



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109671576 B

(45) 授权公告日 2021.01.26

(21) 申请号 201811516687.9

H01M 4/36 (2006.01)

(22) 申请日 2018.12.12

H01M 4/587 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H01M 4/62 (2006.01)

申请公布号 CN 109671576 A

H01M 10/052 (2010.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

(43) 申请公布日 2019.04.23

(56) 对比文件

(73) 专利权人 福建翔丰华新能源材料有限公司

US 2016301096 A1, 2016.10.13

地址 366011 福建省三明市永安市贡川镇  
水东园区38号

CN 108493502 A, 2018.09.04

CN 101108342 A, 2008.01.23

(72) 发明人 邱从交 赵东辉 周鹏伟

CN 105244179 A, 2016.01.13

US 2007020458 A1, 2007.01.25

(74) 专利代理机构 厦门市新华专利商标代理有限公司 35203

US 9755236 B2, 2017.09.05

CN 104362001 A, 2015.02.18

代理人 吴成开 徐勋夫

CN 108258222 A, 2018.07.06

CN 110267913 A, 2019.09.20

(51) Int. Cl.

H01G 11/86 (2013.01)

H01G 11/24 (2013.01)

H01G 11/32 (2013.01)

H01G 11/36 (2013.01)

冷岳阳. 新型低维材料MXene的研究进展.  
《化学与黏合》. 2016, (第6期), 第450-454页.

审查员 朱晓岗

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料的制备方法, 本发明利用MXene材料的亲水性将其分散于碳纳米管稳定液中, 再加入PVA水溶液中形成分散均匀的稳定体系, 通过冷冻干燥和炭化得到三维多孔的复合碳材料。该制备方法中碳纳米管能插入MXene的二维层结构中, 阻止其片层团聚和增大比表面积, 扩大离子迁移空间, 有利于提高单位容量和循环稳定性。本发明解决了MXene材料与石墨烯材料不易分散均匀的问题, 制备了中、大孔为主的复合三维多孔碳材料, 制备方法简单, 绿色环保, 成本低, 产率高, 易于工业化生产。

1. 一种碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料的制备方法,其特征在于:包括有以下步骤:

(1) 取三元层状MAX陶瓷粉体在HF溶液中选择性刻蚀掉A原子层、离心洗涤、真空干燥得到MXene材料;

(2) 将MWNTs置于浓硝酸和浓硫酸的混合溶液中回流纯化,离心洗涤至中性得到碳纳米管水溶液,再加入步骤(1)中得到的MXene材料,搅拌均匀后得到复合溶液A;

(3) 将PVA和致孔剂PEG混合后制备成PVA水溶液;搅拌下将步骤(2)中得到的复合溶液A缓慢加,充分分散后得前驱体溶液;

(4) 将步骤(3)中前驱体溶液真空冷冻干燥后,在氮气保护下于150-300℃恒温6-10h,再经600-1200℃高温炭化处理,得到碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料。

2. 根据权利要求1所述的碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料的制备方法,其特征在于:所述MAX陶瓷粉体为 $Ti_3AlC_2$ 、 $Ti_2AlC$ 、 $Ti_3SiC_2$ 中的一种或两种,粉末粒度 $D_{50}=10-75\mu m$ 。

3. 根据权利要求1所述的碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中选择性刻蚀用的HF浓度为10-40wt%,用量为料重(g)/液体积(mL)= 20-30,刻蚀温度在40-80℃,反应时间为10-80 h,刻蚀后用去离子水离心洗涤直至pH=5-6。

4. 根据权利要求1所述的碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中离心分离的转速为2000-4000rpm,真空干燥的温度为40-100℃。

5. 根据权利要求1所述的碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中浓硝酸和浓硫酸的体积比为3:1,体系在蛇形冷凝管中于120-140℃回流1-3h。

6. 根据权利要求1所述的碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中, MWNTs与MXene的质量比为2:0.5-1.5。

7. 根据权利要求1所述的碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中,PVA的聚合度为 $1700\pm 50$ ,PVA的醇解度99%,致孔剂的MW1000~20000。

8. 根据权利要求1所述的碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料的制备方法,其特征在于:所述PVA水溶液中PVA的质量含量为15-35%,PVA与PEG的质量比为3:0.5-2.5。

9. 一种碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料,其特征在于:采用如权利要求1-8任一项所述的碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料的制备方法制得。

## 碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及负极材料领域技术,尤其是指一种碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 多孔碳材料近年来成为一种新型的快速发展起来的新型材料体系,具有质量轻、比表面积大、韧性高、模量高、稳定性好、耐温高,耐酸碱、无毒、吸附能力好、易于加工等优良性能;碳纳米管是一种具有六边形稳定结构的一维纳米材料,具有优异的电学、力学和化学性能,结合碳纳米管的性质可以制作出很多性能优异的复合材料。碳纳米管基三维多孔炭材料不仅具有碳纳米管的物理化学性质,还具有多孔碳材料独特的结构特点,近年来在储能材料、电极材料等领域显示出巨大的应用潜力而备受关注。

[0003] 随着科技发展和环境问题的日益严重,绿色储能方式的锂电池和超级电容器备受青睐,超级电容器因为功率密度大,能量密度适中,循环寿命长,操作安全方便等优点受到特别关注。三维多孔碳材料因其自身优异特性成为超级电容器电极的理想材料,目前多孔碳材料的制备方法主要有催化活化法、模板法、有机凝胶碳化法以及聚合物共混碳化法等,但都存在方法程序繁琐,价格高昂等缺点,难以实现大规模工业化生产,实现高性能多孔碳材料的低成本、方法简单、孔径可调的制备方法尤为重要。

[0004] MXene是利用化学刻蚀的手段通过将多元层状碳(氮)化物中的特定原子层选择性刻蚀而得到的新型的碳/氮化物,具有类石墨烯二维层状材料,不仅具备传统二维材料的性能外,还兼具良好的导电性、亲水性、柔韧性,用作电极材料具有低的离子扩散阻力,低开路电压,高的存储容量,良好的循环稳定性和倍率性能,适合锂电池、超级电容器等储能器件的电极材料,具有良好的潜在应用价值。

[0005] 中国发明专利申请公布号CN106981667A公开了一种二维碳化钛/碳纳米管负载铂颗粒复合材料的制备方法,其方法是:

[0006] (一)二维碳化钛的制备:利用HF化学剥离 $Ti_3AlC_2$ 中的铝原子层制备碳化钛;

[0007] (二) $Ti_3AlC_2$ /MWNTs-Pt复合材料制备:通过溶剂热法使得 $Ti_3AlC_2$ 与MWNTs相结合,同时加入 $K_2PtCl_4$ ,负载铂纳米颗粒,即得 $Ti_3AlC_2$ /MWNTs-Pt纳米复合材料。

[0008] 上述制备方法简单,工艺可控,成本低,制备的纳米复合材料可用作甲醇燃料电池的阳极催化剂。但是该制备方法中 $Ti_3AlC_2$ 和MWNTs分散不均匀,负载的纳米Pt偏少,制备的纳米复合材料结构松,机械强度差。

[0009] 中国发明专利申请公布号CN107633954A公开了一种石墨烯/MXene复合电极材料及其应用,其方法是:将氧化石墨烯悬浮液与MXene材料悬浮液均匀混合,加入水合肼进行还原后冷冻干燥,得到所述石墨烯/MXene复合电极材料,所述氧化石墨烯与MXene材料的质量比为1:(0.05~0.5)。上述方法难以克服石墨烯片层团聚效应,但制备的石墨烯/MXene复合材料结构松散,机械强度差。

## 发明内容

[0010] 有鉴于此,本发明针对现有技术存在之缺失,其主要目的是提供一种碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料及其制备方法,其具有孔隙率高、比表面积大、导电性能良好、循环稳定的特点,可用于锂电池和超级电容器的电极材料,本发明工艺简单,成本低,低能耗,绿色环保,易批量化生产。

[0011] 为实现上述目的,本发明采用如下之技术方案:

[0012] 一种碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料的制备方法,包括有以下步骤:

[0013] (1)取三元层状MAX陶瓷粉体在HF溶液中选择性刻蚀掉A原子层、离心洗涤、真空干燥得到MXene材料;

[0014] (2)将MWNTs(多壁碳纳米管)置于浓硝酸和浓硫酸的混合溶液中回流纯化,离心洗涤至中性得到碳纳米管水溶液,再加入步骤(1)中得到的MXene材料,搅拌均匀后得到复合溶液A;

[0015] (3)将PVA(聚乙烯醇)和致孔剂PEG(聚乙二醇)混合后制备成PVA水溶液;搅拌下将步骤(2)中得到的复合溶液A缓慢加,充分分散后得前驱体溶液;

[0016] (4)将步骤(3)中前驱体溶液真空冷冻干燥后,在氮气保护下于150-300℃恒温6-10h,再经600-1200℃高温炭化处理,得到碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料。

[0017] 作为一种优选方案,所述MAX陶瓷粉体为 $Ti_3AlC_2$ 、 $Ti_2AlC$ 、 $Ti_3SiC_2$ 中的一种或两种,粉末粒度 $D_{50}=10-75\mu m$ 。

[0018] 作为一种优选方案,所述步骤(1)中选择性刻蚀用的HF浓度为10-40wt%,用量为料重(g)/液体积(mL)=20-30,刻蚀温度在40-80℃,反应时间为10-80h,刻蚀后用去离子水离心洗涤直至pH=5-6。

[0019] 作为一种优选方案,所述步骤(1)中离心分离的转速为2000-4000rpm,真空干燥的温度为40-100℃。

[0020] 作为一种优选方案,所述步骤(2)中浓硝酸和浓硫酸的体积比优选为3:1,体系在蛇形冷凝管中于120-140℃回流1-3h。

[0021] 作为一种优选方案,所述步骤(2)中,优选地,MWNTs与MXene的质量比为2:0.5-1.5。

[0022] 作为一种优选方案,所述步骤(3)中,PVA的聚合度为 $1700\pm 50$ ,醇解度99%,致孔剂的MW1000~20000。

[0023] 作为一种优选方案,所述PVA水溶液中PVA的质量含量为15-35%,PVA与PEG的质量比为3:0.5-2.5。

[0024] 一种碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料,采用前述的碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料的制备方法制得。

[0025] 本发明与现有技术相比具有明显的优点和有益效果,具体而言,由上述技术方案可知:

[0026] 本发明利用MXene材料的亲水性将其分散于碳纳米管稳定液中,再加入PVA的水溶液中形成分散均匀的稳定体系,通过冷冻干燥和炭化得到三维多孔的复合碳材料。该制备方法中碳纳米管能插入MXene的二维层结构中,阻止其片层团聚并增大比表面积,扩大离子迁移空间,有利于提高单位容量和循环稳定性。本发明解决了MXene材料与石墨烯材料不易

分散均匀的问题,制备了中、大孔为主的复合三维多孔碳材料,制备方法简单,绿色环保,成本低,产率高,易于工业化生产。

### 具体实施方式

[0027] 本发明揭示了一种碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料的制备方法,包括有以下步骤:

[0028] (1)取三元层状MAX陶瓷粉体在HF溶液中选择性刻蚀掉A原子层、离心洗涤、真空干燥得到MXene材料;所述MAX陶瓷粉体为 $Ti_3AlC_2$ 、 $Ti_2AlC$ 、 $Ti_3SiC_2$ 中的一种或两种,粉末粒度 $D_{50}=10-75\mu m$ ;选择性刻蚀用的HF浓度为10-40wt%,用量为料重(g)/液体积(mL)=20-30,刻蚀温度在40-80℃,反应时间为10-80h,刻蚀后用去离子水离心洗涤直至pH=5-6;离心分离的转速为2000-4000rpm,真空干燥的温度为40-100℃。

[0029] (2)将MWNTs(多壁碳纳米管)置于浓硝酸和浓硫酸的混合溶液中回流纯化,离心洗涤至中性得到碳纳米管水溶液,再加入步骤(1)中得到的MXene材料,搅拌均匀后得到复合溶液A;浓硝酸和浓硫酸的体积比优选为3:1,混酸在120-140℃于蛇形冷凝管中回流1-3h。MWNTs与MXene的质量比为2:0.5-1.5。

[0030] (3)将PVA(聚乙烯醇)和致孔剂PEG(聚乙二醇)混合后制备成PVA水溶液;搅拌下将步骤(2)中得到的复合溶液A缓慢加,充分分散后得前驱体溶液;PVA的聚合度为 $1700\pm 50$ ,醇解度99%,致孔剂的MW1000~20000;所述PVA水溶液中PVA的质量含量为15-35%,PVA与PEG的质量比为3:0.5-2.5。

[0031] (4)将步骤(3)中前驱体溶液真空冷冻干燥后,在氮气保护下于150-300℃恒温6-10h,再经600-1200℃高温炭化处理,得到碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料。

[0032] 本发明还揭示了一种碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料,采用前述碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料的制备方法制得。

[0033] 下面以多个实施例对本发明作进一步详细说明:

[0034] 实施例1:

[0035] 一种碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料的制备方法,包括有以下步骤:

[0036] (1)取三元层状MAX陶瓷粉体在HF溶液中选择性刻蚀掉A原子层、离心洗涤、真空干燥得到MXene材料;所述MAX陶瓷粉体为 $Ti_3AlC_2$ ,粉末粒度 $D_{50}=10\mu m$ ;选择性刻蚀用的HF浓度为10wt%,用量为料重(g)/液体积(mL)=20,刻蚀温度在40℃,反应时间为10h,刻蚀后用去离子水离心洗涤直至pH=5;离心分离的转速为2000rpm,真空干燥的温度为40℃。

[0037] (2)将MWNTs(多壁碳纳米管)置于浓硝酸和浓硫酸的混合溶液中回流纯化,离心洗涤至中性得到碳纳米管水溶液,再加入步骤(1)中得到的MXene材料,搅拌均匀后得到复合溶液A;浓硝酸和浓硫酸的体积比优选为3:1,混酸在120℃于蛇形冷凝管中回流1h。MWNTs与MXene的质量比为2:0.5。

[0038] (3)将PVA(聚乙烯醇)和致孔剂PEG(聚乙二醇)混合后制备成PVA水溶液;搅拌下将步骤(2)中得到的复合溶液A缓慢加,充分分散后得前驱体溶液;PVA的聚合度为1700,醇解度99%,致孔剂的MW1000;所述PVA水溶液中PVA的质量含量为15%,PVA与PEG的质量比为3:0.5。

[0039] (4)将步骤(3)中前驱体溶液真空冷冻干燥后,在氮气保护下于150℃恒温6h,再经

600℃高温炭化处理,得到碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料。

[0040] 本发明还揭示了一种碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料,采用前述碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料的制备方法制得。

[0041] 实施例2:

[0042] 一种碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料的制备方法,包括有以下步骤:

[0043] (1)取三元层状MAX陶瓷粉体在HF溶液中选择性刻蚀掉A原子层、离心洗涤、真空干燥得到MXene材料;所述MAX陶瓷粉体为 $Ti_2AlC$ ,粉末粒度 $D_{50}=75\mu m$ ;选择性刻蚀用的HF浓度为40wt%,用量为料重(g)/液体积(mL)=30,刻蚀温度在80℃,反应时间为80h,刻蚀后用去离子水离心洗涤直至pH=6;离心分离的转速为4000rpm,真空干燥的温度为100℃。

[0044] (2)将MWNTs(多壁碳纳米管)置于浓硝酸和浓硫酸的混合溶液中回流纯化,离心洗涤至中性得到碳纳米管水溶液,再加入步骤(1)中得到的MXene材料,搅拌均匀后得到复合溶液A;浓硝酸和浓硫酸的体积比优选为3:1,混酸在140℃于蛇形冷凝管中回流3h。MWNTs与MXene的质量比为2:1.5。

[0045] (3)将PVA(聚乙烯醇)和致孔剂PEG(聚乙二醇)混合后制备成PVA水溶液;搅拌下将步骤(2)中得到的复合溶液A缓慢加,充分分散后得前驱体溶液;PVA的聚合度为1750,醇解度99%,致孔剂的MW20000;所述PVA水溶液中PVA的质量含量为35%,PVA与PEG的质量比为3:2.5。

[0046] (4)将步骤(3)中前驱体溶液真空冷冻干燥后,在氮气保护下于300℃恒温10h,再经1200℃高温炭化处理,得到碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料。

[0047] 本发明还揭示了一种碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料,采用前述碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料的制备方法制得。

[0048] 实施例3:

[0049] 一种碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料的制备方法,包括有以下步骤:

[0050] (1)取三元层状MAX陶瓷粉体在HF溶液中选择性刻蚀掉A原子层、离心洗涤、真空干燥得到MXene材料;所述MAX陶瓷粉体为 $Ti_3SiC_2$ ,粉末粒度 $D_{50}=55\mu m$ ;选择性刻蚀用的HF浓度为20wt%,用量为料重(g)/液体积(mL)=25,刻蚀温度在60℃,反应时间为45h,刻蚀后用去离子水离心洗涤直至pH=5.5;离心分离的转速为3000rpm,真空干燥的温度为70℃。

[0051] (2)将MWNTs(多壁碳纳米管)置于浓硝酸和浓硫酸的混合溶液中回流纯化,离心洗涤至中性得到碳纳米管水溶液,再加入步骤(1)中得到的MXene材料,搅拌均匀后得到复合溶液A;浓硝酸和浓硫酸的体积比优选为3:1,混酸在130℃于蛇形冷凝管中回流2h。MWNTs与MXene的质量比为2:1。

[0052] (3)将PVA(聚乙烯醇)和致孔剂PEG(聚乙二醇)混合后制备成PVA水溶液;搅拌下将步骤(2)中得到的复合溶液A缓慢加,充分分散后得前驱体溶液;PVA的聚合度为1650,醇解度99%,致孔剂的MW2000;所述PVA水溶液中PVA的质量含量为25%,PVA与PEG的质量比为3:1.5。

[0053] (4)将步骤(3)中前驱体溶液真空冷冻干燥后,在氮气保护下于280℃恒温8h,再经1000℃高温炭化处理,得到碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料。

[0054] 本发明还揭示了一种碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料,采用前述碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料的制备方法制得。

[0055] 实施例4:

[0056] 一种碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料的制备方法,包括有以下步骤:

[0057] (1)取三元层状MAX陶瓷粉体在HF溶液中选择性刻蚀掉A原子层、离心洗涤、真空干燥得到MXene材料;所述MAX陶瓷粉体为 $Ti_3AlC_2$ 和 $Ti_2AlC$ ,粉末粒度 $D_{50}=25\mu m$ ;选择性刻蚀用的HF浓度为15wt%,用量为料重(g)/液体积(mL)=22,刻蚀温度在70℃,反应时间为25h,刻蚀后用去离子水离心洗涤直至pH=5.4;离心分离的转速为2500rpm,真空干燥的温度为50℃。

[0058] (2)将MWNTs(多壁碳纳米管)置于浓硝酸和浓硫酸的混合溶液中回流纯化,离心洗涤至中性得到碳纳米管水溶液,再加入步骤(1)中得到的MXene材料,搅拌均匀后得到复合溶液A;浓硝酸和浓硫酸的体积比优选为3:1,混酸在125℃于蛇形冷凝管中回流1.5h。MWNTs与MXene的质量比为2:0.9。

[0059] (3)将PVA(聚乙烯醇)和致孔剂PEG(聚乙二醇)混合后制备成PVA水溶液;搅拌下将步骤(2)中得到的复合溶液A缓慢加,充分分散后得前驱体溶液;PVA的聚合度为1700,醇解度99%,致孔剂的MW5000;所述PVA水溶液中PVA的质量含量为28%,PVA与PEG的质量比为3:1.8。

[0060] (4)将步骤(3)中前驱体溶液真空冷冻干燥后,在氮气保护下于180℃恒温7h,再经700℃高温炭化处理,得到碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料。

[0061] 本发明还揭示了一种碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料,采用前述碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料的制备方法制得。

[0062] 实施例5:

[0063] 一种碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料的制备方法,包括有以下步骤:

[0064] (1)取三元层状MAX陶瓷粉体在HF溶液中选择性刻蚀掉A原子层、离心洗涤、真空干燥得到MXene材料;所述MAX陶瓷粉体为 $Ti_3AlC_2$ 和 $Ti_3SiC_2$ ,粉末粒度 $D_{50}=35\mu m$ ;选择性刻蚀用的HF浓度为30wt%,用量为料重(g)/液体积(mL)=24,刻蚀温度在58℃,反应时间为20h,刻蚀后用去离子水离心洗涤直至pH=5.6;离心分离的转速为3500rpm,真空干燥的温度为60℃。

[0065] (2)将MWNTs(多壁碳纳米管)置于浓硝酸和浓硫酸的混合溶液中回流纯化,离心洗涤至中性得到碳纳米管水溶液,再加入步骤(1)中得到的MXene材料,搅拌均匀后得到复合溶液A;浓硝酸和浓硫酸的体积比优选为3:1,混酸在124℃于蛇形冷凝管中回流1.6h。MWNTs与MXene的质量比为2:0.7。

[0066] (3)将PVA(聚乙烯醇)和致孔剂PEG(聚乙二醇)混合后制备成PVA水溶液;搅拌下将步骤(2)中得到的复合溶液A缓慢加,充分分散后得前驱体溶液;PVA的聚合度为1720,醇解度99%,致孔剂的MW10000;所述PVA水溶液中PVA的质量含量为27%,PVA与PEG的质量比为3:2.4。

[0067] (4)将步骤(3)中前驱体溶液真空冷冻干燥后,在氮气保护下于280℃恒温9h,再经1100℃高温炭化处理,得到碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料。

[0068] 本发明还揭示了一种碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料,采用前述碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料的制备方法制得。

[0069] 实施例6:

[0070] 一种碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料的制备方法,包括有以下步骤:

[0071] (1)取三元层状MAX陶瓷粉体在HF溶液中选择性刻蚀掉A原子层、离心洗涤、真空干燥得到MXene材料;所述MAX陶瓷粉体为 $Ti_2AlC$ 和 $Ti_3SiC_2$ ,粉末粒度 $D_{50}=55\mu m$ ;选择性刻蚀用的HF浓度为20wt%,用量为料重(g)/液体积(mL)=25,刻蚀温度在 $70^{\circ}C$ ,反应时间为40 h,刻蚀后用去离子水离心洗涤直至pH=4;离心分离的转速为2800rpm,真空干燥的温度为 $90^{\circ}C$ 。

[0072] (2)将MWNTs(多壁碳纳米管)置于浓硝酸和浓硫酸的混合溶液中回流纯化,离心洗涤至中性得到碳纳米管水溶液,再加入步骤(1)中得到的MXene材料,搅拌均匀后得到复合溶液A;浓硝酸和浓硫酸的体积比优选为3:1,混酸在 $124^{\circ}C$ 于蛇形冷凝管中回流2.7h。MWNTs与MXene的质量比为2:1.3。

[0073] (3)将PVA(聚乙烯醇)和致孔剂PEG(聚乙二醇)混合后制备成PVA水溶液;搅拌下将步骤(2)中得到的复合溶液A缓慢加,充分分散后得前驱体溶液;PVA的聚合度为1710,醇解度99%,致孔剂的MW8000;所述PVA水溶液中PVA的质量含量为24%,PVA与PEG的质量比为3:0.7。

[0074] (4)将步骤(3)中前驱体溶液真空冷冻干燥后,在氮气保护下于 $210^{\circ}C$ 恒温9h,再经 $700^{\circ}C$ 高温炭化处理,得到碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料。

[0075] 本发明还揭示了一种碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料,采用前述碳纳米管-MXene复合三维多孔碳材料的制备方法制得。

[0076] 本发明的设计重点在于:本发明利用MXene材料的亲水性将其分散于碳纳米管稳定液中,再加入PVA的水溶液中形成分散均匀的稳定体系,通过冷冻干燥和炭化得到三维多孔的复合碳材料。该制备方法中碳纳米管能插入MXene的二维层结构中,阻止其片层团聚和增大比表面积,扩大离子迁移空间,有利于提高单位容量和循环稳定性。本发明解决了MXene材料与石墨烯材料不易分散均匀的问题,制备了中、大孔为主的复合三维多孔碳材料,制备方法简单,绿色环保,成本低,产率高,易于工业化生产。

[0077] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非对本发明的技术范围作任何限制,故凡是依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何细微修改、等同变化与修饰,均仍属于本发明技术方案的范围。