



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112018383 A

(43) 申请公布日 2020.12.01

(21) 申请号 202010831034.0

(22) 申请日 2020.08.18

(71) 申请人 五邑大学

地址 529000 广东省江门市蓬江区东成村  
22号

(72) 发明人 张业龙 孙宏阳 周健文 徐晓丹  
刘争 曾庆光

(74) 专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有  
限公司 44205

代理人 黄琳娟

(51) Int. Cl.

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/136 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图5页

(54) 发明名称

一种硼磷共掺杂MXene材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种硼磷共掺杂MXene材料及其制备方法,所述制备方法包括以下步骤:将硼源材料和磷源材料按照摩尔比为1:(1-4)加入分散剂中,充分搅拌,配制成浓度为0.1-2mol/L的溶液;将MXene加入步骤(1)所得溶液,充分搅拌,得到分散液;将分散液离心后干燥,得到前驱体材料;将前驱体材料在保护气氛中加热至200-500℃,保温1-5小时,冷却,收集产物,即得到硼磷共掺杂MXene材料。与未掺杂MXene材料相比,本发明制备的硼磷共掺杂MXene材料借助双杂原子的协同效用,提升MXene电导率、并增强赝电容效应,从而获得良好的储钾性能,所得硼磷共掺杂MXene材料是钾离子的理想负极材料。

1. 一种硼磷共掺杂MXene材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将硼源材料和磷源材料按照摩尔比为1:(1-4)加入分散剂中,充分搅拌,配制成浓度为0.1-2mol/L的溶液;

(2) 将MXene加入步骤(1)所得溶液,充分搅拌,得到分散液;

(3) 将分散液离心后干燥,得到前驱体材料;

(4) 将前驱体材料在保护气氛中加热至200-500℃,保温1-5小时,冷却,收集产物,即得到硼磷共掺杂MXene材料。

2. 根据权利要求1所述的硼磷共掺杂MXene材料的制备方法,其特征在于,所述硼源材料选自硼氢化钠、硼酸、 $B_2H_6$ 中的一种或多种;优选的所述磷源材料选自磷酸、次磷酸钠、六氟磷酸、磷酸二氢铵中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的硼磷共掺杂MXene材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中的分散剂选自去离子水,乙醇中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的硼磷共掺杂MXene材料的制备方法,其特征在于,所述MXene选自 $Ti_2CT_x$ 、 $Mo_3N_2T_x$ 、 $V_3C_2T_x$ 、 $Ti_3C_2T_x$ 中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的硼磷共掺杂MXene材料的制备方法,其特征在于,所述硼磷共掺杂MXene材料中硼掺杂量为0.5-25wt%。

6. 根据权利要求1所述的硼磷共掺杂MXene材料的制备方法,其特征在于,所述硼磷共掺杂MXene材料中磷掺杂量为0.5-25wt%。

7. 根据权利要求1所述的硼磷共掺杂MXene材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)中所述离心的转速为2500-7000r/min,时间为2-7min。

8. 根据权利要求1所述的硼磷共掺杂MXene材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)中干燥为真空干燥,温度为60-85℃,干燥时间为8-12小时,真空度不超过200Pa。

9. 一种钾离子电池负极,其特征在于,其包括权利要求1-8中任一项所述的制备方法制得的硼磷共掺杂MXene材料。

10. 一种钾离子电池,其特征在于,其包括权利要求9所述的电池负极。

## 一种硼磷共掺杂MXene材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于纳米功能材料领域,具体涉及一种硼磷共掺杂MXene材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 新世纪对便携式电子设备和零排放汽车动力系统的需求不断增加,直接促进了新型储能器件的研究。此外,为了普及智能电网,整合可再生能源不连续的能量,优化清洁能源的性能,低成本储能器件已是大势所趋。目前,锂离子电池作为主要的电池技术在大规模的实际应用中遇到了困境,特别是原材料的成本高昂问题,已成为进一步广泛应用的瓶颈。因此,研究开发成本低、安全性高、能量和功率密度大的替代二次充电电池具有重要意义。

[0003] 近年来,人们开始考虑多种新型二次充电电池,包括 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 和 $\text{Al}^{3+}$ 电池等。由于天然丰度高,理化性质相似,钠离子电池(SIB)和钾离子电池(PIB)已成为锂离子电池(LIB)的替代选择。与钠离子电池(SIB)相比,PIB的研究还处于起步阶段,但是钾的电位更接近锂,这意味着更高的电压及更高的功率密度。负极材料作为电池的重要组成部分,探究合适的钾离子负极材料对钾离子的实际商用具有重要意义。

[0004] 二维材料以其巨大的表面积、柔性的层状通道和可调控的电子结构在储能领域展现出了巨大的应用潜力和广阔的发展前景。其中,2011年被美国Drexel大学研究人员所发现的过渡金属碳化物纳米片(MXene)材料,主要是通过选择性刻蚀三元层状化合物材料MAX中A层而得到,Gogotsi等人在此领域做了大量研究。相比于传统碳材料,二维层状MXene材料具有更高的堆积密度、更好的电子导电率、更强的单位体积存储电荷能力等优势,当MXene材料用于超级电容器时,可表现出高的容量(约 $360\text{F}/\text{cm}^3$ )。然而,进一步研究发现,MXene的层间储能领域不能完全发挥作用,原因在于其低的层间距导致对钾离子的存储有限,另外,MXene不规则的形状与较小片层尺寸,也使MXene之间存在较大的接触电阻,限制了MXene导电网络的形成。这极大限制了MXene在钾离子电池中的应用。

### 发明内容

[0005] 针对现有技术存在的问题,本发明的目的之一在于提供一种硼磷共掺杂MXene材料。本发明的另一目的在于提供上述硼磷共掺杂MXene材料的制备方法。进一步的,本发明提供一种硼磷共掺杂MXene材料的应用,将所述硼磷共掺杂MXene材料用作钾离子电池负极。

[0006] 本发明采用以下技术方案:

[0007] 一种硼磷共掺杂MXene材料的制备方法,所述制备方法包括以下步骤:

[0008] (1) 将硼源材料和磷源材料按照1:(1-4),优选的为1:3的摩尔比加入分散剂中,搅拌1-3小时,例如1小时,2小时,3小时,配制成浓度为0.1-2mol/L,例如0.1mol/L,0.5mol/L,1mol/L,1.5mol/L,2mol/L的溶液;

[0009] (2) 将MXene加入步骤(1)所得溶液,并搅拌3-10小时,例如3小时,5小时,7小时,9

小时,10小时,得到分散液;

[0010] (3) 将分散液进行离心后干燥,得到前驱体材料;

[0011] (4) 将步骤(3)得到的前驱体材料放入刚玉坩埚后,转移至管式炉中;

[0012] (5) 将管式炉在保护气氛中,以3-6°C/min,优选的为4°C/min的升温速度加热至200-500°C,例如200°C,300°C,400°C,500°C,并保温1-5小时,例如1小时,2小时,3小时,4小时,5小时后自然冷却至室温;

[0013] (6) 收集刚玉坩埚中的固体,即得到硼磷共掺杂MXene材料。

[0014] 进一步地,所述步骤(1)中的分散剂选自去离子水,乙醇中的一种或多种。

[0015] 进一步地,所述硼源选自硼氢化钠、硼酸、 $B_2H_6$ 中的一种或多种。

[0016] 进一步地,所述磷源选自磷酸,次磷酸钠,六氟磷酸、磷酸二氢铵中的一种或多种。

[0017] 进一步地,所述MXene选自 $Ti_2CT_x$ 、 $Mo_3N_2T_x$ 、 $V_3C_2T_x$ 、 $Ti_3C_2T_x$ 中的一种或多种;优选 $Ti_3C_2T_x$ ,例如 $Mo_3N_2T_x$ , $Ti_2CT_x$ 。

[0018] 进一步地,步骤(2)搅拌速度为200-800r/min,优选500r/min,例如400r/min,700r/min,800r/min。

[0019] 进一步地,所述硼磷掺杂MXene材料中硼掺杂量为0.5-25wt%,例如0.5-15wt%,5-20wt%,10-30wt%。

[0020] 进一步地,所述硼磷掺杂MXene材料中磷掺杂量为0.5-25wt%,例如0.5-15wt%,5-20wt%,10-30wt%。

[0021] 进一步地,步骤(3)中所述离心转速为2000-8000r/min,优选3000r/min,离心时间为3-8min,优选3min。

[0022] 进一步地,步骤(3)中干燥的温度为60-80°C,优选65°C,干燥时间8-12小时,优选10小时,例如8小时、9小时、11小时、12小时。

[0023] 进一步地,步骤(5)中保护气氛为氩气,氮气中的任意一种或两种。

[0024] 一种钾离子电池负极,其包括上述制备方法制得的硼磷共掺杂MXene材料。

[0025] 一种钾离子电池,其包括上述电池负极。

[0026] 本发明的有益效果:

[0027] (1) 与纯MXene材料相比,本发明制备的硼磷共掺杂MXene材料利用硼磷原子间协同效应,通过杂原子的空穴与 $\pi$ 电子结合,从而产生更多的吸附位点,提升MXene电导率、并增强赝电容效应,此外,通过双原子的引入增大MXene的层间距,以提高MXene的储钾能力;

[0028] (2) 本发明的硼磷掺杂MXene材料通过离子液体与热处理相结合的制备方法,原材料廉价易得,掺杂量可控,生产效率高,所得硼磷掺杂MXene材料电化学性能优异,是钾离子电池的理想负极。

## 附图说明

[0029] 图1是对比例1中未掺杂MXene材料的扫描电镜图;

[0030] 图2是实施例1中硼磷掺杂MXene材料的扫描电镜图;

[0031] 图3是实施例1中硼磷掺杂MXene材料所测的循环性能图;

[0032] 图4是对比例1中未掺杂MXene材料所测的循环性能图;

[0033] 图5是对比例2中单纯硼掺杂MXene材料所测的循环性能图;

[0034] 图6是对比例3中单纯磷掺杂MXene材料所测的循环性能图。

### 具体实施方式

[0035] 为了更好的解释本发明,现结合以下具体实施例作进一步说明,但是本发明不限于具体实施例。

[0036] 其中,所述材料如无特别说明均可以在商业途径可得。

[0037] 所述 $Ti_3C_2T_x$ 纳米颗粒购自北京北科新材科技有限公司,编号BK2020011814,片层堆积厚度:1-5 $\mu m$ ,纯度:99%,产品应用领域:储能,催化,分析化学等。

[0038] 所述方法如无特别说明均为常规方法。

[0039] 硼磷原子掺杂量:X射线光电子能谱(XPS)。

[0040] 电池性能测试:将制备的负极活性物质分别与导电碳黑、聚偏氟乙烯粘结剂,按质量比为8:1:1的比例进行混合,并加入适量N-甲基吡咯烷酮,搅拌均匀后涂覆在铜箔上,经80 $^{\circ}C$ 真空干燥后切片,得到直径为18mm的钾离子电池负极片。将该负极极片,金属钾箔,隔膜(Whatman,GF/F)在手套箱中组装成2032型纽扣电池,并利用武汉蓝电电池测试系统进行电池性能测试。

[0041] 实施例1

[0042] 一种硼磷共掺杂MXene材料的制备方法,包括以下步骤:

[0043] (1) 将618mg硼酸和980mg磷酸加入去100ml去离子水中,然后搅拌3小时后配制成混合浓度为0.2mol/L的溶液;

[0044] (2) 将500mg MXene ( $Ti_3C_2T_x$ ) 加入步骤(1)所得溶液,并搅拌8小时,得到分散液;

[0045] (3) 将分散液在65 $^{\circ}C$ 下干燥16小时得到前驱体材料;

[0046] (4) 将前驱体材料放入刚玉坩埚后,转移至管式炉中;

[0047] (5) 将管式炉在氮气气氛中,以5 $^{\circ}C/min$ 的升温速度加热至350 $^{\circ}C$ ,并保温3小时后自然冷却;

[0048] (7) 收集刚玉坩埚中的固体,即得到硼磷共掺杂MXene材料。

[0049] 本实施例硼磷掺杂的MXene与钾箔组成的纽扣电池,在100mA/g的电流密度下,循环100圈后的可逆容量为167.7mAh/g,是未掺杂MXene负极(64.3mAh/g)的2.62倍。

[0050] 实施例2

[0051] 一种硼磷共掺杂MXene材料的制备方法,包括以下步骤:

[0052] (1) 将618mg硼酸和1960mg磷酸加入50ml去离子水中,然后搅拌3小时后配制成浓度为0.6mol/L的混合溶液;

[0053] (2) 将500mg MXene ( $Ti_3C_2T_x$ ) 加入步骤(1)所得溶液,并搅拌6小时,得到分散液;

[0054] (3) 将分散液在70 $^{\circ}C$ 下干燥20小时得到前驱体材料;

[0055] (4) 将步骤(3)得到的前驱体材料放入刚玉坩埚后,转移至管式炉中;

[0056] (5) 将管式炉在氮气气氛中,以5 $^{\circ}C/min$ 的升温速度加热至300 $^{\circ}C$ ,并保温3小时后自然冷却;

[0057] (7) 收集刚玉坩埚中的固体,即得到硼磷共掺杂MXene材料。

[0058] 本实施例硼磷掺杂的MXene与钾箔组成的纽扣电池,在100mA/g的电流密度下,循环100圈后的可逆容量为231.7mAh/g,是未掺杂MXene负极(64.3mAh/g)的3.6倍。

[0059] 实施例3

[0060] 一种硼磷共掺杂MXene材料的制备方法,包括以下步骤:

[0061] (1) 将2472mg硼酸和3920mg磷酸加入去100ml去离子水中,然后搅拌3小时后配制成浓度为0.8mol/L的混合溶液;

[0062] (2) 将1000mg MXene ( $Ti_3C_2T_x$ ) 加入步骤(1)所得溶液,并搅拌12小时,得到分散液;

[0063] (3) 将分散液在80℃下干燥15小时得到前驱体材料;

[0064] (4) 将步骤(3)得到的前驱体材料放入刚玉坩埚后,转移至管式炉中;

[0065] (5) 将管式炉在氮气气氛中,以3℃/min的升温速度加热至500℃,并保温1.5小时后自然冷却;

[0066] (7) 收集刚玉坩埚中的固体,即得到硼磷共掺杂MXene材料。

[0067] 本实施例硼磷掺杂的MXene与钾箔组成的纽扣电池,在100mA/g的电流密度下,循环100圈后的可逆容量为191.7mAh/g,是未掺杂MXene负极(64.3mAh/g)的2.85倍。

[0068] 对比例1:未掺杂MXene。

[0069] (1) 将3g  $Ti_3AlC_2$ 缓慢加入50ml质量分数49%的HF溶液中;

[0070] (2) 在水浴温度为35℃的条件下,对步骤(1)所得的分散液以300r/min的转速缓慢搅拌24小时;

[0071] (3) 将步骤(2)所得的产物用去离子水进行多次洗涤离心,直至PH接近中性;

[0072] (4) 将步骤(3)得到的产物在70℃温度下干燥10小时,即得到目标产物( $Ti_3C_2T_x$ )。

[0073] 本实施例的MXene与钾箔组成的纽扣电池,在100mA/g的电流密度下,循环100圈后的可逆容量为64.3mAh/g。

[0074] 对比例2

[0075] 单纯硼掺杂MXene材料的制备方法,包括以下步骤:

[0076] (1) 将618mg加入去100ml去离子水中,然后搅拌3小时后配制成混合浓度为0.2mol/L的溶液;

[0077] (2) 将500mg MXene ( $Ti_3C_2T_x$ ) 加入步骤(1)所得溶液,并搅拌8小时,得到分散液;

[0078] (3) 将分散液在65℃下干燥16小时得到前驱体材料;

[0079] (4) 将前驱体材料放入刚玉坩埚后,转移至管式炉中;

[0080] (5) 将管式炉在氮气气氛中,以5℃/min的升温速度加热至350℃,并保温3小时后自然冷却;

[0081] (7) 收集刚玉坩埚中的固体,即得到单纯硼掺杂MXene材料。

[0082] 本实施例的硼掺杂MXene与钾箔组成的纽扣电池,在100mA/g的电流密度下,循环100圈后的可逆容量为94.1mAh/g。

[0083] 对比例3:

[0084] 单纯磷掺杂MXene材料的制备方法,包括以下步骤:

[0085] (1) 将980mg磷酸加入去100ml去离子水中,然后搅拌3小时后配制成混合浓度为0.2mol/L的溶液;

[0086] (2) 将500mg MXene ( $Ti_3C_2T_x$ ) 加入步骤(1)所得溶液,并搅拌8小时,得到分散液;

[0087] (3) 将分散液在65℃下干燥16小时得到前驱体材料;

[0088] (4) 将前驱体材料放入刚玉坩埚后,转移至管式炉中;

[0089] (5) 将管式炉在氮气气氛中,以5°C/min的升温速度加热至350°C,并保温3小时后自然冷却;

[0090] (7) 收集刚玉坩埚中的固体,即得到单纯磷掺杂MXene材料。

[0091] 本实施例的磷掺杂MXene与钾箔组成的纽扣电池,在100mA/g的电流密度下,循环100圈后的可逆容量为121.1mAh/g。

[0092] 各组的性能测试结果请参见表1。

[0093] 表1:性能测试

		比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	硼原子含量 质量分数(%)	磷原子含量 质量分数(%)	循环 100 圈后的 比容量(mAh/g)	
[0094]	对比例 1	未掺杂 MXene	9.1	0	0	64.3
	对比例 2	单纯硼掺杂 MXene 材料		4.3	0	94.1
	对比例 3	单纯磷掺杂 MXene 材料		0	3.5	121.1
[0095]	实施例 1	硼磷掺杂 MXene	71.3	6.8	2.10	231.2
	实施例 2	硼磷掺杂 MXene	47.3	1.2	0.9	167.5
	实施例 3	硼磷掺杂 MXene	58.7	11.3	15.3	191.1

[0096] 与纯MXene材料相比,本发明制备的硼磷共掺杂MXene材料利用硼磷原子间协同效应,通过杂原子的空穴与 $\pi$ 电子结合,从而产生更多的吸附位点,提升MXene电导率、并增强赝电容效应,此外,通过双原子的引入增大MXene的层间距,以提高MXene的储钾能力。

[0097] 以上所述仅为本发明的具体实施例,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明作的等效变换,或直接或间接运用在其它相关的技术领域,均同理包括在本发明的专利保护范围之内。

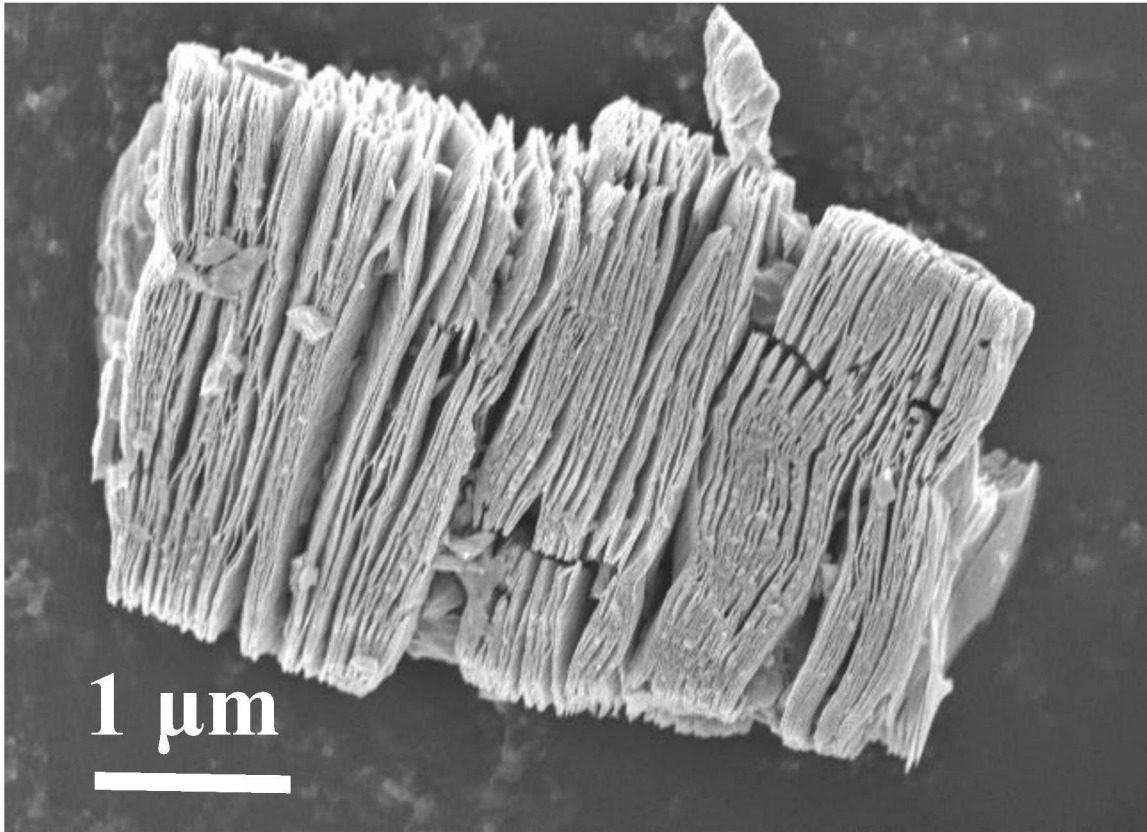


图1



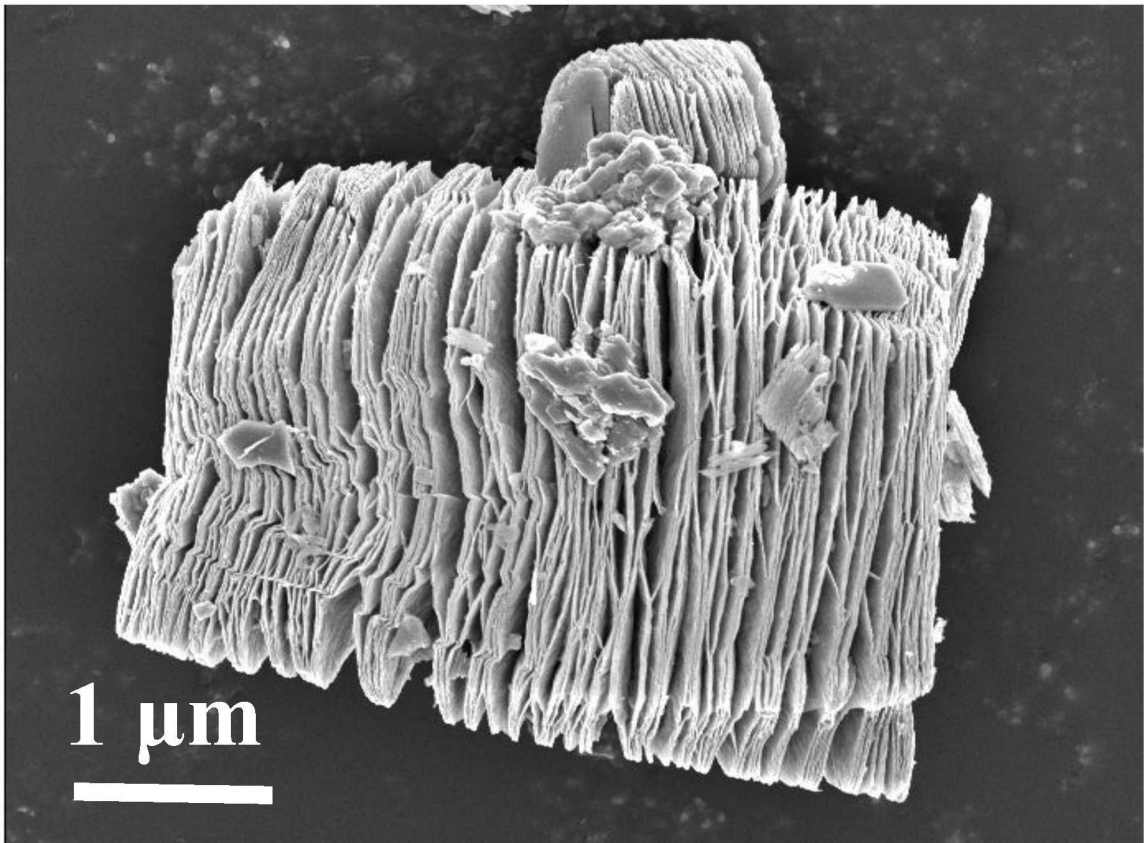


图2

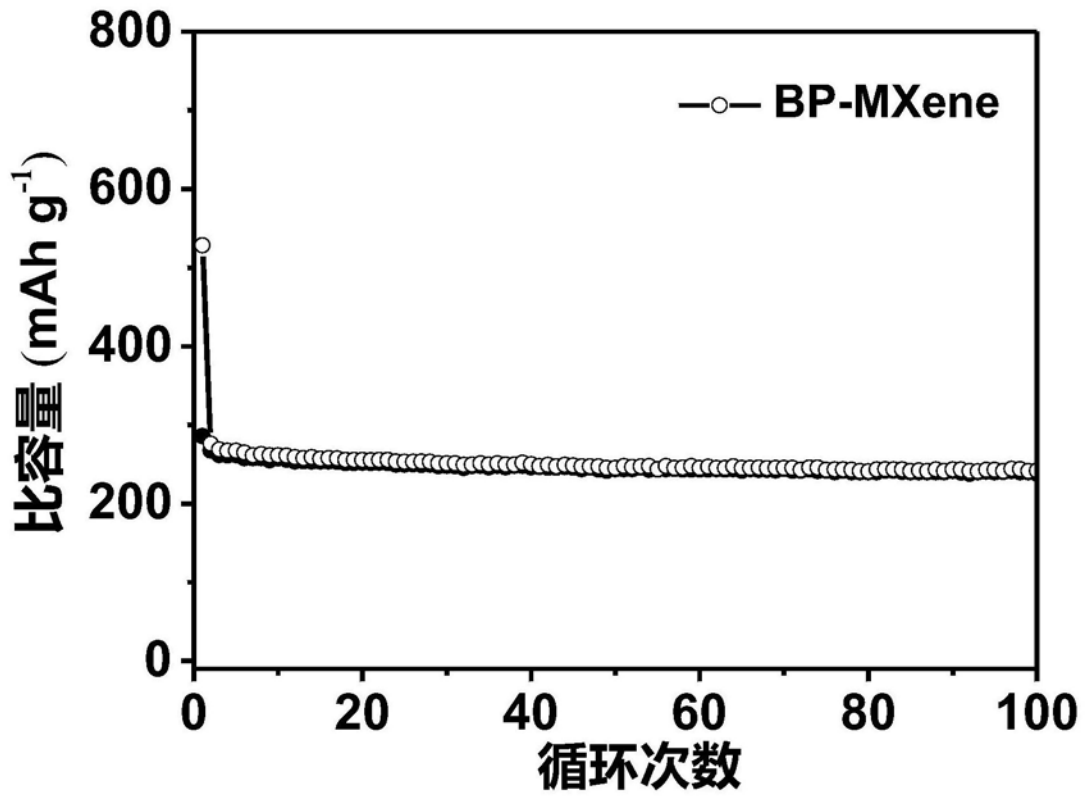


图3

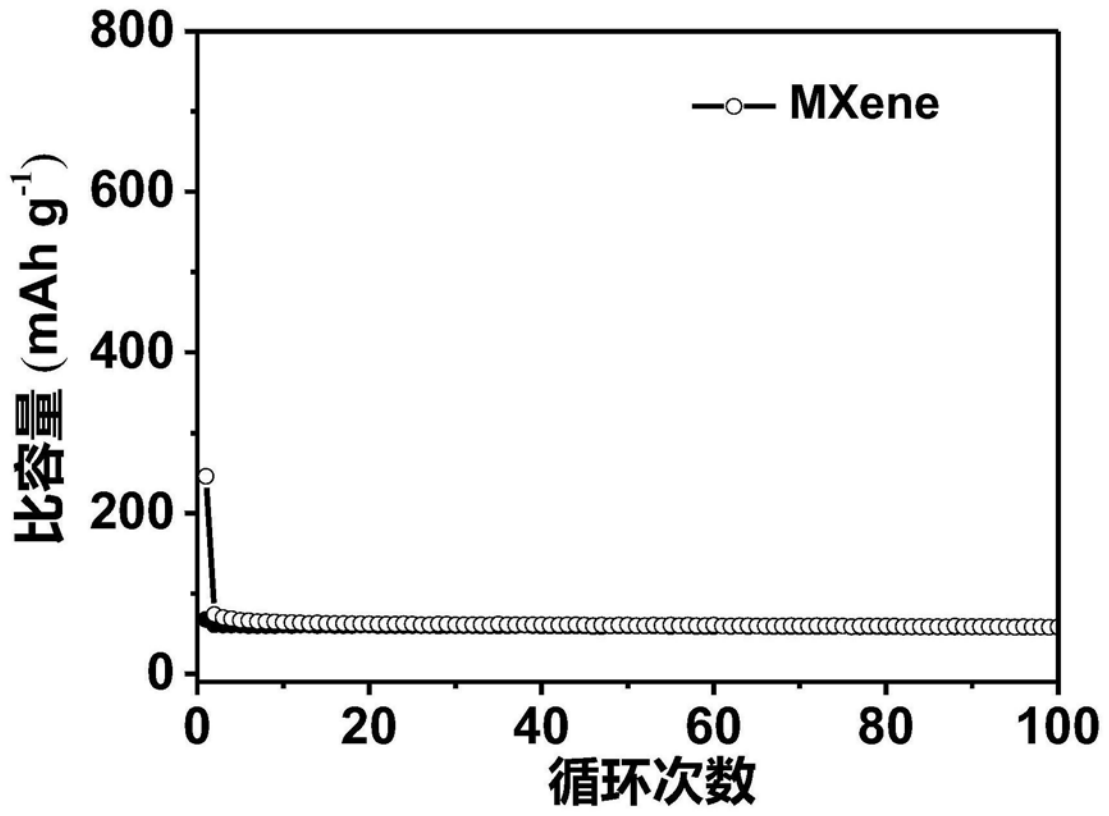


图4

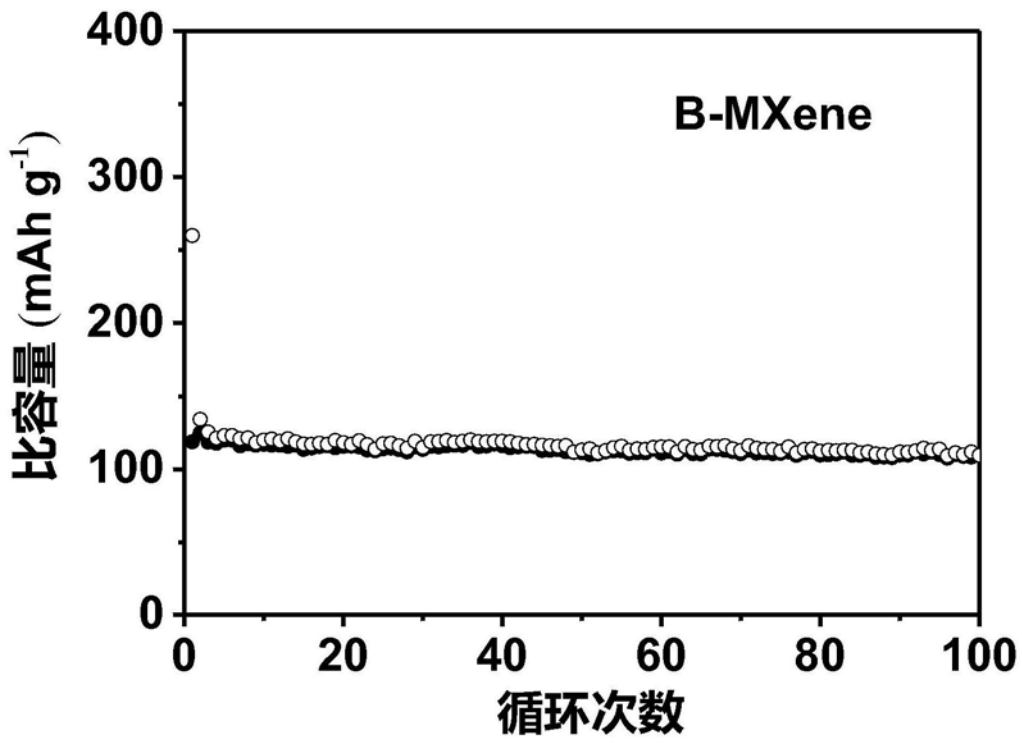


图5

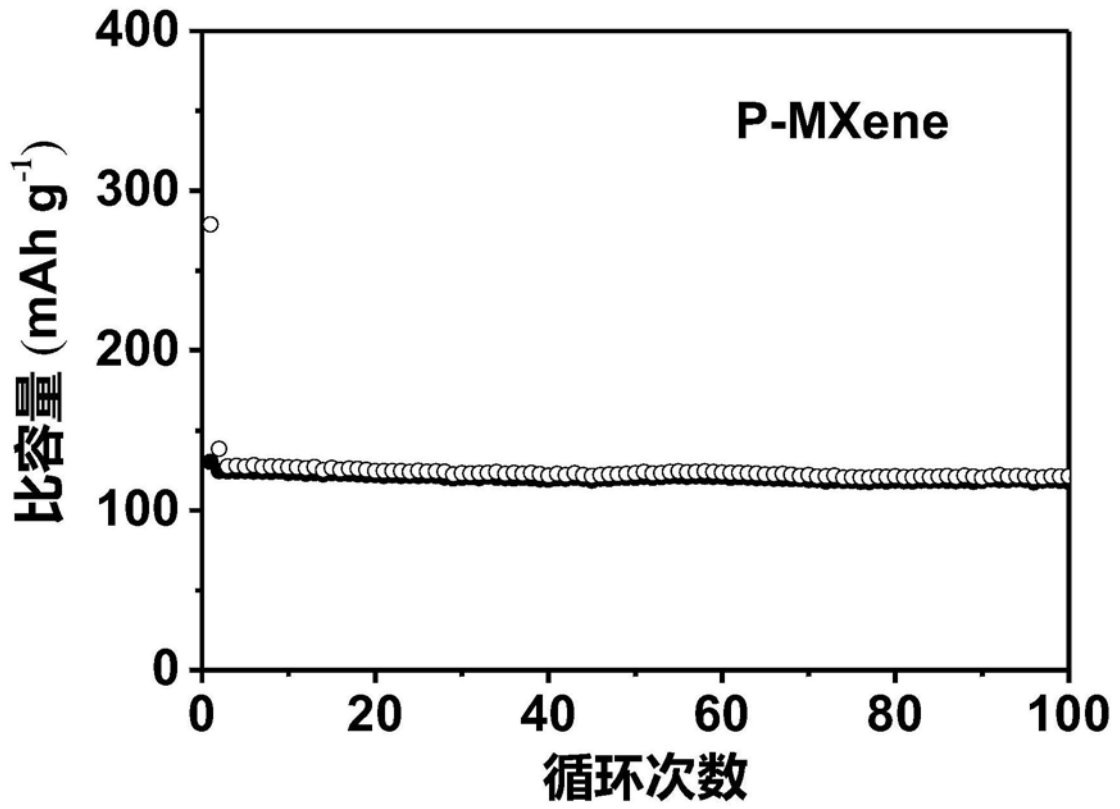


图6