



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106098394 B

(45)授权公告日 2018.05.18

(21)申请号 201610378978.0

H01G 11/86(2013.01)

(22)申请日 2016.05.31

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106098394 A

CN 102602917 A, 2012.07.25,
CN 102751101 A, 2012.10.24,
CN 104495918 A, 2015.04.08,
CN 103601498 A, 2014.02.26,
US 2014333264 A1, 2014.11.13,
CN 102602917 A, 2012.07.25,

(43)申请公布日 2016.11.09

(73)专利权人 西安交通大学
地址 710049 陕西省西安市咸宁路28号

审查员 钱云霞

(72)发明人 阙文修 杨晨辉 汤祎 尹行天
杨亚威 阙美丹

(74)专利代理机构 西安智大知识产权代理事务
所 61215

代理人 张震国

(51)Int.Cl.

H01G 11/24(2013.01)

H01G 11/30(2013.01)

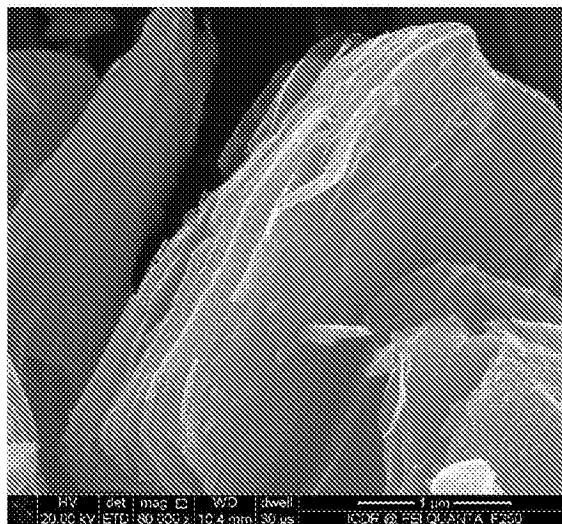
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

二维层状氮掺杂Ti₃C₂“纸”纳米复合材料及其制备方法
及用该材料制备复合电极的方法

(57)摘要

二维层状氮掺杂Ti₃C₂“纸”纳米复合材料及其制备方法
及用该材料制备复合电极的方法。以Ti₃C₂纳米材料为基体,通过尿素化学剥离和热处理氮掺杂制备二维层状氮掺杂Ti₃C₂“纸”纳米
复合电极材料,并将其应用在电化学电容器方面。相比所报道其他制备方法,这种方法能够方便、快捷、环保、安全的控制层片的分层剥离和氮
元素的掺杂。采用尿素剥离Ti₃C₂,即能减小Ti₃C₂纳米片的层数,也能扩大层间距,从而提高了其比表面积;进一步氮掺杂分层Ti₃C₂纳米片,不仅
改善了材料的电导率,而且提高了其赝电容活性位的利用率,最终增强了Ti₃C₂复合电极的比容量、倍率性能等电化学性能。



1. 二维层状氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”纳米复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一:二维层状 Ti_3C_2 纳米材料的制备;

1) 将三元层状 Ti_3AlC_2 陶瓷粉体高能球磨1h-4h,转速400r/min,球料质量比10:1,细化粉体后40℃-60℃烘干,得到粒径在8 μ m-75 μ m的 Ti_3AlC_2 陶瓷粉体;

2) 将步骤1)中所得 Ti_3AlC_2 陶瓷粉体取2g~10g浸没50mL~200mL 35wt%~45wt%氢氟酸溶液中反应6h~120h;搅拌,将腐蚀产物用去离子水离心清洗,直至离心上清液pH在5~6之间;然后用无水乙醇清洗2~4次;将所得固体样品干燥,得到二维层状纳米材料 $MXene-Ti_3C_2$;

3) 将步骤2)所得二维纳米 $MXene-Ti_3C_2$ 取150mg~250mg放入200mL无水乙醇中,搅拌0.5h,滴入0.5mL~2mL的钛酸四丁酯,继续搅拌6h,用无水乙醇离心清洗至无二氧化钛分解,再用去离子水离心清洗,将固体样品烘干,得 $TiO_2/MXene-Ti_3C_2$ 复合材料即二维层状 Ti_3C_2 纳米粉体;

步骤二:二维层状氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”纳米复合材料的制备;

首先,取300-3000mg步骤一的二维层状 Ti_3C_2 纳米粉体加入到10-100g的质量浓度为50%的尿素水溶液中,于40-70℃搅拌均匀;

然后,加入超纯水稀释至 Ti_3C_2 质量的300-1000倍,以频率为40-100Hz,超声分散4-8h;

其次,用超纯水和无水乙醇分别离心分离清洗,每次以4000-9000rpm离心2-4min,得到分离固体,在60-120℃真空干燥,得到二维层状 Ti_3C_2 “纸”纳米材料;

再次,将 Ti_3C_2 “纸”纳米粉体与尿素粉体按照2:1-1:5的质量比混合,研磨5-20min,研磨均匀,并以1-4℃/min的升温速率自室温升至400-900℃保温1-3h进行热处理,随炉冷却至室温,产物即为二维层状氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”纳米复合材料。

2. 一种如权利要求1所述的制备方法制得的二维层状氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”纳米复合材料,其特征在于:氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”纳米复合电极材料由含氮“纸”状的二维层状 Ti_3C_2 纳米片组成,氮元素含量为8-20at.%,且层片厚度为10-50nm。

3. 一种如权利要求2所述的二维层状氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”纳米复合材料制备复合电极的方法,其特征在于,包括以下步骤:

首先,称取1-10mg的PVDF粉末并分散在0.2-2mL的N-甲基吡咯烷酮溶剂中,磁力搅拌至透明粘稠状得混合物;

然后,取1-10mg的导电炭黑加入到上述混合物中搅拌形成均匀的浆料,再取8-80mg的二维层状氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”纳米复合材料加入浆料中,搅拌形成略带粘稠的浆料;

其次,用刮刀将浆料涂在钛箔上,室温干燥后,剪取1*1-3*3cm²的电极片,并放入真空烘箱中于60-120℃下烘干,即为氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”基复合电极。

二维层状氮掺杂Ti₃C₂“纸”纳米复合材料及其制备方法及其用该材料制备复合电极的方法

技术领域

[0001] 本发明属于纳米功能材料及电化学储能器件领域,特别涉及一种二维层状氮掺杂Ti₃C₂“纸”纳米复合材料及其制备方法及其用该材料制备复合电极的方法。

背景技术

[0002] 二维层状过渡金属碳化物Ti₃C₂纳米材料是利用三元层状Ti₃AlC₂化合物层间作用力的差异,通过腐蚀方法将Al层剥离而得。这类纳米材料拥有与石墨烯(Graphene) 类似的二维结构,将其称为MXene。MXene拥有独特的类石墨烯结构,较大的比表面积,良好的导电性,亲水性等特性,使吸附、光催化、锂离子电池、太阳能电池、生物传感器等方面得到了广泛的应用。作为一种新型的储能材料,在超级电容器上,对于MXenes的研究近年来也很多。Yury Gogotsi等人发现,作为超级电容器的电极材料,Ti₃C₂材料表现出了超高的体积比容量。在电化学过程中,电解液中的多种阳离子均能通过插层作用进入到二维Ti₃C₂层间。这一点,通过在不同充放电状态下的 XRD图谱,可以清晰的反映出电极材料层间距的变化,进而说明阳离子的嵌入/脱出。尽管在体积比容量上可以达到350F/cm³,但质量比容量还较低,只有100F/g左右。然而Ti₃C₂纳米材料自身导电性和比容量偏低,导致其电化学性能欠佳,MXene基电化学电容器的应用也有待进一步探究。

[0003] 研究发现N₂H₄·H₂O等有机小分子可以插层Ti₃C₂T_x、TiNbCT_x、Ti₃CNT_x,增大 MXene层间距。其中,二甲基亚砜(DMSO)插层Ti₃C₂T_x后,经超声波处理,可完全分层得到像“纸”一样形貌的纳米Ti₃C₂T_x薄片(≤5层Ti₃C₂T_x),而插层之前Ti₃C₂T_x的厚度大约有10层左右。浸泡在常见的酸碱盐溶液中,Li⁺、Na⁺、Mg²⁺、K⁺、NH₄⁺和Al³⁺等阳离子可自发进入Ti₃C₂T_x层间,引起c轴方向不同程度的膨胀,电化学性能得到大幅提高。插层和分层是改性粘土的重要方法之一,从结构和性能上看,MXenes是一类“导电亲水粘土”,因此,制备有机插层MXene复合物和“MXene纸”是未来研究的重点。

[0004] 氮掺杂的方式更多,如在前驱体中加入三聚氰胺、聚苯胺,或采用氨化、等离子体等方法处理材料,均可实现氮掺杂。氮掺杂的种类分为骨架氮,即季氮(N-Q)、吡啶氮(N-6)、吡咯氮(N-5)、氧化氮(N-X)。Mentus et al.直接炭化改性过的聚苯胺,得到富含氮的纳米炭材料,5mV/s时其最高比电容为410F/g。Tkachev et al.则系统地考察了不同掺氮量对炭纳米纤维的结构及电导率的影响,认为氮的引入导致石墨晶格扭曲,从而产生缺陷。当掺杂3.1wt.%的氮时,由于π电子的离域的缘故,导致材料的电导率最高。Kang和Choi et al.用等离子体法在石墨稀中掺氮,通过扫描光电子显微镜观测氮的构型和边缘氮和平面氮的分配比例,认为平面氮构型才是取得高比电容的原因。该氮掺杂的石墨稀表现出良好的电化学性能,如循环寿命高达20万次,单电极比电容为280F/g。Zhang et al.通过在溶胶凝胶过程中添加三聚氰胺,得到富氮中孔炭,不但具有高的孔容(2.49cm³/g),较高的比表面积(777m²/g),在0.2A/g下,材料的比电容为245F/g。利用这些掺杂的含氮官能团,可以进一步均匀的负载金属氧化物颗粒,提高赝电容活性位的利用率。值得注意的是,在有机电解液、

碱性电解液和中性电解液中,因为没有氮参与赝电容反应,导致材料的比电容比在酸性电解液中要低。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种二维层状氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”纳米复合材料及其制备方法及用该材料制备复合电极的方法,以 Ti_3C_2 纳米材料为基体,通过尿素化学剥离和氮掺杂制备二维氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”纳米复合电极材料,并将其应用在电化学电容器方面,所制备的二维层状材料将展现出优异的电化学性能。

[0006] 本发明二维层状氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”纳米复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0007] 步骤一:二维层状 Ti_3C_2 纳米材料的制备;

[0008] 1) 将三元层状 Ti_3AlC_2 陶瓷粉体高能球磨1h-4h,转速400r/min,球料质量比10:1,细化粉体后40℃-60℃烘干,得到粒径在8 μ m-75 μ m的 Ti_3AlC_2 陶瓷粉体;

[0009] 2) 将步骤1)中所得 Ti_3AlC_2 陶瓷粉体取2g~10g浸没50mL~200mL 35wt%~45wt%氢氟酸溶液中反应6h~120h;搅拌,将腐蚀产物用去离子水离心清洗,直至离心上清液pH在5~6之间;然后用无水乙醇清洗2~4次;将所得固体样品干燥,得到二维层状纳米材料MXene- Ti_3C_2 ;

[0010] 3) 将步骤2)所得二维纳米MXene- Ti_3C_2 取150mg~250mg放入200mL 无水乙醇中,搅拌0.5h,滴入0.5mL~2mL的钛酸四丁酯,继续搅拌6h,用无水乙醇离心清洗至无二氧化钛分解,再用去离子水离心清洗,将固体样品烘干,得 TiO_2 /MXene- Ti_3C_2 复合材料即二维层状 Ti_3C_2 纳米粉体;

[0011] 步骤二:二维层状氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”纳米复合材料的制备;

[0012] 首先,取300-3000mg步骤一的 Ti_3C_2 纳米粉体加入到10-100g的质量浓度为50%的尿素水溶液中,于40-70℃搅拌均匀;

[0013] 然后,加入超纯水稀释至 Ti_3C_2 质量的300-1000倍,以频率为40-100Hz,超声分散4-8h;

[0014] 其次,用超纯水和无水乙醇分别离心分离清洗,每次以4000-9000rpm离心 2-4min,得到分离固体,在60-120℃真空干燥,得到二维层状 Ti_3C_2 “纸”纳米材料;

[0015] 再次,将 Ti_3C_2 “纸”与尿素固体按照2:1-1:5的质量比混合,研磨5-20min,分散均匀,并以1-4℃/min的升温速率自室温升温至400-900℃保温1-3h进行热处理,随炉冷却至室温,产物即为二维层状氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”纳米复合材料。

[0016] 由上述制备方法制得的二维层状氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”纳米复合材料为氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”纳米复合电极材料由含氮“纸”状的二维层状 Ti_3C_2 纳米片组成,氮元素含量为 8-20at.%,且层片厚度为10-50nm。

[0017] 二维层状氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”纳米复合材料制备复合电极的方法,包括以下步骤:

[0018] 首先,称取1-10mg的PVDF粉末并分散在0.2-2mL的N-甲基吡咯烷酮溶剂中,磁力搅拌至透明粘稠状得混合物;

[0019] 然后,取1-10mg的导电炭黑加入到上述混合物中搅拌形成均匀的浆料,再取 8-80mg的二维层状氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”纳米复合材料加入浆料中,搅拌形成略带粘稠的浆料;

[0020] 其次,用刮刀将浆料涂在钛箔上,室温干燥后,剪取1*1-3*3cm²的电极片,并放入

真空烘箱中于60-120℃下烘干,即为氮掺杂Ti₃C₂“纸”基复合电极。

[0021] 将氮掺杂Ti₃C₂“纸”基复合电极作为工作电极,铂片电极(面积与工作电极相同)为辅助电极,银氯化银为参比电极,在6mol/L的KOH电解液下,组装电化学电容器三电极系统。

[0022] 本发明的有益效果:

[0023] 本发明以Ti₃C₂纳米材料为基体,通过尿素化学剥离和热处理氮掺杂制备二维层状氮掺杂Ti₃C₂“纸”纳米复合电极材料,并将其应用在电化学电容器方面。相比所报道其他制备方法,这种方法能够方便、快捷、环保、安全的控制层片的分层剥离和氮元素的掺杂。采用尿素剥离Ti₃C₂,即能减小Ti₃C₂纳米片的层数,也能扩大层间距,从而提高了其比表面积;进一步氮掺杂分层Ti₃C₂纳米片,不仅改善了材料的电导率,而且提高了其赝电容活性位的利用率,最终增强了Ti₃C₂复合电极的比容量、倍率性能等电化学性能。在超级电容器等电极材料储能领域,二维层状氮掺杂Ti₃C₂“纸”纳米复合电极材料将拥有更高的电化学性能。并且为其进一步在锂离子电池等其它电子器件上的应用奠定了基础。此外,这种化学剥离和热处理方法由于其设备要求低、操作简便、成本低廉等优势,有利于工业化大规模生产。

附图说明

[0024] 图1为实施例1制备二维层状氮掺杂Ti₃C₂“纸”纳米复合材料的SEM。

[0025] 图2为实施例1制备二维层状氮掺杂Ti₃C₂“纸”纳米复合材料的XRD。

[0026] 图3为实施例1制备二维层状氮掺杂Ti₃C₂“纸”纳米复合材料的SEM和EDS图。

[0027] 图4为实施例1制备的氮掺杂Ti₃C₂“纸”纳米复合电极在三电极系统下不同扫描速率的循环伏安曲线。

[0028] 图5为实施例1制备的氮掺杂Ti₃C₂“纸”纳米复合电极在不同扫描速率下MnO₂-Ti₃C₂基复合电极和Ti₃C₂基复合电极的比容量。

具体实施方式

[0029] 下面结合附图与实施例对本发明做进一步详细说明。

[0030] 实施例1:

[0031] 二维层状氮掺杂Ti₃C₂“纸”纳米复合材料的制备包括:

[0032] 步骤一:二维层状Ti₃C₂纳米材料的制备;

[0033] 按照专利201410812056.7的方法合成二维层状Ti₃C₂纳米材料;

[0034] 步骤二:二维层状氮掺杂Ti₃C₂“纸”纳米复合材料的制备;

[0035] 首先,取300mg步骤一的Ti₃C₂纳米粉体加入到10g的质量浓度为50%的尿素水溶液中,于60℃搅拌均匀;

[0036] 然后,加入超纯水稀释至Ti₃C₂质量的500倍,以频率为60Hz,超声分散6h;

[0037] 其次,用超纯水和无水乙醇分别离心分离清洗,每次以5000rpm离心4min,得到分离固体,在80℃真空干燥,得到二维层状Ti₃C₂“纸”纳米材料;

[0038] 再次,将Ti₃C₂“纸”与尿素固体按照1:1的质量比混合,研磨10min,分散均匀,并以2℃/min的升温速率自室温升温至500℃保温3h进行热处理,随炉冷却至室温,产物即为二维层状氮掺杂Ti₃C₂“纸”纳米复合材料。

[0039] 所制备的氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”纳米复合电极材料由含氮“纸”状的二维层状 Ti_3C_2 纳米片组成,氮元素含量为8-20at.%,且层片厚度为10-50nm。

[0040] 图1-3为所得氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”纳米复合材料的SEM、XRD和EDS图,可以看出 Ti_3C_2 纳米片片变薄,层数减小,扩大了层间距,提高了层状材料的比表面积;而且氮掺杂不仅改善了材料的电导率,而且提高了其赝电容活性位的利用率,增强了 Ti_3C_2 复合电极的比容量、倍率性能等电化学性能,使氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”纳米复合材料的电化学性能更优于纯的 Ti_3C_2 。

[0041] 二维层状氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”纳米复合材料制备复合电极的方法,包括以下步骤:

[0042] 首先,称取2mg的PVDF粉末并分散在0.4mL的N-甲基吡咯烷酮溶剂中,磁力搅拌至透明粘稠状得混合物;

[0043] 然后,取2mg的导电炭黑加入到上述混合物中搅拌形成均匀的浆料,再取16mg 的二维层状氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”纳米复合材料加入浆料中,搅拌形成略带粘稠的浆料;

[0044] 其次,用刮刀将浆料涂在钛箔上,室温干燥后,剪取 $1*1cm^2$ 的电极片,并放入真空烘箱中于 $80^\circ C$ 下烘干,即为氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”基复合电极。

[0045] 将氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”基复合电极作为工作电极,铂片电极($1*1cm^2$)为辅助电极,银氯化银为参比电极,在6mol/L的KOH电解液下,组装电化学电容器三电极系统,使用上海辰华CHI660E电化学工作站测试氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”基复合电极的电化学性能,如线性循环伏安曲线、恒电流充放电、交流阻抗。图4和图5为氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”基复合电极在不同扫描速率下的CV曲线及质量比容量值,可以看出氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”基复合电极拥有良好的比容量和倍率性能,将有望应用在电化学电容器电极上。

[0046] 实施例2:

[0047] 二维层状氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”纳米复合材料的制备包括:

[0048] 步骤一:二维层状 Ti_3C_2 纳米材料的制备;

[0049] 按照专利201410812056.7的方法合成二维层状 Ti_3C_2 纳米材料;

[0050] 步骤二:二维层状氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”纳米复合材料的制备;

[0051] 首先,取1000mg步骤二的 Ti_3C_2 纳米粉体加入到30g的质量浓度为50%的尿素水溶液中,于 $50^\circ C$ 搅拌均匀;

[0052] 然后,加入超纯水稀释至 Ti_3C_2 质量的300倍,以频率为40Hz,超声分散4h;

[0053] 其次,用超纯水和无水乙醇分别离心分离清洗,每次以7000rpm离心3min,得到分离固体,在 $60^\circ C$ 真空干燥,得到二维层状 Ti_3C_2 “纸”纳米材料;

[0054] 再次,将 Ti_3C_2 “纸”与尿素固体按照2:1的质量比混合,研磨15min,分散均匀,并以 $1^\circ C/min$ 的升温速率自室温升温至 $800^\circ C$ 保温2h进行热处理,随炉冷却至室温,产物即为二维层状氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”纳米复合材料。

[0055] 所制备的氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”纳米复合电极材料由含氮“纸”状的二维层状 Ti_3C_2 纳米片组成,氮元素含量为8-20at.%,且层片厚度为10-50nm。

[0056] 二维层状氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”纳米复合材料制备复合电极的方法,包括以下步骤:

[0057] 首先,称取1mg的PVDF粉末并分散在0.2mL的N-甲基吡咯烷酮溶剂中,磁力搅拌至透明粘稠状得混合物;

[0058] 然后,取5mg的导电炭黑加入到上述混合物中搅拌形成均匀的浆料,再取40mg 的

二维层状氮掺杂Ti₃C₂“纸”纳米复合材料加入浆料中,搅拌形成略带粘稠的浆料;

[0059] 其次,用刮刀将浆料涂在钛箔上,室温干燥后,剪取1*1cm²的电极片,并放入真空烘箱中于60℃下烘干,即为氮掺杂Ti₃C₂“纸”基复合电极。

[0060] 再次,将氮掺杂Ti₃C₂“纸”基复合电极作为工作电极,铂片电极(1*1cm²)为辅助电极,银氯化银为参比电极,在6mol/L的KOH电解液下,组装电化学电容器三电极系统,使用上海辰华CHI660E电化学工作站测试氮掺杂Ti₃C₂“纸”基复合电极的电化学性能,如线性循环伏安曲线、恒电流充放电、交流阻抗。

[0061] 实施例3:

[0062] 二维层状氮掺杂Ti₃C₂“纸”纳米复合材料的制备包括:

[0063] 步骤一:二维层状Ti₃C₂纳米材料的制备;

[0064] 按照专利201410812056.7的方法合成二维层状Ti₃C₂纳米材料;

[0065] 步骤二:二维层状氮掺杂Ti₃C₂“纸”纳米复合材料的制备;

[0066] 首先,取1800mg步骤二的Ti₃C₂纳米粉体加入到50g的质量浓度为50%的尿素水溶液中,于70℃搅拌均匀;

[0067] 然后,加入超纯水稀释至Ti₃C₂质量的700倍,以频率为80Hz,超声分散5h;

[0068] 其次,用超纯水和无水乙醇分别离心分离清洗,每次以4000rpm离心4min,得到分离固体,在120℃真空干燥,得到二维层状Ti₃C₂“纸”纳米材料;

[0069] 再次,将Ti₃C₂“纸”与尿素固体按照1:3的质量比混合,研磨8min,分散均匀,并以4℃/min的升温速率自室温升温至400℃保温1h进行热处理,随炉冷却至室温,产物即为二维层状氮掺杂Ti₃C₂“纸”纳米复合材料。

[0070] 所制备的氮掺杂Ti₃C₂“纸”纳米复合电极材料由含氮“纸”状的二维层状Ti₃C₂纳米片组成,氮元素含量为8-20at.%,且层片厚度为10-50nm。

[0071] 二维层状氮掺杂Ti₃C₂“纸”纳米复合材料制备复合电极的方法,包括以下步骤:

[0072] 首先,称取5mg的PVDF粉末并分散在1mL的N-甲基吡咯烷酮溶剂中,磁力搅拌至透明粘稠状得混合物;

[0073] 然后,取1mg的导电炭黑加入到上述混合物中搅拌形成均匀的浆料,再取8mg 的二维层状氮掺杂Ti₃C₂“纸”纳米复合材料加入浆料中,搅拌形成略带粘稠的浆料;

[0074] 其次,用刮刀将浆料涂在钛箔上,室温干燥后,剪取1*2cm²的电极片,并放入真空烘箱中于100℃下烘干,即为氮掺杂Ti₃C₂“纸”基复合电极。

[0075] 再次,将氮掺杂Ti₃C₂“纸”基复合电极作为工作电极,铂片电极(1*2cm²)为辅助电极,银氯化银为参比电极,在6mol/L的KOH电解液下,组装电化学电容器三电极系统,使用上海辰华CHI660E电化学工作站测试氮掺杂Ti₃C₂“纸”基复合电极的电化学性能,如线性循环伏安曲线、恒电流充放电、交流阻抗。

[0076] 实施例4:

[0077] 二维层状氮掺杂Ti₃C₂“纸”纳米复合材料的制备包括:

[0078] 步骤一:二维层状Ti₃C₂纳米材料的制备;

[0079] 按照专利201410812056.7的方法合成二维层状Ti₃C₂纳米材料;

[0080] 步骤二:二维层状氮掺杂Ti₃C₂“纸”纳米复合材料的制备;

[0081] 首先,取2400mg步骤二的Ti₃C₂纳米粉体加入到80g的质量浓度为50%的尿素水溶

液中,于40℃搅拌均匀;

[0082] 然后,加入超纯水稀释至 Ti_3C_2 质量的850倍,以频率为100Hz,超声分散8h;

[0083] 其次,用超纯水和无水乙醇分别离心分离清洗,每次以9000rpm离心2min,得到分离固体,在100℃真空干燥,得到二维层状 Ti_3C_2 “纸”纳米材料;

[0084] 再次,将 Ti_3C_2 “纸”与尿素固体按照1:5的质量比混合,研磨20min,分散均匀,并以4℃/min的升温速率自室温升温至600℃保温3h进行热处理,随炉冷却至室温,产物即为二维层状氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”纳米复合材料。

[0085] 所制备的氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”纳米复合电极材料由含氮“纸”状的二维层状 Ti_3C_2 纳米片组成,氮元素含量为8-20at.%,且层片厚度为10-50nm。

[0086] 二维层状氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”纳米复合材料制备复合电极的方法,包括以下步骤:

[0087] 首先,称取8mg的PVDF粉末并分散在1.5mL的N-甲基吡咯烷酮溶剂中,磁力搅拌至透明粘稠状得混合物;

[0088] 然后,取10mg的导电炭黑加入到上述混合物中搅拌形成均匀的浆料,再取80mg 的二维层状氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”纳米复合材料加入浆料中,搅拌形成略带粘稠的浆料;

[0089] 其次,用刮刀将浆料涂在钛箔上,室温干燥后,剪取 $3*3cm^2$ 的电极片,并放入真空烘箱中于120℃下烘干,即为氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”基复合电极。

[0090] 再次,将氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”基复合电极作为工作电极,铂片电极($3*3cm^2$)为辅助电极,银氯化银为参比电极,在6mol/L的KOH电解液下,组装电化学电容器三电极系统,使用上海辰华CHI660E电化学工作站测试氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”基复合电极的电化学性能,如线性循环伏安曲线、恒电流充放电、交流阻抗。

[0091] 实施例5:

[0092] 二维层状氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”纳米复合材料的制备包括:

[0093] 步骤一:二维层状 Ti_3C_2 纳米材料的制备;

[0094] 按照专利201410812056.7的方法合成二维层状 Ti_3C_2 纳米材料;

[0095] 步骤二:二维层状氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”纳米复合材料的制备;

[0096] 首先,取3000mg步骤二的 Ti_3C_2 纳米粉体加入到100g的质量浓度为50%的尿素水溶液中,于50℃搅拌均匀;

[0097] 然后,加入超纯水稀释至 Ti_3C_2 质量的1000倍,以频率为50Hz,超声分散7h;

[0098] 其次,用超纯水和无水乙醇分别离心分离清洗,每次以8000rpm离心3min,得到分离固体,在90℃真空干燥,得到二维层状 Ti_3C_2 “纸”纳米材料;

[0099] 再次,将 Ti_3C_2 “纸”与尿素固体按照1:4的质量比混合,研磨5min,分散均匀,并以2℃/min的升温速率自室温升温至900℃保温2h进行热处理,随炉冷却至室温,产物即为二维层状氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”纳米复合材料。

[0100] 所制备的氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”纳米复合电极材料由含氮“纸”状的二维层状 Ti_3C_2 纳米片组成,氮元素含量为8-20at.%,且层片厚度为10-50nm。

[0101] 二维层状氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”纳米复合材料制备复合电极的方法,包括以下步骤:

[0102] 首先,称取10mg的PVDF粉末并分散在2mL的N-甲基吡咯烷酮溶剂中,磁力搅拌至透明粘稠状得混合物;

[0103] 然后,取8mg的导电炭黑加入到上述混合物中搅拌形成均匀的浆料,再取65mg 的

二维层状氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”纳米复合材料加入浆料中,搅拌形成略带粘稠的浆料;

[0104] 其次,用刮刀将浆料涂在钛箔上,室温干燥后,剪取 $3*3cm^2$ 的电极片,并放入真空烘箱中于 $90^{\circ}C$ 下烘干,即为氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”基复合电极。

[0105] 将氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”基复合电极作为工作电极,铂片电极($3*3cm^2$)为辅助电极,银氯化银为参比电极,在 $6mol/L$ 的 KOH 电解液下,组装电化学电容器三电极系统,使用上海辰华CHI660E电化学工作站测试氮掺杂 Ti_3C_2 “纸”基复合电极的电化学性能,如线性循环伏安曲线、恒电流充放电、交流阻抗。

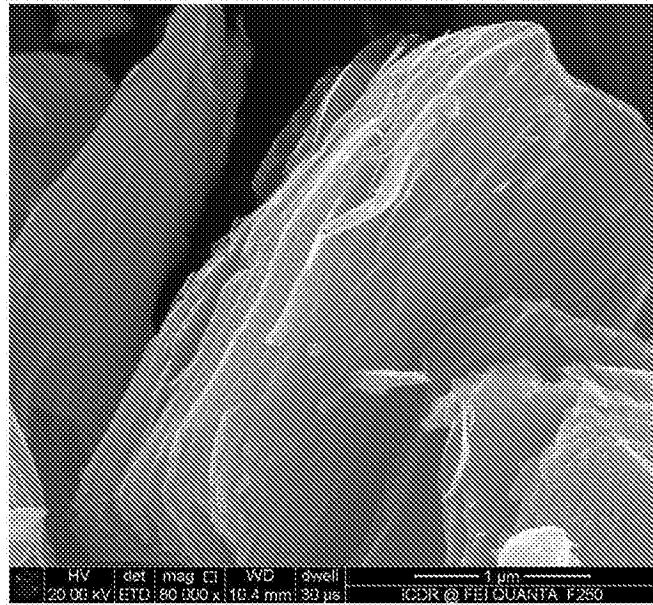


图1

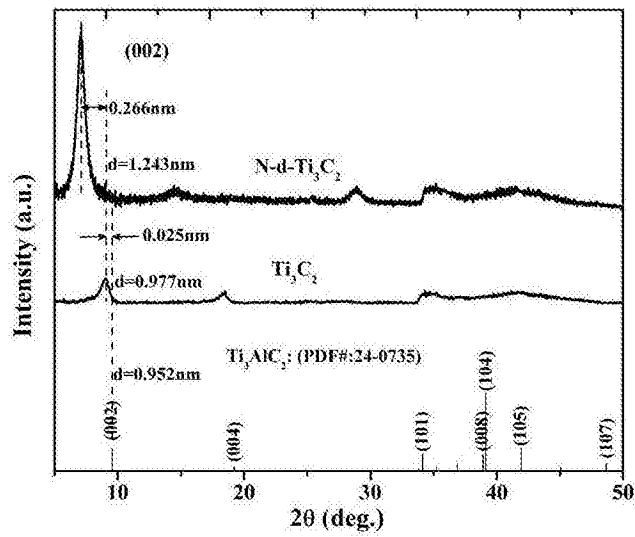


图2

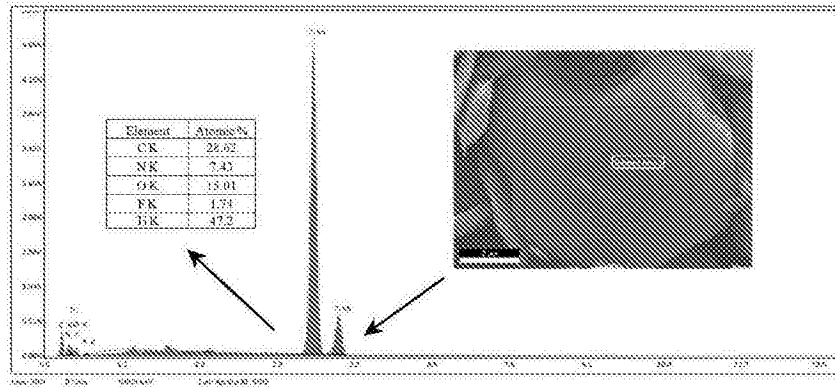


图3

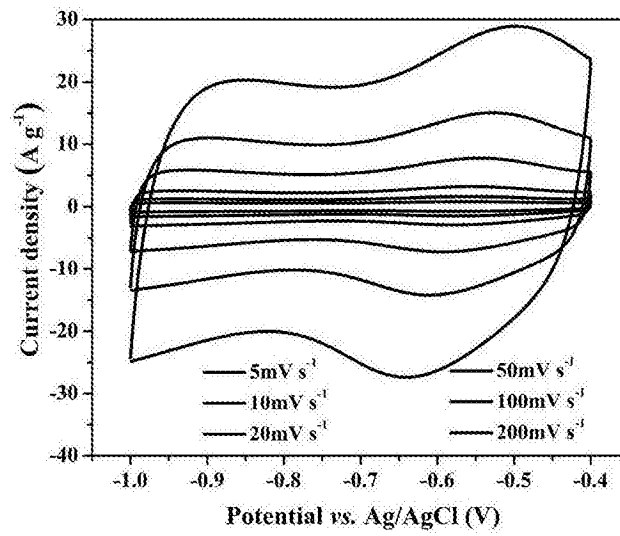


图4

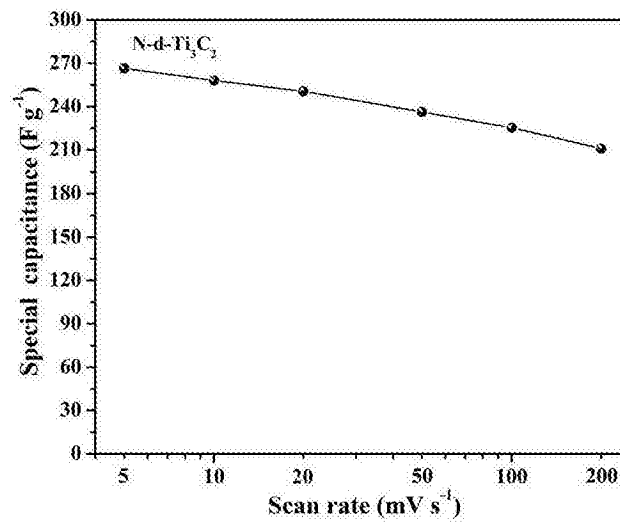


图5