



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113346054 B

(45) 授权公告日 2022.04.08

(21) 申请号 202110439488.8

H01M 4/38 (2006.01)

(22) 申请日 2021.04.23

H01M 4/583 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113346054 A

(56) 对比文件

CN 109449405 A, 2019.03.08

CN 104953089 A, 2015.09.30

CN 109449404 A, 2019.03.08

(43) 申请公布日 2021.09.03

(73) 专利权人 西交利物浦大学

地址 215123 江苏省苏州市工业园区仁爱路111号

审查员 冯婷

(72) 发明人 耿显葳 杨莉 赵策洲 易若玮

刘晨光 孙艺

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有

限公司 32103

代理人 马明渡 陈昊宇

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

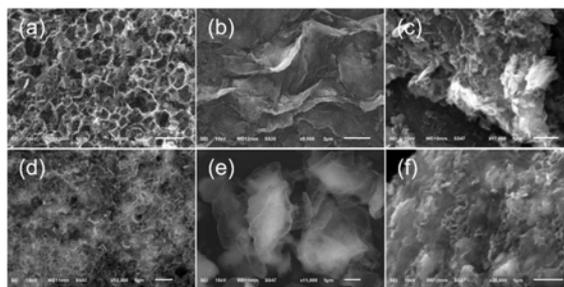
权利要求书2页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

MXene-碳纳米笼-硫复合材料的制备方法及应用

(57) 摘要

一种MXene-碳纳米笼-硫复合材料的制备方法及应用,以MAX相 Ti_3AlC_2 为原料,通过化学刻蚀法得到层片状的二维MXene材料。以柠檬酸钠粉末为原料,通过碳化和化学刻蚀法得到碳纳米笼材料。再将两者超声分散混合,得到MXene-碳纳米笼复合材料。最后,高温下将单质硫融入MXene-碳纳米笼粉末,得到MXene-碳纳米笼-硫复合材料作为锂硫电池的正极。该电极材料有着优异的导电性,增加了MXene的层间距,暴露出更多的活性位点和官能团,有利于对多硫化物的捕捉。因此,其电池有着高的放电比容量和良好的循环性能。



1. 一种MXene-碳纳米笼-硫复合材料的制备方法,其特征在于:包括片状MXene的制备以及碳纳米笼的制备;

其中,所述片状MXene的制备步骤如下:

步骤一、将氟化锂加入到27~37wt% 的盐酸中,其中每40ml 盐酸加入1~3g氟化锂;在转速300~600rpm下搅拌20~50min,使得氟化锂和盐酸充分反应生成氟化氢;

步骤二、将MAX-Ti₃AlC₂缓慢加入步骤一生成的反应液中,其中MAX-Ti₃AlC₂与步骤一中所述氟化锂的质量比为1:0.5~2;然后将反应温度调至30~40度,持续搅拌12~48小时,使得MAX-Ti₃AlC₂中的Al被充分刻蚀掉,得到Ti₃C₂;

步骤三、将步骤二完成后的反应液在3500~8000 rpm的转速下离心,离心后将上清液去除,并于沉淀中加入去离子水,其中每使用步骤一中所述盐酸40ml,需要去离子水25~100ml,充分摇匀以使沉淀与去离子水混合均匀;然后超声处理15~25分钟,以使得沉淀物重新被均匀分散在溶液中;最后将此溶液继续离心,重复本步骤三 4~6次将氟化氢清洗干净;

步骤四、在沉淀中加入乙醇,其中每使用步骤一中所述盐酸40ml,需要乙醇25~100ml,充分摇匀;超声处理1~2小时,以此实现对MXene的插层操作,进而获得少层的MXene分散液;接着在8000~10000rpm的转速下离心,充分收集下层沉淀物,然后放入真空干燥箱中使用50~75度的温度干燥6~12小时,得到少层片状的MXene粉末;

其中,所述碳纳米笼的制备步骤如下:

步骤一、将柠檬酸钠粉末球磨6~12小时;

步骤二、将球磨后的柠檬酸钠粉末在惰性气体保护下使用600~900度的温度加热1~3小时,以将柠檬酸钠粉末碳化;

步骤三、将碳化后的柠檬酸钠粉末加入10~25wt%的盐酸溶液中,反应12~24小时,用于刻蚀掉碳以外的杂质;

步骤四、经过滤、水洗和干燥,得到三维结构多孔的碳纳米笼粉末;

其中,当所述片状MXene以及所述碳纳米笼均制备完成后,进行MXene-碳纳米笼复合材料的制备,其制备步骤包括:

步骤一、将所述片状MXene的粉末和所述碳纳米笼的粉末以质量比7:1~5混合,加入到去离子水中,其中每1g混合粉末使用100~200ml去离子水;超声分散20~50min,得到MXene-碳纳米笼的水分散液;

步骤二、将此分散液置入真空干燥箱中,抽真空并加热到50~75度,保持48~72小时以充分干燥水分,得到MXene-碳纳米笼复合材料的粉末;

其中,当所述MXene-碳纳米笼复合材料制备完成后,进行MXene-碳纳米笼-硫复合材料的制备,其制备步骤包括:

将所述MXene-碳纳米笼复合材料的粉末与硫单质以质量比1:3~5研磨混合;再将混合后的粉末放入密封器皿中,加热到140~160度将硫融入MXene-碳纳米笼复合材料的粉末,并保持6~12小时;然后,冷却到室温,得到MXene-碳纳米笼-硫复合材料的粉末。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述超声处理以及所述超声分散使用的超声频率为40~50KHz,超声功率为600~800W。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:于所述片状MXene的制备以及所述MXene-碳纳米笼复合材料的制备中,将含有MXene的材料真空干燥后,保持真空环境并自然

冷却至室温,再去真空取出。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:于所述碳纳米笼的制备中,在步骤四中,水洗次数为2~5遍,干燥过程为在真空干燥箱中70~85度干燥4~6小时。

5. 一种应用MXene-碳纳米笼-硫复合材料的锂硫电池,其特征在于:

将权利要求1所述的制备方法中制备得到的MXene-碳纳米笼-硫复合材料作为正极材料应用于正极中,该正极制作的步骤包括:

按照所述正极材料:乙炔黑:粘结剂= 8:1:1的质量比进行混合,形成混合物,再加入N-甲基吡咯烷酮为溶剂,研磨成浆,然后均匀地在铝箔集流体上涂膜后制成电极,并于温度为50~75度的真空环境中干燥8~24小时,制成所述正极;

以锂片作为负极,其中电解液为1M 的双三氟甲烷磺酰亚胺锂按1:1的体积比溶于1,3-二氧戊环和乙二醇二甲醚中,其中1,3-二氧戊环和乙二醇二甲醚的质量比为1:0.4~2。

6. 根据权利要求5所述的锂硫电池,其特征在于:所述涂膜的载硫量为1~2mg/cm²。

7. 根据权利要求5所述的锂硫电池,其特征在于:将包括所述正极以及所述负极的各组件在具有惰性气体环境的手套箱中组装,得到锂硫电池。

MXene-碳纳米笼-硫复合材料的制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及属于材料化学领域,具体涉及一种先通过超声制备MXene-碳纳米笼复合材料,再进行融硫混合过程得到MXene-碳纳米笼-硫复合锂硫电池正极材料的方法。

背景技术

[0002] 近些年来,随着电动汽车及各种日常生活电子用品的飞速发展,人们对高能量密度储能器件的要求越来越高。因此,只有较低理论容量的传统锂离子电池已经不能满足当下的需求。锂硫电池由于其较高的理论比容量(1675mAh/g)和能量密度(2600Wh/Kg),同时,硫是一种环境友好型材料,在地球上广泛存在,且毒性小、制备成本低,因此锂硫电池被认为是下一代二次电池的重要发展方向之一。

[0003] 然而,硫单质却存在三个主要的缺陷,限制了锂硫电池的商业化应用。首先,硫本身导电性很差,因此电子很难以传输发生电化学反应,电极的反应效率低,从而导致了活性物质硫的低利用率。其次,与传统的锂离子电池不同,锂硫电池在充放电的过程中,硫与锂发生反应,其充放电过程是环状S₈分子形成可溶性以及不溶性多硫化物的过程,多硫化物会溶解在电解液并发生迁移,从而产生“穿梭”效应。这会导致活性物质硫的损失以及锂负极的腐蚀,使得循环寿命短。最后,硫在充电过程中形成密度小于硫的硫化锂,使电极体积发生膨胀,大约80%,而充放电过程中反复地体积缩放会使得电极材料开裂和脱落,长此以往将导致容量的降低。

[0004] 为了解决这些缺陷,研究者们采用了很多方法,其中近些年新兴了一种层状二维材料MXene。它是一种具有类石墨烯结构的过渡金属碳钛化物纳米材料,一般通过化学液相法刻蚀掉前驱体MAX相中的第IIIA/IVA元素得到,有着优良的导电性和对多硫化物的捕捉能力。然而由于表面基团的强相互作用,通过强酸刻蚀的MXene仍旧不能够以单层片的形式均匀分散,容易团聚,使得比表面积减小,阻碍了其在锂硫电池的应用。

[0005] 因此,如何解决上述现有技术存在的不足,便成为本发明所要研究解决的课题。

发明内容

[0006] 本发明目的是提供一种MXene-碳纳米笼-硫复合材料的制备方法及应用。

[0007] 为达到上述目的,本发明采用的技术方案是:

[0008] 一种MXene-碳纳米笼-硫复合材料的制备方法,包括片状MXene的制备以及碳纳米笼的制备;

[0009] 其中,所述片状MXene的制备步骤如下:

[0010] 步骤一、将氟化锂加入到27~37wt%的盐酸中,其中每40ml盐酸加入1~3g氟化锂;在转速300~600rpm下搅拌20~50min,使得氟化锂和盐酸充分反应生成氟化氢;

[0011] 步骤二、将MAX-Ti₃AlC₂缓慢加入步骤一生成的反应液中,其中MAX-Ti₃AlC₂与步骤一中所述氟化锂的质量比为1:0.5~2;然后将反应温度调至30~40度,持续搅拌12~48小时,使得MAX-Ti₃AlC₂中的Al被充分刻蚀掉,得到Ti₃C₂;

[0012] 步骤三、将步骤二完成后的反应液在3500~8000 rpm的转速下离心,离心后将上清液去除,并于沉淀中加入去离子水,其中每使用步骤一中所述盐酸40ml,需要去离子水25~100ml,充分摇匀以使沉淀与去离子水混合均匀;然后超声处理15~25分钟,以使得沉淀物重新被均匀分散在溶液中;最后将此溶液继续离心,重复本步骤三 4~6次将氟化氢清洗干净;

[0013] 步骤四、在沉淀中加入乙醇,其中每使用步骤一中所述盐酸40ml,需要乙醇25~100ml,充分摇匀;超声处理1~2小时,以此实现对MXene的插层操作,进而获得少层的MXene分散液;接着在8000~10000rpm的转速下离心,充分收集下层沉淀物,然后放入真空干燥箱中使用50~75度的温度干燥6~12小时,得到少层片状的MXene粉末;

[0014] 其中,所述碳纳米笼的制备步骤如下:

[0015] 步骤一、将柠檬酸钠粉末球磨6~12小时;

[0016] 步骤二、将球磨后的柠檬酸钠粉末在惰性气体保护下使用600~900度的温度加热1~3小时,以将柠檬酸钠粉末碳化;

[0017] 步骤三、将碳化后的柠檬酸钠粉末加入10~25wt%的盐酸溶液中,反应12~24小时,用于刻蚀掉碳以外的杂质;

[0018] 步骤四、经过滤、水洗和干燥,得到三维结构多孔的碳纳米笼粉末;

[0019] 其中,当所述片状MXene以及所述碳纳米笼均制备完成后,进行MXene-碳纳米笼复合材料的制备,其制备步骤包括:

[0020] 步骤一、将所述片状MXene的粉末和所述碳纳米笼的粉末以质量比7:1~5混合,加入到去离子水中,其中每1g混合粉末使用100~200ml去离子水;超声分散20~50min,得到MXene-碳纳米笼的水分散液;

[0021] 步骤二、将此分散液置入真空干燥箱中,抽真空并加热到50~75度,保持48~72小时以充分干燥水分,得到MXene-碳纳米笼复合材料的粉末;

[0022] 其中,当所述MXene-碳纳米笼复合材料制备完成后,进行MXene-碳纳米笼-硫复合材料的制备,其制备步骤包括:

[0023] 将所述MXene-碳纳米笼复合材料的粉末与硫单质以质量比1:3~5研磨混合;再将混合后的粉末放入密封器皿中,加热到140~160度将硫融入MXene-碳纳米笼复合材料的粉末,并保持6~12小时;然后,冷却到室温,得到MXene-碳纳米笼-硫复合材料的粉末。

[0024] 上述技术方案中的有关内容解释如下:

[0025] 1、上述方案中,所述超声处理以及所述超声分散使用的超声频率为40~50KHz,超声功率为600~800W。

[0026] 2、上述方案中,于所述片状MXene的制备以及所述MXene-碳纳米笼复合材料的制备中,将含有MXene的材料真空干燥后,保持真空环境并自然冷却至室温,再去真空取出。

[0027] 3、上述方案中,于所述碳纳米笼的制备中,在步骤四中,水洗次数为2~5遍,干燥过程为在真空干燥箱中70~85度干燥4~6小时。

[0028] 为达到上述目的,本发明采用的另一技术方案是:

[0029] 一种应用MXene-碳纳米笼-硫复合材料的锂硫电池,将制备得到的MXene-碳纳米笼-硫复合材料作为正极材料应用于正极中,该正极制作的步骤包括:

[0030] 按照所述正极材料:乙炔黑:粘结剂= 8:1:1的质量比进行混合,形成混合物,再加入N-甲基吡咯烷酮为溶剂,研磨成浆,然后均匀地在铝箔集流体上涂膜后制成电极,并于温

度为50~75度的真空环境中干燥8~24小时,制成所述正极;

[0031] 以锂片作为负极,其中电解液为1M 的双三氟甲烷磺酰亚胺锂按1:1的体积比溶于1,3-二氧戊环和乙二醇二甲醚中,其中1,3-二氧戊环和乙二醇二甲醚的质量比为1:0.4~2。

[0032] 上述技术方案中的有关内容解释如下:

[0033] 1、上述方案中,所述涂膜的载硫量为1~2mg/cm²。

[0034] 2、上述方案中,将包括所述正极以及所述负极的各组件在具有惰性气体环境的手套箱中组装,得到锂硫电池。

[0035] 本发明的工作原理及优点如下:

[0036] 本发明采用MXene-纳米碳笼-硫复合材料作为锂硫电池的正极,可有效打开MXene的层间距,暴露出更多的表面活性位点和官能团,同时增加离子传输通道,实现了Li⁺的有效脱嵌,并且解决了MXene片层易于堆叠的问题。将其作为锂硫离子电池正极材料,不仅大幅度提升了比容量,同时表现出优异的循环稳定性。

[0037] 本发明采用简单的化学反应法制备了MXene并用碳化的方法制备了碳纳米笼,实验步骤易于操作。虽然单纯的MXene有着较好的导电性和对多硫化物的捕捉能力,但是MXene易于堆叠,造成对锂离子传输的阻碍,并且其与硫单质熔融混合时会形成1~5微米大小的硫颗粒,不利于活性物质硫的充分利用,导致电池性能较差。而碳纳米笼具有比MXene导电性更好,接近于乙炔黑的导电性,并且具有约400m²/mg左右超高的比表面积。将MXene与碳纳米笼混合,可以大幅度提升复合材料的比表面积,有利于在融硫过程中形成较小甚至纳米级尺寸的硫颗粒,有效提升活性物质硫的利用率。同时碳纳米笼插入层片状MXene的中间,有利于减少MXene的堆叠,促进锂离子的传输。又能增加MXene的层间距,暴露出更多的活性位点和官能团,充分发挥MXene的导电性和对多硫化物的捕捉能力。两者的协同作用,可以大幅度提升锂硫电池各方面的性能。

[0038] 相比现有技术而言,本发明的特点包括:

[0039] 于结构层面:本发明为MXene-碳纳米笼-硫复合材料,含有纯MXene物质,碳材料为碳纳米笼形式,由于仅包含三种材料,因此成分相对简单,工艺实现难度和成本可控;

[0040] 于工艺层面:本发明以MAX相Ti₃AlC₂为原料,通过化学刻蚀法得到MXene材料。以柠檬酸钠粉末为原料,通过碳化和化学刻蚀法得到一种中空多孔的碳纳米笼材料。两种材料分别制备得到后,通过在超纯水中分散的方法,将MXene与碳纳米管混合。最后利用熔融法,高温下将单质硫融入碳纳米笼-MXene粉末,得到碳纳米笼-MXene-硫复合材料。

[0041] 相比现有技术而言,本发明的有益效果包括:

[0042] 1、本发明碳纳米笼不仅能拥有碳纳米管的性能,还因为其多孔结构,具备一定程度的捕捉多硫化物的能力,减少了“穿梭效应”。

[0043] 2、单纯的碳纳米笼有着接近于乙炔黑的导电性,但对多硫化物捕捉能力还不够好。单纯的MXene因表面有多种官能团和活性位点,有较强的对多硫化物的捕捉能力,但导电性不够好。本发明将MXene与碳纳米笼复合,有利于减少MXene的堆叠,扩大层间距,暴露出更多的活性位点,可以进一步提升材料的导电性和对多硫化物的捕捉能力,因此提升倍率性能和循环稳定性。

[0044] 3、碳纳米笼导电性接近乙炔黑,能进一步增加导电性,同时其能增加材料机械强度。

[0045] 4、本发明突出MXene与碳纳米笼两种材料间的协同作用,在实现各自作用的同时,可通过两者的协同使各自的作用更好的得到发挥。

附图说明

[0046] 附图1为本发明实施例一中各种材料的SEM形貌表征图,(a)为碳纳米笼,(b)为层片状MXene,(c)为MXene-碳纳米笼,(d)为碳纳米笼-硫,(e)为MXene-硫,(f)为MXene-碳纳米笼-硫;

[0047] 附图2为本发明不同实施例中不同复合电极电池循环性能图,(a)为0.1C小电流密度,(b)为倍率性能。

具体实施方式

[0048] 下面结合附图及实施例对本发明作进一步描述:

[0049] 以下将以图式及详细叙述对本案进行清楚说明,任何本领域技术人员在了解本案的实施例后,当可由本案所教示的技术,加以改变及修饰,其并不脱离本案的精神与范围。

[0050] 关于本文中所使用的“包含”、“包括”、“具有”等,均为开放性的用语,即意指包含但不限于。

[0051] 关于本文中所使用的用词(terms),除有特别注明外,通常具有每个用词使用在此领域中、在本案内容中与特殊内容中的平常意义。某些用以描述本案的用词将于下或在此说明书的别处讨论,以提供本领域技术人员在有关本案描述上额外的引导。

[0052] 实施例一:本发明一种MXene-碳纳米笼-硫复合材料的制备方法,包括片状MXene的制备以及碳纳米笼的制备,具体制备方法如下:

[0053] 一、所述片状MXene的制备步骤包括:

[0054] 1-1、将2g的氟化锂加入到12M的40ml盐酸中,在转速400rpm下搅拌30min,使得氟化锂和盐酸充分反应生成HF;

[0055] 1-2、将2g的MAX-Ti₃AlC₂缓慢加入步骤一生成的反应液中,其中MAX-Ti₃AlC₂与1-1中所述氟化锂的质量比为1:0.5~2;然后将反应温度调至35度,持续搅拌24小时,使得MAX-Ti₃AlC₂中的Al被充分刻蚀掉,得到Ti₃C₂;

[0056] 1-3、将1-2完成后的反应液在3500 rpm的转速下离心,离心后将上清液去除,并于沉淀中加入去离子水,其中每使用步骤一所述盐酸40ml,需要去离子水25~100ml,充分摇匀以使沉淀与去离子水混合均匀;然后超声处理20分钟,以使得沉淀物重新被均匀分散在溶液中;最后将此溶液继续离心,重复本步骤6次将氟化氢清洗干净;

[0057] 1-4、在沉淀中加入乙醇,其中每使用1-1中所述盐酸40ml,需要乙醇25~100ml,充分摇匀;超声处理1.5小时,以此实现对MXene的插层操作(即,将MXene充分分散为单层片状结构),进而获得少层的MXene分散液;接着在10000rpm的转速下离心,充分收集下层沉淀物,然后放入真空干燥箱中使用60度的温度干燥12小时,得到少层片状的MXene粉末,此步骤用于收集干燥粉末状MXene沉淀;

[0058] 二、所述碳纳米笼的制备步骤包括:

[0059] 2-1、将3g柠檬酸钠粉末球磨12小时,使得粉末颗粒粒径更小,以便于在后续步骤中化学反应更充分;

[0060] 2-2、将球磨后的柠檬酸钠粉末在管式炉中氩气(或其他惰性气体)保护下使用800度的温度加热2小时,以将柠檬酸钠粉末碳化;

[0061] 2-3、将碳化后的柠檬酸钠粉末加入到15wt%的盐酸溶液中,反应24小时,用于刻蚀掉碳以外的杂质;

[0062] 2-4、经过滤、水洗和干燥,得到三维结构多孔的碳纳米笼粉末;

[0063] 三、当所述片状MXene以及所述碳纳米笼均制备完成后,进行MXene-碳纳米笼复合材料的制备,其制备步骤包括:

[0064] 3-1、将1-4获得的片状MXene粉末取500mg,将2-4获得的碳纳米笼粉末取150mg,加入到65ml去离子水中;超声分散30min,得到MXene-碳纳米笼的水分散液;

[0065] 3-2、将此分散液置入真空干燥箱中,抽真空并加热到60度,保持72小时以充分干燥水分,得到MXene-碳纳米笼复合材料的粉末;

[0066] 四、当所述MXene-碳纳米笼复合材料制备完成后,进行MXene-碳纳米笼-硫复合材料的制备,其制备步骤包括:

[0067] 将3-2获得的MXene-碳纳米笼复合材料的粉末与硫单质以质量比1:4研磨混合;再将混合粉末放入密封玻璃器皿中,加热到155度将硫融入MXene-碳纳米笼复合材料的粉末,并保持12小时;然后,冷却到室温,得到MXene-碳纳米笼-硫复合材料的粉末。

[0068] 优选的,所述超声处理以及所述超声分散使用的超声频率为40~50KHz,超声功率为600~800W。

[0069] 优选的,于所述片状MXene的制备以及所述MXene-碳纳米笼复合材料的制备中,将含有MXene的材料真空干燥后,保持真空环境并自然冷却至室温,再去真空取出。借此设计,可防止材料中的MXene被氧化。

[0070] 优选的,于所述碳纳米笼的制备中,在2-4中,水洗次数为2~5遍,干燥过程为在真空干燥箱中80度干燥4~6小时。此过程可以充分洗净碳纳米笼以外的杂质,将此充分干燥,有利于对其进行准确称量。

[0071] 现就应用MXene-碳纳米笼-硫复合材料的锂硫电池说明如下:

[0072] 将制备得到的MXene-碳纳米笼-硫复合材料作为正极材料应用于正极中,该正极制作的步骤包括:

[0073] 按照所述正极材料:乙炔黑(super-P):粘结剂(PVDF)=8:1:1的质量比进行混合,形成混合物,再加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂,溶剂和混合物的质量比为10~25:1,研磨成浆,然后均匀涂膜后制成电极,并于60度温度的真空环境中干燥12小时,制成所述正极。

[0074] 以锂片作为负极,其中电解液为1M的双三氟甲烷磺酰亚胺锂按1:1的体积比溶于1,3-二氧戊环和乙二醇二甲醚中,其中1,3-二氧戊环和乙二醇二甲醚的质量比为1:0.4~2。

[0075] 优选的,所述涂膜的载硫量为1~2mg/cm²。

[0076] 优选的,将包括所述正极以及所述负极的各组件在具有惰性气体(如氩气)环境的手套箱中组装,得到锂硫电池。

[0077] 如图1所示,为实施例一中各种材料的SEM形貌表征图,其中(a)为碳纳米笼,(b)为层片状MXene,(c)为MXene-碳纳米笼,(d)为碳纳米笼-硫,(e)为MXene-硫,(f)为MXene-碳纳米笼-硫。

[0078] 由图1的(a)~(c)可见,单纯的碳纳米笼呈现类似蜂窝状的多边形结构,单纯的

MXene呈现片层状结构,而将两者超声混合在一起后,碳纳米笼被夹在片状MXene中间,有利于促进两者各自的分散,碳纳米笼在中间可以起到更好传输电子的作用,从而进一步增加导电性,并且可以有效增加片状MXene之间的层间距,暴露出更多的活性位点和官能团。因此,此结构可以增加复合材料的导电性同时提升对多硫化物捕捉的作用。

[0079] 在进行熔融过程后,由图1的(d)~(f)可见,单纯的MXene与硫熔融混合后,生成了大颗粒的硫,而单纯的碳纳米笼,和MXene-碳纳米笼与硫熔融混合后,生成了较小的甚至纳米尺寸的硫颗粒。由此可见,MXene-碳纳米笼-硫复合材料有利于增加材料的比表面积,从而提高活性物质硫的利用率。

[0080] 为说明本发明技术方案的优点和效果,除上述实施例一之外,申请人做了不同于本发明实施例一的实施例二、三,借此通过不同的实验数据直观的反应不同方案之间的效果差异。

[0081] 实施例二:进行MXene-硫复合材料的制备,与实施例一的不同之处如下:

[0082] 在片状MXene制备完成后进行MXene-硫复合材料的制备,具体制备方法包括:将片状MXene与硫单质以质量比1:4研磨混合,再将此混合粉末放入密封玻璃器皿中,加热到155度将硫融入片状MXene中,保持12小时。最后冷却到室温后,得到MXene-硫复合材料。

[0083] 实施例三:进行碳纳米笼-硫复合材料的制备,与实施例一的不同之处如下:

[0084] 在碳纳米笼制备完成后进行碳纳米笼-硫复合材料的制备,具体制备方法包括:将碳纳米笼粉末与硫单质以质量比1:4研磨混合,再将此混合粉末放入密封玻璃器皿中,加热到155度将硫融入碳纳米笼粉末中,保持12小时。最后冷却到室温后,得到碳纳米笼-硫复合材料。

[0085] 如图2所示,为实施例一至三中,不同复合电极电池循环性能图,其中(a)为0.1C小电流密度,(b)为倍率性能。其中,“MXene/CNC/S”为MXene-碳纳米笼-硫复合材料,“CNC/S”为碳纳米笼-硫复合材料,“MXene/S”为MXene-硫复合材料。

[0086] 由图2的(a)可见,三种不同电极材料的电池,在0.1C小电流密度下循环充放电测试时,库伦效率都较高,基本在98%以上,但比容量相差较大。其中MXene-碳纳米笼-硫复合材料呈现了最高1275.5mAh/g的首次放电比容量,并且100次循环后仍保持823.8mAh/g,说明该复合材料有着最高活性物质硫的利用率,并且有着较强对多硫化物捕捉的能力,循环稳定性好。由图2的(b)可见,对于三种不同电极材料的倍率性能,其中MXene-碳纳米笼-硫复合材料也因优异的导电性有着最佳的性能。当电流密度增大到4C时,仍然保持着592.1mAh/g的放电比容量。说明该电极材料有利于电子的快速传输,适合于快速充放电。

[0087] 综上,本发明一种MXene-碳纳米笼-硫复合材料的制备方法及应用该复合材料的锂硫电池,以MAX相 Ti_3AlC_2 为原料,通过化学刻蚀法得到层片状的二维MXene材料。以柠檬酸钠粉末为原料,通过碳化和化学刻蚀法得到碳纳米笼材料。再将两者超声分散混合,得到MXene-碳纳米笼复合材料。最后,高温下将单质硫融入MXene-碳纳米笼粉末,得到MXene-碳纳米笼-硫复合材料作为锂硫电池的正极。该电极材料有着优异的导电性,增加了MXene的层间距,暴露出更多的活性位点和官能团,有利于对多硫化物的捕捉。因此,其电池有着高的放电比容量和良好的循环性能。

[0088] 上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并据以实施,并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明

精神实质所作的等效变化或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

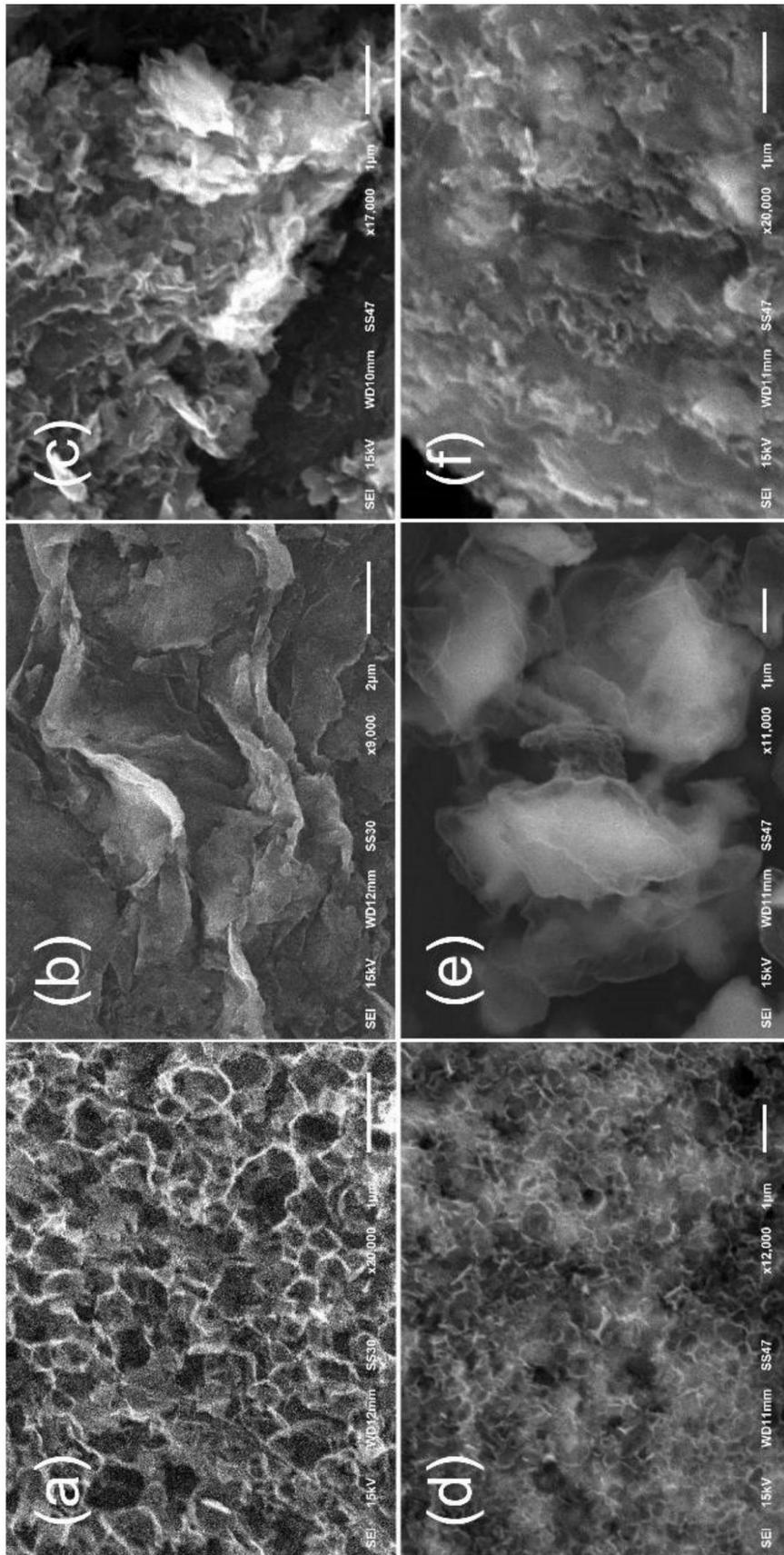


图1

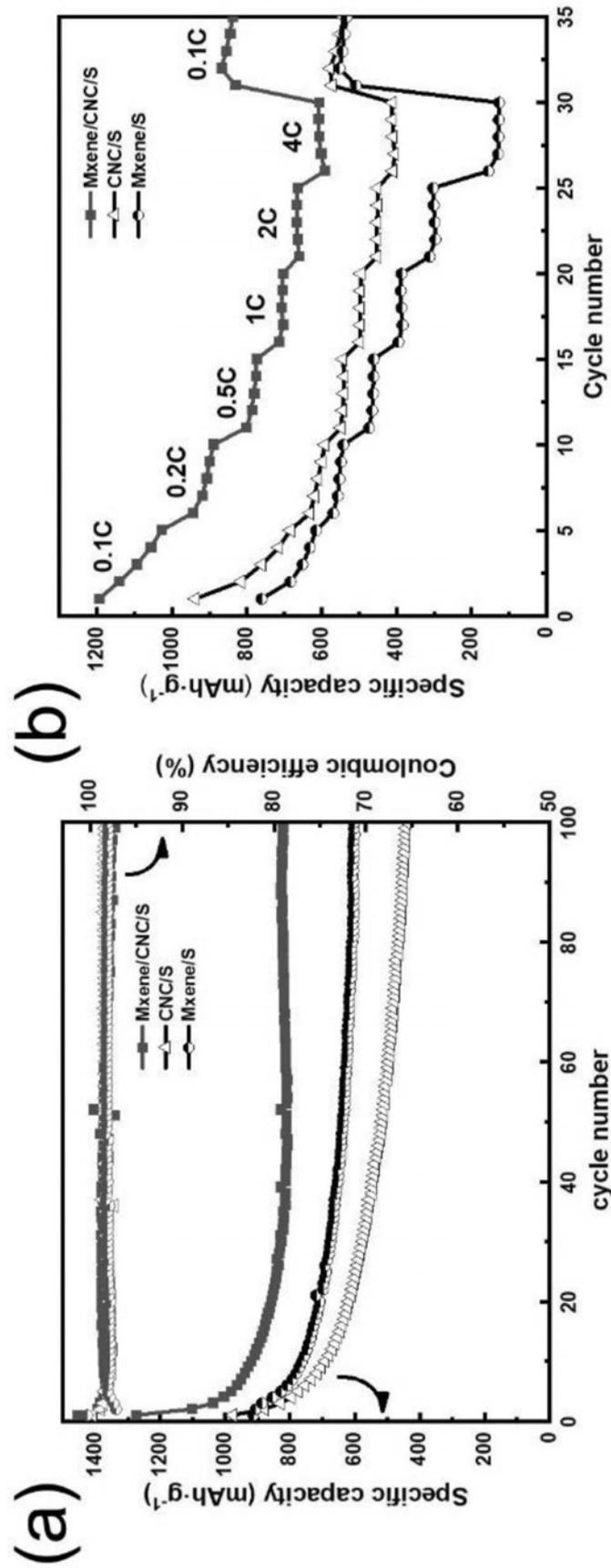


图2