性能。同时, $Ti_3C_2@rGO$ 的柔性薄膜复合材料作柔性自支撑电极材料具有可弯折、无毒、环保、低成本、易于规模化生产的优势;还将大大简化电池组装工艺,提高效率、降低成本,在可弯折电子产品储能领域具有广泛的应用前景。

## 附图说明

[0023] 下面结合附图和实施例对本发明进一步说明。

[0024] 图1为实施例1、2得到的 $Ti_3C_2$ 和用DMSO处理过的 $Ti_3C_2$ 的扫描电镜图;

[0025] 图2为实施例1得到的 $Ti_3C_2$ 的XRD图谱;

[0026] 图3为实施例6得到的 $Ti_3C_2@rGO$ 的柔性薄膜复合材料的扫描电镜图;

[0027] 图4为实施例1、2、6得到的 $Ti_3C_2$ ,用DMSO处理过的 $Ti_3C_2$ 的和 $Ti_3C_2@rGO$  的柔性薄膜复合材料的电化学测试图谱;

[0028] 图5为实施例6得到的 $Ti_3C_2@rGO$ 的柔性薄膜复合材料实物图。

## 具体实施方式

[0029] 现在结合附图对本发明作进一步详细的说明。这些附图均为简化的示意图,仅以示意方式说明本发明的基本结构,因此其仅显示与本发明有关的构成。

[0030] 在下文中,本发明给予以下实施例参考附图描述。然而本发明不限于这些实施例。在这些实施例中使用的各种值和材料是说明性的。描述按以下顺序进行:

[0031] 1、根据本发明的实施方式的电极材料、电极和半电池的整体描述

[0032] 2、实施例1(根据本发明的实施方式的电极材料和电极)

- [0033] 3、实施例2(在实施例1中制备的电极材料和电极的改良)
- [0034] 4、实施例3(根据本发明的实施例2中的电极材料和电极的变形例)
- [0035] 5、实施例4(根据本发明的实施例2中制备的半电池的变形例)
- [0036] 6、实施例5(根据本发明的实施例3中制备的半电池的变形例)
- [0037] 7、实施例6(根据本发明的实施方式的电极材料和电极)
- [0038] 8、实施例7(根据本发明的实施例6中的电极材料和电极的变形例)
- [0039] 9、实施例8(根据本发明的实施例6中制备的半电池的变形例)
- [0040] 10、实施例9(根据本发明的实施例7中制备的半电池的变形例)
- [0041] [根据本发明的实施方式的电极材、电极和电池的整体描述]

[0042] 在根据本发明的实施方式的电极材料、电极和电池中,  $Ti_3C_2$  二维片层结构材料和  $Ti_3C_2@rGO$  的复合柔性自支撑材料, 都可以在有机电解液体系实现钠离子的可逆嵌入脱出; 其中  $Ti_3C_2$  是独立的电化学活性相, 其化学成分含有钛和碳元素, 具有类石墨的二维片层结构, 层内以共价键形式结合, 层间以范德华力相互作用, 形成不定型碳化钛, 其化学式具有基本的化学配比形式  $Ti_3C_2$ ; rGO 不具有储钠活性, 可构建导电网络, 桥接多个  $Ti_3C_2$  颗粒提高导电性能。在下列实施例中, 电活性物质分别为  $Ti_3C_2$  粉末、DMSO 处理后的  $Ti_3C_2$  粉末、DMF 处理后的  $Ti_3C_2$  粉末、 $Ti_3C_2@GO$  柔性薄膜复合材料。

[0043] 根据包括上述优选实施方式的本发明的实施方式, 相对于标准氢电极的钠离子电池电活性电位区间为 0-3V。

[0044] 根据包括上述优选实施方式的本发明的实施方式的电池制备及组装工艺:  $Ti_3C_2@rGO$  的复合柔性自支撑材料为活性物质, 直接剪取大小和质量适中的薄膜作极片, 无需其他添加剂和集流体。钠片作为对电极, 玻璃纤维膜 (GF/D whatman) 作为隔膜, 1mol/L 的  $NaClO_4$  溶解在碳酸丙烯酯 (PC) 中作电解液, 组装成 2032 扣式电池。

[0045] 根据包括上述优选实施方式的本发明的实施方式的电极材料的制备: 本发明所用化学试剂均为未经处理的市售药品。多层二维片层结构  $Ti_3C_2$  的制备方法:  $Ti_3AlC_2$  准确称量 1g 倒入带盖的塑料瓶中, 量筒量取 10mL 浓 HF (南京化学试剂有限公司,  $\geq 40.0\%$ ), 缓慢倒入塑料瓶, 盖上瓶盖室温搅拌 18h, 离心分离, 将所得沉淀用蒸馏水洗涤, 真空干燥箱  $80^\circ C$  干燥 12h, 备用。层间距增大的二维片层结构  $Ti_3C_2$  的制备方法: 通过将前一步所得的  $Ti_3C_2$  与 DMSO (南京化学试剂有限公司) 室温搅拌 18h, 离心分离, 将沉淀用无水乙醇和蒸馏水多次洗涤, 真空干燥箱  $80^\circ C$  干燥 12h。 $Ti_3C_2@rGO$  复合柔性薄膜的制备方法: 将用 DMSO 处理的  $Ti_3C_2$  分散于蒸馏水中, 加入适量 GO 溶液, 超声分散制备  $Ti_3C_2$  和 GO 悬浮液, 真空抽滤, 所得薄膜在阴暗处风干。将所得  $Ti_3C_2@GO$  薄膜用气相水合肼低温还原的方法得到  $Ti_3C_2@rGO$  柔性薄膜。 $Ti_3C_2$  和 rGO 柔性薄膜复合材料中,  $Ti_3C_2$  质量分数大于 80%; 其中,  $Ti_3C_2$  颗粒具有 10 层以上 50 层以下片层结构构成。

[0046] 根据本发明的一个实施方法提供的半电池, 该电池包括正极, 该负极包括具有钠离子可逆嵌入脱出能力的  $Ti_3C_2$  二维片层结构的电极材料、具有钠离子可逆嵌入脱出能力的用 DMSO 处理过的  $Ti_3C_2$  二维片层结构的电极材料、具有钠离子可逆嵌入脱出能力的用 DMF 处理过的  $Ti_3C_2$  二维片层结构的电极材料、具有钠离子可逆嵌入脱出能力的  $Ti_3C_2@rGO$  柔性薄膜复合材料。

[0047] 本发明中提供的电极材料包括具有钠离子可逆嵌入脱出能力的  $Ti_3C_2$  二维片层结

构材料、用DMSO处理过的 $Ti_3C_2$ 二维片层结构材料、用DMF处理过的 $Ti_3C_2$ 二维片层结构材料、 $Ti_3C_2@rGO$ 柔性薄膜复合材料作柔性自支撑电极。

[0048] 实施例1

[0049] 实施例1中制备的电极材料包括具有钠离子可逆嵌入脱出能力的 $Ti_3C_2$ 二维片层结构材料。

[0050] 按照上述整体描述多层二维片层结构 $Ti_3C_2$ 电极材料、电极及半电池的制备方法，制备实施例1所需的电极材料、电极和半电池，备用。

[0051] 通过扫描电子显微镜来表征 $Ti_3C_2$ 的微结构，本发明所使用的扫描电子显微镜均为场发射扫描电子显微镜(FESEM, LE01430VP, Germany)。如图1a, b所示，浓HF刻蚀得到的 $Ti_3C_2$ 为不规则的颗粒，每个颗粒由类三明治的片层结构组成，片与片之间有清楚的界线。

[0052] 通过电化学测试来评估测试该材料的储钠活性，本发明所使用的电池测试设备是Land 2001A电池测试仪。如图4a, b, d所示，分别为多层二维片层结构的 $Ti_3C_2$ 作钠离子电池负极所组装的半电池的首圈充放电，循环寿命和倍率性能图。它的首圈放电比容量为 $153.2\text{mAh g}^{-1}$ ，首圈库仑效率仅为47.91%；第二圈放电比容量为 $60.7\text{mAh g}^{-1}$ ，循环50圈后放电比容量为 $56.4\text{mAh g}^{-1}$ ；电流密度为 $50\text{ mA g}^{-1}$ 时，放电比容量为 $59.6\text{mAh g}^{-1}$ ，电流密度增大到 $2000\text{mA g}^{-1}$ 时，放电比容量为 $26.7\text{mAh g}^{-1}$ ，电流密度降低到 $50\text{mA g}^{-1}$ ，放电比容量恢复到 $56.9\text{mAh g}^{-1}$ 。

[0053] 实施例2

[0054] 实施例2中制备的电极材料包括具有钠离子可逆嵌入脱出能力用DMSO处理过的 $Ti_3C_2$ 二维片层结构材料。

[0055] 按照上述整体描述层间距增大的二维片层结构 $Ti_3C_2$ 的电极材料、电极及半电池的制备方法，制备实施例2所需的电极材料、电极和半电池，备用。

[0056] 通过扫描电子显微镜观察层间距增大的二维片层结构 $Ti_3C_2$ 的微结构，如图1c, d所示，与实施例1中样品相比，用DMSO处理的 $Ti_3C_2$ 的层间距明显变大，片与片之间出现显著的狭缝。

[0057] DMSO处理的 $Ti_3C_2$ 电化学性能如图4a, b, d所示，首圈放电比容量为 $480.3\text{mAh g}^{-1}$ ，首圈库仑效率为43.81%；第二圈放电比容量为 $272\text{mAh g}^{-1}$ ，循环50圈后比容量为 $201.8\text{mAh g}^{-1}$ ；电流密度为 $50\text{mA g}^{-1}$ 时，放电比容量为 $192.2\text{mAh g}^{-1}$ ，电流密度增大到 $2000\text{mA g}^{-1}$ 时，放电比容量为 $47.9\text{mAh g}^{-1}$ ，电流密度降低到 $50\text{mA g}^{-1}$ ，放电比容量恢复到 $174.5\text{mAh g}^{-1}$ 。

[0058] 实施例3

[0059] 本实施例与实施例2的不同的地方在于采用有机溶剂DMF处理 $Ti_3C_2$ ，其余与实施例2相同。

[0060] 实施例4

[0061] 实施例4中制备的电极材料包括具有钠离子可逆嵌入脱出的用DMSO的 $Ti_3C_2$ 二维片层结构材料。

[0062] 按照上述整体描述层间距增大的二维片层结构 $Ti_3C_2$ 的电极材料、电极的制备方法，制备实施例4所需的电极材料、电极。所制备的电极为正极，钠片作为对电极，玻璃纤维膜(GF/D whatman)作为隔膜， $1\text{mol/L}$ 的 $\text{NaClO}_4$ 溶解在碳酸丙烯酯(PC)和碳酸乙烯酯(EC)以体积分数1:1混合的溶液中作电解液，组装成2032型扣式电池。

[0063] 实施例4中电池的首圈放电比容量为 $434.6\text{mAh g}^{-1}$ ,首圈库仑效率为 $38.57\%$ ;第二圈放电比容量为 $202.84\text{mAh g}^{-1}$ ,循环50圈后比容量为 $185.8\text{mAh g}^{-1}$ ;电流密度为 $50\text{mA g}^{-1}$ 时,放电比容量为 $172.9\text{mAh g}^{-1}$ ,电流密度增大到 $2000\text{mA g}^{-1}$ 时,放电比容量为 $26.5\text{mAh g}^{-1}$ ,电流密度降低到 $50\text{mA g}^{-1}$ ,放电比容量恢复到 $174.5\text{mAh g}^{-1}$ 。

[0064] 实施例5

[0065] 本实施例与实施例4的不同的地方在于采用有机溶剂DMF替代DMSO处理 $\text{Ti}_3\text{C}_2$ ,其余与实施例4相同。

[0066] 实施例6

[0067] 实施例6中制备的电极材料包括具有钠离子可逆嵌入脱出能力的

[0068]  $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{rGO}$ 复合柔性薄膜。

[0069] 按照上述整体描述中 $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{rGO}$ 复合柔性薄膜和 $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{rGO}$ 复合柔性薄膜作为自支撑电极组装半电池的制作方法,制备实施例6所需的电极材料、电极和半电池。

[0070] 通过扫描电子显微镜观察 $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{rGO}$ 复合柔性薄膜的微观形貌和结构,如图3所示,图3a,b为 $\text{Ti}_2\text{C}_3@\text{GO}$ 复合柔性薄膜正面的扫描电镜图,可以看见 $\text{Ti}_2\text{C}_3$ 颗粒均匀分布在GO薄膜中,GO片层亦无团聚现象;图3c,d为 $\text{Ti}_2\text{C}_3@\text{GO}$ 薄膜侧面的扫描电镜图,复合柔性薄膜的厚度大概为 $100\mu\text{m}$ ,侧面局部放大图进一步说明 $\text{Ti}_2\text{C}_3$ 颗粒镶嵌在GO片层之间。

[0071] 通过电化学测试表征 $\text{Ti}_2\text{C}_3@\text{GO}$ 复合柔性薄膜作自支撑的钠离子电池负极材料的电化学性能,如图4所示,图4a中首圈放电比容量为 $382.5\text{mAh g}^{-1}$ ,首圈库仑效率为 $28.14\%$ ;图4b所示,第二圈放电比容量为 $142\text{mAh g}^{-1}$ ,循环前30圈容量维持在 $150\text{mAh g}^{-1}$ 左右,30圈后容量逐渐增大,到40圈后容量稳定在 $220\text{mAh g}^{-1}$ ,循环50圈容量保持在 $222.9\text{mAh g}^{-1}$ ,容量无衰减;图4c为 $\text{Ti}_2\text{C}_3@\text{GO}$ 复合柔性薄膜作钠离子电池负极材料时,充放电循环200圈的寿命图,循环200圈容量无衰减,放电比容量为 $258.4\text{mAh g}^{-1}$ 。前40圈为缓慢活化的过程,比容量缓慢增大,库仑效率由 $129\%$ 逐渐降低到 $100\%$ ,并在随后的充放电循环中稳定维持在 $100\%$ 左右;从图4d可见,电流密度为 $50\text{mA g}^{-1}$ 时,放电比容量为 $247.5\text{mAh g}^{-1}$ ,电流密度增大到 $2000\text{mA g}^{-1}$ 时,放电比容量仅为 $8\text{mAh g}^{-1}$ ,电流密度降低到 $50\text{mA g}^{-1}$ ,放电比容量恢复到 $251.8\text{mAh g}^{-1}$ 。

[0072] 实施例7

[0073] 本实施例与实施例6的不同的地方在于用有机溶剂DMF替代DMSO处理 $\text{Ti}_3\text{C}_2$ ,其余与实施例6相同。

[0074] 实施例8

[0075] 实施例8中制备的电极材料包括具有钠离子可逆嵌入脱出能力的

[0076]  $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{rGO}$ 复合柔性薄膜。

[0077] 按照上述整体描述中 $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{rGO}$ 复合柔性薄膜的制作方法,制备实施例6所需的电极材料。所制备的电极为正极,钠片作为负极,玻璃纤维膜(GF/D whatman)作为隔膜, $1\text{mol/L}$ 的 $\text{NaClO}_4$ 溶解在碳酸丙烯酯(PC)和碳酸乙烯酯(EC)以体积分数 $1:1$ 混合的溶液中作电解液,组装成2032扣式电池。

[0078] 实施例8中电池的首圈放电比容量为 $364.6\text{mAh g}^{-1}$ ,首圈库仑效率为 $22.17\%$ ;二圈放电比容量为 $112.88\text{mAh g}^{-1}$ ,同样在前40圈出现了电活化现象,循环50圈后比容量为 $195.2\text{mAh g}^{-1}$ ;电流密度为 $50\text{mA g}^{-1}$ 时,放电比容量为 $172.9\text{mAh g}^{-1}$ ,电流密度增大到



2000mA g<sup>-1</sup>时,放电比容量为9.5mAh g<sup>-1</sup>,电流密度降低到50mA g<sup>-1</sup>,放电比容量恢复到171.2mAh g<sup>-1</sup>。

[0079] 实施例9

[0080] 本实施例与实施例8的不同的地方在于用有机溶剂DMF替代DMSO处理 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>,其余与实施例8相同。

[0081] 以上述依据本发明的理想实施例为启示,通过上述的说明内容,相关工作人员完全可以在不偏离本项发明技术思想的范围内,进行多样的变更以及修改。本项发明的技术性范围并不局限于说明书上的内容,必须要根据权利要求范围来确定其技术性范围。

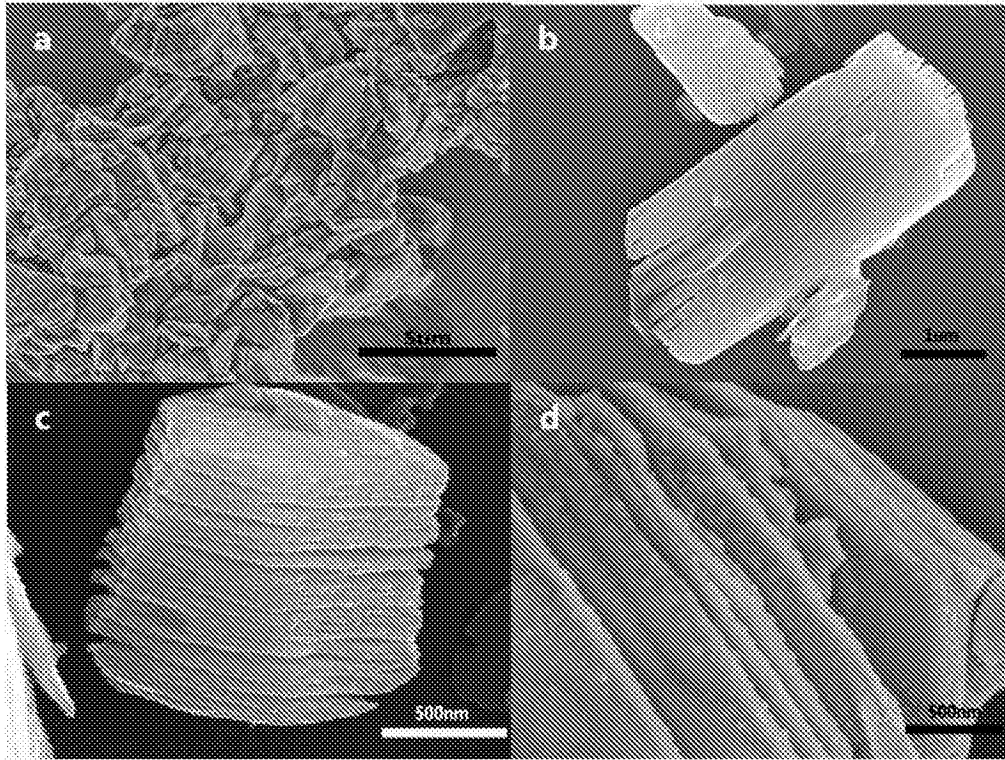


图1

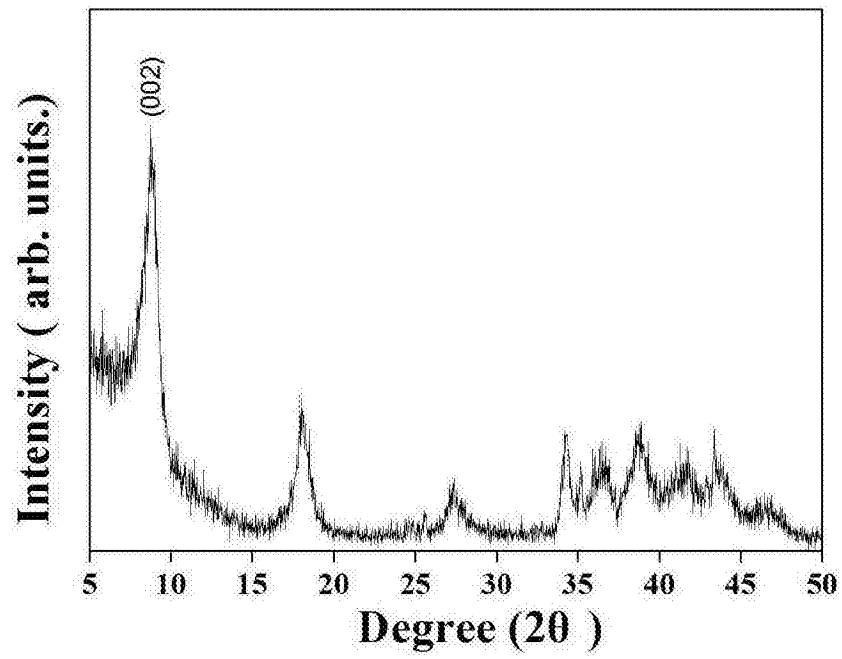


图2

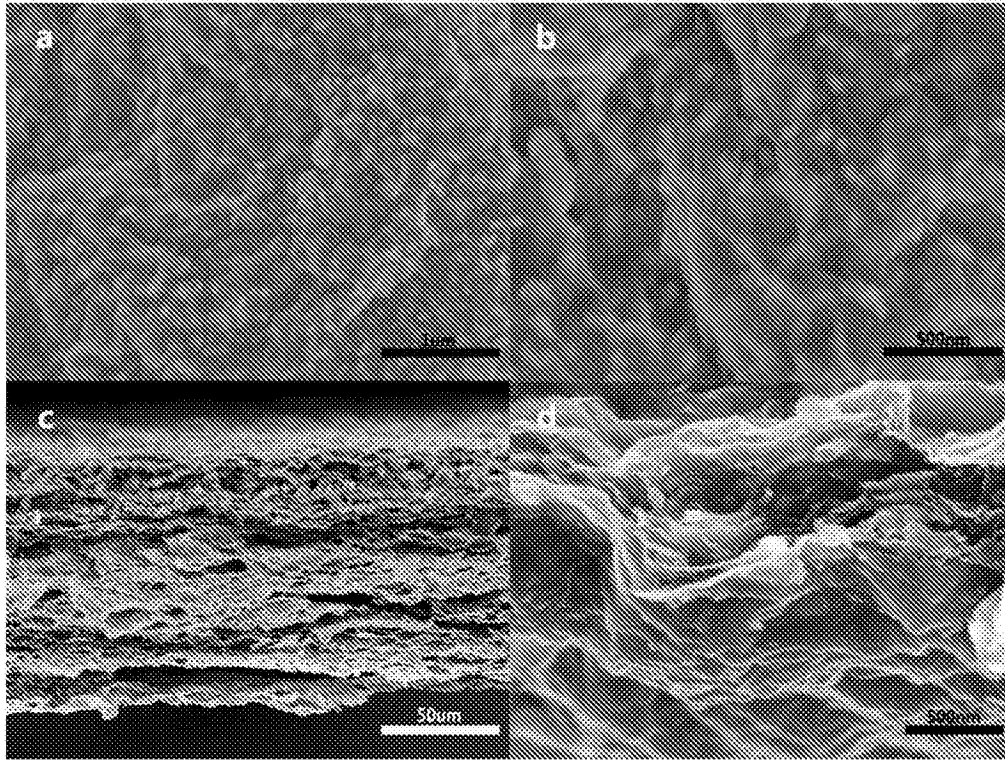


图3

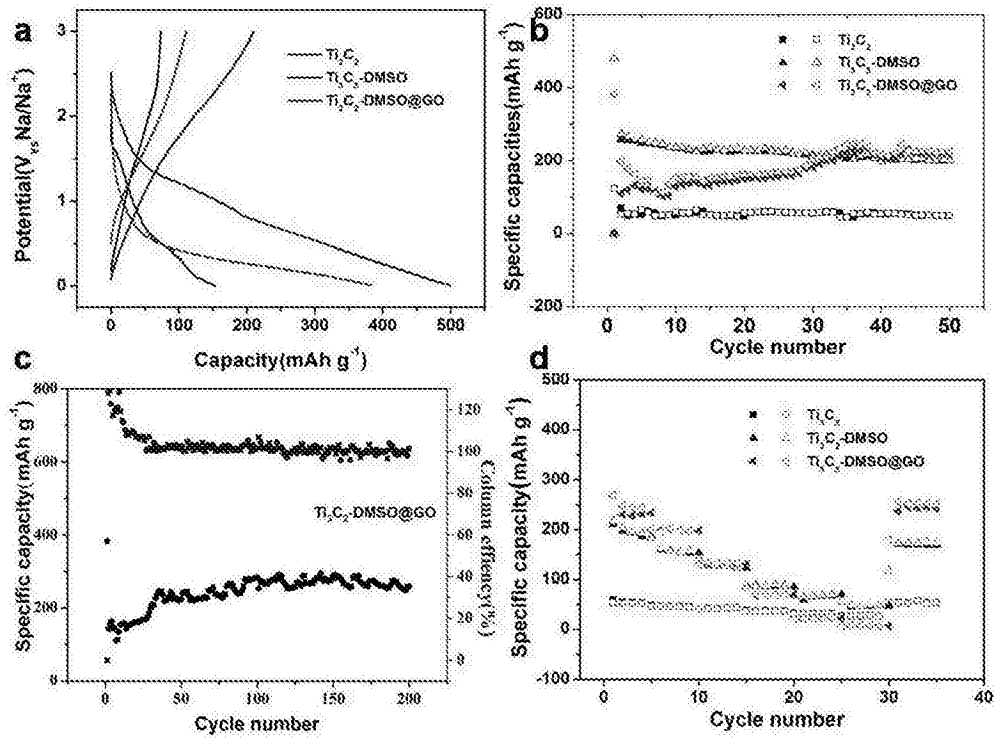


图4



图5