



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115424874 B

(45) 授权公告日 2023.12.22

(21) 申请号 202210882448.5

H01G 11/48 (2013.01)

(22) 申请日 2022.07.25

H01G 11/30 (2013.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H01G 11/26 (2013.01)

申请公布号 CN 115424874 A

H01G 11/24 (2013.01)

(43) 申请公布日 2022.12.02

(56) 对比文件

(73) 专利权人 浙江理工大学

CN 111223687 A, 2020.06.02

地址 310018 浙江省杭州市钱塘区2号大街
928号浙江理工大学

CN 109192533 A, 2019.01.11

CN 108529611 A, 2018.09.14

(72) 发明人 王琳 万军民 张荣梅 彭志勤
王秉

CN 102181068 A, 2011.09.14

CN 103130958 A, 2013.06.05

CN 108189525 A, 2018.06.22

(74) 专利代理机构 浙江永航联科专利代理有限
公司 33304

DE 102020112115 A1, 2021.11.11

专利代理师 张进

陈乐培等编著.《中级有机化学》.中国环境
科学出版社,2004,第86-87页.

审查员 李桦

(51) Int. Cl.

H01G 11/86 (2013.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

一种MXene基柔性超级电容器电极材料及其
制备方法

(57) 摘要

本发明涉及超级电容器电极材料领域,公开
了一种MXene基柔性超级电容器电极材料及其制
备方法。该制备方法包括以下步骤:制备MXene单
层悬浮液;以N-苯基-1,4-苯二胺为单体,合成四
苯胺;将5-叠氮基戊酸、二环己基碳二亚胺、三甲
胺、4-二甲基氨基吡啶和四苯胺溶于反应溶剂,
搅拌反应后,分离出反应产物,获得含叠氮基团
的改性四苯胺;将含叠氮基团的改性四苯胺溶于
溶剂中,向其中逐滴加入MXene单层悬浮液,搅拌
后,进行紫外光照射处理,而后进行离心、乙醇洗
涤和水洗,对获得的溶液进行抽滤、干燥。该制备
方法能够实现插层剂与MXene之间的稳定结合,
有效提高MXene基柔性超级电容器电极材料的电
化学性能。

1. 一种MXene基柔性超级电容器电极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 制备MXene单层悬浮液,具体包括以下步骤:将LiF和盐酸剧烈搅拌30-40min,获得混合液;然后在10-20min内将 Ti_3AlC_2 前体慢慢加入混合液中,继续搅拌反应;反应完成后,进行离心、酸洗和水洗至中性,再超声处理,最后离心收集上清液,获得MXene单层悬浮液;

(2) 以N-苯基-1,4-苯二胺为单体,合成四苯胺;

(3) 将5-叠氮基戊酸、二环己基碳二亚胺、三甲胺、4-二甲基氨基吡啶和四苯胺溶解在反应溶剂中,搅拌反应后,分离出反应产物,获得含叠氮基团的改性四苯胺;

(4) 将含叠氮基团的改性四苯胺溶于溶剂中,向其中逐滴加入MXene单层悬浮液,搅拌后,进行紫外光照射处理,而后进行离心、乙醇洗涤和水洗,再加入水,获得电极材料悬浮液;

(5) 对电极材料悬浮液进行抽滤,而后对获得的薄膜进行干燥,获得MXene基柔性超级电容器电极材料;

步骤(4)中,所述MXene与含叠氮基团的改性四苯胺之间的质量比为4-9:1,所述紫外光照射处理的时间为30-40min。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述继续搅拌反应的温度为40-45°C,时间为36-48h。

3. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述超声处理在冰浴中进行,时间为90-120min。

4. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)具体包括以下步骤:将N-苯基-1,4-苯二胺、六水三氯化铁和盐酸配制成反应液,在20-30°C下反应2-3h,对产物进行分离和纯化,获得四苯胺。

5. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,所述搅拌反应的温度为20-30°C,时间为36-48h。

6. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(4)中,所述搅拌的温度为20-30°C,时间为3-6h。

7. 一种采用如权利要求1-6之一所述制备方法制得的MXene基柔性超级电容器电极材料。

一种MXene基柔性超级电容器电极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及超级电容器电极材料领域,尤其涉及一种MXene基柔性超级电容器电极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,可穿戴电子设备发展迅速,进而刺激了柔性超级电容器的需求,超级电容器具有功率密度高、充电时间短、循环性能好等优点。其中,具备体积容量大、电导率高、高电化学性能的电极材料对于超级电容器来说是必不可少的。具有较大的电化学活性表面的2D材料引起了广泛的研究兴趣,例如石墨烯,碳纳米管等,但限于碳的化学性质,不能利用金属进行氧化还原反应。

[0003] 二维材料 $Ti_3C_2T_x$ Mxene是一种在超级电容器应用中有巨大潜力的新型2D电极材料。它具有高的比表面积,能通过有效的比表面积来进行快速的表面氧化还原反应,从而存储电荷。但是MXene薄片在电极制造过程中倾向于重新堆叠,这严重减少了电极结构中的离子传输。为解决该问题,研究者们构建了更多的层状材料结构,为电解质离子的运输和储存提供更多的路径,碳材料(如碳纳米管,氧化石墨烯),导电聚合物(如聚吡咯、聚苯胺),金属氧化物(二硫化钼、二氧化锰)等材料被引入MXene中进行复合,有效缓解自堆叠,提高电化学储能性能。其中,聚苯胺由于具有高导电性和高理论电容而被广泛使用。但是聚苯胺本身的刚性导致其在水溶液和有机溶剂中溶解性很差,限制了与许多材料的复合。

发明内容

[0004] 为了解决上述技术问题,本发明提供了一种MXene基柔性超级电容器电极材料及其制备方法。该制备方法能够实现插层剂(四苯胺)与MXene之间的稳定结合,有效提高MXene基柔性超级电容器电极材料的电化学性能。

[0005] 本发明的具体技术方案为:

[0006] 第一方面,本发明提供了一种MXene基柔性超级电容器电极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 制备MXene单层悬浮液;

[0008] (2) 以N-苯基-1,4-苯二胺为单体,合成四苯胺;

[0009] (3) 将5-叠氮基戊酸、二环己基碳二亚胺、三甲胺、4-二甲基氨基吡啶和四苯胺溶解在反应溶剂中,搅拌反应后,分离出反应产物,获得含叠氮基团的改性四苯胺;

[0010] (4) 将含叠氮基团的改性四苯胺溶于溶剂中,向其中逐滴加入MXene单层悬浮液,搅拌后,进行紫外光照射处理,而后进行离心、乙醇洗涤和水洗,再加入水,获得电极材料悬浮液;

[0011] 在紫外光的照射下,含叠氮基团的改性四苯胺中,叠氮基团分解成氮气和氮烯,氮烯非常活泼,可以与MXene上的H结合形成稳定的共价键;

[0012] (5) 对电极材料悬浮液进行抽滤,而后对获得的薄膜进行干燥,获得MXene基柔性

超级电容器电极材料。

[0013] 本发明先制备MXene单层悬浮液,而后通过有机叠氮化合物的光化学作用,将聚苯胺最小的共轭重复单元四苯胺接枝到MXene纳米片上,实现了四苯胺与MXene的复合。

[0014] 四苯胺具有赝电容、高导电性等优点,作为插层剂与MXene稳定结合后,能够增大MXene层间距,促进电解质离子的运输,有效增加MXene的比表面积以及电化学反应活性位点,进而提高其电化学反应性能。并且,相较于普通的聚苯胺而言,四苯胺(苯胺四聚体)具有较短的链长,能够减少反复充放电过程中易发生的体积退化。

[0015] 此外,本发明利用四苯胺中的氨基和5-叠氮基戊酸,以及有机叠氮化合物的光化学作用,能够使MXene与四苯胺之间以共价键的方式结合,从而减少四苯胺脱落的风险,有利于确保两者之间的协同性,并增大储能时的循环稳定性。

[0016] 作为优选,步骤(1)具体包括以下步骤:将LiF和盐酸剧烈搅拌30-40min,获得混合液;然后在10-20min内将 Ti_3AlC_2 前体慢慢加入混合液中,继续搅拌反应;反应完成后,进行离心、酸洗和水洗至中性,再超声处理,最后离心收集上清液,获得MXene单层悬浮液。

[0017] 作为优选,步骤(1)中,所述继续搅拌反应的温度为40-45℃,时间为36-48h。

[0018] 作为优选,步骤(1)中,所述超声处理在冰浴中进行,时间为90-120min。

[0019] 作为优选,步骤(2)具体包括以下步骤:将N-苯基-1,4-苯二胺、六水三氯化铁和盐酸配制成反应液,在20-30℃下反应2-3h,对产物进行分离和纯化,获得四苯胺。

[0020] 作为优选,步骤(3)中,所述搅拌反应的温度为20-30℃,时间为36-48h。

[0021] 作为优选,步骤(4)中,所述MXene与含叠氮基团的改性四苯胺之间的质量比为1~9:1。

[0022] 作为优选,步骤(4)中,所述搅拌的温度为20-30℃,时间为3-6h。

[0023] 作为优选,步骤(4)中,所述紫外光照射处理的时间为30-90min。

[0024] 第一方面,本发明提供了一种采用所述制备方法制得的MXene基柔性超级电容器电极材料。

[0025] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0026] (1) 本发明选用四苯胺与MXene复合,利用四苯胺较短的链长,减少了反复充放电过程中易发生的体积退化;

[0027] (2) 本发明选用四苯胺与MXene复合,增大了MXene的层间距,促进了电解质离子的运输,增加了MXene的比表面积及电化学反应活性位点,提高了电化学反应性能;

[0028] (3) 本发明利用有机叠氮化合物的光化学作用来使四苯胺结合到MXene纳米片,两者以共价键的方式结合,减少了四苯胺脱落的风险,确保了协同性以及增大了储能时的循环稳定性。

具体实施方式

[0029] 下面结合实施例对本发明作进一步的描述。

[0030] 以下实施例可以使本专业的专业技术人员更全面地理解本发明,但不以任何方式限制本发明。

[0031] 通过以下步骤,制备一种MXene基柔性超级电容器电极材料:

[0032] (1) 将LiF和盐酸剧烈搅拌30-40min,获得混合液;然后在10-20min内将 Ti_3AlC_2 前

体慢慢加入混合液中,在40-45℃下继续搅拌反应36-48h;反应完成后,进行离心、酸洗和水洗至中性,再在冰浴中进行超声处理90-120min,最后离心收集上清液,获得MXene单层悬浮液;

[0033] (2) 将N-苯基-1,4-苯二胺、六水三氯化铁和盐酸配制成反应液,在20-30℃下反应2-3h,对产物进行分离和纯化,获得四苯胺;

[0034] (3) 将5-叠氮基戊酸、二环己基碳二亚胺、三甲胺、4-二甲基氨基吡啶和四苯胺溶解在反应溶剂中,在20-30℃下搅拌反应36-48h后,分离出反应产物,获得含叠氮基团的改性四苯胺;

[0035] (4) 将含叠氮基团的改性四苯胺溶于溶剂中,向其中逐滴加入MXene单层悬浮液,所述MXene与含叠氮基团的改性四苯胺之间的质量比为1~9:1,在20-30℃下搅拌3-6h后,进行紫外光照射处理30-90min,而后进行离心、乙醇洗涤和水洗,再加入水,获得电极材料悬浮液;

[0036] (5) 对电极材料悬浮液进行抽滤,而后对获得的薄膜进行干燥,获得MXene基柔性超级电容器电极材料。

[0037] 实施例1

[0038] 通过以下步骤,制备一种MXene基柔性超级电容器电极材料:

[0039] (1) MXene单层悬浮液的制备:将2.3g LiF和40mL 9M盐酸在聚四氟乙烯内衬(体积100毫升)中剧烈搅拌30min,获得混合液。然后在10min内将2g Ti_3AlC_2 前体慢慢加入到混合液中,以避免剧烈反应放热的危险。然后将聚四氟乙烯内衬放在40℃的水浴中,连续搅拌48h。之后,将反应液在3500rpm下离心5次,用1M HCl洗涤,然后用蒸馏水洗涤,直到上清液的pH值为中性,在冰浴环境下超声120min,最后以3500rpm离心20min,收集黑色上清液,获得MXene单层悬浮液,即 $Ti_3C_2T_x$ MXene单层悬浮液,浓度为3.0mg/mL。

[0040] (2) 四苯胺的制备:将2.83g N-苯基-1,4-苯二胺粉末与75mL 1.0M盐酸加入250毫升圆底烧瓶,并快速搅拌30min。将4.14g六水三氯化铁溶于75mL 1.0M盐酸中,并迅速倒入圆底烧瓶内,然后再倒入75mL 1.0M盐酸,在室温25℃下搅拌2h。之后将沉淀物9000rpm离心30min,并用0.1M盐酸清洗4次。然后将沉淀物与75mL 2.0M氢氧化铵和450mL丙酮混合30min,得到明亮的蓝色溶液。使用旋转蒸发器除去丙酮。然后将分散液离心,用去离子水洗涤4次,上清液变成中性pH。收集粉末,用乙醇冲洗,并在夜间进行空气干燥12h,获得蓝色固体四苯胺。

[0041] (3) 含叠氮基团的改性四苯胺的制备:将0.828g 5-叠氮基戊酸、0.786g二环己基碳二亚胺、0.390g三甲胺、0.431g 4-二甲基氨基吡啶和1.665g四苯胺溶解在15mL二氯甲烷(DCM)中,然后在室温下搅拌48h。然后用去离子水洗涤反应混合物。之后进行真空干燥,获得含叠氮基团的改性四苯胺。

[0042] (4) 将含叠氮基团的改性四苯胺溶于乙醇,配制成浓度为200 μ g/mL的改性四苯胺乙醇溶液。将9mL MXene单层悬浮液(3mg/mL)逐滴加入15mL改性四苯胺乙醇溶液(200 μ g/mL)中,在室温25℃下剧烈搅拌3h。将溶液暴露在紫外光下30min,然后将液体离心并用乙醇洗涤6次,以去除未反应的含叠氮基团的改性四苯胺,然后用去离子水反复清洗8次,再加入去离子水,获得电极材料悬浮液。

[0043] (5) 将电极材料悬浮液通过砂芯漏斗进行真空抽滤,并将抽滤好的薄膜进行60℃

的真空干燥3h,获得MXene基柔性超级电容器电极材料。

[0044] 将制得的MXene基柔性超级电容器电极材料裁剪为 $1 \times 1\text{cm}$ 作为工作电极,银/氯化银作为参比电极,铂片电极作为对电极,选用 $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ 作为电解质溶液。通过电化学工作站进行CV、GCD和循环测试。通过CV曲线的面积计算质量电容为 357.7F/g 。GCD曲线呈现近三角形对称,说明其有良好的充放电性能。在进行GCD测试10000次后电容保持率为91.9%。

[0045] 实施例2

[0046] 通过以下步骤,制备一种MXene基柔性超级电容器电极材料:

[0047] (1)MXene单层悬浮液的制备:将 2.3g LiF 和 $40\text{mL } 9\text{M}$ 盐酸在聚四氟乙烯内衬(体积 100毫升)中剧烈搅拌 30min ,获得混合液。然后在 10min 内将 $2\text{g Ti}_3\text{AlC}_2$ 前体慢慢加入到混合液中,以避免剧烈反应放热的危险。然后将聚四氟乙烯内衬放在 40°C 的水浴中,连续搅拌 48h 。之后,将反应液在 3500rpm 下离心5次,用 1M HCl 洗涤,然后用蒸馏水洗涤,直到上清液的pH值为中性,在冰浴环境下超声 120min ,最后以 3500rpm 离心 20min ,收集黑色上清液,获得MXene单层悬浮液,即 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{Mxene}$ 单层悬浮液,浓度为 3.0mg/mL 。

[0048] (2)四苯胺的制备:将 $2.83\text{g N-苯基-1,4-苯二胺}$ 粉末与 $75\text{mL } 1.0\text{M}$ 盐酸加入 250毫升 圆底烧瓶,并快速搅拌 30min 。将 4.14g 六水三氯化铁溶于 $75\text{mL } 1.0\text{M}$ 盐酸中,并迅速倒入圆底烧瓶内,然后再倒入 $75\text{mL } 1.0\text{M}$ 盐酸,在室温 25°C 下搅拌 2h 。之后将沉淀物 9000rpm 离心 30min ,并用 0.1M 盐酸清洗4次。然后将沉淀物与 $75\text{mL } 2.0\text{M}$ 氢氧化铵和 450mL 丙酮混合 30min ,得到明亮的蓝色溶液。使用旋转蒸发器除去丙酮。然后将分散液离心,用去离子水洗涤4次,上清液变成中性pH。收集粉末,用乙醇冲洗,并在夜间进行空气干燥 12h ,获得蓝色固体四苯胺。

[0049] (3)含叠氮基团的改性四苯胺的制备:将 $0.828\text{g } 5\text{-叠氮基戊酸}$ 、 0.786g 二环己基碳二亚胺、 0.390g 三甲胺、 $0.431\text{g } 4\text{-二甲基氨基吡啶}$ 和 1.665g 四苯胺溶解在 15mL DCM 中,然后在室温下搅拌 48h 。然后用去离子水洗涤反应混合物。之后进行真空干燥,获得含叠氮基团的改性四苯胺。

[0050] (4)将含叠氮基团的改性四苯胺溶于乙醇,配制成浓度为 $200\mu\text{g/mL}$ 的改性四苯胺乙醇溶液。将 8mL Mxene 单层悬浮液(3mg/mL)逐滴加入 30mL 改性四苯胺乙醇溶液($200\mu\text{g/mL}$)中,在室温 25°C 下剧烈搅拌 4h 。将溶液暴露在紫外光下 40min ,然后将液体离心并用乙醇洗涤6次,以去除未反应的含叠氮基团的改性四苯胺,然后用去离子水反复清洗8次,再加入去离子水,获得电极材料悬浮液。

[0051] (5)将电极材料悬浮液通过砂芯漏斗进行真空抽滤,并将抽滤好的薄膜进行 60°C 的真空干燥3h,获得MXene基柔性超级电容器电极材料。

[0052] 将制得的MXene基柔性超级电容器电极材料裁剪为 $1 \times 1\text{cm}$ 作为工作电极,银/氯化银作为参比电极,铂片电极作为对电极,选用 $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ 作为电解质溶液。通过电化学工作站进行CV、GCD和循环测试。通过CV曲线的面积计算质量电容为 336.7F/g 。GCD曲线呈现近三角形对称,说明其有良好的充放电性能。在进行GCD测试10000次后电容保持率为87.8%。

[0053] 实施例3

[0054] 通过以下步骤,制备一种MXene基柔性超级电容器电极材料:

[0055] (1)MXene单层悬浮液的制备:将 2.3g LiF 和 $40\text{mL } 9\text{M}$ 盐酸在聚四氟乙烯内衬(体积 100毫升)中剧烈搅拌 30min ,获得混合液。然后在 10min 内将 $2\text{g Ti}_3\text{AlC}_2$ 前体慢慢加入到混合

液中,以避免剧烈反应放热的危险。然后将聚四氟乙烯内衬放在40℃的水浴中,连续搅拌48h。之后,将反应液在3500rpm下离心5次,用1M HCl洗涤,然后用蒸馏水洗涤,直到上清液的pH值为中性,在冰浴环境下超声120min,最后以3500rpm离心20min,收集黑色上清液,获得MXene单层悬浮液,即 $Ti_3C_2T_x$ Mxene单层悬浮液,浓度为3.0mg/mL。

[0056] (2) 四苯胺的制备:将2.83g N-苯基-1,4-苯二胺粉末与75mL 1.0M盐酸加入250毫升圆底烧瓶,并快速搅拌30min。将4.14g六水三氯化铁溶于75mL 1.0M盐酸中,并迅速倒入圆底烧瓶内,然后再倒入75mL 1.0M盐酸,在室温25℃下搅拌2h。之后将沉淀物9000rpm离心30min,并用0.1M盐酸清洗4次。然后将沉淀物与75mL 2.0M氢氧化铵和450mL丙酮混合30min,得到明亮的蓝色溶液。使用旋转蒸发器除去丙酮。然后将分散液离心,用去离子水洗涤4次,上清液变成中性pH。收集粉末,用乙醇冲洗,并在夜间进行空气干燥12h,获得蓝色固体四苯胺。

[0057] (3) 含叠氮基团的改性四苯胺的制备:将0.828g 5-叠氨基戊酸、0.786g二环己基碳二亚胺、0.390g三甲胺、0.431g 4-二甲氨基吡啶和1.665g四苯胺溶解在15mL DCM中,然后在室温下搅拌48h。然后用去离子水洗涤反应混合物。之后进行真空干燥,获得含叠氮基团的改性四苯胺。

[0058] (4) 将含叠氮基团的改性四苯胺溶于乙醇,配制成浓度为200 μ g/mL的改性四苯胺乙醇溶液。将7mL MXene单层悬浮液(3mg/mL)逐滴加入45mL改性四苯胺乙醇溶液(200 μ g/mL)中,在室温25℃下剧烈搅拌5h。将溶液暴露在紫外光下60min,然后将液体离心并用乙醇洗涤6次,以去除未反应的含叠氮基团的改性四苯胺,然后用去离子水反复清洗8次,再加入去离子水,获得电极材料悬浮液。

[0059] (5) 将电极材料悬浮液通过砂芯漏斗进行真空抽滤,并将抽滤好的薄膜进行60℃的真空干燥3h,获得MXene基柔性超级电容器电极材料。

[0060] 将制得的MXene基柔性超级电容器电极材料裁剪为1×1cm作为工作电极,银/氯化银作为参比电极,铂片电极作为对电极,选用1M H₂SO₄作为电解质溶液。通过电化学工作站进行CV、GCD和循环测试。通过CV曲线的面积计算质量电容为297.4F/g。GCD曲线呈现近三角形对称,说明其有良好的充放电性能。在进行GCD测试10000次后电容保持率为80.6%。

[0061] 对比例1

[0062] 通过以下步骤,制备一种MXene基柔性超级电容器电极材料:

[0063] (1) MXene单层悬浮液的制备:将2.3g LiF和40mL 9M盐酸在聚四氟乙烯内衬(体积100毫升)中剧烈搅拌30min,获得混合液。然后在10min内将2g Ti₃AlC₂前体慢慢加入到混合液中,以避免剧烈反应放热的危险。然后将聚四氟乙烯内衬放在40℃的水浴中,连续搅拌48h。之后,将反应液在3500rpm下离心5次,用1M HCl洗涤,然后用蒸馏水洗涤,直到上清液的pH值为中性,在冰浴环境下超声120min,最后以3500rpm离心20min,收集黑色上清液,获得MXene单层悬浮液,即 $Ti_3C_2T_x$ Mxene单层悬浮液,浓度为3.0mg/mL。

[0064] (2) 将聚苯胺溶于N-甲基吡咯烷酮,配制成浓度为200 μ g/mL的聚苯胺溶液。将9mL MXene单层悬浮液(3mg/mL)逐滴加入15mL聚苯胺溶液(200 μ g/mL)中,在室温25℃下剧烈搅拌3h。然后将液体离心并用N-甲基吡咯烷酮洗涤6次,再用去离子水反复清洗8次,再加入去离子水,获得电极材料悬浮液。

[0065] (3) 将电极材料悬浮液通过砂芯漏斗进行真空抽滤,并将抽滤好的薄膜进行60℃

的真空干燥3h,获得MXene基柔性超级电容器电极材料。

[0066] 将制得的MXene基柔性超级电容器电极材料裁剪为 1×1 cm作为工作电极,银/氯化银作为参比电极,铂片电极作为对电极,选用 $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ 作为电解质溶液。通过电化学工作站进行CV、GCD和循环测试。通过CV曲线的面积计算质量电容为 209.6F/g 。在进行GCD测试10000次后电容保持率为71.2%。

[0067] 对比例2

[0068] 通过以下步骤,制备一种MXene基柔性超级电容器电极材料:

[0069] (1)MXene单层悬浮液的制备:将 2.3g LiF 和 $40\text{mL } 9\text{M}$ 盐酸在聚四氟乙烯内衬(体积 100 毫升)中剧烈搅拌 30min ,获得混合液。然后在 10min 内将 $2\text{g Ti}_3\text{AlC}_2$ 前体慢慢加入到混合液中,以避免剧烈反应放热的危险。然后将聚四氟乙烯内衬放在 40°C 的水浴中,连续搅拌 48h 。之后,将反应液在 3500rpm 下离心 5 次,用 1M HCl 洗涤,然后用蒸馏水洗涤,直到上清液的pH值为中性,在冰浴环境下超声 120min ,最后以 3500rpm 离心 20min ,收集黑色上清液,获得MXene单层悬浮液,即 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{Mxene}$ 单层悬浮液,浓度为 3.0mg/mL 。

[0070] (2)四苯胺的制备:将 $2.83\text{g N-苯基-1,4-苯二胺}$ 粉末与 $75\text{mL } 1.0\text{M}$ 盐酸加入 250 毫升圆底烧瓶,并快速搅拌 30min 。将 4.14g 六水三氯化铁溶于 $75\text{mL } 1.0\text{M}$ 盐酸中,并迅速倒入圆底烧瓶内,然后再倒入 $75\text{mL } 1.0\text{M}$ 盐酸,在室温 25°C 下搅拌 2h 。之后将沉淀物 9000rpm 离心 30min ,并用 0.1M 盐酸清洗 4 次。然后将沉淀物与 $75\text{mL } 2.0\text{M}$ 氢氧化铵和 450mL 丙酮混合 30min ,得到明亮的蓝色溶液。使用旋转蒸发器除去丙酮。然后将分散液离心,用去离子水洗涤 4 次,上清液变成中性pH。收集粉末,用乙醇冲洗,并在夜间进行空气干燥 12h ,获得蓝色固体四苯胺。

[0071] (3)将四苯胺溶于乙醇,配制成浓度为 $200\mu\text{g/mL}$ 的四苯胺乙醇溶液。将 9mL MXene 单层悬浮液(3mg/mL)逐滴加入 15mL 四苯胺乙醇溶液($200\mu\text{g/mL}$)中,在室温 25°C 下剧烈搅拌 3h 。然后将液体离心并用乙醇洗涤 6 次,再用去离子水反复清洗 8 次,再加入去离子水,获得电极材料悬浮液。

[0072] (4)将电极材料悬浮液通过砂芯漏斗进行真空抽滤,并将抽滤好的薄膜进行 60°C 的真空干燥 3h ,获得MXene基柔性超级电容器电极材料。

[0073] 四苯胺与MXene搅拌混合时,因为四苯胺和MXene的官能团在只有物理搅拌的条件下保持稳定,不发生化学反应,无法形成共价键,稳定性较差。将制得的MXene基柔性超级电容器电极材料裁剪为 1×1 cm作为工作电极,银/氯化银作为参比电极,铂片电极作为对电极,选用 $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ 作为电解质溶液。通过电化学工作站进行CV、GCD和循环测试。通过CV曲线的面积计算质量电容为 215.3F/g 。在进行GCD测试10000次后电容保持率为74.5%。

[0074] 对比例3

[0075] 通过以下步骤,制备一种MXene基柔性超级电容器电极材料:

[0076] (1)MXene单层悬浮液的制备:将 2.3g LiF 和 $40\text{mL } 9\text{M}$ 盐酸在聚四氟乙烯内衬(体积 100 毫升)中剧烈搅拌 30min ,获得混合液。然后在 10min 内将 $2\text{g Ti}_3\text{AlC}_2$ 前体慢慢加入到混合液中,以避免剧烈反应放热的危险。然后将聚四氟乙烯内衬放在 40°C 的水浴中,连续搅拌 48h 。之后,将反应液在 3500rpm 下离心 5 次,用 1M HCl 洗涤,然后用蒸馏水洗涤,直到上清液的pH值为中性,在冰浴环境下超声 120min ,最后以 3500rpm 离心 20min ,收集黑色上清液,获得MXene单层悬浮液,即 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{Mxene}$ 单层悬浮液,浓度为 3.0mg/mL 。

[0077] (2) 将9mL MXene单层悬浮液(3mg/mL)逐滴加入15mL乙醇溶液中,在室温25℃下剧烈搅拌3h。然后将液体离心并用乙醇洗涤6次,再用去离子水反复清洗8次,再加入去离子水,获得电极材料悬浮液。

[0078] (3) 将电极材料悬浮液通过砂芯漏斗进行真空抽滤,并将抽滤好的薄膜进行60℃的真空干燥3h,获得MXene基柔性超级电容器电极材料。

[0079] 将制得的MXene基柔性超级电容器电极材料裁剪为1×1cm作为工作电极,银/氯化银作为参比电极,铂片电极作为对电极,选用1M H₂SO₄作为电解质溶液。通过电化学工作站进行CV、GCD和循环测试。通过CV曲线的面积计算质量电容为187.2F/g。在进行GCD测试10000次后电容保持率为63.8%。

[0080] 实施例1-3和对比例1-3中,测得的电极材料的电化学性能如表1所示。

[0081] 表1

[0082]	质量电容 (F/g)	电容保持率 (%)
实施例1	357.7	91.9
实施例2	336.7	87.8
实施例3	294.7	80.6
对比例1	215.3	74.5
对比例2	209.6	71.2
对比例3	187.2	63.8

[0083] 从表1可以看出:

[0084] (1) 相较于对比例3而言,实施例1-3和对比例1-2的质量电容和电容保持率明显较高,说明加入聚苯胺或苯胺低聚物都能明显提高MXene基电极材料的储能性能。

[0085] (2) 相较于对比例1而言,对比例2的质量电容和电容保持率明显较高,说明苯胺低聚物四苯胺的添加比聚苯胺的储能效果优越。原因是因为,聚苯胺本身的刚性较于四苯胺要高,且分散性不佳,不能与MXene较好地混合均匀,影响了电化学性能;而四苯胺在具有聚苯胺的导电性能等优点的前提下分子链长较短,易于调节MXene的层间距,且在水中分散性较好,很好地提高复合材料的储能效果。

[0086] (3) 相比较对比例2而言,实施例1-3的质量电容和电容保持率明显较高,说明利用有机叠氮化合物的光化学作用来使四苯胺结合到MXene纳米片,能够使MXene基电极材料具有更好的储能性能。这是因为四苯胺和MXene的官能团在只有物理搅拌的条件下保持稳定,不发生化学反应,无法形成共价键,只能形成氢键作用,而含叠氮基团的改性四苯胺,在紫外光的照射下,叠氮基团分解成氮气和氮烯,氮烯非常活泼,可以与MXene上的H结合形成稳定的共价键,能够更好地促进MXene层间的电荷传递以及增加更多的电化学活性位点,极大地促进MXene基电极材料的电化学储能性能。

[0087] (4) 相比较实施例2-3而言,实施例1的质量电容和电容保持率明显较高,说明过多添加含叠氮基团的改性四苯胺,对MXene基电极材料的电化学储能性能不利。这是因为过多的添加,增大了层间距,降低了电荷传递,以及层间过多的苯二胺减少了电化学活性位点,影响力电化学储能性能。

[0088] 最后,需要注意的是,以上列举的仅是本发明的具体实施例。显然,本发明不限于以上实施例,还可以有很多变形。本领域的普通技术人员能从本发明公开的内容中直接导

出或联想到的所有变形,均应认为是本发明的保护范围。