

一种碳基复合材料及其制备方法和应用

技术领域

本发明属于碳素材料制备技术领域，具体涉及一种碳基复合材料及其制备方法。本发明提供了一种对材料表面的形貌结构，原子，电子和离子传输特性进行改性的技术。应用本发明提供的技术制备的碳基复合材料主要应用于电池和电容器电极，各种传感器电极，场发射电极，太阳能电池电极，电解水制氢电极，光催化制氢材料，催化剂和催化剂载体，吸热和散热材料，储氢材料，复合材料增强材料等。

背景技术

碳素材料有三种同素异构体，即金刚石，石墨和无定形碳。这些种类的碳的物理和化学性质，用途各不相同。金刚石是目前所知自然界中最硬的物质。天然金刚石含有 0.0025%-0.2% 的氮元素，导热性良好，具有半导体性能。（1）它具有耐高温，热稳定性良好，在 3600℃ 不熔化。（2）有良好的导热和导电性，导电系数随温度升高而降低。（3）它化学稳定性好，耐酸，碱和有机介质的侵蚀，因此用来制造电极，电刷，换热器，冷却器等。石墨有天然石墨和人造石墨两种。无定形碳是碳原子排列无序，或构成的晶粒过小。煤，天然气，石油或其他有机物在 400-1200℃ 的高温下碳化得到的无定形碳是多孔碳材料，炭黑和活性碳等。石墨的主要应用领域是耐火材料，导电材料，电极材料，耐腐蚀材料，吸附材料，摩擦材料等。

1991 年，日本 NEC 的电镜专家 Iijima 发现了中空的碳纤维，碳纳米管。碳纳米管和金刚石、石墨、C60 等都属于碳的同素异形体。碳纳米管是一种由六角网状石墨烯片卷成的螺旋管状结构，其端口既可以是开口的，也可以是由五角和六角石墨烯片封闭而成。单壁碳纳米管由一层石墨烯片组成，长达数百纳米到数微米甚至更长。多壁碳纳米管由多层石墨烯片卷曲而成，层与层之间的间隙与石墨层距差不多，大约为 0.343nm，其直径为数十纳米，长度在数微米以上。碳纳米管阵列在力，热，光，电性能表现为各向异性，因而更适合某些应用领域。它被研究用于红外线探测器，电容器电极，锂电池电极，太阳能电池电极，各种气体传感器，生物传感器，高功率集成电路芯片的最佳热界面材料。

目前，碳材料的电极应用需要将碳材料与导电剂和粘结剂一起制备浆料，然后涂敷到集流体上，经干燥，挤压后形成电池和电容器的电极，气体传感器电极，生物传感器电极等。这种电极在实际应用中有如下缺陷。

1. 粘结剂的使用，将极大的降低电极材料的有效表面积，从而导致电极材料的有效容量降低。
2. 粘结剂的使用，将极大的降低电极材料之间，电极材料与集流体之间的电接

触效果，增大电极的工作电阻。

3. 电极材料之间，电极材料与集流体之间是通过粘结剂的物理结合而组合在一起。由于电极在充放电过程中将产生大量的热，而电极的热胀冷缩导致的热冲击将造成电极材料之间，电极材料与集流体之间的接触状态逐渐变差，直到电极的失效。

4. 粘结剂的使用增加了电极的厚度（电极涂层通常超过 $20\mu\text{m}$ ），和电极的重量（电极材料，粘结剂和导电剂重量通常占电极重量的30%以上）。

为了解决传统电极上述固有缺陷，科学家开始研究电极材料与集流体一体的电极。从目前的研究结果可以看出，自支撑无粘结剂电极比传统电极有更大的容量，更好的循环稳定性和倍率特性。研究的无粘结剂电极主要有：（1）碳布基无粘结剂电极是在碳布上负载或沉积活性物质如Si和金属氧化物的复合电极，（2）石墨烯/碳纳米管基无粘结剂电极是由石墨烯/碳纳米管和Si或金属氧化物加工成膜片电极，（3）碳纳米管阵列基无粘结剂电极（简称碳纳米管阵列电极）是在导电基体如铜，不锈钢用CVD方法沉积垂直定向碳纳米管阵列。虽然这些电极性能有很大的提高，但仍然满足不了电池对能量密度，循环性和倍率特性有更高要求的应用如储能和电动汽车，电动飞机等。

科学家在研究碳基电极的应用时遇到了许多以前没有预料到的问题。这些问题并没有引起所有应用研究领域科学家的重视。解决这些问题对提高碳纤维阵列的性能，可靠性和应用潜力具有重要意义。

（1）碳纤维阵列—基体结合强度。我们知道实现碳纤维阵列应用的一个必要条件是将碳纤维阵列生长在导电基体上。碳纤维—基体结合强度决定器件的可靠性和寿命。因此，如何提高碳纤维阵列—基体结合强度是该领域的研究重点和难点。目前采用的金属催化剂制备技术是将纳米金属催化剂如铜，铁，钴，镍等涂覆在基体上，然后经过化学气相沉积在金属催化剂上生长碳纤维。这种碳纤阵列中的碳纤维之间没有结合，碳纤维与基体之间的结合力也很弱。因此碳纤维阵列很容易从碳纤维阵列上脱落而造成器件失效。（2）碳纤维缺乏自支撑能力。目前采用的上述方法制备的碳纤维阵列的另外一个缺点是阵列中的碳纤维直径太小，从几纳米到几十纳米，每根碳纤维不能独立支撑。碳纤维之间的距离只有几纳米到十几纳米，它们之间相互“碰撞”甚至缠绕起到相互扶持，相互支撑的作用。在场发射过程中，一个碳纤维被撕下，可能导致几个碳纤维失去支撑而倾倒。也就是说碳纤维阵列的场发射失效可能是以一种加速的方式进行，当碳纤维失效到一定数量，整个场发射装置也就完全失效。（3）碳纤维之间的静电屏蔽效应。科学家对碳纤维阵列的场发射性能的研究结果表明高密度排列的碳纤维阵列之间有很强的静电屏蔽效应，这种效应削弱了阵列的场发射性能。更重要的是这

种屏蔽效应实际上大大的降低了碳纤维阵列的有效比表面积。结果是碳纤维阵列各项性能大大降低。

碳纤维阵列的主要制备技术是采用催化化学气相沉积在石英，玻璃和硅基板上制备碳纳米管阵列。此种大面积碳纳米管阵列的制备是用离子溅射，真空镀膜和溶胶-凝胶的方法在基体上沉积一层催化剂或催化剂前驱体，然后在一定条件下沉积定向碳纳米管。随着碳纳米管阵列研究的深入。科学家开始研究制备具有特定格式的碳纳米管阵列，也就是阵列簇。最早被应用于制备格式化阵列簇的方法是多孔模板化学气相沉积法。使用比较多的多孔模板是阳极氧化铝。此方法是将催化剂沉积到多孔基板的孔道中，然后采用化学气相沉积在孔道中沉积定向生长碳纳米管阵列簇。还有一种类似方法叫罩板法。此方法使用带有格式的罩板把不需要生长碳纳米管的部位“罩住”来制备碳纳米管阵列簇。此方法的特点是使用 sol-gel 方法把催化剂前驱体涂布在基体上然后用罩网把涂层罩住，这样碳纳米管就从罩网的空隙中生长出来。光刻催化剂薄膜化学气相沉积法近几年也得到了很多研究。此方法是用磁控溅射或真空蒸镀膜在基体上沉积过渡层，催化剂层和覆盖层，然后通过激光雕刻技术或离子束研磨技术“刻出”催化剂格式，最后使用催化化学气相沉积的方法生长碳纳米管阵列。此种制备方法的特点是可以根据需要较为方便的设计和沉积格式化的碳纳米管阵列簇。另外一个优点是可以直接在工作基板上制备出所需的格式化碳纳米管阵列簇。最近出现的一种催化剂格式化制备技术叫做 Dip Pen Nanolithography (DPN)。此技术的原理是用原子力显微镜的可写探针将催化剂前驱体直接“打印”在基体上，然后采用化学气相沉积方法生长碳纳米管阵列(簇)。此方法的优点是无需模板，无需真空条件和复杂的沉积刻蚀工序，直接将催化剂前驱体“打印”在基体材料上。更重要的是 DPN 技术可以非常精确的把催化剂前驱体“打印”在任何需要的位置。打印点阵直径可以小至 100nm。

Lahiri 等在铜基体上直接沉积碳纳米管阵列作为锂离子电池无粘结剂负极，如图 1。电极制备是在 50 微米厚的铜箔上首先沉积一层 20-25 纳米的 Ti 和 Ni，然后用 $H_2+C_2H_2$ 混合气(1:2 比例)为工作气体，在 500-900℃通过 CVD 沉积碳纳米管阵列。从图中可以看出沉积的碳纳米管阵列是相互缠绕在一起的。

Tan 等研究了在铜箔，铜网，铜编织网原位沉积纳米阵列无粘结剂电极，如图2。CuO 纳米阵列电极(CNE)是在氧气环境，600℃/5h 加热氧化基体制得(图a)。CuO/CN_x 纳米阵列电极(CCNE)是将 CNE 在 N₂ 环境下，用石墨做靶标的磁控溅射制得(图b)。Cu/CN_x 纳米阵列电极(CNNE)是在氢气环境下，300℃/2h 还原 CCNE 制得(图c)。

Wang 等在直径为 15.5mm 不锈钢圆片上沉积 Si/CNT 电极，如图3。电极的制备是在不锈钢

上先沉积Ti/TiN层，然后是Ni催化剂层，用C₂H₂为碳源，在800℃沉积CNT。然后在CNT表面沉积Si层（SiH₄为Si源，300℃）。

发明内容

本发明的目的包括但不限于如下内容：

本发明的第一个目的是对基体材料的表面结构形貌，电子，原子和离子传输特性，导电特性，导热特性，气体吸附和解吸附等材料的物理和化学特性进行改性，制备出具有更优异的物理和化学性能的碳基复合材料。

本发明的第二个目的是制备用于各种电容器和电池电极的碳基复合材料。

本发明的第三个目的是制备预嵌锂，钠，钾，铷，铯，镁，钙，锶，钡元素的碳基复合材料，如碳/LiCl，碳/KCl，碳/K₂CO₃，碳/MgCl₂等，并将这些材料应用于氢，锂，钠，钾，铷，铯，镁，钙，锶，钡离子电池和电容器的正负极同时提高电极的电化学性能。

本发明的第四个目的是制备碳基复合材料和其他化合物复合的复合电极，如碳基电极/LiFePO₄复合电电极。碳/LiCl和碳/LiCoO₂复合电极应用于氢，锂，钠，钾，铷，铯，镁，钙，锶，钡离子电池和电容器的正负极同时提高电极的电化学性能。

本发明第五个目的是制备碳基复合材料用于电解水制氢，生物传感器，气体传感器，红外传感器，太阳能电池，光催化和电解水制氢，场发射等各种应用的电极并提高电极的性能。

本发明的第六个目的是制提高电极与基体的结合强度，电接触和导热性能。

本发明的第七个目的是提高电极的有效比表面积，电极容量和灵敏度。

本发明的第八个目的是减小电极的厚度和重量。

本发明的第九个目的是制备碳基复合材料用于催化剂和催化剂载体并提高其性能。

本发明的第十个目的是制备碳基复合材料用于高性能热交换材料。

本发明的第十一个目的是制备碳基复合材料用于复合材料的增强和改性材料如碳/CaCO₃复合材料。

本发明的第十二个目的是制备碳基复合材料用于吸收和发射电磁波材料。

本发明的第十三个目的是碳基复合材料用于储氢材料如碳/Ni复合材料。

为了实现上述技术目的，本发明提供了一种碳基复合材料，包括基体，碳膜和结构碳，碳膜负载在基体表面，与碳膜一体成型的纳米结构碳生长在碳膜上。

所述基体材料是指金属、合金、化合物、非金属或非金属化合物等除有机物以外的所有室温下为固体的材料，如铜、铝、镍、铁、铝合金、不锈钢、氧化铝、氧化锌、玻璃、硅、

碳、锗，二氧化硅、碳化硅等，以及将上述材料进行表面改性的材料，如铜镀镍、铝镀银、银镀金、阳极和阴极氧化铝。所述基体可以是一维，二维，三维结构，如颗粒，纤维，薄膜，板材，块体，可以是实心，多孔，互通孔，编制网状结构，不限定其形状。所述基体的表面大小从 0.001 平方纳米到 10 亿平方米。

所述碳膜中包括碳元素以及除碳以外的其他元素中的一种或多种，催化剂碱金属和碱土金属元素的含量 0.00000000000001%-99.9999%，其他元素含量为 0.00000000000001%-99.9999% 质量份数，所述碳膜厚度为 0.001 纳米~1 毫米，碳膜与基体之间没有粘结剂。结构碳中包括碳元素以及除碳以外的其他元素中的一种或多种，催化剂碱金属和碱土金属元素的含量 0.00000000000001%-99.9999%，其他元素含量为 0.00000000000001%-99.9999% 质量份数。

结构碳可以是规则或不规则的碳纤维、碳纳米管和异型碳，如球形，半球形，片状，树枝状，螺旋状等等，不限定任何形状。

另外，在制备过程中，通过在基体上调整催化剂的涂覆位置，使基体上连续或非连续覆盖碳基复合材料。涂覆催化剂的位置会覆盖上所述连接有结构碳的碳膜，而没有涂覆催化剂的位置没有碳膜和结构碳生成或者生长出不同于涂覆催化剂的位置上的碳材料。采用本申请所述方法，可以生产出面积为 0.001 平方纳米~10 亿平方米的碳基复合材料。

本发明涉及的第一种碳基复合材料的制备方法，包括如下步骤：

(A1) 将催化剂混合物涂覆在基体表面并在一定条件下干燥；

(A2) 将负载有催化剂混合物的基体置于一定气氛的加热炉中加热到-50℃~1500℃之间的任意温度并保温0~1000小时，使催化剂混合物分解熔化，混合均匀，浸润基体表面，有利于下一步形成厚度均匀、结构形貌一致性高的碳膜和结构碳；

(A3) 然后调节加热炉中的气氛，替换步骤(A2)中的气氛，同时将加热炉调节到-50℃到1500℃之间的反应温度，根据需要调整加热炉中的气氛并向加热炉中注入含碳有机物，加热0~1000小时，在该气氛下，含碳有机物在催化剂的作用下反应，生成覆盖基体的碳膜和碳膜表面的结构碳，在特定条件下基体的形貌会发生改变如薄膜状基体反应后变成粉体，大颗粒状基体变成小颗粒状；

(A4) 停止加热并根据需要调整加热炉中的气氛，避免冷却过程中副反应，冷却到-50℃~100℃，得到碳基复合材料。

本发明涉及的第二种碳基复合材料的制备方法，包括如下步骤：

(B1) 将催化剂混合物涂覆在基体表面并干燥后将含碳有机物涂覆在此基体上制备成反

应前驱体，或将催化剂混合物和基体混合，然后再与含碳有机物混合，制备成反应前期驱体；

(B2) 将反应前驱体放在有一定气氛的加热炉中加热到-50℃~1500℃之间的任意温度并保温0~1000小时，生成覆盖基体的碳膜和碳膜表面的结构碳，在特定条件下基体的形貌会发生改变如薄膜状基体反应后变成粉体，大颗粒状基体变成小颗粒状；

(B3) 停止加热并根据需要调整加热炉中的气氛，避免冷却过程中副反应，冷却到-50℃~100℃，得到碳基复合材料。

所述步骤(B1)中，对于颗粒状基体特别适合将催化剂混合物与基体和含碳有机物混合制备成反应前驱体，而对于薄膜，板材和块体特别适用于将催化剂混合物涂覆在基体表面后将含碳有机物涂覆在基体上制备成反应前驱体。

优选方案，所述步骤(A2)、(A3)和(A4),以及(B2)和(B3)中的气氛根据实际反应过程调整，相邻步骤之间的气氛可以一致也可以不一致，当相邻步骤之间的气氛一致时，省略后续步骤中气氛的调整。

优选方案，所述步骤(A1)和(B1)中的需要涂覆的基体可以采用各种方法进行表面清洗，如化学清洗、物理清洗，消除表面覆盖物对制作过程的影响。所述化学清洗剂为乙醇、丙酮、二甲苯、甲醛等有机溶剂、去离子水和表面活性剂清洗。清洗完后在真空、各种有机、无机气体、或混合气体等适宜条件下干燥，干燥温度为-50℃到1000℃,干燥时间为0-1000小时，进一步优选，干燥温度为-50℃到700℃。

优选方案，所述步骤(A1)和(B1)中催化剂是指碱金属和碱土金属的单质、有机化合物以及无机化合物中的一种或多种的混合，如Li、LiCl、Li₂CO₃、LiOH、LiH₂PO₄、LiF、醋酸锂、柠檬酸锂、丁基锂、苯基锂、硬脂酸锂、软脂酸锂、NaCl、Na₂CO₃ NaOH、NaF、乙醇钠、甲醇钠、甲酸钠、醋酸钠、柠檬酸钠、KCl、K₂CO₃、KOH、KF、K₃PO₄、草酸钾、邻苯二甲酸氢钾、RbCl、RbNO₃、乙酸铷、草酸铷、CsCl、Cs₂CO₃、CaCO₃、CaOH、CaCl₂、葡萄糖酸钙、乳酸钙、醋酸钙、醋酸镁、葡萄糖酸镁、MgCl₂、MgO、MgSO₄、SrCl₂、SrO、葡萄糖酸锶、醋酸锶、醋酸钡、柠檬酸钡、BaCl₂、BaCO₃和BaSO₄等。

优选方案，所述步骤(A1)和(B1)催化剂混合物为催化剂分散均匀的溶液、悬浊液、膏体或粉体。可以将催化剂制备成水基的、有机基的、水基和有机基混合的溶液、悬浊液或膏体。如水基溶液、悬浊液和膏体，乙醇基溶液、悬浊液和膏体，丙酮基溶液、悬浊液和膏体，或水/乙醇基溶液、悬浊液和膏体，丙酮/乙醇基溶液、悬浊液或膏体，催化剂质量分数为0.000000001%-99.99%。进一步地，所述催化剂混合物中还包含添加剂、表面活性剂或增稠剂。添加剂可以是任何化合物，主要用于结构碳形貌控制和制备碳基复合材料/化合物复合材料和

具有储氢，催化，增强等各种功能的复合材料，其可以与催化剂发生反应，如，在催化剂 LiH_2PO_4 混合溶液中添加适量的添加剂 FeCl_2 ，制备碳基复合材料/ LiFePO_4 复合材料，在 LiOH 催化剂中添加 CoO 制备出碳基复合材料/ LiCoO_2 复合材料做为锂电池正极材料。也可以不与催化剂发生反应，直接和催化剂混合均匀，将添加剂均匀分布在复合材料中，如，在催化剂 LiH_2PO_4 混合溶液中添加适量的添加剂 LiFePO_4 ，制备碳基电极/ LiFePO_4 复合电极，添加剂在混合物中的质量分数为 0.000000001%-99.9999%。具体地，添加剂包括但不限于 FeCl_2 ， $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ， CuCl_2 ， ZnSO_4 ， Al_2O_3 ， Fe_2O_3 ， TiO_2 ， ZnO_2 中的一种或多种，在步骤（A2）的反应温度下，添加剂与部分催化剂反应，最终生成碳基电极/化合物复合电极。

优选方案，步骤（A1）和（B1）中采用喷涂、浸涂、擦涂、刮涂、刷涂、淋涂、揩涂、辊涂、印刷、打印等方法将催化剂混合物涂覆在基体上，然后将涂覆的基体在任何可能的气氛下干燥，如真空，空气、氧气、惰性气体、氢气、氨气等无机气体，有机气体，以及各种混合气，干燥温度为 -50°C ~ 700°C ，干燥时间为 0~1000 小时。涂覆过程中可以用多孔模板，掩膜等方法获得特定的催化剂覆盖基体图案。

优选方案，步骤（A2）将负载有催化剂的基体置于密闭加热炉中，调节加热炉中的气氛，同时将加热炉加热到 -50°C ~ 1500°C 之间的任意温度并保温 0~1000 小时，为避免催化剂与空气之间副反应的发生，该步骤中加热炉中的气氛根据基体材料和催化剂系统的不同而调节，如，基体材料是金属，采用惰性气体、有机气体、或混合气体气氛，基体材料是非金属，采用惰性气体、空气、氧气、有机气体或混合气体气氛。

优选方案，所述步骤（A3）和（B1）中含碳有机物，包括醇类（如甲醇、乙醇等），有机酸（如甲酸、乙酸、各种饱和和不饱和脂肪酸等），烯烃类，烷烃类，炔烃类，酮类（如丙酮等），各种含碳气体（如丙烷、甲烷、乙炔），糖类（如淀粉、蔗糖等），各种树脂（如酚醛树脂等）中的一种或几种。步骤（A3）中通入含碳有机物前的气氛是为了排除上一步骤中的气氛，通入含碳有机物后的气氛是为了避免副反应的发生或者是为了使气氛中的气体与含碳有机物共同作用生成碳膜和碳结构，前后两种气氛可以一致，也可以不一致，具体根据含碳有机物、催化剂进行选择 and 调整，如真空、空气、氧气、惰性气体、氮气、氢气、氨气、有机气体、无机气体和各种混合气体等。步骤（A2）、（A3）和（B2）中加热方式为任一种能够实现的方式，如电加热、燃烧加热、光辐射加热和电磁加热。

优选方案，所述步骤（A4）和（B3）中的气氛可以根据需要调节为任何气氛，如氮气，氩气，氢气，或者两种或两种以上气体的混合气如氩气/氢气，氮气/氢气，或者甲烷，乙炔，丙烷等各种有机或无机气体，只要能够避免冷却过程中副反应的反生即可。

优选方案，根据不同应用，可以对步骤（A4）和（B3）所得碳基复合材料进行后处理如热处理，涂覆粘结剂。

与现有技术相比，本发明具有以下有益效果

1. 本发明能制备碳膜连接结构碳一体的碳基复合材料，且该复合材料与基体之间通过化学作用力结合，因此结合强度更高，电接触和热交换性能更好，具有更稳定的电极性能。

2. 本发明制备的电极比现有技术制备的电极重量更轻、厚度更薄、制备方法更简单、成本更低。

3. 将其他化合物作为添加剂与催化剂混合，本发明可以直接制备碳基复合材料和其他化合物复合的复合材料用于电极材料料，储氢材料，催化材料，增强材料等。

4. 本发明能制备预嵌 锂，钠，钾，铷，铯，镁，钙，锶，钡元素的碳基复合材料的电极。

5. 通过改变工艺参数，如催化剂的种类和比例，能制备形貌丰富的结构碳的碳基复合材料，而现有技术只能制备单一形貌结构碳的复合材料，一般是直径从几纳米到十几纳米的碳纤维阵列，单根碳纤维与基体结合力弱。

6. 本发明可以制备电池和电容器的正负极，现有技术只能制备电池和电容器的正极或负极。

7. 本发明可以修饰导电和不导电基体的表面结构形貌特征，导电特性，导热特性，气体吸附和解吸附特性，电子和离子传输特性，吸收和发射电磁波特性等物理和化学特性。

8. 本发明制备的电极由于结构碳之间具有较大的空间距离，避免了静电屏蔽效应。因此，本发明制备的电极比现有技术制备的电极具有更大的有效比表面积，更大的电极容量，更快的反应速率，更大的光电转换效率，更高的电极灵敏度。

9. 本发明碳基复合材料可以制备各种应用的电极，如电池和电容器电极，催化剂和催化剂载体，各种传感器电极，场发射电极，太阳能电池电极，电解水制氢电极，光催化制氢电极，红外线探测器电极，热交换材料，吸收和发射电磁波材料，现有技术只能制备较少应用的电极。

10. 本发明可以极大提高现有固体材料的储氢性能，固体材料与聚合物的界面力学性能。

附图说明

图 1 为现有技术中在铜基体上直接沉积碳纳米管阵列的结构图和 SEM 图。

图 2 为现有技术中在铜箔，铜网，铜编织网原位沉积纳米阵列无粘结剂电极 SEM 图。

图 3 为现有技术中在直径为 15.5mm 不锈钢圆片上沉积 Si/CNT 电极的原理图和 SEM 图。

图 4 为本发明制备的碳基复合材料的结构图。

图 5 为实施例 1 中 K_2CO_3 催化剂在不锈钢基体上沉积的碳基复合材料 SEM 图 (600°C, 1 小时, 乙炔), 其中(a)为放大 2000 倍, (b)为放大 10000 倍, (c)为放大 50000 倍。

图 6 为实施例 1 中 Na_2CO_3 催化剂在不锈钢基体上沉积的碳基复合材料 SEM 图 (600°C, 1 小时, 乙炔), 其中(a)为放大 2000 倍, (b)为放大 10000 倍, (c)为放大 50000 倍。

图 7 为实施例 1 中 Li_2CO_3 催化剂在不锈钢基体上沉积的碳基复合材料 SEM 图 (600°C, 1 小时, 乙炔), 其中(a)为放大 1000 倍, (b)为放大 2000 倍, (c)为放大 10000 倍。

图 8 为实施例 1 中 KF 催化剂在不锈钢基体上沉积的碳基复合材料 SEM 图 (600°C, 1 小时, 乙炔), 其中(a)为放大 5000 倍, (b)为放大 10000 倍, (c)为放大 20000 倍。

图 9 为实施例 1 中 (a) 为 K_2CO_3 催化剂制备的碳基复合材料的碳膜和结构碳一体结构透射电镜照片, (b) 为 Na_2CO_3 催化剂制备的碳基复合材料的碳膜和结构碳一体结构透射电镜照片, (c) 为 Li_2CO_3 催化剂制备的碳基复合材料的碳膜和结构碳一体结构透射电镜照片。

图 10 为实施例 2 中 Li_2CO_3 催化剂在 8 微米铜箔上沉积的碳基复合材料 SEM 图 (600°C, 1 小时, 乙炔)。

图 11 为实施例 2 中 K_2CO_3 催化剂在 8 微米厚的铜箔上沉积的碳基复合材料 SEM 图 (600°C, 1 小时, 乙炔)。

图 12 为实施例 2 中 K_2CO_3 催化剂在 20 微米铝箔上沉积的碳基复合材料 SEM 图 (600°C, 1 小时, 乙炔)。

图 13 为 实施例 2 中 Li_2CO_3 催化剂在硅片上沉积的碳基复合材料 SEM 图 (600°C, 1 小时, 乙炔)。

图 14 为实施例 2 中 $Li_2CO_3/Na_2CO_3/K_2CO_3$ (质量比=1:1:1)混合催化剂在硅基体上沉积的碳基复合材料 (600°C, 1 小时, 乙炔), (a)为放大 5000 倍 SEM 图, (b)为放大 2000 倍 TEM 图。

图 15 为实施例 3 中 NaBr 催化剂在不锈钢基体上沉积的碳基复合材料 SEM 图 (600°C, 1 小时, 乙炔), 其中(a)为电极放大 20000 倍, (b)为放大 50000 倍。

图 16 为实施例 3 中 LiH_2PO_4 催化剂在不锈钢基体上沉积的碳基复合材料 SEM 图 (600°C, 1 小时, 乙炔), (a)为放大 20000 倍, (b)为放大 50000 倍。

图 17 为实施例 4 中 $Na_2CO_3 / LiCl$ (1:2, 摩尔质量比) 催化剂制备的硅基体碳基复合材料 SEM 图 (650°C, 1 小时, 乙炔), (a)为放大 20000 倍, (b)为放大 60000 倍。

图 18 为实施例 5 中 K_2CO_3/Na_2CO_3 (1:1, 摩尔质量比) 催化剂制备的硅基体

碳基复合材料 SEM 图 (650℃, 1 小时, 乙炔), 其中(a)为放大 3000 倍形貌, (b)为放大 30000 倍形貌。

图 19 为实施例 6 中 CH_3COONa (乙酸钠)催化剂制备的硅基体碳基复合材料 SEM 图 (650℃, 1 小时, 乙炔), 其中(a)为放大 10000 倍, (b)为放大 50000 倍。

图 20 为实施例 6 中 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (柠檬酸钠) 催化剂制备的碳基复合材料 SEM 图 (650℃, 1 小时, 乙炔), 其中(a)为放大 5000 倍, (b)为放大 30000 倍。

图 21 为实施例 7 中以 $\text{KHCO}_3 : \text{NaHCO}_3 : \text{Li}_2\text{CO}_3 = 1:8:1$ (摩尔质量比) 为催化剂制备的石英基体碳基复合材料 SEM 图 (600℃, 1 小时, 乙炔), 其中(a)为放大 1000 倍, (b)为放大 5000 倍。

图 22 为实施例 7 中以 $\text{KHCO}_3 : \text{NaHCO}_3 : \text{Li}_2\text{CO}_3 = 8:1:1$ (摩尔质量比) 为催化剂制备的石英基体碳基复合材料 SEM 图 (600℃, 1 小时, 乙炔), 其中(a)为放大 5000 倍, (b)为放大 20000 倍。

图 23 为实施例 7 中以 $\text{KHCO}_3 : \text{NaHCO}_3 : \text{Li}_2\text{CO}_3 = 1:1:8$ (摩尔质量比) 为催化剂, 制备的石英基体碳基复合材料 SEM 图 (600℃, 1 小时, 乙炔), (a)为放大 600 倍, (b)为放大 1000 倍。

图24为实施例8中以 $\text{KHCO}_3 : \text{NaHCO}_3 : \text{Li}_2\text{CO}_3 = 1:8:1$ (摩尔质量比) 为催化剂, 制备的硅基体碳基复合材料SEM图(600℃, 1小时, 乙炔), 其中(a)为结构碳放大5000倍形貌, (b)为碳膜和结构碳一体成型形貌。

图 25 为实施例 8 中以 $\text{KHCO}_3 : \text{NaHCO}_3 : \text{Li}_2\text{CO}_3 = 8:1:1$ (摩尔质量比) 为催化剂系统制备的硅基体碳基复合材料 SEM 图 (600℃, 1 小时, 乙炔), 其中(a)为放大 2000 倍, (b)为放大 10000 倍。

图26为实施例9中以 $\text{KHCO}_3 : \text{NaHCO}_3 : \text{LiNO}_3 = 8:1:1$ (摩尔比) 为催化剂系统在硅片上沉积的碳基复合材料SEM图(650℃, 2小时, 乙炔), 其中(a)为放大500倍照片, (b)为结构碳的断面结构, (c)为碳膜和结构碳一体结构, (d)碳膜和结构碳一体结构。

图27为实施例9中以 $\text{KHCO}_3 : \text{NaHCO}_3 : \text{CsNO}_3 = 8:1:1$ (摩尔比) 为催化剂系统在硅片上沉积的碳基复合材料 (650℃, 2小时, 乙炔), 其中(a)为放大5000倍, (b)为放大30000倍。

图28为实施例10中以 CaCl_2 为催化剂在8微米铜基体上沉积的碳基复合材料SEM图 (600℃, 1小时, 乙炔), 其中(a)为放大1000倍, (b)为放大3000倍

图29为实施例11中以 K_2CO_3 为催化剂在50微米厚不锈钢和8微米厚铜箔上沉积的碳基复合材料SEM图 (630℃, 1小时, 甲烷), 其中 (a)为不锈钢基体放大10000倍, (b)为不锈钢基体放大80000倍, (c)为铜基体放大1000倍, (d)为铜基体放大6000倍。

图30为实施例12中 $\text{LiCl}/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 催化剂系统和 $\text{LiH}_2\text{PO}_4/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 催化剂系统分别在8微米铜箔和50微米不锈钢箔上沉积的碳基复合材料SEM图(600°C, 1小时, 乙炔), 其中(a)为 $\text{LiCl}/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 催化剂系统在铜箔上沉积的碳基复合材料放大10000倍, (b)为 $\text{LiCl}/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 催化剂系统在铜箔上沉积的碳基复合材料放大100000倍, (c)为 $\text{LiH}_2\text{PO}_4/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 催化剂系统在不锈钢箔上沉积的碳基复合材料放大10000倍, (d)为 $\text{LiH}_2\text{PO}_4/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 催化剂系统在不锈钢箔上沉积的碳基复合材料放大100000倍。

图31为实施例13中以 MgCl_2 为催化剂在8微米铜箔上沉积的碳基复合材料SEM图(550°C, 1小时, 乙炔), 其中(a)为放大2000倍, (b)为放大5000倍。

图32为实施例14中以 MgCl_2 为催化剂在20微米镍箔上沉积的碳基复合材料SEM图(530°C, 1小时, 甲苯), 其中(a)为放大10000倍, (b)为放大30000倍。

图33为实施例15中以 $\text{MgCl}_2/\text{CaCl}_2$ (质量比1:1)为复合催化剂在20微米镍箔上沉积的碳基复合材料的形貌SEM和TEM图(530°C, 乙炔), 其中(a)放大5000倍, (b)为放大20000倍, (c)TEM, 放大4000倍, (d)TEM, 放大4000倍。

图34为实施例16中以 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_3$ 为催化剂在20微米镍箔上沉积的碳基复合材料的形貌SEM图(530°C, 甲苯), 其中(a)放大10000倍, (b)为放大30000倍。

图35为实施例17中以 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_3/\text{LiCl}/\text{FeCl}_3$ (质量比1: 10: 0.1)复合催化剂与添加剂磷酸铝粉体在铜箔上制备铜基体碳基复合材料与磷酸铝基体碳基复合材料之间的复合材料的形貌图(550°C, 乙炔)。其中(a)放大5000倍, (b)为放大10000倍。

图36为实施例18中以 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_3/\text{LiCl}/\text{FeCl}_3$ (质量比1: 10: 0.1)复合催化剂在石墨基体上沉积的碳基复合材料的形貌SEM图(550°C, 乙炔), 其中(a)放大10000倍, (b)为放大50000倍。

图37为实施例19中以 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_3/\text{LiCl}/\text{FeCl}_3$ (质量比1: 10: 0.1)复合催化剂在铜基体上沉积的碳基复合材料的形貌SEM图(550°C, 乙炔), 其中(a)放大10000倍, (b)为放大50000倍。

图38为实施例20中以 LiCl 为催化剂在钛基体上沉积的碳基复合材料的形貌SEM图(550°C, 乙炔), 其中(a)放大10000倍, (b)为放大50000倍。

图39为实施例21中以 $\text{LiCl}/\text{FeCl}_3$ 复合催化剂在 CoO 粉体上沉积的碳基复合材料的形貌SEM和TEM图(600°C, 碳源为聚丙烯), 其中(a)放大10000倍, (b)放大50000倍, (c)TEM, 放大8000倍, (d)TEM, 放大80000倍。

图40为实施例22中以 $\text{LiCl}/\text{FeCl}_3$ 复合催化剂在 Al_2O_3 粉体上沉积的碳基复合材料的形貌SEM和TEM图(600°C, 碳源为植物不饱和脂肪酸), 其中(a)放大2000倍, (b)为放大10000倍, (c)TEM, 放大20000倍, (d)TEM, 放大250000倍。

图41为实施例23中以LiCl/CuCl₂/醋酸镍复合催化剂在Al₂O₃粉体上沉积的碳基复合材料的形貌SEM图(500℃, 乙炔), 其中(a)放大5000倍, (b)为放大20000倍。

图42为实施例24中以CaCO₃为催化剂和基体制备的碳基复合材料的形貌SEM图(600℃, 乙炔), 其中(a)放大2000倍, (b)为放大50000倍。

图43为实施例24中以金属锂片和铜基体碳基复合材料为负极, LiFePO₄ 为正极的纽扣电池的充放电曲线, 其中(a)为铜基体碳基复合材料为负极, (b)为金属锂片为负极。

具体实施方式

以下结合实施例旨在进一步说明本发明内容, 而非限制本发明权利要求保护范围。

以下实施例旨在说明碳基复合材料制备方法, 途径的多样性。

以下实施例旨在说明本发明的碳基复合材料的形貌多样性。

以下实施例旨在说明本发明的碳基复合材料中的碳膜和基体的一体结构。

以下实施例旨在说明本发明的碳基复合材料应用于锂离子电池负极。

[实施例1]

如图4所示, 本实施例涉及的一种碳基复合材料, 包括基体(1), 碳膜(2)和结构碳(3), 碳膜(2)负载在基体(1)表面, 与碳膜(2)一体成型的纳米结构碳(3)生长在碳膜上。

所述一种碳基复合材料采用以下方法制备: 分别将1克碳酸钾(K₂CO₃), 碳酸钠(Na₂CO₃), 碳酸锂(Li₂CO₃)和氟化钾(KF)溶解到20克含有1%的表面活性剂的去离子水中制备催化剂溶液。然后将催化剂溶液分别喷涂在50微米厚的不锈钢箔上, 随后将不锈钢箔放置在80℃的干燥箱中干燥。将干燥过的不锈钢箔置于管式炉中, 然后将管式炉抽真空后, 通入氩气。然后将管式炉以10℃/分钟从室温加热到600℃, 并保温30分钟。然后将乙炔气体以100毫升/分钟通入管式炉中, 在600℃反应1个小时后, 向管式炉中通入氩气同时将管式炉以10℃/分钟冷却到室温, 得到碳基复合材料。

用Jeol-6700扫描电镜观察碳基复合材料形貌, 如图5所示, K₂CO₃催化剂制备的碳基复合材料的结构碳是取向较好的碳纳米管阵列, 碳纳米管直径约为100纳米到200纳米。Na₂CO₃ 催化剂制备的碳基复合材料的结构碳是取向较好碳纳米管阵列, 碳纳米管的直径较均匀约150纳米, 如图6。图7所示的Li₂CO₃催化剂制备的碳基复合材料的结构碳是长度超过30微米的相互缠绕的碳纳米管, 碳纳米管的直径约300纳米。图8所示的KF催化剂制备的碳基复合材料的结构碳是取向较好的, 有些弯曲, 直径约100纳米, 顶端变细的碳纳米管。用刀片将碳基复合材料从不锈钢基体上刮下, 然后用透射电子显微镜观察形貌如图9所示, 结构碳碳纳米管阵列

是生长在碳膜上，阵列与碳膜构成一体结构。

[实施例2]

本实施例涉及的一种碳基复合材料结构与实施例1相同，具体制备方法为：

分别将1克碳酸钾 (K_2CO_3)，碳酸锂 (Li_2CO_3)溶解到20克去离子水中制备催化剂溶液。然后将催化剂溶液分别喷涂在8微米厚的铜箔，20微米厚的铝箔和硅片上，随后放置在80℃的干燥箱中干燥。将0.3克 K_2CO_3 ，0.3克 Li_2CO_3 ，0.3克 Na_2CO_3 溶解到20克去离子水中制备催化剂溶液。然后将催化剂溶液喷涂在硅片上，随后将硅片放在干燥箱中干燥。将干燥过的铜箔，铝箔和硅片置于管式炉中，并将管式炉抽真空后，通入氩气。然后将管式炉以10℃/分钟从室温加热到600℃，随后将乙炔气体以100毫升/分钟通入管式炉中，在600℃反应1个小时后，向管式炉中通入氩气同时将管式炉以10℃/分钟冷却到室温，得到铜基体，铝基体和硅基体碳基复合材料。用Jeol-6700扫描电镜观察碳基复合材料形貌。如图10所示， Li_2CO_3 催化剂制备的铜基体碳基复合材料的结构碳主要是取向较好的螺旋形的碳纤维阵列，纤维直径约为100纳米。图11显示 K_2CO_3 催化剂制备的铜基体碳基复合材料的结构碳主要是没有取向，随意弯曲的纤维，纤维直径约20纳米。 K_2CO_3 催化剂制备的铝基体碳基复合材料的结构碳是取向一般的碳纤维，分布较分散，如图12。 Li_2CO_3 催化剂制备硅基体碳基复合材料的结构碳的是相互缠绕细长的碳纳米管，纤维直径约20纳米，如图13。 $Li_2CO_3/Na_2CO_3/K_2CO_3$ 混合催化剂制备的硅基体碳基复合材料的结构碳是取向非常好的锥形碳纳米管，碳纳米管顶端直径约150纳米，如图14。

[实施例3]

本实施例涉及的一种碳基复合材料结构与实施例1相同，具体制备方法为：

分别将1克溴化钠 ($NaBr$)，磷酸二氢锂 (LiH_2PO_4)，溶解到有1%的表面活性剂的20克去离子水中制备催化剂溶液。然后将催化剂溶液分别喷涂在50微米厚的不锈钢箔上。将不锈钢箔放置在80℃干燥箱中干燥后，置于管式炉中。然后将管式炉抽真空后，通入氩气。将管式炉以10℃/分钟从室温加热到650℃，并保温30分钟，保证催化剂与基体表面有较好的接触和反应，形成的碳膜厚度会均匀，生长的结构碳的形貌也比较均匀。然后将炉温降到600℃，并将乙炔气体以100毫升/分钟通入管式炉中，在600℃反应1个小时后，向管式炉中通入氩气同时将管式炉以10℃/分钟冷却室温，得到碳基复合材料。用Jeol-6700扫描电镜观察碳基复合材料形貌，如图15所示。图中可以看出， $NaBr$ 催化剂制备的碳基复合材料中的结构碳是顶端开口的碳纳米管阵列，粗细较均匀，直径约50纳米。磷酸二氢锂 (LiH_2PO_4)催化剂制备的碳基复合材料的碳结构是呈现簇状的碳纤维阵列，粗细均匀，直径约为5纳米，如图16所示。

[实施例4]

本实施例涉及的一种碳基复合材料结构与实施例1相同，具体制备方法为：

称取5g Na_2CO_3 ：LiCl=1：2（摩尔质量比）的混合催化剂。将两种催化剂放进研钵研磨同时加入适量蒸馏水调成膏状。然后将膏状催化剂均匀涂抹在硅片上并放入干燥箱中干燥。将涂有催化剂的硅片放入管式炉中，并将管式炉抽真空后通入氩气，气流速度为300ml/min，随后升温到650℃，保温30分钟后，向炉中以200 ml/min的速度通乙炔气体，继续保温反应1小时后，关掉乙炔，通入氩气以防降温时样品被氧化，将炉子以15℃/分钟降至室温后，将样品取出。用扫描电镜观察制备的碳基复合材料如图17所示。

[实施例5]

本实施例涉及的一种碳基复合材料结构与实施例1相同，具体制备方法为：

采用 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 为催化剂，以 K_2CO_3 ： Na_2CO_3 =1:1(摩尔质量比)分别称取两种催化剂。后将两种催化剂加适量水研磨成膏状待用。将膏状催化剂均匀涂抹在硅片上并放在干燥箱干燥。将干燥的硅片放在管式炉中在空气中加热到650℃，升温速率为5℃/min，保温时间为100分钟。然后以流速为300ml/min向炉中通入氩气，时间为10分钟。然后通入乙炔1小时，流速为300ml/min，持续到反应结束，关掉乙炔气体，通入氩气作为保护气，防止沉积物被空气氧化，流速为200ml/min。待炉温冷却到30℃以下时关掉Ar气，将样品取出。用Jeol-6700扫描电镜观察碳基复合材料形貌，如图18所示。沉积的结构碳是底部是不规则的锥形结构，上部是直径约200纳米的弯曲的碳纳米管。

[实施例 6]

本实施例涉及的一种碳基复合材料结构与实施例 1 相同，具体制备方法为：

分别称取一定量的 CH_3COONa （乙酸钠）、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （柠檬酸钠）放入研钵中研磨成粉末。然后加入适量的去离子水研磨成膏体。把膏体均匀的涂抹在硅片上，然后放入80℃干燥箱中干燥。待干燥后放入到管式炉中。将管式炉加热至650℃后，保温30分钟后通氩气，气流速度为300ml/min。10分钟后关掉氩气以300ml/min的速度通乙炔气体1个小时进行反应。然后，关掉炉子并关掉乙炔。向炉中通入氩气，气流速度为400ml/min直至炉子温度降至30℃以下时将样品取出。用Jeol-6700扫描电镜观察电极形貌。当使用乙酸钠作为催化剂时，可以看到碳基复合材料中结构碳是取向较好的碳纳米管阵列，分布比较均匀，碳纳米管粗细比较均匀约100纳米，如图19。当使用柠檬酸钠作为催化剂时，如图20，观察到碳基复合材料中的结构碳碳纳米管取向不好，并且碳纳米管顶部有发射状的头部；将样品放大到30000倍时，可以看到碳纳米管直径约250纳米，排列错乱，顶部比较粗糙呈现毛刺状。这些毛刺状结构碳可

能因为催化剂的在碳纳米管表面残留造成的。

[实施例7]

本实施例涉及的一种碳基复合材料结构与实施例1相同，具体制备方法为：

称取1克 KHCO_3 ： NaHCO_3 ： $\text{Li}_2\text{CO}_3=1:8:1$ (摩尔比)的混合催化剂。称取1克 KHCO_3 ： NaHCO_3 ： $\text{Li}_2\text{CO}_3=8:1:1$ (摩尔比)的混合催化剂。称取1克 KHCO_3 ： NaHCO_3 ： $\text{Li}_2\text{CO}_3=1:1:8$ (摩尔比)的混合催化剂。然后将这些催化剂分别加适量水研磨成膏状待用。将膏状催化剂均匀涂抹在石英上并放在80℃干燥箱干燥。将干燥的石英片放在管式炉中加热到650℃，升温速率为5℃/min，保温时间调为120分钟。然后以流速为300ml/min向炉中通入氩气，时间约为10分钟。在此步骤中氩气将管式炉中的空气充分排除干净。同时，将炉子温度降到600℃，然后通入乙炔，流速为300ml/min，保温反应2小时。保温结束关掉乙炔气体，再通入氩气作为保护气防止沉积物被空气氧化，流速为200ml/min。以7℃/min的速率冷却，待冷却到30℃以下时关掉氩气，将样品取出。用Jeol-6700扫描电镜观察碳基复合材料形貌。如图21所示，以 KHCO_3 ： NaHCO_3 ： $\text{Li}_2\text{CO}_3=1:8:1$ (摩尔比)催化剂系统制备的碳基复合材料的结构碳根部呈树根状与碳膜相连，碳纤维粗细并不均匀，而且有的碳纤维表面有很多小的毛刺状纤维。如图22所示，以 KHCO_3 ： NaHCO_3 ： $\text{Li}_2\text{CO}_3=8:1:1$ (摩尔比)催化剂系统制备的碳基复合材料的结构碳。如图23所示，以 KHCO_3 ： NaHCO_3 ： $\text{Li}_2\text{CO}_3=1:1:8$ (摩尔比)催化剂系统制备的碳基复合材料的结构碳像茼蒿状。研究结果表明催化剂系统中的各种元素比例会极大的影响碳基复合材料的结构碳形貌。

[实施例8]

本实施例涉及的一种碳基复合材料结构与实施例1相同，具体制备方法为：

称取1克 KHCO_3 ： NaHCO_3 ： $\text{Li}_2\text{CO}_3=1:8:1$ (摩尔比)的混合催化剂。称取1克 KHCO_3 ： NaHCO_3 ： $\text{Li}_2\text{CO}_3=8:1:1$ (摩尔比)的混合催化剂。分别加适量水研磨成膏状待用，将膏状催化剂均匀涂抹在硅片上并放在80℃干燥箱干燥。将干燥的硅片放在管式炉中在空气中加热到650℃，升温速率为5℃/min，保温时间调为120分钟。然后以流速为300ml/min向炉中通入氩气，时间约为10分钟。在此步骤中氩气将管式炉中的空气充分排除干净。然后，将炉子温度降到600℃，通入乙炔2小时，流速为300ml/min。反应结束关掉乙炔气体，再通入氩气作为保护气防止沉积物被空气氧化，流速为200ml/min。以7℃/min的速率冷却，待冷却到30℃以下时关掉氩气，将样品取出。用Jeol-6700扫描电镜观察碳基复合材料形貌。如图24，以 KHCO_3 ： NaHCO_3 ： $\text{Li}_2\text{CO}_3=1:8:1$ (摩尔比)催化剂系统制备的碳基复合材料结构碳是取向很好的锥形碳和少量碳纳米管。这些结构碳与碳膜形成一体结构。如图25，以 KHCO_3 ：

$\text{NaHCO}_3:\text{Li}_2\text{CO}_3=8:1:1$ (摩尔比) 催化剂系统制备的碳基复合材料结构碳是取向较好的韭菜形状。

[实施例9]

本实施例涉及的一种碳基复合材料结构与实施例1相同，具体制备方法为：

称取1克 $\text{KHCO}_3:\text{NaHCO}_3:\text{LiNO}_3=8:1:1$ （摩尔比）的混合催化剂，称取1克 $\text{KHCO}_3:\text{NaHCO}_3:\text{CsNO}_3=8:1:1$ （摩尔比）的混合催化剂，将两种催化剂系统分别加适量水研磨成膏状待用。将膏状催化剂均匀涂抹在硅片上并放在80℃干燥箱干燥。将干燥的硅片放在管式炉中在空气中加热到650℃，升温速率为5℃/min，保温时间为100分钟。然后以流速为300ml/min向炉中通入氩气，时间为10分钟。然后通入乙炔2小时，流速为300ml/min，反应结束关掉乙炔气体，通入氩气作为保护气防止沉积物被空气氧化，流速为200ml/min。待炉温冷却到30℃以下时关掉Ar气，将样品取出。用Jeol-6700扫描电镜观察碳基复合材料形貌。如图26所示，以 $\text{KHCO}_3:\text{NaHCO}_3:\text{LiNO}_3=8:1:1$ 催化剂系统沉积的碳基复合材料中结构碳是树枝状碳管，树枝状碳管生长在碳膜上而成为一体结构，碳膜厚度约800纳米。如图27所示，以 $\text{KHCO}_3:\text{NaHCO}_3:\text{CsNO}_3=8:1:1$ （摩尔比）催化剂系统制备的碳基复合材料的结构碳很难用语言描述形状。这两种碳基复合材料形状的巨大差异是因为其中的一种催化剂不同。

[实施例10]

本实施例涉及的一种碳基复合材料结构与实施例1相同，具体制备方法为：

将2克 CaCl_2 溶解在38克含有0.1%表面活性剂Tx-100去离子水溶液中制备成催化剂混合物。然后将8微米厚的铜箔均匀喷涂催化剂混合物后放在80℃干燥箱干燥20分钟后放在加热炉中。将加热炉抽真空后通入乙炔气体。然后将加热炉从室温加热到600℃（升温时间45分钟）并保温1小时。关掉电源让加热炉自然冷却到50℃后将样品取出。将样品用扫描电镜观察形貌结果如图28。从图中可以看出制备的碳基复合材料的结构碳是较规律的不规则陡峭突起，宽度约为1微米。

[实施例11]

本实施例涉及的一种碳基复合材料结构与实施例1相同，具体制备方法为：

将2克 K_2CO_3 溶解在38克含0.1%表面活性剂Tx-100去离子水中制备成催化剂溶液。将催化剂溶液分别喷涂在50微米厚的不锈钢箔和8微米厚铜箔上。将不锈钢箔和铜箔放在80℃干燥箱干燥20分钟后放在加热炉中。将加热炉抽真空后通入甲烷气体。然后将加热炉从室温加热到630℃（升温时间45分钟）并保温1小时。关掉电源让炉子自然冷却到50℃后将样品取出。将样品用扫描电镜观察形貌结果如图29。从图29a,29b中可以看出不锈钢基体沉积的碳基复合材

料的结构碳是由相对较均匀的50纳米片状物和颗粒状物粘结而成。从图29c, 29d中可以看出铜基体上沉积的碳基复合材料的结构碳是沿特定方向生长的约500纳米宽的条形物相互粘结而成。

[实施例12]

本实施例涉及的一种碳基复合材料结构与实施例1相同, 具体制备方法为:

将2克LiCl和0.4克Fe(NO₃)₃溶解在38克去离子水中制备成LiCl/Fe(NO₃)₃催化剂混合物。然后将该混合物喷涂在8微米铜箔上。将2克LiH₂PO₄和0.4克Fe(NO₃)₃溶解在37.6克去离子水中制备成LiH₂PO₄/Fe(NO₃)₃催化剂混合物并将该混合物喷涂在50微米不锈钢箔上。随后将上述样品放置在80℃干燥箱中干燥20分钟后放置在加热炉中。将加热炉抽真空后通入乙炔气体。然后将加热炉升温到600℃(升温时间45分钟)并保温1小时后关掉电源让炉子冷却。当加热炉温度是300℃时, 将加热炉抽真空后继续冷却到30℃后将样品取出。将样品用扫描电镜观察形貌结果如图30。从图30a, 30b中可以看出LiCl/Fe(NO₃)₃催化剂系统沉积的结构碳是直径约50纳米弯曲的碳纤维相互缠绕粘结在一起。从图30c, 30d可以看出LiH₂PO₄/Fe(NO₃)₃催化剂系统沉积的碳基复合材料的碳结构是直径约20纳米的颗粒相互粘结在一起构成主要的碳结构夹杂着直径约10纳米的碳纤维和直径约100纳米颗粒碳。

[实施例13]

本实施例涉及的一种碳基复合材料结构与实施例1相同, 具体制备方法为:

将2克MgCl₂溶解在38克去离子水中制备成催化剂混合物。将8微米厚的铜箔均匀喷涂催化剂混合物后放在80℃干燥箱干燥20分钟。然后将样品放在加热炉中并将加热炉抽真空后通入乙炔气体。将加热炉从室温加热到50℃(升温时间45分钟)并保温1小时。然后关掉电源让加热炉自然冷却。当加热炉温度是300℃时, 将加热炉抽真空后继续冷却到30℃后将样品取出。将样品用扫描电镜观察形貌结果如图31。从图中可以看出制备的碳基复合材料的结构碳主要是有较好取向和较规律的锥形结构夹杂少量的纤维状结构碳组成的。

[实施例14]

本实施例涉及的一种碳基复合材料结构与实施例1相同, 具体制备方法为:

将2克MgCl₂溶解在38克去离子水中制备成催化剂混合物。将丙酮清洗过的20微米厚的镍箔均匀喷涂催化剂混合物后放在80℃干燥箱干燥20分钟。然后将样品放在加热炉中并将加热炉抽真空后注入甲苯溶液。随后将加热炉加热到530℃(升温时间45分钟)并保温1小时。然后关掉电源让加热炉自然冷却。当加热炉温度是300℃时, 将加热炉抽真空后继续冷却到30℃后将样品取出。将样品用扫描电镜观察形貌结果如图32。从图中可以看出制备的碳基复合材

料的结构碳主要是直径约为50纳米的相互缠绕的碳纤维和少量异形碳。

[实施例15]

本实施例涉及的一种碳基复合材料结构与实施例1相同，具体制备方法为：

将1克 MgCl_2 和1克 CaCl_2 溶解在38克去离子水中制备成催化剂混合物。将丙酮清洗过的20微米厚的镍箔均匀喷涂催化剂混合物后放在80℃真空干燥箱干燥20分钟。然后将样品放在加热炉中并将加热炉抽真空后通入乙炔气体。随后将加热炉从室温加热到530℃（升温时间45分钟）并保温1小时。然后关掉电源让加热炉自然冷却。当加热炉温度是300℃时，将加热炉抽真空后继续冷却到30℃后将样品取出。将样品用扫描电镜观察形貌结果如图33。从图33(a)和(b)中可以看出制备的碳基复合材料的结构碳主要是相互缠绕的直径约为100纳米的线型和螺旋形纤维。用刀片将电极从铜箔上刮下来，然后用透射电镜观察可以看出结构碳是通过碳膜连接在一起的，如图33(c)和(d)。

[实施例16]

本实施例涉及的一种碳基复合材料结构与实施例1相同，具体制备方法为：

将2克 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_3$ 溶解在38克去离子水中制备成催化剂混合物。将丙酮清洗过的20微米厚的镍箔均匀喷涂催化剂混合物后放在80℃真空干燥箱干燥20分钟。然后将样品放在加热炉中并将加热炉抽真空后注入甲苯液体。随后将加热炉从室温加热到530℃（升温时间45分钟）并保温1小时。然后关掉电源让加热炉自然冷却。当加热炉温度是300℃时，将加热炉抽真空后继续冷却到30℃后将样品取出。将样品用扫描电镜观察形貌结果如图34。从图中可以看出制备的碳基复合材料的结构碳是少量颗粒碳和直径30到100纳米的纤维。

[实施例17]

将2克 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_3$ ，20克 LiCl ，0.2克 FeCl_3 混合在一起制备成混合催化剂溶液。称取1克磷酸铝粉体并将其分散在10克混合催化剂溶液中制备成催化剂和固体添加剂的混和催化剂悬浊液。将铜箔均匀喷涂混合催化剂悬浊液后放在80℃真空干燥箱中干燥20分钟。随后将铜箔放在加热炉中并将加热炉抽真空后通入乙炔气体。将加热炉从室温加热到550℃并保温1小时后关掉电源。当加热炉温度是300℃时，将加热炉抽真空后继续冷却到30℃后将样品取出。将样品用扫描电镜观察形貌结果如图35。从图中可以看出表面主要是短的纤维状突起的磷酸铝粉体被很长的碳纤维粘连缠绕在一起。碳纤维的直径是200纳米到500纳米。这种结构确保了磷酸铝粉表面的导电性以及磷酸铝基体碳基复合材料与铜基体碳基复合材料之间的良好的电接触。这个实验结果表明制备碳基复合材料与其他碳基复合材料之间的复合是可行的。

[实施例18]

将2克 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_3$ ，20克 LiCl ，0.2克 FeCl_3 混合在一起制备成混合催化剂溶液。将石墨纸均匀喷涂很薄一层混合催化剂溶液后放在80℃真空干燥箱中干燥20分钟后取出放进加热炉中。将加热炉抽真空和通入乙炔气体后加热到550℃并保温1小时。随后关掉电源让加热炉自然冷却。当炉温是300℃时，将加热炉抽真空后继续冷却到30℃时将样品取出。将样品用扫描电镜观察形貌结果如图36。从图中可以看出结构碳是直径20纳米左右的碳纤维相互缠绕在一起。这个实验结果表明本发明的方法可以制备碳基体碳基复合材料。

[实施例19]

将2克 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_3$ ，20克 LiCl ，0.2克 FeCl_3 混合在一起制备成混合催化剂溶液。将铜箔均匀喷涂混合催化剂溶液后放在80℃真空干燥箱中干燥20分钟。随后将铜箔放在加热炉中并将加热炉抽真空后通入乙炔气体。将加热炉从室温加热到550℃并保温1小时后关掉电源。当加热炉温度是300℃时，将加热炉抽真空后继续冷却到30℃后将样品取出。将样品用扫描电镜观察形貌结果如图37。从图中可以看出结构碳是直径约1微米的枯树桩状碳纤维均匀分布在直径约20纳米的相互缠绕的碳纤维中。

[实施例20]

将2克 LiCl 溶解在98克去离子水中制备成2%催化剂溶液。将100微米厚的钛箔均匀喷涂催化剂溶液后放在100℃真空干燥箱干燥10分钟后放进加热炉。将加热炉抽真空并通入乙炔气体后加热到550℃并保温1小时。然后关掉电源让加热炉冷却到300℃，随后将加热炉抽真空并继续冷却到30℃后将样品取出。将样品用扫描电镜观察形貌结果如图38。从图中可以看出制备的结构碳是颗粒状物夹杂很短的碳纤维。

[实施例21]

将2克 LiCl 和0.2克 FeCl_3 溶解在38克去离子水中制备复合催化剂溶液。然后将5克 CoO 粉体与1克复合催化剂溶液混合均匀后放在100℃干燥箱中干燥20分钟。将干燥物研磨成粉体后与适量聚丙烯颗粒混合均匀后放进加热炉中。将加热炉抽真空并通入氮气后加热到600℃并保温1小时后关掉电源。当加热炉温度是300℃时，将加热炉抽真空后继续冷却到30℃后将样品取出。将样品用扫描电镜观察形貌结果如图39。从图中可以看出 CoO 颗粒表面长满短纤维，纤维直径约20纳米。用透射电镜观察样品可以看出 CoO 基体表面的碳膜和结构碳。碳膜厚度约20纳米，结构碳是较短的碳纳米管，异性碳组成，如图39(c)和(d)。实验结果还表明制备的 CoO 粉体基碳基复合材料有很好的导电性。

[实施例22]

将2克 LiCl 和0.2克 FeCl_3 溶解在38克去离子水中制备复合催化剂溶液。然后将5克 Al_2O_3 粉

体与1克复合催化剂溶液混合均匀后放在100℃干燥箱中干燥20分钟。将干燥物研磨成粉体后与适量不饱和脂肪酸混合均匀后放进加热炉中。将加热炉抽真空并通入氮气后加热到600℃并保温1小时后关掉电源。当加热炉温度是300℃时，将加热炉抽真空后继续冷却到30℃后将样品取出。将样品用扫描电镜观察形貌结果如图40(a)和(b)， Al_2O_3 颗粒表面长满颗粒物结构碳。将样品用透射电镜观察如图40(c)和(d)， Al_2O_3 颗粒表面碳膜厚度约15纳米，结构碳是不规则的突起和管状物。实验结果还表明制备的 Al_2O_3 粉体基碳基复合材料有较好的导电性。

[实施例23]

将1克 LiCl 、0.2克 CuCl_2 和0.2克醋酸镍溶解在38克去离子水中制备复合催化剂溶液。然后将5克 Al_2O_3 粉体与1克复合催化剂溶液混合均匀后放在100℃干燥箱中干燥60分钟。将干燥物研磨成粉体后放进加热炉中。将加热炉抽真空并通入乙炔后加热到500℃并保温1小时后关掉电源。当加热炉冷却到30℃后将样品取出。将样品用扫描电镜观察形貌结果如图41(a)和(b)， Al_2O_3 颗粒表面长满直径约100纳米相互缠绕的碳纤维，并且碳纤维是从 Al_2O_3 基体表面的碳膜生长出来的。 Al_2O_3 粉体反应前是白色，反应后变成黑色说明粉体表面包覆一层碳膜。

[实施例24]

本实验是用前驱体法来制备催化剂。将富马酸和氢氧化钙按摩尔比1:1混合搅拌，将得到的溶液放在干燥箱中60℃下干燥得到白色粉末，研细粉末得到催化剂前驱体。将催化剂前驱体在空气气氛中、700℃下煅烧1小时，得到 CaCO_3 催化剂然后通入氮气，将管式炉中的空气赶净，防止通入氢气时发生爆炸。待温度降到沉积温度600℃后关闭氮气，通入乙炔反应1小时。反应结束后关闭乙炔气体和加热炉，只通入少量的氢气作为保护气防止沉积产物被空气氧化。等到加热炉温度为80℃时，将样品取出用扫描电镜观察形貌，如图42。从图中可以看出 CaCO_3 表面生长出直径约50纳米的碳纤维，并且碳纤维相互缠绕。

[实施例 25]

电极做为锂离子电池电极电化学性能测试：将采用 LiCl 催化剂在8微米铜箔上沉积的碳纤维阵列用模具冲成直径14毫米圆片作为负极。将 LiFePO_4 粉末与导电石墨和PVDF以85:5:10制备成浆料，然后刮涂成膜。然后将其在150℃真空干燥箱干燥，得到 LiFePO_4 正极片。将 LiFePO_4 正极片分别与铜基碳基复合材料和锂片，用PP膜(Celgard 2400)，1M LiPF_6 (EC/DMC=1:1)电解液，在氩气(H_2O , $\text{O}_2 < 1\text{ppm}$)手套箱中组装成2025纽扣电池。用恒流充放电测试仪(武汉Land充放电测试仪)测试纽扣电池的恒流充放电性能。测试条件是，2-4.2v, 电流50mA/g。测试结果如图43所示。实验结果表明制备的碳基复合材料具有非常优异的性能。

权利要求书

- 1、一种碳基复合材料，其特征在于，包括基体，碳膜和结构碳，碳膜负载在基体表面，与碳膜一体成型的结构碳生长在碳膜上。
- 2、根据权利要求1所述的碳基复合材料，其特征在于，所述基体材料是除有机物以外的所有室温为固体的材料并且不限定任何形状，包括颗粒，纤维，薄膜，板材，块体，实心，空心，多孔，互通孔，多孔网，编制网，所述基体的表面的大小从0.1平方纳米到10亿平方米。
- 3、根据权利要求1所述的碳基复合材料，其特征在于，所述碳膜中包括碳元素以及除碳以外的其他元素中的一种或多种，催化剂碱金属和碱土金属元素的含量0.00000000000001%-99.99%，其他元素含量为0.00000000000001%-99.99%质量份数，所述碳膜厚度为0.01纳米~1毫米，所述碳膜是连续或者非连续覆盖基体。
- 4、根据权利要求1所述的碳基复合材料，其特征在于，结构碳中包括碳元素以及除碳以外的其他元素中的一种或多种，催化剂碱金属和碱土金属元素的含量0.00000000000001%-99.99%，其他元素的含量为0.00000000000001%-99.99%质量份数，结构碳是任意形状的碳包括规则，不规则的碳纤维，碳纳米管和异形碳。
- 5、一种权利要求1-4任一项所述的碳基复合材料制备方法，其特征在于，包括如下步骤：
 - (A1) 将催化剂混合物涂覆在基体表面并在一定条件下干燥；
 - (A2) 将负载有催化剂混合物的基体置于一定气氛的加热炉中加热到-50℃~1500℃之间的任意温度并保温0~1000小时，使催化剂混合物分解熔化，混合均匀，浸润基体表面；
 - (A3) 然后调节加热炉中的气氛，替换步骤(A2)中的气氛，同时将加热炉调节到-50℃到1500℃之间的反应温度，根据需要调整加热炉中的气氛并向加热炉中注入含碳有机物，加热0~1000小时，在该气氛下，含碳有机物在催化剂的作用下反应，生成覆盖基体的碳膜和碳膜表面的结构碳；
 - (A4) 停止加热并根据需要调整加热炉中的气氛，避免冷却过程中副反应，冷却到-50℃~100℃，得到碳基复合材料；所述步骤(A2)、(A3)和(A4)中的气氛根据实际反应过程调整，相邻步骤之间的气氛可以一致也可以不一致，当相邻步骤之间的气氛一致时，省略后续步骤中气氛的调整。
- 或包括如下步骤：
 - (B1) 将催化剂混合物涂覆在基体表面并干燥后将含碳有机物涂覆在此基体上制备成反应前驱体，或将催化剂混合物和基体混合，然后再与含碳有机物混合，制备成反应前期驱体；

(B2) 将反应前驱体放在有一定气氛的加热炉中加热到-50℃~1500℃之间的任意温度并保温0~1000小时, 生成覆盖基体的碳膜和碳膜表面的结构碳;

(B3) 停止加热并根据需要调整加热炉中的气氛, 避免冷却过程中副反应, 冷却到-50℃~100℃, 得到碳基复合材料。

所述步骤(B1)中, 对于颗粒状基体特别适合将催化剂混合物与基体和含碳有机物混合制备成反应前驱体, 而对于薄膜, 板材和块体特别适用于将催化剂混合物涂覆在基体表面后将含碳有机物涂覆在基体上制备成反应前驱体,

所述步骤(B2)和(B3)中的气氛根据实际反应过程调整, 相邻步骤之间的气氛可以一致也可以不一致, 当相邻步骤之间的气氛一致时, 省略后续步骤中气氛的调整。

6、根据权利要求5所述的碳基复合材料制备方法, 其特征在于, 所述步骤(A1)和(B1)中的需要涂覆的基体可以采用各种方法进行表面清洗, 清洗完后在适宜条件下干燥, 干燥温度为-50℃到1000℃, 干燥时间为0-1000小时, 步骤(A1)和(B1)中采用喷涂、浸涂、擦涂、刮涂、刷涂、淋涂、揩涂、辊涂、印刷、打印等方法将催化剂混合物涂覆在基体上, 然后将涂覆后基体在任何适宜的气氛下干燥, 所述步骤(A1)和(B1)中催化剂是指碱金属和碱土金属的单质、有机化合物以及无机化合物中的一种或多种的混合。

7、根据权利要求6所述的碳基复合材料制备方法, 其特征在于, 所述催化剂混合物为一种或者几种催化剂化合物分散均匀的溶液、悬浊液、膏体或粉体, 催化剂质量分数为0.00000001%-99%。

8、根据权利要求7所述的碳基复合材料制备方法, 其特征在于, 所述催化剂混合物中还包含添加剂、表面活性剂和增稠剂, 添加剂可以是任何化合物, 用于结构碳形貌控制和制备碳基复合材料/化合物复合材料, 添加剂、表面活性剂和增稠剂的质量分数均为0-99%; 所述步骤(A3)和(B1)中含碳有机物, 包括醇类, 有机酸, 烯烃类, 烷烃类, 炔烃类, 酮类, 各种含碳气体, 糖类, 各种树脂中的一种或几种。

9、权利要求5-8中任一项所述的碳基复合材料作为电容器和电池电极材料的应用。