

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202390738** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2023.05.02

(22) Дата подачи заявки
2021.03.20

(51) Int. Cl. **C01B 32/05** (2017.01)
C01B 32/15 (2017.01)
C01B 32/162 (2017.01)
H01M 4/133 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)

(54) **КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА УГЛЕРОДНОЙ ОСНОВЕ, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ**

(31) **202011370284.5**

(32) **2020.11.30**

(33) **CN**

(86) **PCT/CN2021/081939**

(87) **WO 2022/110581 2022.06.02**

(71) Заявитель:
**ЦИНДАО ХЭННЭНДА ЭНЕРДЖИ
ТЕКНОЛОДЖИС КО., ЛТД. (CN)**

(72) Изобретатель:
Чжан Юнхэн (CN)

(74) Представитель:
**Ловцов С.В., Вилесов А.С., Гавриков
К.В., Коптева Т.В., Левчук Д.В.,
Стукалова В.В. (RU)**

(57) В настоящем изобретении раскрыты композиционный материал на углеродной основе, а также способ его получения и его применение, которые принадлежат к области техники получения углеродных материалов. В композиционном материале на углеродной основе содержатся подложка, углеродная пленка и структурный углерод. Углеродная пленка нанесена на поверхность подложки, и структурный углерод растет на углеродной пленке, образуя интегрированную структуру с углеродной пленкой. В процессе получения катализаторы, содержащие щелочные металлы и/или щелочноземельные металлы, используются для изготовления углеродного источника в целях нанесения интегрированной углеродной пленки и структурного углерода на поверхность подложки, таким образом, чтобы предотвращать использование связующего вещества. Углеродная пленка и структурный углерод увеличивают эффективную удельную площадь поверхности композиционного материала, улучшают эксплуатационные характеристики прочности связывания и электрического контакта между углеродным материалом и подложкой, а также модифицируют характеристики переноса электронов, ионов и атомов и химическую структуру поверхности материала. Таким образом, композиционные материалы на углеродной основе, полученные согласно настоящему изобретению, проявляют превосходные физические и химические свойства, которые могут быть использованы для разнообразных применений, представляющих собой в том числе электроды аккумуляторов, электроды конденсаторов, разнообразные датчики, электроды солнечных элементов, электроды для электролитического производства водорода из воды, материалы аккумуляторов водорода, катализаторы и носители катализаторов, композиционные материалы, армирующие материалы.



A1

202390738

202390738

A1

КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА УГЛЕРОДНОЙ ОСНОВЕ, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

ОПИСАНИЕ

Область техники, к которой относится настоящее изобретение

Настоящее изобретение относится к области техники получения углеродных материалов, в частности, к композиционному материалу на углеродной основе и к способу его получения. Согласно настоящему изобретению предложена технология для модификации морфологии и структуры, а также характеристик переноса атомов, электронов и ионов на поверхности материала. Композиционный материал на углеродной основе, полученный с применением данной технологии, используется в таких приложениях, как электроды аккумуляторов и конденсаторов, электроды разнообразных датчиков, автоэмиссионные электроды, электроды солнечных элементов, электроды для электролитического производства водорода из воды, материалы для фотокаталитического производства водорода, катализаторы и носители катализаторов, теплопоглощающие и рассеивающие материалы, материалы аккумуляторов водорода, армирующие материалы.

Предшествующий уровень техники настоящего изобретения

Для углеродных материалов существуют три изомера, а именно алмаз, графит и аморфный углерод. Эти модификации углерода имеют различные физические и химические свойства и приложения. Алмаз представляет собой наиболее твердое вещество, известное в природе. Природный алмаз содержит от 0,0025 до 0,2% азота и обладает хорошей теплопроводностью и полупроводниковыми свойствами. (1) Графит проявляет высокую термостойкость и хорошую термическую стабильность и не плавится при температуре 3600°C. (2) Графит проявляет хорошую теплопроводность и электропроводность, причем его теплопроводность уменьшается с повышением температуры. (3) Графит проявляет хорошую химическую стабильность и стойкость к кислотной, щелочной и органической эрозии и поэтому используется для изготовления электродов, щеток, теплообменников, охладителей и т. д. Существуют два вида графита: натуральный графит и искусственный графит. Аморфный углерод представляет собой неупорядоченное расположение атомов углерода или содержит зерна слишком малого размера. Аморфный углерод, полученный карбонизацией угля, природного газа, нефти

или другого органического вещества при высокой температуре, составляющей от 400 до 1200°C, представляет собой пористый углеродный материал, технический углерод и активированный уголь. Основными областями применения графита являются огнеупорные материалы, проводящие материалы, электродные материалы, адсорбционные материалы, фрикционные материалы и т. д.

В 1991 году Iijima, специалист по электронной микроскопии из японской компании NEC, обнаружил полые углеродные волокна и углеродные нанотрубки. Углеродные нанотрубки, алмаз, графит и C₆₀ представляют собой аллотропные модификации углерода. Углеродная нанотрубка представляет собой спиральную трубчатую структуру, скрученную гексагональными ретикулярными листами графена. Ее конец может быть как открытым, так и закрытым пентагональными и гексагональными листами графена. Одностенные углеродные нанотрубки состоят из слоя графеновых листов размером от сотен нанометров до нескольких микрон или даже больше. Многостенные углеродные нанотрубки состоят из многослойных листов графена. Зазор между слоями является приблизительно таким же, как у графита, составляя приблизительно 0,343 нм, диаметр составляет десятки нанометров, и длина составляет более нескольких микрон. Массивы углеродных нанотрубок проявляют анизотропные механические, тепловые, оптические и электрические свойства и поэтому они являются более подходящими для некоторых приложений. В результате исследования оказалось, что этот материал представляет собой наилучший материал теплового интерфейса для инфракрасных детекторов, электродов конденсаторов, электродов литиевых аккумуляторов, электродов солнечных элементов, различных газовых датчиков, биосенсоров и чипов интегральных схем высокой мощности.

В настоящее время для применения углеродных материалов в качестве электродов должна быть получена суспензия, содержащая проводящее вещество и связующее вещество, а затем эта суспензия должна быть нанесена на токосъемник. В результате высушивания и прокатки были изготовлены электроды для аккумуляторов и конденсаторов, электроды для газовых датчиков, электроды для биосенсоров и т. д. При практическом применении полученный электрод имеет следующие недостатки. (1) Использование связующего вещества значительно уменьшает эффективную площадь поверхности электродного материала, что приводит к снижению эффективной емкости электродного материала. (2) Использование связующего вещества значительно уменьшает эффект электрического контакта между электродными материалами и токосъемником и увеличивает рабочее сопротивление электрода. (3) В настоящее время электродные материалы и токосъемник соединяются с применением адгезионного материала. Таким

образом, в процессе заряда и разряда будет выделяться большое количество тепла, а тепловой удар, вызванный тепловым расширением и холодным сжатием, приведет к постепенному ухудшению состояния контакта между электродными материалами и токосъемником вплоть до выхода электрода из строя. (4) При использовании связующего вещества увеличиваются толщина и масса электрода (масса электродного материала, связующего вещества и проводящего вещества обычно составляет более 30% от массы электрода).

Чтобы устранить перечисленные выше характерные недостатки традиционных электродов, ученые приступили к исследованиям интегрированного электрода, объединяющего электродный материал и токосъемник в одно целое. Из текущих результатов исследований видно, что самостоятельный электрод без связующего вещества проявляет более высокую емкость, а также улучшенные характеристики циклической стабильности и скорости по сравнению с традиционным электродом. Исследованные электроды без связующего вещества в основном представляют собой следующие: (1) электрод на основе углеродной ткани без связующего вещества, который представляет собой композиционный электрод, на углеродную ткань которого помещаются или осаждаются активные вещества, такие как кремний и оксиды металлов; (2) электрод на основе графена/углеродных нанотрубок без связующего вещества, который представляет собой электрод с диафрагмой, содержащий графен/углеродные нанотрубки и кремний или оксид металла; (3) электрод на основе массива углеродных нанотрубок (электрод с массивом углеродных нанотрубок) без связующего вещества, который изготавливается путем нанесения вертикально ориентированных массивов углеродных нанотрубок на проводящие подложки, такие как медь и нержавеющая сталь, с применением метода химического осаждения из паровой фазы (CVD). Несмотря на то, что производительность этих электродов значительно улучшилась, они по-прежнему не могут соответствовать приложениям, в которых аккумулятор должен выполнять более высокие требования в отношении эксплуатационных характеристик плотности энергии, цикличности и производительности, и которые представляют собой, например, аккумулялирование энергии, электромобили, электрические летательные аппараты и т. д.

Ученые столкнулись со многими неожиданными проблемами при изучении применения углеродных электродов. Эти проблемы привлекли внимание ученых не всех областей прикладных исследований. Решение указанных проблем имеет большое значение для повышения производительности, надежности и потенциала применения массива углеродного волокна.

(1) Прочность связывания между массивом углеродных волокон и подложкой. Как известно, необходимое условие применения массива углеродных волокон представляет собой выращивание массива углеродных волокон на проводящей подложке. Прочность связывания между углеродным волокном и подложкой определяет надежность и срок службы устройств. Таким образом, проблема улучшения прочности связывания между массивом углеродного волокна и подложкой представляет собой предмет исследований и вызывает затруднения в этой области. В настоящее время технология производства металлических катализаторов представляет собой нанесение на подложку нанометаллических катализаторов, таких как медь, железо, кобальт и никель, в целях выращивания углеродных волокон на металлических катализаторах путем химического осаждения из паровой фазы. В этом массиве углеродных волокон отсутствует связывание между углеродными волокнами, и сила связывания между углеродными волокнами и подложкой также оказывается весьма незначительной. Следовательно, массив углеродных волокон легко отвалится от массива углеродных волокон и вызовет отказ устройства.

(2) Углеродное волокно проявляет недостаточные свойства самостоятельности. Другой недостаток массива углеродных волокон, полученного вышеуказанным способом, заключается в том, что диаметр углеродного волокна в массиве слишком мал, составляя от нескольких нанометров до десятков нанометров, и каждое углеродное волокно не может поддерживаться независимым образом. Расстояние между углеродными волокнами составляет всего от нескольких нанометров до более десяти нанометров, и они «сталкиваются» или даже накручиваются друг на друга, поддерживая друг друга. Во время полевой эмиссии одно углеродное волокно, оторванное от подложки, может привести к тому, что несколько углеродных волокон потеряют опору и упадут. Другими словами, автоэмиссионное разрушение массива углеродных волокон может осуществляться ускоренным способом. Когда количество оторванных углеродных волокон достигают определенного уровня, все автоэмиссионное устройство полностью выходит из строя.

(3) Эффект электростатического экранирования между углеродными волокнами. Результаты исследований, проведенных учеными в отношении автоэмиссионных эксплуатационных характеристик массивов углеродных волокон, показывают, что существует сильный электростатический экранирующий эффект с массивами углеродных волокон высокой плотности, что придает массиву неудовлетворительные автоэмиссионные эксплуатационные характеристики. Гораздо большее значение имеет тот факт, что этот экранирующий эффект значительно уменьшает эффективную удельную

площадь поверхности массива углеродного волокна, что приводит к ухудшению эксплуатационных характеристик.

Основная технология изготовления массивов углеродных волокон представляет собой получение массивов углеродных нанотрубок на кварцевых, стеклянных и кремниевых подложках в процессе каталитического химического осаждения из паровой фазы. Изготовление таких массивов углеродных нанотрубок большой площади основано на ионном распылении, вакуумном нанесении покрытия и золь-гель методе для нанесения катализатора или исходного материала катализатора на подложку с последующим осаждением ориентированных углеродных нанотрубок при определенных условиях. Вместе с углубленным исследованием массивов углеродных нанотрубок ученые начали исследовать получение массивов углеродных нанотрубок с определенным рисунком. Первый способ, используемый для получения кластеров форматированного массива, представляет собой использование пористого шаблона в качестве шаблона катализатора с последующим химическим осаждением из паровой фазы. Часто используемый пористый шаблон представляет собой анодированный оксид алюминия. Катализатор наносится в поры пористой подложки с последующим осаждением в порах массива углеродных нанотрубок методом химического осаждения из паровой фазы. Существует также аналогичный способ, так называемый способ накладки. В этом способе кластеры массива углеродных нанотрубок получают в результате нанесения форматированной накладки на части, для которых не требуется выращивание углеродных нанотрубок. Особенность этого способа заключается в том, что исходный материал катализатора наносится на подложку золь-гель методом, а затем покрытие покрывается защитной сеткой, в результате чего углеродные нанотрубки вырастают из зазора защитной сетки. Литографический способ также стал предметом исследований в последние годы. Переходный слой, слой катализатора и покрывающий слой наносятся на подложку с помощью магнетронного распыления или вакуумного испарения, а затем формат катализатора «гравировается» с помощью технологии лазерной гравировки или технологии ионно-лучевого шлифования. Наконец, массив углеродных нанотрубок выращивают методом каталитического химического осаждения из паровой фазы. Характерный признак этого способа получения представляет собой его пригодность для проектирования и размещения кластеров массива форматированных углеродных нанотрубок в соответствии с потребностями. Следующее преимущество заключается в том, что требуемые массивы форматированных углеродных нанотрубок могут быть получены непосредственно на рабочей подложке. Недавно разработанная технология получения катализатора называется термином «нанолитография с погружным пером» (DPN). Принцип этой технологии заключается в

том, чтобы «печатать» исходный материал катализатора непосредственно на подложке с помощью записываемого зонда атомно-силового микроскопа, а затем выращивать массивы (кластеры) углеродных нанотрубок методом химического осаждения из паровой фазы. Преимущество этого способа заключается в том, что исходный материал катализатора может быть непосредственно «отпечатан» на подложке без шаблона, условий вакуума и сложного процесса осаждения и травления. Что еще более важно, технология DPN позволяет очень точно «печатать» исходный материал катализатора в любом необходимом месте. Диаметр печатной точки может составлять всего 100 нм.

В работе Lahiri и сотрудников были непосредственно нанесены массивы углеродных нанотрубок на медную подложку в качестве отрицательного электрода без связующего вещества литий-ионного аккумулятора, как показано на фиг. 1. Электрод был изготовлен посредством нанесения слоя Ti и Ni толщиной от 20 до 25 нм на слой медной фольги толщиной 50 микрон с последующим осаждением массивов углеродных нанотрубок методом CVD при 500-900°C с применением смеси водорода и ацетилена в соотношении 1: 2 в качестве рабочего газа. На этой фигуре видно, что массивы осажденных углеродных нанотрубок переплетаются друг с другом.

В работе Tan и соавторов было исследовано осаждение на месте применения наномассивных электродов без связующего вещества на медную фольгу, медную сетку и медную плетеную сетку, как показано на фиг. 2. Электрод наноматрицы CuO (CNE) был изготовлен в результате нагревания и окисления подложки в кислородной среде при 600°C в течение 5 часов (фиг. 2a). Наноматричный электрод CuO/CNx (CCNE) был изготовлен в результате магнетронного распыления CNE с графитом в качестве мишени в азотной среде (фиг. 2b). Электрод Cu/CNx с наноматрицей (CNNE) был изготовлен в результате восстановления CCNE при 300°C в течение 2 часов в водородной среде (фиг. 2c).

В работе Wang и соавторов электрод Si/CNT был нанесен на пластину из нержавеющей стали диаметром 15,5 мм, как проиллюстрировано на фиг. 3. Электрод был изготовлен в результате осаждения слоя титана/олова на нержавеющую сталь, а затем слоя никелевого катализатора. С использованием ацетилена в качестве источника углерода, углеродные нанотрубки осаждали при температуре 800°C. Затем на поверхность углеродных нанотрубок наносили слой кремния, используя SiH₄ в качестве источника Si, при температуре 300°C.

Краткое раскрытие настоящего изобретения

Задачи настоящего изобретения представляют собой, но без ограничения, следующие:

1. Первая задача настоящего изобретения заключается в том, чтобы модифицировать структуру и морфологию поверхности, характеристики пропускания электронов, атомов и ионов, электропроводность, теплопроводность, адсорбцию и десорбцию газа и другие физические и химические характеристики материала подложки и, следовательно, получить композиционный материал на углеродной основе с улучшенными физическими и химическими свойствами.

2. Вторая задача настоящего изобретения заключается в том, чтобы получить композиционный материал на углеродной основе для электродов разнообразных конденсаторов и аккумуляторов.

3. Третья задача настоящего изобретения заключается в том, чтобы получить композиционный материал на углеродной основе, содержащий следующие элементы: литий, натрий, калий, рубидий, цезий, а также бериллий, магний, кальций, стронций, бария, например C/LiC , C/K_2CO_3 , $C/MgCl_2$, и использовать полученные материалы на углеродной основе как в положительных, так и отрицательных электродах, содержащих литий, натрий, калий, рубидий, цезий, а также бериллий, магний, кальций, стронций, барий, в качестве электродов для ионных аккумуляторов и конденсаторов, а также для улучшения электрохимических свойств электрода.

4. Четвертая задача настоящего изобретения заключается в том, чтобы получить композиционные электроды, содержащие композиционный материал на углеродной основе и другие соединения, таких как углерод/ $LiFePO_4$, углерод/ $LiCl$ и углерод/ $LiCoO_2$, и применять полученный композиционный материал на углеродной основе в качестве положительных и отрицательных электродов, содержащих водород, литий, натрий, калий, рубидий, цезий, магний, кальций, стронций, барий, в качестве электродов для ионных аккумуляторов и конденсаторов, а также для улучшения электрохимических эксплуатационных характеристик электродов.

5. Пятая задача настоящего изобретения заключается в том, чтобы получить композиционные материалы на углеродной основе для применения в качестве электродов для электролитического производства водорода из воды, биосенсоров, газовых датчиков, инфракрасных датчиков и других датчиков, солнечных элементов, имеющих высокие эксплуатационные характеристики теплообменных устройств, фотокаталитических и электролитических материалов для электролитического производства водорода из воды автоэмиссионных и других приложений.

6. Шестая задача настоящего изобретения заключается в том, чтобы улучшать прочность связывания, электрический контакт и теплопроводность электрода.

7. Седьмая задача настоящего изобретения заключается в том, чтобы улучшать эффективную удельную площадь поверхности, емкость и чувствительность электрода.

8. Восьмая задача настоящего изобретения заключается в том, чтобы уменьшить толщину и массу электрода.

9. Девятая задача настоящего изобретения заключается в том, чтобы получить композиционный материал на углеродной основе в качестве катализатора и носителя катализатора и улучшать его эксплуатационные характеристики.

10. Десятая задача настоящего изобретения заключается в том, чтобы получить композиционный материал на углеродной основе для имеющих высокие эксплуатационные характеристики теплообменных материалов.

11. Одиннадцатая задача настоящего изобретения заключается в том, чтобы получить композиционный материал на углеродной основе для армирования и модифицирования композиционных материалов, таких как содержащий углерод/ CaCO_3 композиционный материал.

12. Двенадцатая задача настоящего изобретения заключается в том, чтобы использовать композиционный материал на углеродной основе для поглощения и излучения электромагнитных волн.

13. Тринадцатая задача настоящего изобретения заключается в том, чтобы получить композиционный материал на углеродной основе в качестве материалов аккумуляторов водорода, таких как содержащие углерод/ Ni композиционные материалы.

Для достижения вышеуказанных технических целей согласно настоящему изобретению предложен композиционный материал на углеродной основе, в котором содержатся подложка, углеродная пленка и структурный углерод. Углеродная пленка прикрепляется на поверхность подложки, а структурный углерод нарастает на углеродную пленку, образуя единое целое.

Подложка означает все материалы, которые являются твердые при комнатной температуре, за исключением органических материалов. Подложка содержит, например, металл, сплав, соединение, неметаллические материалы или неметаллическое соединение, такое как медь, алюминий, никель, железо, алюминиевый сплав, нержавеющая сталь, оксид алюминия, оксид цинка, стекло, кремний, углерод, германий, диоксид кремния, карбид кремния и материалы с поверхностным покрытием, такие как никелированная медь, посеребренный алюминий, позолоченное серебро и анодированный алюминий. Форма подложки представляет собой любую форму, включающую одномерные,

двумерные и трехмерные структуры, такие как частица, волокно, пленка, пластина, блок, твердая, пористая, переплетающаяся сетка и тканая сетчатая структура. Площадь поверхности подложки составляет от 0,001 квадратных нанометров до 1 миллиарда квадратных метров.

Углеродная пленка содержит элементарный углерод и один или несколько других элементов. Содержание каталитических элементов, представляющих собой щелочные металлы и щелочноземельные металлы, в углеродной пленке составляет от 0,00000000000001 мас.% до 99,9999 мас.%, и содержание других элементов в углеродной пленке составляет от 0,00000000000001 мас.% до 99,9999 мас.%. Толщина углеродной пленки составляет от 0,001 нм до 1 мм. При этом отсутствует связующее вещество между углеродной пленкой и подложкой. Структурный углерод содержит углерод и один или несколько других элементов. Содержание каталитических элементов, представляющих собой щелочные металлы и щелочноземельные металлы, в структурном углероде составляет от 0,00000000000001 мас.% до 99,9999 мас.%, и содержание других элементов в структурном углероде составляет от 0,00000000000001 мас.% до 99,9999 мас.%.

Структурный углерод присутствует в форме, которая не является ограниченной, включая волокна, нанотрубки и специальные формы, такие как сферическая, полусферическая, чешуйчатая, дендритная, спиральная.

Кроме того, подложка может содержать непрерывное или прерывистое покрытие углеродной пленкой и структурным углеродом посредством установления положения покрытия катализатора на подложке. Область, покрытая катализатором, будет покрыта углеродной пленкой и структурным углеродом, в то время как область без покрытия катализатора не покрыта углеродной пленкой и структурным углеродом или покрыта другим углеродным материалом. Посредством использования раскрытого способа может быть получен композиционный материал на углеродной основе с площадью поверхности, составляющей от 0,001 квадратных нанометров до 1 миллиарда квадратных метров.

Первый способ получения композиционного материала на углеродной основе согласно настоящему изобретению включает следующие стадии, на которых:

(A1) Каталитическую смесь наносят на поверхность подложки с последующим высушиванием в требуемых условиях.

(A2) Подложку с нанесенной каталитической смесью помещают в нагревательную печь с определенной атмосферой, затем нагревают нагревательную печь до температуры, составляющей от -50 до 1500°C, с последующим выдерживанием температуры в течение от 0 до 1000 часов, предоставляя каталитической смеси возможность разложения, плавления, перемешивания и смачивания поверхности подложки. Эта стадия является

благоприятной для образования углеродных пленок и структурного углерода с однородной толщиной и высокой консистенцией структуры и морфологии на следующей стадии.

(A3) Атмосферу в нагревательной печи устанавливают для замены атмосферы стадии (A2) с последующим установлением в нагревательной печи температуры реакции, составляющей от -50 до 1500°C . После этого устанавливают атмосферу в нагревательной печи в соответствии с потребностью, затем углеродсодержащий органический материал вводят в нагревательную печь с последующим выдерживанием температуры в течение от 0 до 1000 часов. При этом углеродсодержащий материал реагирует с катализатором, образуя углеродную пленку, которая покрывает подложку, и структурный углерод на поверхности углеродной пленки. В некоторых случаях форма подложки может быть изменена после реакции. Например, пленкоподобная подложка превращается в порошок, и состоящая из крупных частиц подложка превращается в состоящую из мелких частиц подложку.

(A4) Печь отключают для охлаждения печи до температуры, составляющей от -50 до 100°C , с получением композиционного материала на углеродной основе. В течение процесса охлаждения атмосферу в печи устанавливают в соответствии с потребностью для предотвращения побочных реакций.

Второй способ получения композиционного материала на углеродной основе согласно настоящему изобретению включает следующие стадии, на которых:

(B1) Каталитическую смесь наносят на поверхность подложки с последующим высушиванием и последующим нанесением углеродсодержащего органического материала на подложку с получением реагента. В качестве альтернативы, каталитическую смесь смешивают с подложкой, а затем смешивают с углеродсодержащим органическим материалом с получением реагента.

(B2) Реагент помещают в нагревательную печь с определенной атмосферой с последующим нагреванием печи до температуры, составляющей от -50 до 1500°C , и выдерживанием температуры в течение от 0 до 1000 часов с образованием углеродной пленки, которая покрывает подложку, и структурного углерода на поверхности углеродной пленки. В некоторых случаях форма подложки может быть изменена после реакции. Например, пленкоподобная подложка превращается в порошок, и состоящая из крупных частиц подложка превращается в состоящую из мелких частиц подложку.

(B3) Печь отключают для охлаждения печи до температуры, составляющей от -50 до 100°C , с получением композиционного материала на углеродной основе. В течение

процесса охлаждения атмосферы в печи устанавливают в соответствии с потребностью для предотвращения побочных реакций.

На стадии (B1) для зернистой подложки оказывается предпочтительным перемешивание каталитической смеси с подложкой и углеродсодержащим органическим материалом с получением реагента. Для подложки в форме пленки, пластинки и блока оказывается предпочтительным нанесение каталитической смеси на поверхность подложки с последующим нанесением углеродсодержащего органического материала на подложку с получением реагента.

Согласно предпочтительной схеме атмосфера на стадиях (A2), (A3) и (A4), а также (B2) и (B3) устанавливается в зависимости от фактического реакционного процесса. Когда не требуется изменение атмосферы между соседними стадиями, установление атмосферы на последующих стадиях не осуществляется.

Согласно предпочтительной схеме подложка, которая должна быть покрыта на стадиях (A1) и (B1), может быть очищена различными способами, такими как химическая очистка и физическая очистка, чтобы исключить влияние поверхностного покрытия на производственный процесс. Химическое очищающее вещество содержит этанол, ацетон, ксилол, формальдегид, органические растворители, деионизированную воду и поверхностно-активное вещество. После очистки подложка должна быть высушена в подходящих условиях, таких как вакуум, различные органические и неорганические газы или смешанные газы. Здесь температура высушивания составляет от -50 до 1000 °C, а продолжительность высушивания составляет от 0 до 1000 часов. Предпочтительнее температура высушивания составляет от -50 до 700°C.

Согласно предпочтительной схеме на стадиях (A1) и (B1) катализатор содержит одно или несколько простых веществ, органических соединений и неорганических соединений всех щелочных металлов и щелочноземельных металлов. В указанных катализаторах содержатся, например, Li, LiCl, Li₂CO₃, LiOH, LiH₂PO₄, LiF, ацетат лития, цитрат лития, бутиллитий, фениллитий, стеарат лития, пальмитат лития, NaCl, Na₂CO₃, NaOH, NaF, этоксид натрия, метоксид натрия, формиат натрия, ацетат натрия, цитрат натрия, KCl, K₂CO₃, KOH, KF, K₃PO₄, оксалат калия, гидрофталат калия, RbCl, RbNO₃, ацетат рубидия, оксалат рубидия CsCl, Cs₂CO₃, CaCO₃, Ca(OH)₂, CaCl₂, глюконат кальция, лактат кальция, ацетат кальция, ацетат магния, глюконат магния, MgCl₂, MgO, MgSO₄, SrCl₂, SrO, глюконат стронция, ацетат стронция, ацетат бария, цитрат бария, BaCl₂, BaCO₃ и BaSO₄.

Предпочтительно каталитическая смесь на стадиях (A1) и (B1) представляет собой раствор, суспензию, пасту или порошок с однородной дисперсией катализатора.

Катализатор может быть получен в виде растворов, суспензий или паст на водной основе, на органической основе, в смешанных водных и органических растворах, таких как растворы, суспензии или пасты на водной основе, на основе этанола, на основе ацетона или на основе воды/этанола, на основе ацетона/этанола. Массовая доля катализатора в каталитической смеси обычно составляет от 0,000000001 мас.% до 99,99 мас.%. Кроме того, добавки, поверхностно-активные вещества и загустители могут быть введены в каталитическую смесь в соответствии с потребностью. Добавки представляют собой все соединения, которые в основном используются для регулирования структуры и морфологии структурного углерода и изготовления композиционных материалов на углеродной основе/композиционных соединений в целях осуществления аккумуляции водорода, каталитических процессов и армирования, а также и других функций. Добавки могут реагировать с катализатором. Например, соответствующее количество добавки FeCl_2 добавляют к раствору катализатора LiH_2PO_4 для получения композиционного материала на углеродной основе/композиционных материалов LiFePO_4 , а добавку CoO добавляют к катализатору LiOH для получения композиционных материалов на углеродной основе/композиционного материала LiCoO_2 в качестве катодных материалов для литий-ионного аккумулятора. Добавки также могут быть равномерно перемешаны с катализатором, не реагируя с катализатором. Добавки равномерно распределяются в композиционных материалах. Например, соответствующее количество добавки LiFePO_4 добавляют в раствор смешанного катализатора LiH_2PO_4 для получения композиционных материалов на углеродной основе/композиционных материалов LiFePO_4 в качестве электродов. Массовая доля добавок в смеси обычно составляет от 0,000000001% до 99,9999%. Добавки представляют собой, но не ограничиваются ими, например, FeCl_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, CuCl_2 , ZnSO_4 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 и ZnO_2 . При температуре реакции на стадии (A2) добавки могут вступать в реакцию с катализатором с образованием в конечном итоге углеродсодержащего композиционного материала/композиционного соединения.

Предпочтительно на стадиях (A1) и (B1) каталитическую смесь наносят на подложку, осуществляя распыление, погружение, протирание, шабрение, окрашивание, пропитывание, роллерное покрытие, печать и другие способы. После нанесения покрытия подложку затем высушивают в любой возможной атмосфере, такой как вакуум, воздух, кислород, инертный газ, водород, аммиак, неорганические и органические газы, а также разнообразные смешанные газы. Согласно настоящему изобретению, температура высушивания составляет от -50 до 700°C , и продолжительность высушивания составляет от 0 до 1000 часов. В процессе нанесения покрытия определенная картина

каталитического покрытия на поверхности подложки может быть получена с применением пористого шаблона, маски и других способов.

Предпочтительно на стадии (A2), подложку, на которую нанесен катализатор, помещают в закрытую нагревательную печь, а затем устанавливают атмосферу в нагревательной печи. После этого нагревательную печь нагревают до температуры, составляющей от -50 до 1500°C, с последующим выдерживанием температуры в течение от 0 до 1000 часов. В целях предотвращения возникновения побочной реакции между катализатором и воздухом атмосферу в нагревательной печи устанавливают в зависимости от различия подложечного материала и каталитической системы. Например, если подложечный материал представляет собой металл, используется инертный газ или органический, газ или смешанная газовая атмосфера. Если подложечный материал представляет собой неметаллический материал, может использоваться инертный газ, воздух, кислород, органический газ или смешанная газовая атмосфера.

Предпочтительно, углеродсодержащий органический материал на стадиях (A3) и (B1) содержит, но без ограничения, спирты (такие как метанол, этанол и т. д.), органические кислоты (такие как муравьиная кислота, уксусная кислота, различные насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты и т. д.), олефины, алканы, алкины, кетоны (такие как ацетон и т. д.), различные углекислые газы (такие как пропан, метан, ацетилен), сахара (такие как крахмал, сахароза и др.), различные смолы (такие как фенольные смолы), а также смеси вышеперечисленных веществ. На стадии (A3) при установлении атмосферы перед введением углеродсодержащего органического вещества должна быть устранена атмосфера предшествующей стадии, а при установлении атмосферы после введения углеродсодержащего органического вещества должны быть предотвращены побочные реакции, или должно быть обеспечено взаимодействие газов в атмосфере с углеродсодержащими органическими веществами с образованием углеродной пленки и структурного углерода. Способ нагревания на стадиях (A2), (A3) и (B2) может представлять собой любой способ, который может быть осуществлен, в том числе электрическое нагревание, нагревание путем сжигания, нагревание оптическим излучением и электромагнитное нагревание.

Предпочтительно в качестве атмосферы на стадиях (A4) и (B3) может быть установлена любая атмосфера в соответствии с потребностью, такая как азот, аргон, водород или смесь двух или более газов, такая как смесь аргона и водорода и смесь азота и водорода, или метан, ацетилен, пропан, разнообразные органические и неорганические газы, при том условии, что указанная атмосфера может предотвращать побочные реакции в процессе охлаждения.

Предпочтительно композиционный материал на углеродной основе, который получается на стадии (А4) и (В3), может быть подвергнут последующей обработке в соответствии с потребностью, такой как термическая обработка и нанесение связующих веществ.

По сравнению с предшествующим уровнем техники, настоящее изобретение имеет следующие благоприятные эффекты.

1. Согласно настоящему изобретению может быть получен композиционный материал на углеродной основе, содержащий подложку, углеродную пленку и структурный углерод, которые являются химически связанными с образованием единого целого. Следовательно, повышается прочность связывания, улучшается электрический контакт и теплообменная способность, и становятся более устойчивыми свойства электрода.

2. Электрод, полученный согласно настоящему изобретению имеет меньшую массу и толщину, его получение упрощается, и уменьшается его стоимость по сравнению с электродами, полученными согласно предшествующему уровню техники.

3. Посредством введения дополнительных соединений в катализатор согласно настоящему изобретению могут быть получены композиционные материалы, состоящие из композиционных материалов на углеродной основе и соединений для приложений, представляющих собой материалы электродов, материалы аккумуляторов водорода, каталитические материалы и армирующие материалы.

4. Согласно настоящему изобретению могут быть получены композиционные материалы на углеродной основе, содержащие элементы Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr и Ba, в качестве электродов.

5. Посредством изменения технологических параметров, таких как тип и пропорция катализаторов, могут быть получены композиционные материалы на углеродной основе, имеющие богатую морфологию структурного углерода. Однако посредством существующей технологии может быть получена только единая морфология, как правило, массивы углеродных волокон, имеющих диаметры в диапазоне от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров. Сила связывания между отдельным углеродным волокном и подложкой является незначительной.

6. Согласно настоящему изобретению могут быть получены положительные и отрицательные электроды аккумуляторов и электроды конденсаторов, в то время как согласно предшествующему уровню техники могут быть получены только положительные или отрицательные электроды аккумуляторов и конденсаторов.

7. Согласно настоящему изобретению могут быть модифицированы поверхностная структура, морфологические характеристики, характеристики проводимости, теплопроводность, характеристики адсорбции и десорбции газов, характеристики электронной и ионной проводимости, поглощение и излучение электромагнитных волн, а также другие физические и химические характеристики проводящих и непроводящих подложек.

8. Электроды, полученные согласно настоящему изобретению, предотвращают эффект электростатического экранирования вследствие большого пространственного расстояния между структурным углеродом. Таким образом, электроды, полученные согласно настоящему изобретению, характеризует более высокая эффективная удельная площадь поверхности, более высокая емкость электродов, более высокая скорость реакции, более высокая эффективность фотоэлектрического преобразования и более высокая чувствительность электродов по сравнению с электродами, полученными согласно предшествующему уровню техники.

9. Композиционный материал на углеродной основе, полученный согласно настоящему изобретению, может быть использован для изготовления электродов аккумуляторов и конденсаторов, катализаторов и носителей катализаторов, разнообразных датчиков, автоэмиссионных электродов, электроды солнечных элементов, электродов для электролитического производства водорода из воды, материалов для фотокаталитического производства водорода, электродов инфракрасных детекторов, теплообменных материалов, материалов, поглощающих и излучающих электромагнитные волны, и т. д. Но согласно предшествующему уровню техники могут быть получены только углеродные материалы, имеющие меньшее число приложений.

10. Согласно настоящему изобретению могут быть значительно улучшены эксплуатационные характеристики, а также механические свойства на границе раздела между твердым материалом и полимером для аккумуляторов водорода, содержащих существующие твердые материалы.

Краткое описание фигур

На фиг. 1 проиллюстрированы схематическое описание и полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) фотографии массива из углеродных нанотрубок, нанесенного на медную подложку с использованием существующей технологии.

На фиг. 2 проиллюстрированы полученные методом СЭМ морфологические характеристики нанесенных на месте применения массивов из углеродных нанотрубок на медной фольге, медной сетке, медной сплетенной сетке с использованием существующей технологии в качестве электрода, не содержащий связующего вещества.

На фиг. 3 проиллюстрированы схематическая диаграмма и полученные методом СЭМ морфологические характеристики электрода Si/CNT, нанесенного на диск из нержавеющей стали диаметром 15,5 мм с использованием существующей технологии.

На фиг. 4 проиллюстрирована схематическая диаграмма композиционного материала на углеродной основе, полученного в соответствии с настоящим изобретением.

На фиг. 5 проиллюстрированы полученные методом СЭМ морфологические характеристики композиционного материала на углеродной основе, полученного в примере 1 посредством использования нержавеющей стали в качестве подложки и K_2CO_3 в качестве катализатора в соответствии с настоящим изобретением (600°C, 1 час, ацетилен) (а) кратность увеличения 2000, (b) кратность увеличения 10000, (с) кратность увеличения 50000.

На фиг. 6 проиллюстрированы полученные методом СЭМ морфологические характеристики композиционного материала на углеродной основе, полученного в примере 1 посредством использования нержавеющей стали в качестве подложки и Na_2CO_3 в качестве катализатора в соответствии с настоящим изобретением (600°C, 1 час, ацетилен), (а) кратность увеличения 2000, (b) кратность увеличения 10000, (с) кратность увеличения 50000.

На фиг. 7 проиллюстрированы полученные методом СЭМ морфологические характеристики композиционного материала на углеродной основе, полученного в примере 1 посредством использования нержавеющей стали в качестве подложки и Li_2CO_3 в качестве катализатора в соответствии с настоящим изобретением (600°C, 1 час, ацетилен), (а) кратность увеличения 1000, (b) кратность увеличения 2000, (с) кратность увеличения 10000.

На фиг. 8 проиллюстрированы полученные методом СЭМ морфологические характеристики композиционного материала на углеродной основе, полученного в примере 1 посредством использования нержавеющей стали в качестве подложки и KF в качестве катализатора в соответствии с настоящим изобретением (600°C, 1 час, ацетилен), (а) кратность увеличения 2000, (b) кратность увеличения 10000, (с) кратность увеличения 50000.

На фиг. 9 проиллюстрированы (а) полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) фотографии углеродной пленки и структурного

углерода, образующих единое целое, посредством использования K_2CO_3 в качестве катализатора и (b) полученные методом ПЭМ фотографии углеродной пленки и структурного углерода, образующих единое целое, посредством использования Na_2CO_3 в качестве катализатора и (c) полученные методом ПЭМ фотографии углеродной пленки и структурного углерода, образующих единое целое, посредством использования Li_2CO_3 в качестве катализатора в соответствии с настоящим изобретением.

На фиг. 10 проиллюстрированы полученные методом СЭМ фотографии композиционного материала на углеродной основе, полученного в примере 2 посредством использования медной фольги толщиной 8 мкм в качестве подложки и Li_2CO_3 в качестве катализатора в соответствии с настоящим изобретением (600°C, 1 час, ацетилен).

На фиг. 11 проиллюстрированы полученные методом СЭМ фотографии композиционного материала на углеродной основе, полученного в примере 2 посредством использования медной фольги толщиной 8 мкм в качестве подложки и K_2CO_3 в качестве катализатора в соответствии с настоящим изобретением (600°C, 1 час, ацетилен).

На фиг. 12 проиллюстрированы полученные методом СЭМ фотографии композиционного материала на углеродной основе, полученного в примере 2 посредством использования алюминиевой фольги толщиной 20 мкм в качестве подложки и K_2CO_3 в качестве катализатора в соответствии с настоящим изобретением (600°C, 1 час, ацетилен).

На фиг. 13 проиллюстрированы полученные методом СЭМ фотографии композиционного материала на углеродной основе, полученного в примере 2 посредством использования кремния в качестве подложки и Li_2CO_3 в качестве катализатора в соответствии с настоящим изобретением (600°C, 1 час, ацетилен).

На фиг. 14 проиллюстрированы полученные методом СЭМ фотографии композиционного материала на углеродной основе, полученного в примере 2 посредством использования кремния в качестве подложки и $Li_2CO_3/Na_2CO_3/K_2CO_3$ (молярное массовое соотношение 1:1:1) в качестве катализатора в соответствии с настоящим изобретением (600°C, 1 час, ацетилен), (a) кратность увеличения 5000, (b) ПЭМ, кратность увеличения 2000.

На фиг. 15 проиллюстрированы полученные методом СЭМ фотографии композиционного материала на углеродной основе, полученного в примере 3 посредством использования нержавеющей стали в качестве подложки и NaBr в качестве катализатора в соответствии с настоящим изобретением (600°C, 1 час, ацетилен), (a) кратность увеличения 20000, (b) кратность увеличения 50000.

На фиг. 16 проиллюстрированы полученные методом СЭМ фотографии композиционного материала на углеродной основе, полученного в примере 3 посредством

использования нержавеющей стали в качестве подложки и LiH_2PO_4 в качестве катализатора в соответствии с настоящим изобретением (600°C , 1 час, ацетилен), (a) кратность увеличения 20000, (b) кратность увеличения 50000.

На фиг. 17 проиллюстрированы полученные методом СЭМ фотографии композиционного материала на углеродной основе, полученного в примере 4 посредством использования кремния в качестве подложки и $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{LiCl}$ (молярное массовое соотношение 1:2) в качестве катализатора в соответствии с настоящим изобретением (650°C , 1 час, ацетилен), (a) кратность увеличения 20000, (b) кратность увеличения 60000.

На фиг. 18 проиллюстрированы полученные методом СЭМ фотографии композиционного материала на углеродной основе, полученного в примере 5 посредством использования кремния в качестве подложки и $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (молярное массовое соотношение 1:1) в качестве катализатора в соответствии с настоящим изобретением (650°C , 1 час, ацетилен), (a) кратность увеличения 3000, (b) кратность увеличения 30000.

На фиг. 19 проиллюстрированы полученные методом СЭМ фотографии композиционного материала на углеродной основе, полученного в примере 6 посредством использования кремния в качестве подложки и CH_3COONa в качестве катализатора в соответствии с настоящим изобретением (650°C , 1 час, ацетилен), (a) кратность увеличения 10000, (b) кратность увеличения 50000.

На фиг. 20 проиллюстрированы полученные методом СЭМ фотографии композиционного материала на углеродной основе, полученного в примере 6 посредством использования кремния в качестве подложки и $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в качестве катализатора в соответствии с настоящим изобретением (650°C , 1 час, ацетилен), (a) кратность увеличения 5000, (b) кратность увеличения 30000.

На фиг. 21 проиллюстрированы полученные методом СЭМ фотографии композиционного материала на углеродной основе, полученного в примере 7 посредством использования диоксид кремния в качестве подложки и $\text{KHCO}_3:\text{NaHCO}_3:\text{Li}_2\text{CO}_3$ (молярное массовое соотношение 1:8:1) в качестве катализатора в соответствии с настоящим изобретением (600°C , 1 час, ацетилен), (a) кратность увеличения 1000, (b) кратность увеличения 5000.

На фиг. 22 проиллюстрированы полученные методом СЭМ фотографии композиционного материала на углеродной основе, полученного в примере 7 посредством использования диоксид кремния в качестве подложки и $\text{KHCO}_3:\text{NaHCO}_3:\text{Li}_2\text{CO}_3$ (молярное массовое соотношение 8:1:1) в качестве катализатора в соответствии с настоящим изобретением (600°C , 1 час, ацетилен), (a) кратность увеличения 5000, (b) кратность увеличения 20000.

На фиг. 23 проиллюстрированы полученные методом СЭМ фотографии композиционного материала на углеродной основе, полученного в примере 7 посредством использования диоксид кремния в качестве подложки и $\text{KHCO}_3\text{:NaHCO}_3\text{:Li}_2\text{CO}_3$ (молярное массовое соотношение 1:1:8) в качестве катализатора в соответствии с настоящим изобретением (600°C, 1 час, ацетилен), (а) кратность увеличения 600, (b) кратность увеличения 1000.

На фиг. 24 проиллюстрированы полученные методом СЭМ фотографии композиционного материала на углеродной основе, полученного в примере 8 посредством использования кремния в качестве подложки и $\text{KHCO}_3\text{:NaHCO}_3\text{:Li}_2\text{CO}_3$ (молярное массовое соотношение 1:8:1) в качестве катализатора в соответствии с настоящим изобретением (600°C, 1 час, ацетилен), (а) кратность увеличения 5000, (b) углеродная пленка и структурный углерод, образующие единое целое.

На фиг. 25 проиллюстрированы полученные методом СЭМ фотографии композиционного материала на углеродной основе, полученного посредством использования кремния в качестве подложки и $\text{KHCO}_3\text{:NaHCO}_3\text{:Li}_2\text{CO}_3$ (молярное массовое соотношение 8:1:1) в качестве катализатора в примере 8 в соответствии с настоящим изобретением (600°C, 1 час, ацетилен), (а) кратность увеличения 2000, (b) кратность увеличения 10000.

На фиг. 26 проиллюстрированы полученные методом СЭМ фотографии композиционного материала на углеродной основе, полученного посредством использования кремния в качестве подложки и $\text{KHCO}_3\text{:NaHCO}_3\text{:LiNO}_3$ (молярное массовое соотношение 8:1:1) в качестве катализатора в примере 9 в соответствии с настоящим изобретением (650°C, 2 час, ацетилен), (а) кратность увеличения 500, (b) изображение поперечного сечения структурного углерода, (c) углеродная пленка и структурный углерод, образующие единое целое, (d) углеродная пленка и структурный углерод, образующие единое целое.

На фиг. 27 проиллюстрированы полученные методом СЭМ фотографии композиционного материала на углеродной основе, полученного посредством использования кремния в качестве подложки и $\text{KHCO}_3\text{:NaHCO}_3\text{:CsNO}_3$ (молярное массовое соотношение 8:1:1) в качестве катализатора в примере 9 в соответствии с настоящим изобретением (650°C, 2 час, ацетилен), (а) кратность увеличения 5000, (b) кратность увеличения 30000.

На фиг. 28 проиллюстрированы полученные методом СЭМ фотографии композиционного материала на углеродной основе, полученного посредством использования медной фольги толщиной 8 мкм в качестве подложки и CaCl_2 в качестве

катализатора в примере 10 в соответствии с настоящим изобретением (600°C , 1 час, ацетилен), (a) кратность увеличения 1000, (b) кратность увеличения 3000.

На фиг. 29 проиллюстрированы полученные методом СЭМ фотографии композиционного материала на углеродной основе, полученного посредством использования медной фольги толщиной 8 мкм и фольги из нержавеющей стали толщиной 50 мкм в качестве подложки и K_2CO_3 в качестве катализатора в примере 11 в соответствии с настоящим изобретением (630°C , 1 час, метан), (a) нержавеющая сталь подложка, кратность увеличения 10000, (b) нержавеющая сталь подложка, кратность увеличения 80000, (c) медная подложка, кратность увеличения 1000, (d) медная подложка, кратность увеличения 6000.

На фиг. 30 проиллюстрированы полученные методом СЭМ фотографии композиционного материала на углеродной основе, полученного посредством использования медной фольги толщиной 8 мкм и фольги из нержавеющей стали толщиной 50 мкм в качестве подложки, и $\text{LiCl}/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{LiH}_2\text{PO}_4/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в качестве катализаторов в примере 12 в соответствии с настоящим изобретением (600°C , 1 час, ацетилен), (a) медная подложка и $\text{LiCl}/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в качестве катализатора, кратность увеличения 10000, (b) медная подложка и $\text{LiCl}/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в качестве катализатора, кратность увеличения 100000, (c) нержавеющая сталь подложка и $\text{LiH}_2\text{PO}_4/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в качестве катализатора, кратность увеличения 10000, (d) нержавеющая сталь подложка и $\text{LiH}_2\text{PO}_4/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в качестве катализатора, кратность увеличения 100000.

На фиг. 31 проиллюстрированы полученные методом СЭМ фотографии композиционного материала на углеродной основе, полученного посредством использования медной фольги толщиной 8 мкм в качестве подложки и MgCl_2 в качестве катализатора в примере 13 в соответствии с настоящим изобретением (550°C , 1 час, ацетилен), (a) кратность увеличения 2000, (b) кратность увеличения 5000.

На фиг. 32 проиллюстрированы полученные методом СЭМ фотографии композиционного материала на углеродной основе, полученного в примере 14 посредством использования никелевой фольги толщиной 20 мкм в качестве подложки и MgCl_2 в качестве катализатора в соответствии с настоящим изобретением (530°C , 1 час, толуол), (a) кратность увеличения 10000, (b) кратность увеличения 30000.

На фиг. 33 проиллюстрированы полученные методом СЭМ фотографии композиционного материала на углеродной основе, полученного в примере 15 посредством использования никелевой фольги толщиной 20 мкм в качестве подложки, и $\text{MgCl}_2/\text{CaCl}_2$ (массовое соотношение 1:1) в качестве катализатора в соответствии с настоящим изобретением (530°C , 1 час, ацетилен), (a) кратность увеличения 5000, (b)

кратность увеличения 20000, (с) ПЭМ, кратность увеличения 4000, (d) ПЭМ, кратность увеличения 4000.

На фиг. 34 проиллюстрированы полученные методом СЭМ фотографии композиционного материала на углеродной основе, полученного в примере 16 посредством использования никелевой фольги толщиной 20 мкм в качестве подложки, и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_3$ в качестве катализатора в соответствии с настоящим изобретением (530°C, 1 час, толуол), (a) кратность увеличения 10000, (b) кратность увеличения 30000.

На фиг. 35 проиллюстрированы полученные методом СЭМ фотографии композиционного материала на углеродной основе, полученного в примере 17 посредством использования медной фольги толщиной 8 мкм в качестве подложки и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_3/\text{LiCl}/\text{FeCl}_3$ (массовое молярное соотношение 1:10:0,1) в качестве каталитической смеси и AlPO_4 в качестве добавки в соответствии с настоящим изобретением (550°C, 1 час, ацетилен), (a) кратность увеличения 5000, (b) кратность увеличения 10000.

На фиг. 36 проиллюстрированы полученные методом СЭМ фотографии композиционного материала на углеродной основе, полученного в примере 18 посредством использования графитовой бумаги в качестве подложки и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_3/\text{LiCl}/\text{FeCl}_3$ (массовое молярное соотношение 1:10:0,1) в качестве каталитической смеси в соответствии с настоящим изобретением (550°C, 1 час, ацетилен), (a) кратность увеличения 5000, (b) кратность увеличения 10000.

На фиг. 37 проиллюстрированы полученные методом СЭМ фотографии композиционного материала на углеродной основе, полученного в примере 19 посредством использования медной фольги толщиной 8 мкм в качестве подложки и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_3/\text{LiCl}/\text{FeCl}_3$ (массовое молярное соотношение 1:10:0,1) в качестве каталитической смеси в соответствии с настоящим изобретением (550°C, 1 час, ацетилен), (a) кратность увеличения 10000, (b) кратность увеличения 50000.

На фиг. 38 проиллюстрированы полученные методом СЭМ фотографии композиционного материала на углеродной основе, полученного в примере 20 посредством использования титановой фольги в качестве подложки и LiCl в качестве катализатора в соответствии с настоящим изобретением (550°C, 1 час, ацетилен), (a) кратность увеличения 10000, (b) кратность увеличения 50000.

На фиг. 39 проиллюстрированы полученные методами СЭМ и ПЭМ фотографии композиционного материала на углеродной основе, полученного в примере 21 посредством использования CoO в качестве подложки, $\text{LiCl}/\text{FeCl}_3$ в качестве каталитической смеси в соответствии с настоящим изобретением (600°C, 1 час,

полипропилен), (a) кратность увеличения 10000, (b) кратность увеличения 50000, (c) кратность увеличения метода ПЭМ 8000, (d) кратность увеличения метода ПЭМ 80000.

На фиг. 40 проиллюстрированы полученные методами СЭМ и ПЭМ фотографии композиционного материала на углеродной основе, полученного в примере 22 посредством использования Al_2O_3 в качестве подложки, LiCl/FeCl_3 в качестве каталитической смеси в соответствии с настоящим изобретением (600°C, 1 час, растительное масло), (a) кратность увеличения 2000, (b) кратность увеличения 10000, (c) кратность увеличения метода ПЭМ 20000, (d) кратность увеличения метода ПЭМ 250000.

На фиг. 41 проиллюстрированы полученные методом СЭМ фотографии композиционного материала на углеродной основе, полученного в примере 23 посредством использования Al_2O_3 в качестве подложки и $\text{LiCl/CuCl}_2/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в качестве каталитической смеси в соответствии с настоящим изобретением (500°C, 1 час, ацетилен)), (a) кратность увеличения 5000, (b) кратность увеличения 20000.

На фиг. 42 проиллюстрированы полученные методом СЭМ фотографии композиционного материала на углеродной основе, полученного в примере 24 посредством использования CaCO_3 в качестве подложки и катализатор в соответствии с настоящим изобретением (600°C, 1 час, ацетилен)), (a) кратность увеличения 2000, (b) кратность увеличения 50000.

На фиг. 43 проиллюстрированы зарядно-разрядные кривые элемента, собранного посредством использования (a) литиевой фольги и (b) композиционного материала в качестве анодов и LiFePO_4 в качестве катода.

Подробное раскрытие настоящего изобретения в примерах

Примеры, которые описаны ниже, представлены с целью дополнительного разъяснения содержания настоящего изобретения, но не ограничения объема формулы изобретения.

Примеры, которые описаны ниже, представлены с целью разъяснения технологического разнообразия в изготовлении композиционный материал на углеродной основе в соответствии с настоящим изобретением.

Примеры, которые описаны ниже, представлены с целью демонстрации морфологического разнообразия композиционного материала на углеродной основе, полученного в соответствии с настоящим изобретением.

Примеры, которые описаны ниже, представлены с целью демонстрации подложки, углеродной пленки и структурного углерода, которые образуют единое целое, представляя собой композиционный материал, полученный в соответствии с настоящим изобретением.

Примеры, которые описаны ниже, представлены с целью демонстрации применения композиционного материала на углеродной основе, полученного в соответствии с настоящим изобретением, в качестве анода литий-ионного аккумулятора.

Пример 1

Композиционный материал был получен способом, который описан ниже. Отдельно растворяли 1 г K_2CO_3 и Li_2CO_3 и KF в 20 г деионизированной воды, содержащей 1% поверхностно-активного вещества, с получением раствора катализатора. После этого на фольгу из нержавеющей стали наносили катализатор посредством распыления с последующим высушиванием в печи при температуре 80°C. Катализатор, покрытый фольгой из нержавеющей стали, затем помещали в трубчатую печь с последующим вакуумированием печи и введением газообразного аргона. Печь затем нагревали до температуры 600°C при скорости, составляющей 10°C/мин, с последующим выдерживанием температуры в течение 30 минут. После этого газообразный ацетилен вводили в печь при скорости потока, составляющей 100 мл/мин, с последующим выдерживанием температуры на уровне 600°C в течение 1 часа. После этого печь отключали с последующим введением газообразного аргона в печь, при этом происходило охлаждение печи со скоростью 10°C/мин до комнатной температуры с получением композиционных материалов.

Сканирующий электронный микроскоп Jeol-6700 был использован для исследования морфологии полученного композиционного материала, и соответствующие результаты представлены на фиг. 5. Композиционный материал, изготовленный посредством использования K_2CO_3 в качестве катализатора содержит структурный углерод, образующий хорошо ориентированный массив из углеродных нанотрубок с диаметром волокон, составляющим от 100 до 200 нм. Композиционный материал, изготовленный посредством использования Na_2CO_3 в качестве катализатора, содержит структурный углерод, образующий хорошо ориентированный массив из углеродных нанотрубок с однородным диаметром волокон, составляющим приблизительно 150 нм, как проиллюстрировано на фиг. 6. Композиционный материал, изготовленный посредством использования Li_2CO_3 в качестве катализатора, содержит структурный углерод, образующий переплетенные углеродные нанотрубки с диаметром волокон и длиной, которые составляют приблизительно 150 нм и 30 мкм, соответственно, как проиллюстрировано на фиг. 7. Композиционный материал, изготовленный посредством

использования KF в качестве катализатора, содержит структурный углерод, образующий хорошо ориентированный, но слегка изогнутый и имеющий тонкий верхний слой массив из углеродных нанотрубок с диаметром волокон, составляющим приблизительно 100 нм, как проиллюстрировано на фиг. 8. Углеродная пленка и структурный углерод были удалены с поверхности подложки с использованием бритвенного лезвия в качестве скребка с последующим исследованием с использованием ПЭМ. На фиг. 9 четко представлено, что структурный углерод состоит из углеродных нанотрубок, которые прикреплены к углеродной пленке с образованием единого целого.

Пример 2

Композиционные материалы на углеродной основе, полученные в этом примере и в примере 1, имеют одинаковую структуру, и способ их получения является таким, как описано ниже.

Растворяли 1 г K_2CO_3 и Li_2CO_3 в 20 г деионизированной воды с получением раствора катализатора. После этого раствор катализатора распыляли на медную фольгу толщиной 8 мкм, алюминиевую фольгу толщиной 20 мкм и кремниевую пластинку, соответственно, с их последующим высушиванием в сушильной печи при температуре 80°C. Растворяли 0,3 г K_2CO_3 , 0,3 г Li_2CO_3 и 0,3 г Na_2CO_3 в 20 г деионизированной воды с получением раствора катализатора. После этого раствор катализатора распыляли на кремниевую пластинку с последующим высушиванием в сушильной печи. После этого высушенную медную фольгу, алюминиевую фольгу и кремниевую пластинку помещали в трубчатую печь с последующим вакуумированием трубчатой печи и введением газообразного аргона, соответственно. После этого трубчатую печь нагревали от комнатной температуры до 600°C при скорости, составляющей 10°C/мин, а затем газообразный ацетилен вводили в трубчатую печь при скорости, составляющей 100 мл/мин. После осуществления реакции при температуре 600°C в течение 1 часа печь отключали, и аргон вводили в трубчатую печь с охлаждением трубчатой печи до комнатной температуры при скорости, составляющей 10°C/мин, и получением композиционных материалов на медной подложке, алюминиевой подложке и кремниевой подложке. После этого полученные образцы исследовали, используя сканирующий электронный микроскоп Jeol-6700. Как проиллюстрировано на фиг. 10, структурный углерод в составе композиционного материала на медной подложке, полученного посредством использования Li_2CO_3 в качестве катализатора, представляет собой, главным образом, спиральный массив из углеродных волокон с хорошей ориентацией, и диаметр волокон составляет приблизительно 100 нм. На фиг. 11 проиллюстрировано, что структурный углерод в составе композиционного материала на медной подложке,

полученного посредством использования K_2CO_3 в качестве катализатора, представляет собой, главным образом, неориентированные и произвольно изогнутые волокна с диаметром волокон, составляющим приблизительно 20 нм. Структурный углерод в составе композиционного материала на алюминиевой подложке, полученного посредством использования K_2CO_3 в качестве катализатора, представляет собой углеродные волокна, имеющие ориентацию и диспергированное распределение, как проиллюстрировано на фиг. 12. Структурный углерод в составе композиционного материала на кремниевой подложке, полученного посредством использования Li_2CO_3 в качестве катализатора, представляет собой переплетенные тонкие углеродные нанотрубки с диаметром волокон, составляющим приблизительно 20 нм, как проиллюстрировано на фиг. 13. Структурный углерод в составе композиционных материалов на кремниевой подложке, полученных посредством использования $Li_2CO_3/Na_2CO_3/K_2CO_3$ в качестве смешанного катализатора, представляют собой конические углеродные нанотрубки с очень хорошей ориентацией, и верхний диаметр углеродной нанотрубки составляет приблизительно 150 нм, как проиллюстрировано на фиг. 14.

Пример 3

Композиционные материалы на углеродной основе, полученные в этом примере и в примере 1, имеют одинаковую структуру, и способ их получения является таким, как описано ниже.

Растворяли 1 г бромида натрия ($NaBr$) и дигидрофосфата лития (LiH_2PO_4) в 20 г деионизированной воды, содержащей 1% поверхностно-активного вещества, с получением раствора катализатора. После этого раствор катализатора распыляли на фольгу из нержавеющей стали толщиной 50 мкм. Покрытую фольгу из нержавеющей стали высушивали в сушильной печи при температуре 80°C с последующим помещением образца в трубчатую печь. После этого трубчатую печь вакуумировали и заполняли аргоном. Трубчатую печь нагревали от комнатной температуры до 650°C при скорости, составляющей 10°C/мин, с последующим выдерживанием температуры в течение 30 минут для обеспечения хорошего контакта и осуществления реакции между катализатором и поверхностью подложки, таким образом, чтобы толщина образованной углеродной пленки была однородной, и морфология обработанного структурного углерода была однородной. После этого температуру печи уменьшали до 600°C, и газообразный ацетилен вводили в трубчатую печь при скорости, составляющей 100 мл/мин. После осуществления реакции при температуре 600°C в течение 1 часа аргон вводили в трубчатую печь, и трубчатую печь охлаждали при скорости, составляющей 10°C/мин, до комнатной температуры с получением композиционного материала на

углеродной основе. Морфологию композиционного материала исследовали, используя сканирующий электронный микроскоп Jeol-6700, как проиллюстрировано на фиг. 15. На этой иллюстрации можно видеть, что структурный углерод в составе композиционного материала, полученного посредством использования NaBr в качестве катализатора, представляет собой массив из углеродных нанотрубок, имеющий верхнее отверстие, однородную толщину и диаметр волокон, составляющий приблизительно 50 нм. Структурный углерод в составе композиционного материала, полученного посредством использования дигидрофосфата лития (LiH_2PO_4) в качестве катализатора, представляет собой кластеризованный массив из углеродных волокон, имеющих однородную толщину и диаметр, составляющий приблизительно 5 нм, как проиллюстрировано на фиг. 16.

Пример 4

Композиционные материалы на углеродной основе, полученные в этом примере и в примере 1, имеют одинаковую структуру, и способ их получения является таким, как описано ниже.

В ступке растирали 5 г смеси Na_2CO_3 и LiCl (молярное соотношение Na_2CO_3 и LiCl составляло 1:2) и соответствующее количество дистиллированной воды с получением пасты. После этого пасту, представляющую собой катализатор, равномерно наносили на кремниевую пластинку и высушивали сушильной печи. Кремниевую пластинку с нанесенным катализатором, помещали в трубчатую печь с последующим вакуумированием трубчатой печи и введением аргона при скорости потока, составляющей 300 мл/мин. После этого печь нагревали до температуры 650°C с последующим выдерживанием температуры в течение 30 минут. После этого ацетилен вводили в печь при скорости, составляющей 200 мл/мин, в течение 1 часа с последующим отключением ацетилена и введением аргона для предотвращения окисления вещества в течение охлаждения печи до комнатной температуры при скорости, составляющей $15^\circ\text{C}/\text{мин}$. Полученные композиционные материалы на кремниевой пластинчатой подложке исследовали, используя сканирующий электронный микроскоп, как проиллюстрировано на фиг. 17.

Пример 5

Композиционные материалы на углеродной основе, полученные в этом примере и в примере 1, имеют одинаковую структуру, и способ их получения является таким, как описано ниже.

В этом примере смесь K_2CO_3 и Na_2CO_3 (молярное соотношение K_2CO_3 и Na_2CO_3 составляло 1:1) была использована в качестве катализатора. Катализатор и соответствующее количество воды растирали с получением пасты, предназначенной для

использования. После этого пасту, представляющую собой катализатор, равномерно наносили на кремниевую пластинку с последующим высушиванием в сушильной печи. Высушенную кремниевую пластинку нагревали в трубчатой печи до температуры 650°C в воздушной атмосфере при скорости нагревания, составляющей 5°C/мин, с последующим выдерживанием температуры в течение 100 минут. После этого аргон вводили в печь при скорости потока, составляющей 300 мл/мин, в течение 10 минут. После этого ацетилен вводили в печь в течение 1 часа при скорости потока, составляющей 300 мл/мин, до окончания реакции. После этого ацетилен отключали, и аргон вводили в печь в качестве защитного газа для предотвращения окисления воздухом при скорости потока, составляющей 200 мл/мин. Когда температура в печи составляла менее 30°C, газообразный аргон отключали, и образец извлекали из печи. Морфология композиционного материала была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol-6700. Как проиллюстрировано на фиг. 18, структурный углерод составляют изогнутые углеродные нанотрубки, имеющие неправильную коническую структуру в нижней части и диаметр трубки, составляющий приблизительно 200 нм в верхней части.

Пример 6

Композиционные материалы на углеродной основе, полученные в этом примере и в примере 1, имеют одинаковую структуру, и способ их получения является таким, как описано ниже.

В ступке растирали CH_3COONa (ацетат натрия) и $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (цитрат натрия), получая порошок. После этого соответствующее количество деионизированной воды добавляли в ступку с последующим растиранием химических веществ и получением пасты. После этого пасту наносили равномерно на кремниевую пластинку с последующим высушиванием в сушильной печи при температуре 80°C. После высушивания кремниевую пластинку помещали в трубчатую печь с последующим нагреванием до температуры 650°C и выдерживанием температуры в течение 30 минут. После этого аргон вводили в печь при скорости потока, составляющей 300 мл/мин, в течение 10 минут. После этого аргон отключали с последующим введением газообразного ацетилена при скорости, составляющей 300 мл/мин, в течение 1 часа для осуществления реакции. После этого печь отключали, и поток ацетилена прекращали. После этого аргон вводили в печь при скорости потока газа, составляющей 400 мл/мин, до тех пор, пока температура в печи не составляла менее 30°C. Морфологию композиционного материала исследовали, используя сканирующий электронный микроскоп Jeol-6700. Когда ацетат натрия был использован в качестве катализатора, можно видеть, что структурный углерод в составе

композиционного материала представляет собой хорошо ориентированный массив из углеродных нанотрубок, которые равномерно распределены, и диаметр углеродных нанотрубок составляет приблизительно 100 нм, как проиллюстрировано на фиг. 19. Когда цитрат натрия был использован в качестве катализатора, как проиллюстрировано на фиг. 20, структурные углеродные нанотрубки в составе композиционного материала ориентированы в незначительной степени, и излучающая головка находится на верхней части углеродной нанотрубки. Когда образец рассматривается при кратности увеличения 30000, можно видеть, что углеродные нанотрубки составляют приблизительно 250 нм в диаметре и имеют круглую верхнюю часть и шероховатую форму. Указанные шероховатые углеродоподобные структуры могут быть образованы остатками катализатора на поверхности углеродных нанотрубок.

Пример 7

Композиционные материалы на углеродной основе, полученные в этом примере и в примере 1, имеют одинаковую структуру, и способ их получения является таким, как описано ниже.

Были получены 1 г смеси $\text{KHCO}_3/\text{NaHCO}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3$ (молярное соотношение $\text{KHCO}_3:\text{NaHCO}_3:\text{Li}_2\text{CO}_3$ составляло 1:8:1), 1 г смеси $\text{KHCO}_3/\text{NaHCO}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3$ (молярное соотношение $\text{KHCO}_3:\text{NaHCO}_3:\text{Li}_2\text{CO}_3$ составляло 8:1:1) и 1 г смеси $\text{KHCO}_3/\text{NaHCO}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3$ (молярное соотношение $\text{KHCO}_3:\text{NaHCO}_3:\text{Li}_2\text{CO}_3$ составляло 1:1:8). После этого соответствующее количество воды добавляли в полученные смеси химических веществ с последующим растиранием и получением пасты, предназначенной для использования. После этого пасту наносили на кварцевую пластинку с последующим высушиванием в сушильной печи при температуре 80°C. После этого высушенную кварцевую пластинку нагревали в трубчатой печи до температуры 650°C при скорости, составляющей 5°C/мин, с последующим выдерживанием температуры в течение 120 минут. После этого аргон вводили в печь при скорости потока, составляющей 300 мл/мин, в течение приблизительно 10 минут. На этой стадии газообразный аргон вытесняет воздух из трубчатой печи. После этого температуру печи уменьшали до 600°C с последующим введением ацетилена в печь при скорости потока, составляющей 300 мл/мин. После выдерживания температуры печи на уровне 600°C в течение 2 часов газообразный ацетилен отключали с последующим введением аргона в качестве защитного газа для предотвращения окисления воздухом при скорости потока, составляющей 200 мл/мин. После этого печь охлаждали до температуры, составляющей приблизительно 30°C, при скорости, составляющей 7°C/мин. Наконец, аргон отключали, и образец извлекали. Морфология композиционного материала была исследована с помощью сканирующего

электронного микроскопа Jeol-6700. Как проиллюстрировано на фиг. 21, структурный углерод в составе композиционного материала, полученного посредством использования катализатора, представляющего собой смесь $\text{KHCO}_3\text{:NaHCO}_3\text{:Li}_2\text{CO}_3$ в соотношении 1:8:1, составляют неоднородные углеродные волокна, содержащие многочисленные мелкие шероховатые волокна на поверхности некоторых углеродных волокон. Как проиллюстрировано на фиг. 22, структурный углерод в составе композиционного материала, полученного посредством использования катализатора, представляющего собой смесь $\text{KHCO}_3\text{:NaHCO}_3\text{:Li}_2\text{CO}_3$ в молярном соотношении 8:1:1, в качестве каталитической системы, внешне напоминает капусту. Как проиллюстрировано на фиг. 23, структурный углерод в составе композиционного материала, полученного посредством использования смеси $\text{KHCO}_3\text{:NaHCO}_3\text{:Li}_2\text{CO}_3$ в молярном соотношении 1:1:8 в качестве каталитической системы, внешне напоминает златоцвет увенчанный. Результаты исследования демонстрируют, что пропорция разнообразных элементов в каталитической системе в значительной степени влияет на морфологию структурного углерода композиционного материала на углеродной основе.

Пример 8

Композиционные материалы на углеродной основе, полученные в этом примере и в примере 1, имеют одинаковую структуру, и способ их получения является таким, как описано ниже.

Получали 1 г смешанного катализатора $\text{KHCO}_3\text{/NaHCO}_3\text{/Li}_2\text{CO}_3$, содержащего $\text{KHCO}_3\text{:NaHCO}_3\text{:Li}_2\text{CO}_3$ в молярном соотношении 1:8:1. Получали 1 г смешанного катализатора $\text{KHCO}_3\text{/NaHCO}_3\text{/Li}_2\text{CO}_3$, содержащего $\text{KHCO}_3\text{:NaHCO}_3\text{:Li}_2\text{CO}_3$ в молярном соотношении 8:1:1. После этого полученную каталитическую смесь и соответствующее количество воды растирали с получением пасты, предназначенной для использования. После этого пасту равномерно наносили на кремниевую пластинку с последующим высушиванием в сушильной печи при температуре 80°C. Высушенную кремниевую пластинку нагревали в трубчатой печи до температуры 650°C на воздухе при скорости нагревания, составляющей 5°C/мин, и продолжительности выдерживания, составляющей 120 минут. После этого аргон вводили в печь при скорости потока, составляющей 300 мл/мин, в течение приблизительно 10 минут. На этой стадии воздух в трубчатой печи полностью вытесняется аргоном. После этого температуру печи уменьшали до 600°C с последующим введением ацетилена в печь в течение 2 часов при скорости потока, составляющей 300 мл/мин. После реакции газообразный ацетилен отключали, и затем аргон вводили в печь в качестве защитного газа для предотвращения окисления воздухом при скорости потока, составляющей 200 мл/мин. Печь охлаждали до температуры менее

30°C при скорости, составляющей 7°C/мин. После этого аргон отключали, и образец извлекали. Морфологию композиционного материала исследовали, используя сканирующий электронный микроскоп Jeol-6700. Как проиллюстрировано на фиг. 24, структурный углерод в составе композиционного материала, полученного с использованием смеси $\text{KHCO}_3\text{:NaHCO}_3\text{:Li}_2\text{CO}_3$ в молярном соотношении 1:8:1 в качестве каталитической системы, составляет конический углерод с хорошей ориентацией и небольшое количество углеродных нанотрубок. Указанные структурный углерод и углеродная пленка образуют интегрированную структуру. Как проиллюстрировано на фиг. 25, структурный углерод в составе композиционных материалов, полученных посредством использования смеси $\text{KHCO}_3\text{:NaHCO}_3\text{:Li}_2\text{CO}_3$ в молярном соотношении 8:1:1 в качестве каталитической системы, имеет форму лука-порея с хорошей ориентацией.

Пример 9

Композиционные материалы на углеродной основе, полученные в этом примере и в примере 1, имеют одинаковую структуру, и способ их получения является таким, как описано ниже.

Получали 1 г смешанного катализатора, содержащего $\text{KHCO}_3\text{:NaHCO}_3\text{:LiNO}_3$ в молярном соотношении 8:1:1 и 1 г смешанного катализатора, содержащего $\text{KHCO}_3\text{:NaHCO}_3\text{:CsNO}_3$ в молярном соотношении 8:1:1. После этого в указанные смешанные катализаторы добавляли соответствующее количество воды с их последующим растиранием и получением пасты, предназначенной для использования. Пасту, представляющую собой катализатор, равномерно наносили на кремниевую пластинку с последующим высушиванием в сушильной печи при температуре 80°C. После этого высушенную кремниевую пластинку помещали в трубчатую печь с последующим нагреванием до температуры 650°C при скорости нагревания, составляющей 5°C/мин. После выдерживания температуры в течение 100 минут аргон вводили в печь при скорости потока, составляющей 300 мл/мин, в течение 10 минут. После этого ацетилен вводили в печь в течение 2 часов при скорости потока, составляющей 300 мл/мин. После реакции газообразный ацетилен отключали, и аргон вводили при скорости потока, составляющей 200 мл/мин, в качестве защитного газа для предотвращения окисления воздухом. Когда температура в печи составляла менее 30°C, газообразный аргон отключали, и образец извлекали. Морфологию композиционного материала исследовали, используя сканирующий электронный микроскоп Jeol-6700. Как проиллюстрировано на фиг. 26, структурный углерод в составе композиционного материала, полученного с использованием $\text{KHCO}_3\text{:NaHCO}_3\text{:LiNO}_3$ в молярном соотношении 8:1:1 в качестве каталитической системы, представляет собой дендритные с

углеродные трубки, которые растут на углеродной пленке с образованием интегрированной структуры, и толщина углеродной пленки составляет приблизительно 800 нм. Как проиллюстрировано на фиг. 27, структурный углерод в составе композиционного материала, полученного с использованием $\text{KHCO}_3:\text{NaHCO}_3:\text{CsNO}_3$ в молярном соотношении 8:1:1 в качестве каталитической системы, присутствует в форме, описание которой оказывается затруднительным. Значительное различие формы двух композиционных материалов обусловлено только различием катализаторов.

Пример 10

Композиционные материалы на углеродной основе, полученные в этом примере и в примере 1, имеют одинаковую структуру, и способ их получения является таким, как описано ниже.

Растворяли 2 г CaCl_2 в 38 г деионизированной воды, содержащей 0,1% поверхностно-активного вещества TX-100, с получением каталитической смеси. После этого на медную фольгу толщиной 8 мкм равномерно распыляли каталитическую смесь с последующим высушиванием в сушильной печи при температуре 80°C в течение 20 минут. После этого образец помещали в нагревательную печь с последующим вакуумированием нагревательной печи и введением газообразного ацетилена. После этого печь нагревали от комнатной температуры до 600°C (продолжительность нагревания составляла 45 минут) с последующим выдерживанием температуры в течение 1 часа. Наконец, источник энергопитания отключали с естественным охлаждением печи до температуры 50°C, и затем образец извлекали. Морфологию образца исследовали, используя сканирующий электронный микроскоп, и соответствующие результаты представлены на фиг. 28. На этой иллюстрации можно видеть, что структурный углерод композиционного материала имеет неправильный острый выступ с шириной, составляющей приблизительно 1 мкм.

Пример 11

Композиционные материалы на углеродной основе, полученные в этом примере и в примере 1, имеют одинаковую структуру, и способ их получения является таким, как описано ниже.

Растворяли 2 г K_2CO_3 в 38 г деионизированной воды, содержащей 0,1% поверхностно-активного вещества TX-100, с получением раствора катализатора. Раствор катализатора распыляли на фольгу из нержавеющей стали толщиной 50 мкм и медную фольгу толщиной 8 мкм, соответственно. Фольгу из нержавеющей стали и медную фольгу высушивали в сушильной печи при температуре 80°C в течение 20 минут и затем помещали в печь. После вакуумирования печи газообразный метан вводили в печь. После

этого печь нагревали от комнатной температуры до 630°C (продолжительность нагревания составляла 45 минут) с последующим выдерживанием температуры в течение 1 часа. После этого источник энергопитания отключали с естественным охлаждением печи до температуры 50°C , и затем образец извлекали. Морфологию композиционного материала исследовали, используя сканирующий электронный микроскоп, и соответствующие результаты представлены на фиг. 29. Как можно видеть на фиг. 29a и 29b, структурный углерод, нанесенный на нержавеющую сталь, образуют относительно однородные хлопья и частицы размером 50 нм. Как можно видеть на фиг. 29c и 29d, структурный углерод нанесенный на медь, образуют взаимные связи полосок, ширина которых составляет приблизительно 500 нм, и которые растут в определенном направлении.

Пример 12

Композиционные материалы на углеродной основе, полученные в этом примере и в примере 1, имеют одинаковую структуру, и способ их получения является таким, как описано ниже.

Растворяли 2 г LiCl и 0,4 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в 38 г деионизированной воды с получением каталитической смеси LiCl и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Смесь затем распыляли на медная фольга толщиной 8 мкм. Растворяли 2 г LiH_2PO_4 и 0,4 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в 37,6 г деионизированной воды с получением каталитической смеси LiH_2PO_4 и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, которую распыляли на фольга из нержавеющей стали толщиной 50 мкм. После этого описанные выше образцы высушивали в сушильной печи при температуре 80°C в течение 20 минут с последующим помещением образцов в печи. После вакуумирования печи газообразный ацетилен вводили в печь. После этого печь нагревали до температуры 600°C (продолжительность нагревания составляла 45 минут) с последующим выдерживанием температуры в течение 1 часа. После этого печь отключали для охлаждения до температуры 300°C с последующим вакуумированием печи. Когда температура в печи составляла 30°C образец извлекали для исследования. Морфологию образца исследовали, используя сканирующий электронный микроскоп, и соответствующие результаты представлены на фиг. 30. Как можно видеть на фиг. 30a и 30b, структурный углерод в составе композиционного материала, полученного с использованием каталитической системы $\text{LiCl}/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, составляют изогнутые углеродные волокна с диаметром, составляющим приблизительно 50 нм, которые переплетены и связаны друг с другом. Как можно видеть на фиг. 30c и 30d, структурный углерод в составе композиционных материалов, полученных с использованием каталитической системы $\text{LiH}_2\text{PO}_4/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, составляют частицы с диаметром, составляющий приблизительно 20 нм, которые связаны друг с другом с

образованием основной углеродной структуры с немногочисленными углеродными волокнами, диаметр которых составляет приблизительно 10 нм.

Пример 13

Композиционные материалы на углеродной основе, полученные в этом примере и в примере 1, имеют одинаковую структуру, и способ их получения является таким, как описано ниже.

Растворяли 2 г MgCl_2 в 38 г деионизированной воды с получением каталитической смеси. На медную фольгу толщиной 8 мкм равномерно распыляли каталитическую смесь с последующим высушиванием в сушильной печи при температуре 80°C в течение 20 минут. После этого образец помещали в печь с последующим вакуумированием печи и введением газообразного ацетилена. Печь нагревали от комнатной температуры до 500°C (продолжительность нагревания составляла 45 минут), и температуру выдерживали в течение 1 часа. После этого энергопитание отключали, и печь охлаждалась в естественных условиях. Когда температура печи составляла 300°C , печь вакуумировали и затем непрерывно охлаждали до температуры 30°C . Образец затем извлекали из печи. Морфологию образца исследовали, используя сканирующий электронный микроскоп, и соответствующие результаты представлены на фиг. 31. На этой иллюстрации можно видеть, что структурный углерод в составе полученного композиционного материала составляла, главным образом, имеющая улучшенную ориентацию и правильную коническую структуру, смешанную с небольшим количеством волокнистого углерода.

Пример 14

Композиционные материалы на углеродной основе, полученные в этом примере и в примере 1, имеют одинаковую структуру, и способ их получения является таким, как описано ниже.

Растворяли 2 г MgCl_2 в 38 г деионизированной воды с получением каталитической смеси. Никелевую фольгу толщиной 20 мкм промывали ацетоном, затем на нее равномерно распыляли каталитическую смесь, и ее высушивали в сушильной печи при температуре 80°C в течение 20 минут. Затем образец помещали в нагревательной печи с последующим вакуумированием печи и введением жидкого толуола. После этого печь нагревали до температуры 530°C (продолжительность нагревания составляла 45 минут) с последующим выдерживанием температуры в течение 1 часа. После этого печь отключали, и печь охлаждалась в естественных условиях. Когда температура нагревательной печи составляла 300°C , печь вакуумировали. Когда температура в печи составляла 30°C , образец извлекали. Морфологию образца исследовали, используя сканирующий электронный микроскоп, и соответствующие результаты представлены на

фиг. 32. На этой иллюстрации можно видеть, что структурный углерод в составе полученного композиционного материала составляют, главным образом, переплетенные углеродные волокна с диаметром, составляющим приблизительно 50 нм, и небольшим количеством имеющего специфическую форму углерода.

Пример 15

Композиционные материалы на углеродной основе, полученные в этом примере и в примере 1, имеют одинаковую структуру, и способ их получения является таким, как описано ниже.

Растворяли 1 г MgCl_2 и 1 г CaCl_2 в 38 г деионизированной воды с получением каталитической смеси. Никелевую фольгу толщиной 20 мкм промывали ацетоном, затем на нее равномерно распыляли каталитическую смесь с последующим высушиванием в вакуумной печи при температуре 80°C в течение 20 минут. После этого образец помещали в нагревательной печи, с последующим вакуумированием и введением газообразного ацетилена. После этого печь нагревали от комнатной температуры до 530°C (продолжительность нагревания составляла 45 минут) с последующим выдерживанием температуры в течение 1 часа. После этого печь отключали, и печь охлаждалась в естественных условиях. Когда температура нагревательной печи составляла 300°C , печь вакуумировали. Когда температура в печи составляла 30°C , образец извлекали. Морфологию образца исследовали, используя сканирующий электронный микроскоп, и соответствующие результаты представлены на фиг. 33. Как можно видеть на фиг. 33 (а) и (b), структурный углерод в составе полученного композиционного материала составляют, главным образом, линейные и спиральные волокна, имеющие диаметр, составляющий приблизительно 100 нм. Электрод очищали от медной фольги с помощью лезвие, а затем исследовали, используя просвечивающий электронный микроскоп. Можно видеть, что структурный углерод соединяется посредством углеродной пленки, как проиллюстрировано на фиг. 33(c) и (d).

Пример 16

Композиционные материалы на углеродной основе, полученные в этом примере и в примере 1, имеют одинаковую структуру, и способ их получения является таким, как описано ниже.

Растворяли 2 г $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в 38 г деионизированной воды с получением каталитической смеси. Никелевую фольгу толщиной 20 мкм промывали ацетоном, затем на нее равномерно распыляли каталитическую смесь с последующим высушиванием в вакуумной печи при температуре 80°C в течение 20 минут. После этого образец помещали в нагревательной печи с последующим вакуумированием нагревательной печи и

введением жидкого толуола. После этого печь нагревали от комнатной температуры до 530°C (продолжительность нагревания составляла 45 минут) с последующим выдерживанием температуры в течение 1 часа. После этого печь отключали, и печь охлаждалась в естественных условиях. Когда температура нагревательной печи составляла 300°C, печь вакуумировали. Когда температура в печи составляла 30°C, образец извлекали. Морфологию образца исследовали, используя сканирующий электронный микроскоп, и соответствующие результаты представлены на фиг. 34. На этой иллюстрации можно видеть, что структурный углерод в составе полученных композиционных материалов составляло небольшое количество зернистого углерода и волокон с диаметром, составляющим 30 до 100 нм.

Пример 17

Композиционные материалы на углеродной основе, полученные в этом примере и в примере 1, имеют одинаковую структуру, и способ их получения является таким, как описано ниже.

Перемешивали 2 г $\text{Ba}(\text{NO}_3)_3$, 20 г LiCl и 0,2 г FeCl_3 в 77,8 г деионизированной воды с получением смешанного раствора катализатора. Диспергировали 1 г порошкообразного фосфата алюминия в 10 г раствора смешанного катализатора с получением суспензии смешанного катализатора, содержащей катализатор и твердые добавки. На медную фольгу равномерно распыляли суспензию смешанного катализатора, а затем ее высушивали при температуре 80°C в вакуумной сушильной печи в течение 20 минут. После этого медную фольгу помещали в нагревательную печь с последующим вакуумированием и введением газообразного ацетилена. После этого нагревательную печь нагревали от комнатной температуры до 550°C с последующим выдерживанием температуры в течение 1 часа. После этого печь отключали, и нагревательная печь охлаждалась до температуры 300°C. После этого печь вакуумировали. Когда температура в печи составляла 30°C, образец извлекали. Морфологию образца исследовали, используя сканирующий электронный микроскоп, и соответствующие результаты представлены на фиг. 35. На этой иллюстрации можно видеть, что структурный углерод составляли, главным образом, короткие волокнистые выступы и порошкообразный фосфат алюминия, которые скрепляются и переплетаются друг с другом посредством длинных углеродных волокон. Диаметр углеродного волокна составляет от 200 нм до 500 нм. В этой структуре обеспечиваются поверхностная проводимость порошкообразного фосфата алюминия и хороший электрический контакт между фосфатом алюминия и композиционным материалом на медной подложке.

Пример 18

Композиционные материалы на углеродной основе, полученные в этом примере и в примере 1, имеют одинаковую структуру, и способ их получения является таким, как описано ниже.

Перемешивали 2 г $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 20 г LiCl и 0,2 г FeCl_3 в 77,8 г деионизированной воды, содержащей 1 мас.% поверхностно-активного вещества TX-100, с получением раствора смешанного катализатора. На графитовую бумагу равномерно распыляли тонким слоем раствор смешанного катализатора с последующим высушиванием при температуре 80°C в вакуумной печи в течение 20 минут. После этого образцы помещали в печь с последующим вакуумированием и введением газообразного ацетилена. После этого печь нагревали до 550°C с последующим выдерживанием температуры в течение 1 часа. После этого печь отключали, и печь охлаждалась в естественных условиях. Когда температура в печи составляла 300°C , нагревательная печь вакуумировали. Когда температура печи составляла 30°C , образцы извлекали. Морфологию образца исследовали, используя сканирующий электронный микроскоп, и соответствующие результаты представлены на фиг. 36. На этой иллюстрации можно видеть, что структурный углерод составляют углеродные волокна с диаметром, составляющим приблизительно 20 нм, которые переплетены друг с другом.

Пример 19

Композиционные материалы на углеродной основе, полученные в этом примере и в примере 1, имеют одинаковую структуру, и способ их получения является таким, как описано ниже.

Перемешивали 2 г $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 20 г LiCl , 0,2 г FeCl_3 с 77,8 г деионизированной воды с получением раствора смешанного катализатора. На медную фольгу равномерно распыляли раствор смешанного катализатора, а затем ее высушивали при температуре 80°C в вакуумной сушильной печи в течение 20 минут. После этого медную фольгу помещали в нагревательной печи с последующим вакуумированием нагревательной печи перед пропуском газообразного ацетилена. Нагревательную печь нагревали от комнатной температуры до 550°C с выдерживанием температуры в течение 1 часа. После этого печь отключали для охлаждения естественным образом. Когда температура нагревательной печи составляла 300°C , печь вакуумировали. Когда температура в печи составляла 30°C , образцы извлекали. Морфологию образца исследовали, используя сканирующий электронный микроскоп, и соответствующие результаты представлены на фиг. 37. На этой иллюстрации можно видеть, что структурный углерод составляют напоминающие по форме штабель сухих дров углеродные волокна с диаметром,

составляющим приблизительно 1 мкм, которые равномерно распределены в переплетенных углеродных волокнах с диаметром, составляющий приблизительно 20 нм.

Пример 20

Композиционные материалы на углеродной основе, полученные в этом примере и в примере 1, имеют одинаковую структуру, и способ их получения является таким, как описано ниже.

Растворяли 2 г LiCl в 98 г деионизированной воды с получением раствора 2 мас.% катализатора. На титановую фольгу толщиной 100 мкм равномерно распыляли раствор катализатора с последующим высушиванием при температуре 100°C в сушильной печи в течение 10 минут. После этого образцы помещали в нагревательную печь с последующим вакуумированием и введением газообразного ацетилена. Печь затем нагревали до температуры 550°C и выдерживали при этой температуре в течение 1 часа. После этого печь отключали с последующим вакуумированием печи при температуре 300°C. Когда печь охлаждали до температуры 30°C, образец извлекали. Морфологию образца исследовали, используя сканирующий электронный микроскоп, и соответствующие результаты представлены на фиг. 38. На этой иллюстрации можно видеть, что структурный углерод составляют зернистый углерод и очень короткие углеродные волокна.

Пример 21

Композиционные материалы на углеродной основе, полученные в этом примере и в примере 1, имеют одинаковую структуру, и способ их получения является таким, как описано ниже.

Растворяли 2 г LiCl и 0,2 г FeCl₃ в 38 г деионизированной воды с получением раствор композиционного катализатора. После этого 5 г порошка CoO и 1 г раствора композиционного катализатора равномерно перемешивали и высушивали при температуре 100°C в сушильной печи в течение 20 минут с последующим размалыванием с соответствующим количеством полипропиленовых частиц и получением реакционного исходного материала. После этого реакционный исходный материал помещали в нагревательную печь с последующим вакуумированием и введением азота. Нагревательную печь затем нагревали до температуры 600°C с выдерживанием температуры в течение 1 часа. Печь затем отключали с последующим вакуумированием при температуре 300°C. Когда температура нагревательной печи составляла 30°C, образцы извлекали. Морфологию образца исследовали, используя сканирующий электронный микроскоп, и соответствующие результаты представлены на фиг. 39. На этой иллюстрации можно видеть, что присутствуют короткие волокна с диаметром,

составляющим приблизительно 20 нм, которые нанесены на поверхности частиц CoO . Углеродную пленку и структурный углерод на поверхности подложки CoO можно наблюдать с использованием просвечивающего электронного микроскопа. Толщина углеродной пленки составляет приблизительно 20 нм, и структурный углерод составляют короткие углеродные нанотрубки и анизотропный углерод, как проиллюстрировано на фиг. 39(с) и (d). Экспериментальные результаты также демонстрируют, что электрическая проводимость между полученными композиционными материалами на подложке CoO является очень хорошей.

Пример 22

Композиционные материалы на углеродной основе, полученные в этом примере и в примере 1, имеют одинаковую структуру, и способ их получения является таким, как описано ниже.

Растворяли 2 г LiCl и 0,2 г FeCl_3 в 38 г деионизированной воды с получением раствора композиционного катализатора. После этого 5 г порошкообразного Al_2O_3 и 1 г раствора композиционного катализатора равномерно перемешивали и высушивали при температуре 100°C в сушильной печи в течение 20 минут. Высушенный материал измельчали в порошок с последующим перемешиванием с соответствующим количеством ненасыщенной жирной кислоты. После этого образец помещали в печь с последующим вакуумированием и введением азота. После этого печь нагревали до температуры 600°C с последующим выдерживанием температуры в течение 1 часа. После этого печь отключали с последующим вакуумированием печи при температуре 300°C . Когда температура в печи составляла 30°C , образец извлекали. Морфологию образца исследовали, используя сканирующий электронный микроскоп. Соответствующие результаты представлены на фиг. 40(a) и (b). Структурный углерод зернистого материала наносили на частицы Al_2O_3 . Образцы исследовали, используя просвечивающий электронный микроскоп, как проиллюстрировано на фиг. 40(c) и (d). Толщина углеродной пленки на поверхности частиц Al_2O_3 составляет приблизительно 15 нм, и структурный углерод составляют имеющие неправильную форму выступы и трубки. Экспериментальные результаты также демонстрируют, что полученный на подложке Al_2O_3 композиционный материал проявляет хорошую электрическую проводимость.

Пример 23

Композиционные материалы на углеродной основе, полученные в этом примере и в примере 1, имеют одинаковую структуру, и способ их получения является таким, как описано ниже.

Растворяли 1 г LiCl, 0,2 г CuCl₂ и 0,2 г ацетата никеля в 38 г деионизированной воды с получением раствора композиционного катализатора. После этого 5 г порошкообразного Al₂O₃ и 1 г раствора композиционного катализатора равномерно перемешивали и высушивали при температуре 100°C в сушильной печи в течение 60 минут. Высушенный материал измельчали в порошок, предназначенный для использования. После этого образцы помещали в нагревательную печь с последующим нагреванием печи до температуры 500°C. После этого печь вакуумировали с последующим введением ацетилена. Температуру в печи поддерживали на уровне 500°C в течение 1 часа с последующим отключением печи. Когда печь охлаждалась до температуры 30°C, образец извлекали. Морфологию образца исследовали, используя сканирующий электронный микроскоп. Соответствующие результаты представлены на фиг. 41(a) и (b). Поверхность частиц Al₂O₃ покрывают переплетенные углеродные волокна с диаметром, составляющий приблизительно 100 нм, и углеродные волокна растут из углеродной пленки на поверхности Al₂O₃. Порошкообразный Al₂O₃ имел белый цвет до реакции и приобретал серо-черный цвет после реакции, демонстрируя, что поверхность порошка покрывает слой углеродной пленки.

Пример 24

Композиционные материалы на углеродной основе, полученные в этом примере и в примере 1, имеют одинаковую структуру, и способ их получения является таким, как описано ниже.

В этом эксперименте катализатор был получен способом с использованием исходного материала. Фумаровую кислоту и гидроксид кальция смешивали и перемешивали в молярном соотношении 1:1. Полученный раствор высушивали в сушильной печи при температуре 60°C с получением белого порошка. Этот порошок измельчали с получением исходный материал катализатора. После этого исходный материал катализатора прокаливали в воздушной атмосфере при температуре 700°C в течение 1 часа с получением катализатора CaCO₃. После этого азот вводили в трубчатую печь для удаления воздуха из трубчатой печи в целях предотвращения взрыва. Печь охлаждали до температуры осаждения, составляющей 600°C, с последующим отключением азота и введением ацетилена и вакуумированием в течение 1 часа. После реакции печь отключали с последующим отключением газообразного ацетилена и введением небольшого количества водорода в качестве защитного газа в целях предотвращения окисления воздухом продуктов осаждения. Когда температура в нагревательной печи составляла 80°C, образец извлекали. После этого образец исследовали, используя сканирующий электронный микроскоп, и получали результаты,

которые проиллюстрированы на фиг. 42. На этой иллюстрации можно видеть, что углеродные волокна с диаметром, составляющий приблизительно 50 нм, растут на поверхности CaCO_3 , и углеродные волокна оказываются переплетенными друг с другом.

Пример 25

Электрохимические эксплуатационные характеристики полученного композиционного материала в качестве электрода литий-ионного аккумулятора были исследованы следующим образом. Из композиционного материала, полученного посредством использования медной фольги толщиной 8 мкм в качестве подложки и LiCl в качестве катализатора, вырезали диск диаметром 14 мм. Порошок LiFePO_4 , проводящий графит и поливинилиденфторид (PVDF) в массовом соотношении 85:5:10 были использованы для получения суспензии, а затем эту суспензию наносили на алюминиевую фольгу с последующим высушиванием в вакууме при температуре 150°C в течение 8 часов и получением листа LiFePO_4 , представляющего собой положительный электрод. Пуговичные элементы (2025) были собраны в перчаточном боксе в атмосфере аргона (содержание H_2O и O_2 составляло менее чем 1 миллионная доля) посредством использования LiFePO_4 в качестве катода, композиционного материала на медной подложке и металлического лития в качестве анодов, полипропиленовой пленки (Celgard 2400) в качестве сепаратора и одномолярного раствора LiPF_6 (растворитель этиленкарбонат/диметилкарбонат в соотношении 1:1) в качестве электролита. Зарядно-разрядные эксплуатационные характеристики пуговичного элемента в режиме постоянного тока были исследованы с использованием измерителя заряда и разряда при постоянном токе от компании Wuhan Land. Исследования осуществляли в условиях напряжения от 2 до 4,2 В и удельной силы тока 50 мА/г. Соответствующие результаты исследования представлены на фиг. 43. Экспериментальные результаты демонстрируют, что полученный композиционный материал на медной подложке в качестве анода проявляет очень хорошие электрохимические свойства.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиционный материал на углеродной основе, который отличается тем, что в композиционном материале на углеродной основе содержатся подложка, углеродная пленка и структурный углерод; при этом углеродная пленка связана с поверхностью подложки, и структурный углерод растет на углеродной пленке, образуя единое целое.

2. Композиционный материал на углеродной основе по п. 1, который отличается тем, что в подложке содержатся все материалы, твердые при комнатной температуре, за исключением органических материалов; подложка является неограниченной по форме, включая частицы, волокна, пленки, пластинки, блоки, твердые, полые, пористые, переплетающиеся сетки, пористые сетки и тканые сетки; площадь поверхности подложки находится в диапазоне от 0,001 квадратных нанометров до 1 миллиарда квадратных метров.

3. Композиционный материал на углеродной основе по п. 1, который отличается тем, что углеродная пленка содержит элементарный углерод, от 0,00000000000001 мас.% до 99,9999 мас.% щелочных и/или щелочноземельных элементов, от 0,00000000000001 мас.% до 99,9999 мас.% других элементов; толщина углеродной пленки составляет от 0,001 нм до 1 мм; углеродная пленка представляет собой непрерывное или прерывистое покрытие подложки.

4. Композиционный материал на углеродной основе по п. 1, который отличается тем, что структурный углерод содержит элементарный углерод, от 0,00000000000001 мас.% до 99,9999 мас.% щелочных и/или щелочноземельных элементов, от 0,00000000000001 мас.% до 99,9999 мас.% других элементов; структурный углерод содержит углеродсодержащий материал произвольной формы, включая правильные и неправильные волокна, нанотрубки, хлопья и специальные формы.

5. Способ получения композиционного материала на углеродной основе по любому из пп. 1-4, который отличается тем, что он включает следующие стадии, на которых:

(A1) каталитическую смесь наносят на поверхность подложки с последующим высушиванием в требуемых условиях;

(A2) подложку с нанесенной каталитической смесью помещают в нагревательную печь с определенной атмосферой, затем нагревают нагревательную печь до температуры, составляющей от -50 до 1500°C, с последующим выдерживанием температуры в течение от 0 до 1000 часов, предоставляя каталитической смеси возможность разложения, плавления, перемешивания и смачивания поверхности подложки;

(A3) атмосферу в нагревательной печи устанавливают для замены атмосферы стадии (A2) с последующим установлением в нагревательной печи температуры реакции, составляющей от -50 до 1500°C , и установлением атмосферы в нагревательной печи в соответствии с потребностью, затем углеродсодержащий органический материал вводят в нагревательную печь с последующим выдерживанием температуры в течение от 0 до 1000 часов; при этом углеродсодержащий материал реагирует с катализатором, образуя углеродную пленку и структурный углерод на поверхности подложки;

(A4) нагревательную печь отключают для охлаждения печи до температуры, составляющей от -50 до 100°C , с получением композиционного материала на углеродной основе; при этом атмосферу в печи устанавливают в соответствии с потребностью для предотвращения побочной реакции в течение процесса охлаждения;

на стадиях (A2), (A3) и (A4) атмосферу устанавливают в соответствии с потребностью; если требуемая атмосфера не изменяется, между последовательными стадиями температуру не устанавливают;

или способ включает следующие стадии, на которых:

(B1) каталитическую смесь наносят на поверхность подложки с последующим высушиванием и нанесением углеродсодержащего органического материала с получением реакционного исходного материала; или каталитическую смесь смешивают с подложкой, а затем смешивают с углеродсодержащим органическим материалом с получением реакционного исходного материала;

(B2) реакционный исходный материал нагревают в нагревательной печи в требуемой атмосфере до температуры, составляющей от -50 до 1500°C , с последующим выдерживанием температуры в течение от 0 до 1000 часов;

(B3) нагревательную печь отключают для охлаждения печи до температуры, составляющей от -50 до 100°C , с получением композиционного материала на углеродной основе; при этом атмосферу в печи устанавливают в соответствии с потребностью для предотвращения побочной реакции в течение процесса охлаждения;

на стадии (B1) для зернистой подложки особенно целесообразным оказывается перемешивание каталитической смеси, подложки и углеродсодержащего органического материала с получением исходного материала; при этом для пленочной, пластинчатой и объемной подложки особенно целесообразным оказывается нанесение каталитической смеси и углеродсодержащего органического материала на подложку с получением исходного материала;

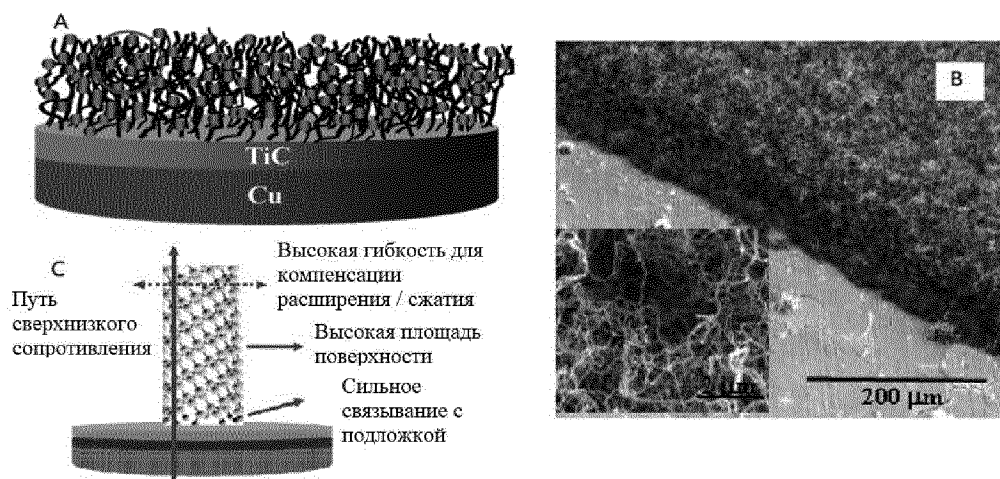
на стадиях (B2) и (B3) атмосферу устанавливают в соответствии с потребностью; если требуемая атмосфера не изменяется, между последовательными стадиями температуру не устанавливают.

6. Способ получения композиционного материала на углеродной основе по п. 5, который отличается тем, что подложку перед нанесением покрытия на стадиях (A1) и (B1) очищают разнообразными способами с последующим высушиванием в соответствующих условиях; при этом температура высушивания составляет от -50 до 1000°C , и продолжительность высушивания составляет от 0 до 1000 часов; при этом каталитическую смесь наносят на подложку, используя любые осуществимые способы, включая распыление, погружение, протирание, шабрение, окрашивание, пропитывание, роллерное покрытие, печать, печать с последующим высушиванием в любой подходящей атмосфере; катализатор на стадиях (A1) и (B1) содержит одно или несколько простых веществ, органических соединений и неорганических соединений всех щелочных металлов и щелочноземельных металлов.

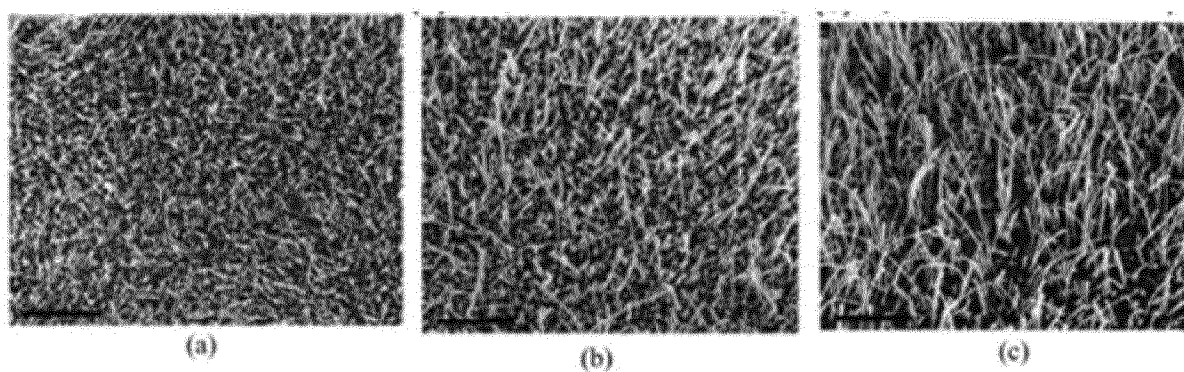
7. Способ получения композиционных материалов на углеродной основе по п. 6, который отличается тем, что в каталитической смеси содержится однородно диспергированный раствор, суспензия, паста или порошок, содержащий катализаторы одного или нескольких типов; при этом содержание катализатора обычно составляет от 0,00000001 мас.% до 99 мас.%.

8. Способ получения композиционного материала на углеродной основе по п. 7, который отличается тем, что в каталитической смеси содержатся добавка, поверхностно-активное вещество и загустители в соответствии с потребностью; при этом добавка содержит все соединения для приложений, включающих регулирование морфологии структурного углерода и изготовление на углеродной основе композиционных материалов/композиционных соединений; массовая доля добавки, поверхностно-активного вещества и загустителя в каталитической смеси составляет от 0 до 99%; углеродсодержащий органический материал на стадиях (A3) и (B1) содержит все углеродсодержащие органические материалы, включая спирты, органические кислоты, алкены, алканы, алкины, кетоны, разнообразные содержащие углерод газы, сахара, разнообразные смолы и смеси перечисленных выше веществ.

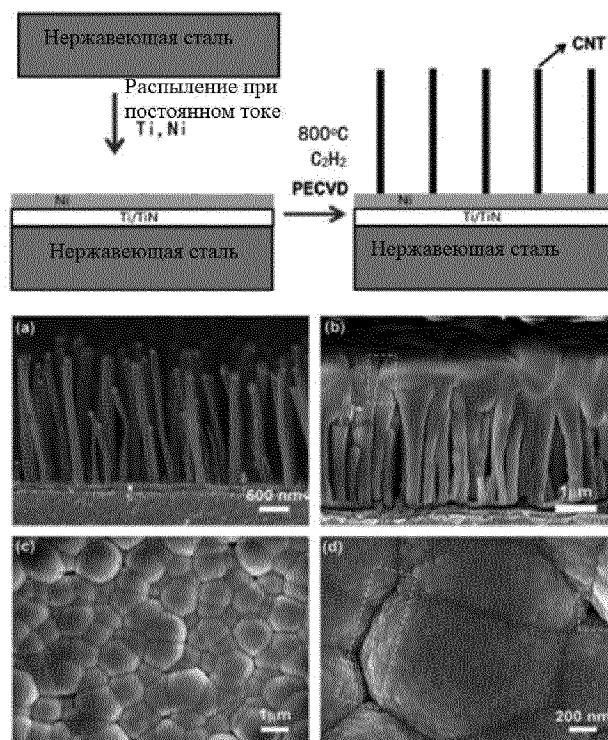
9. Композиционный материал на углеродной основе, полученный способом по любому из пп. 5-8 и используемый для приложений, включающих материалы электродов конденсаторов и аккумуляторов.



Фиг. 1



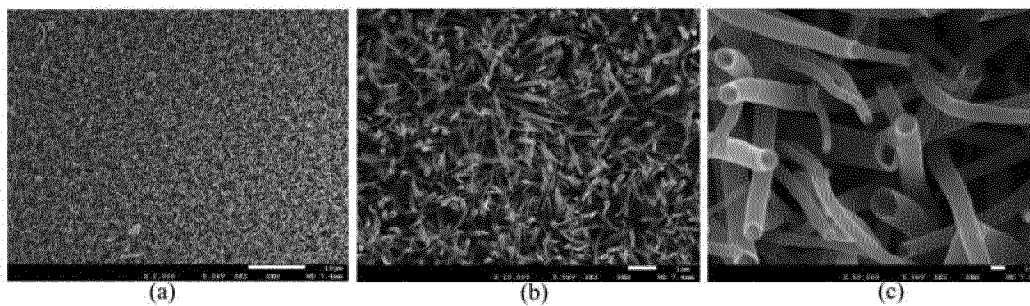
Фиг. 2



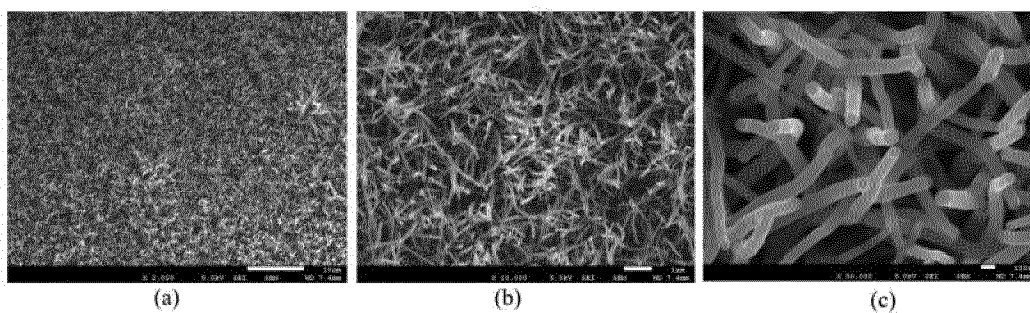
Фиг. 3



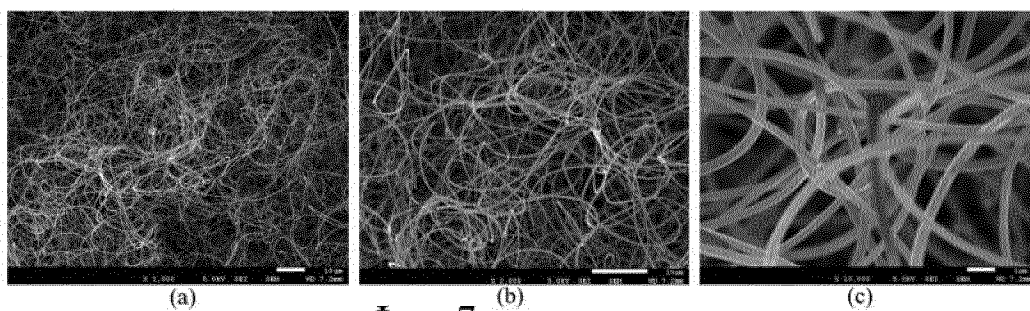
Фиг. 4



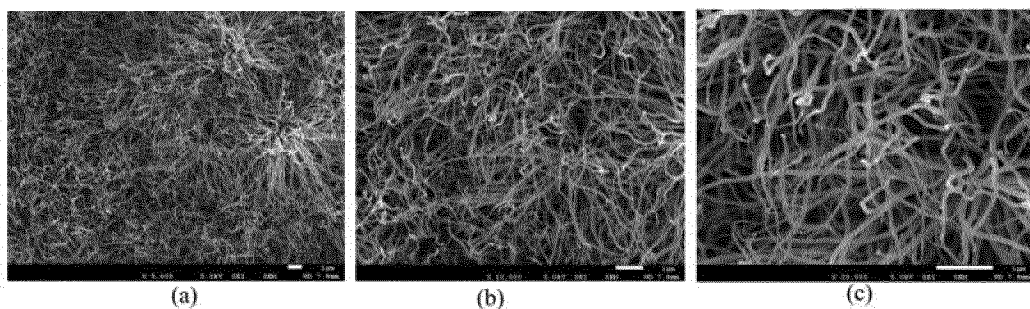
Фиг. 5



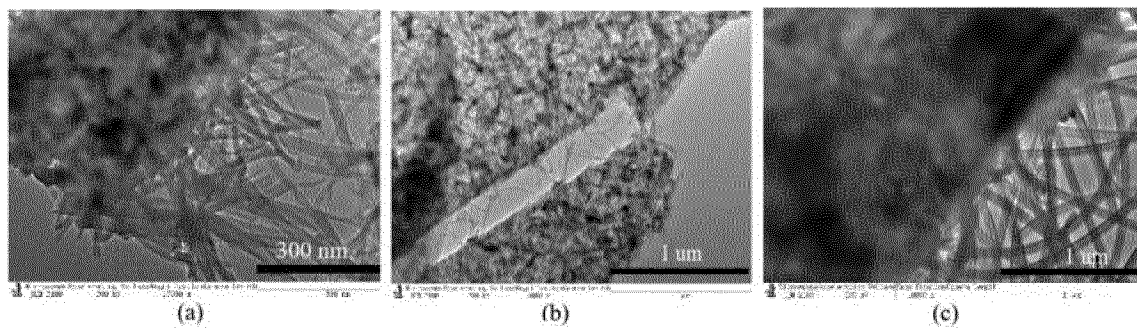
Фиг. 6



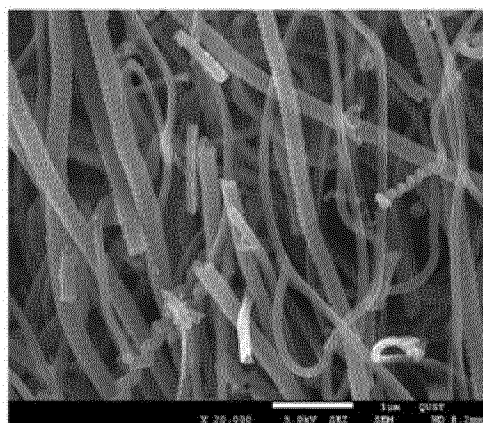
Фиг. 7



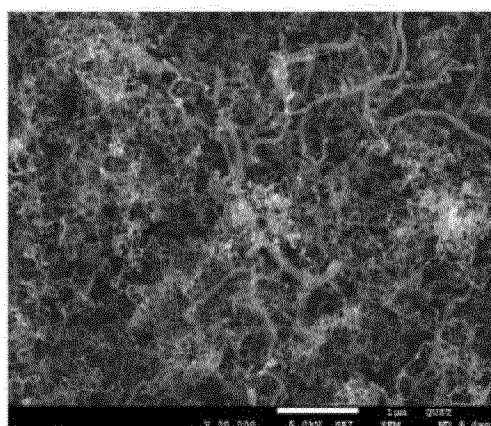
Фиг. 8



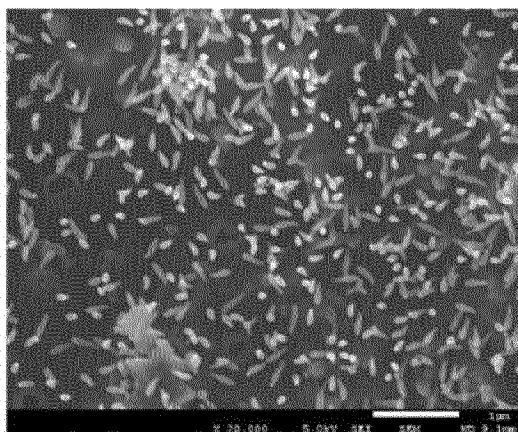
Фиг. 9



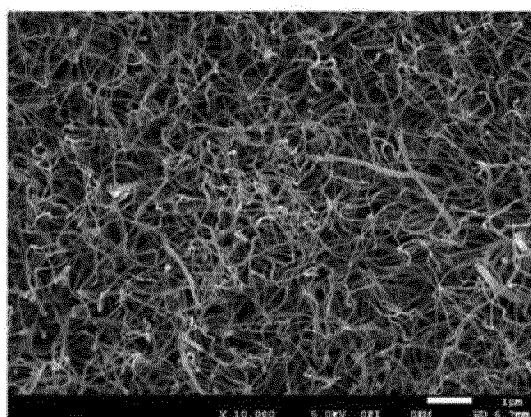
Фиг. 10



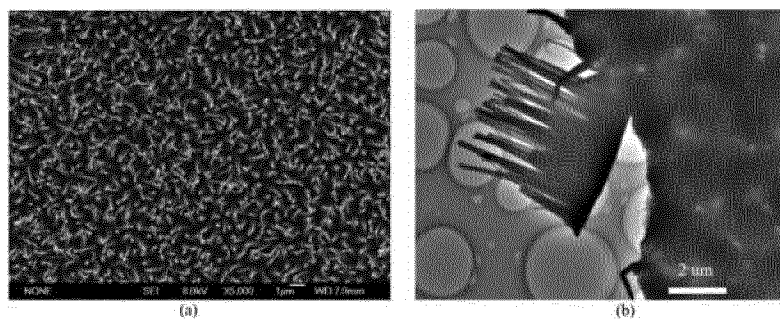
Фиг. 11



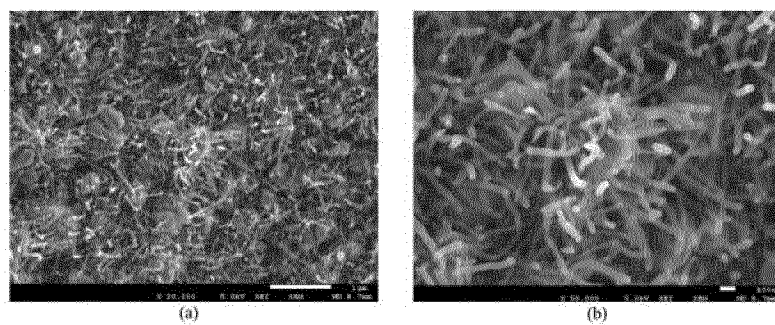
Фиг. 12



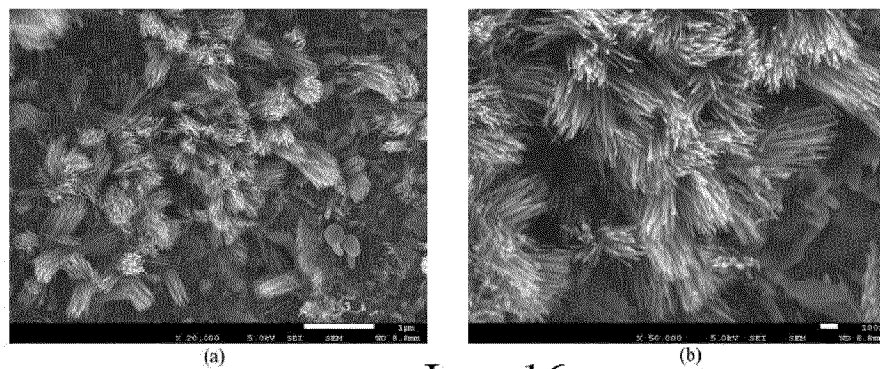
Фиг. 13



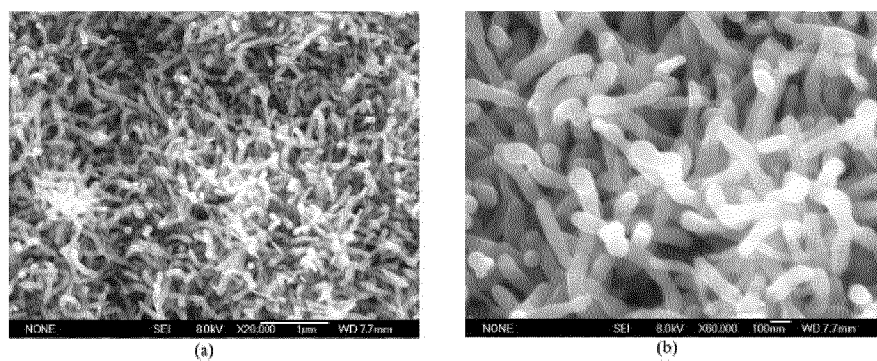
Фиг. 14



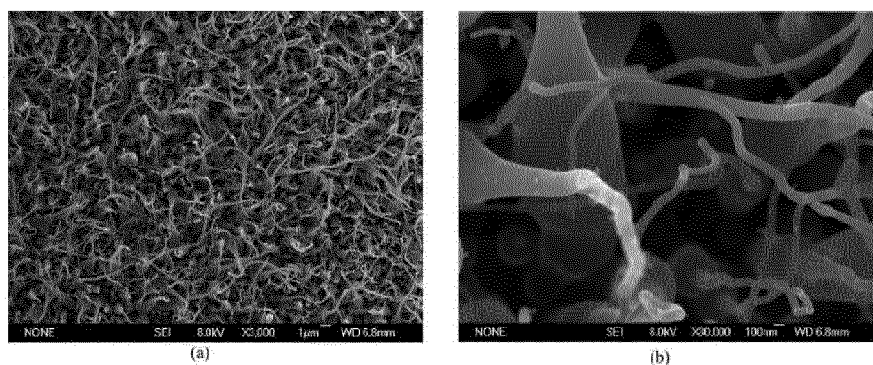
Фиг. 15



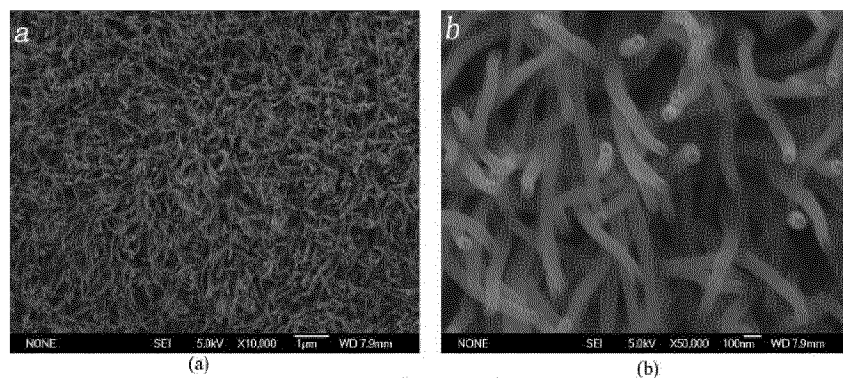
Фиг. 16



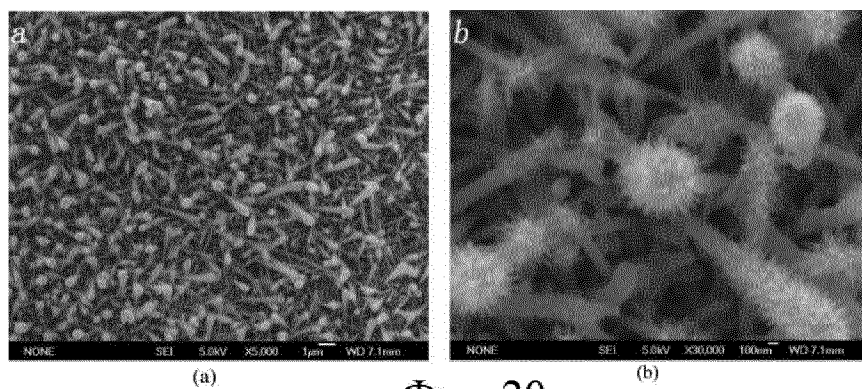
Фиг. 17



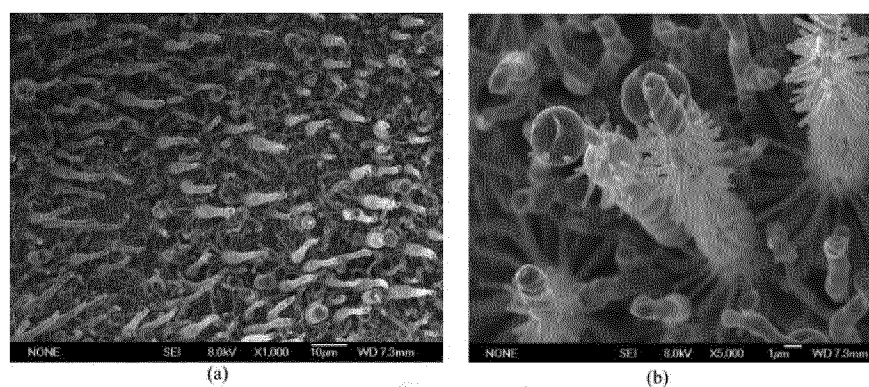
Фиг. 18



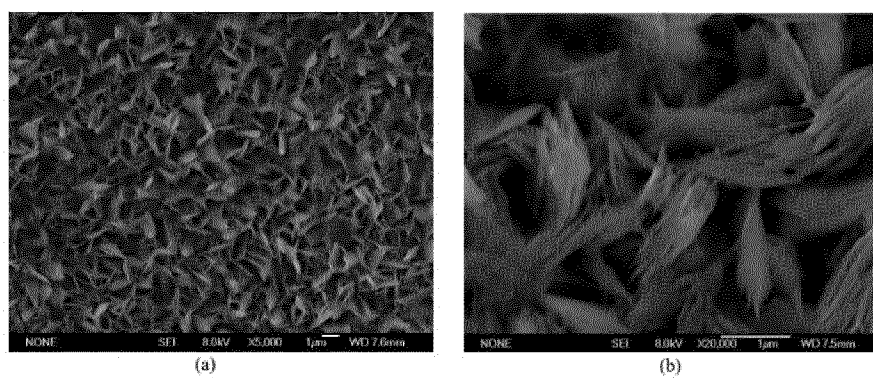
Фиг. 19



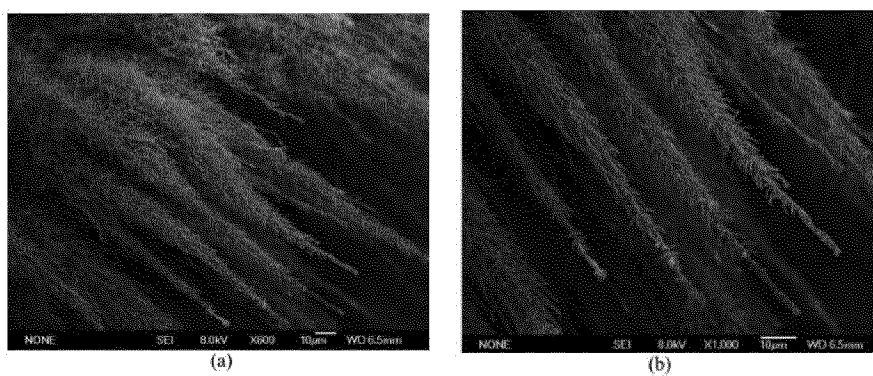
Фиг. 20



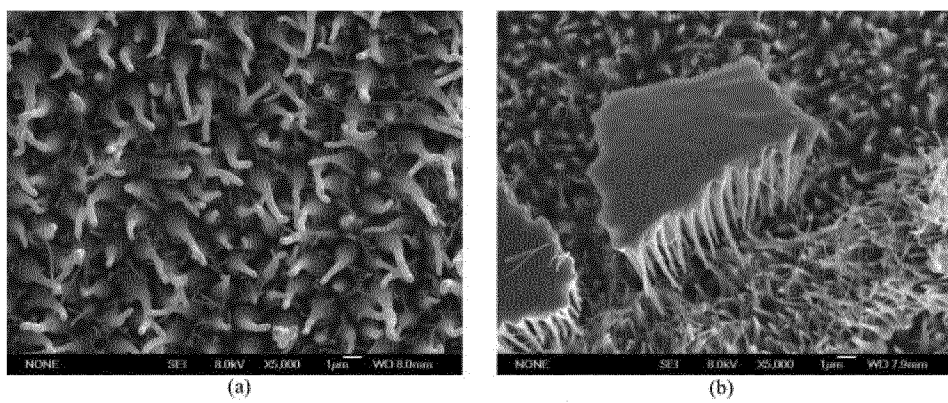
Фиг. 21



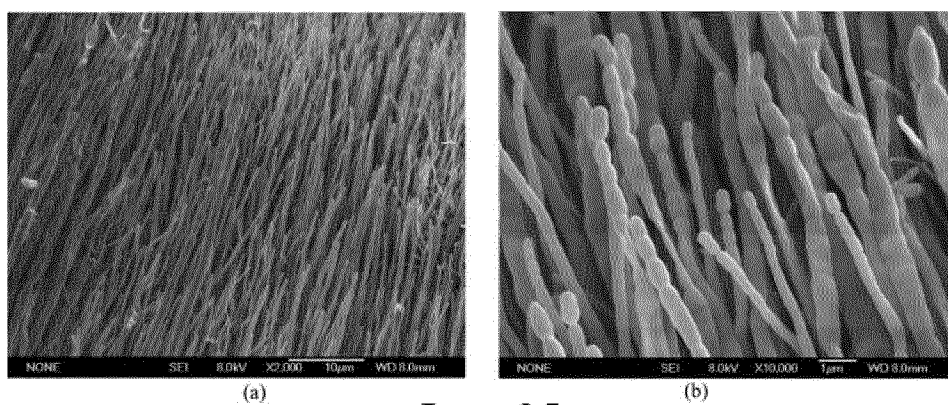
Фиг. 22



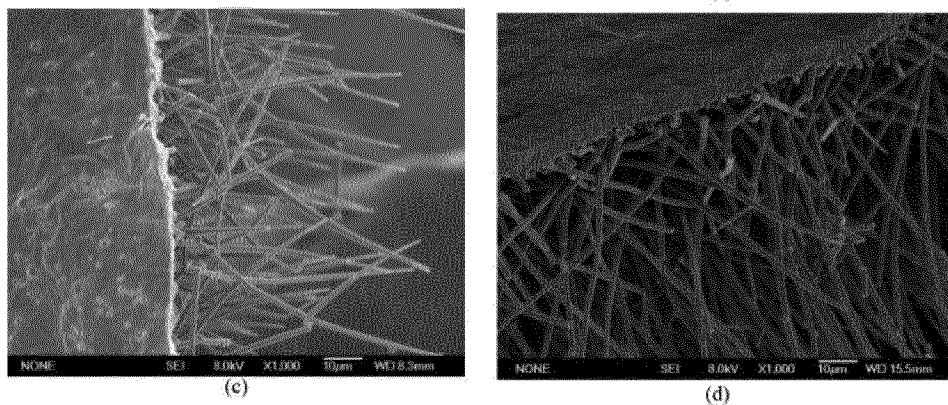
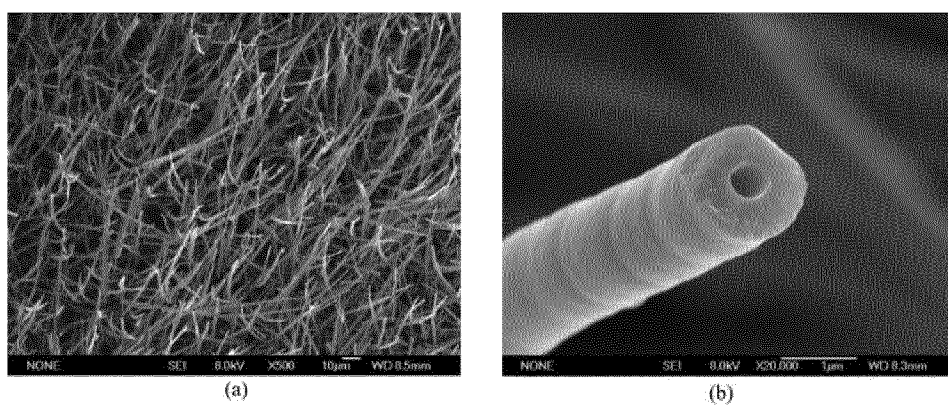
Фиг. 23



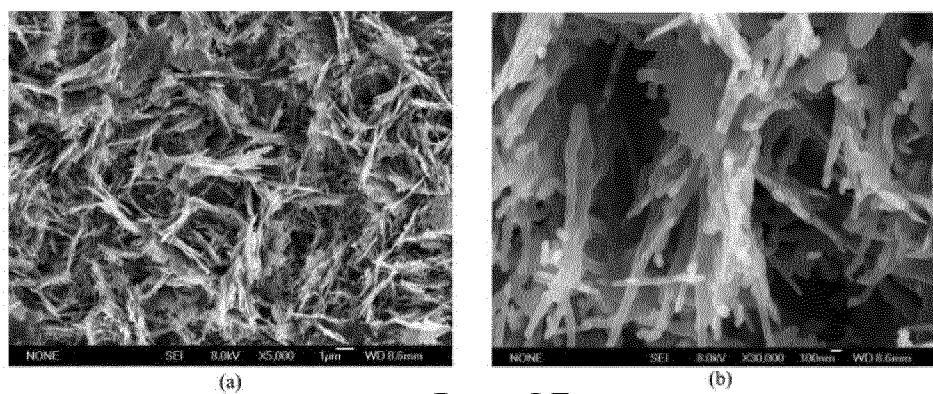
Фиг. 24



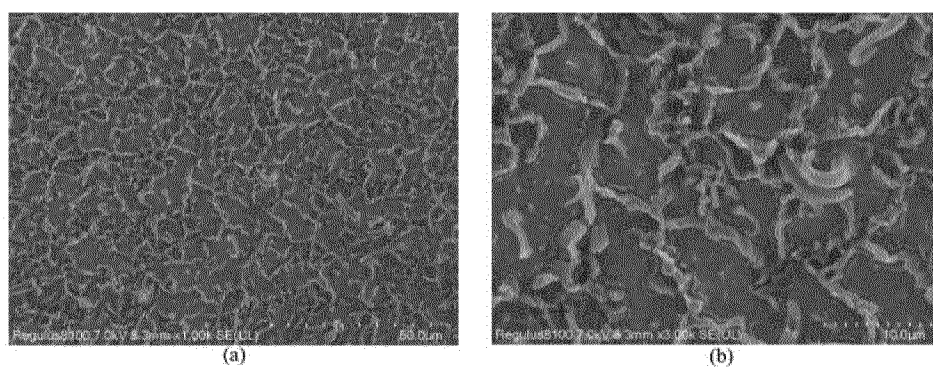
Фиг. 25



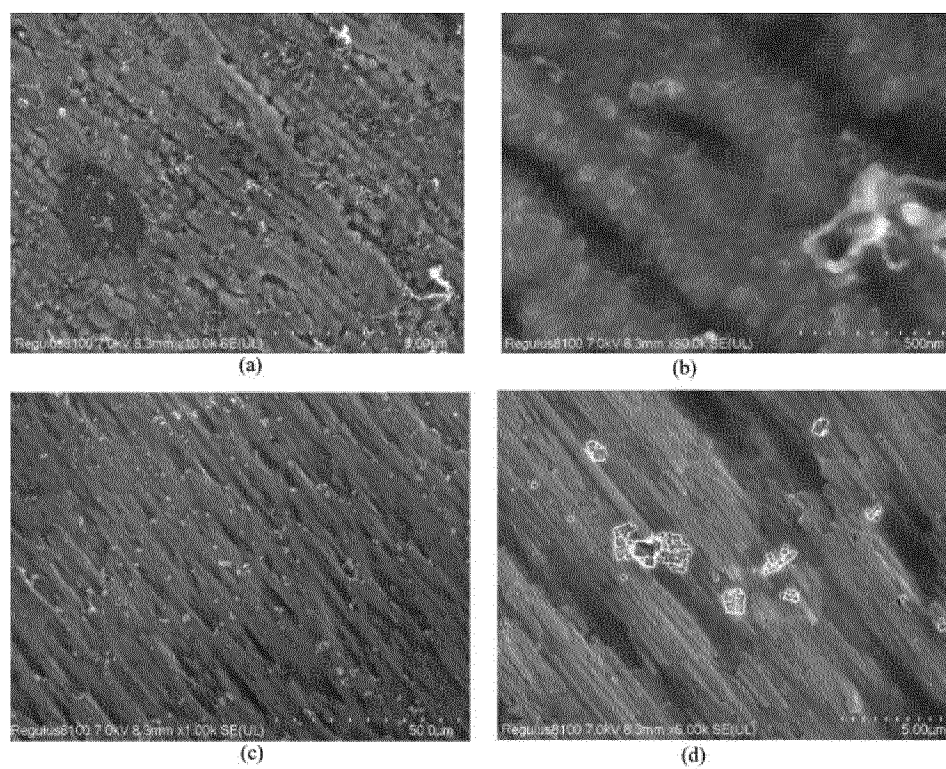
Фиг. 26



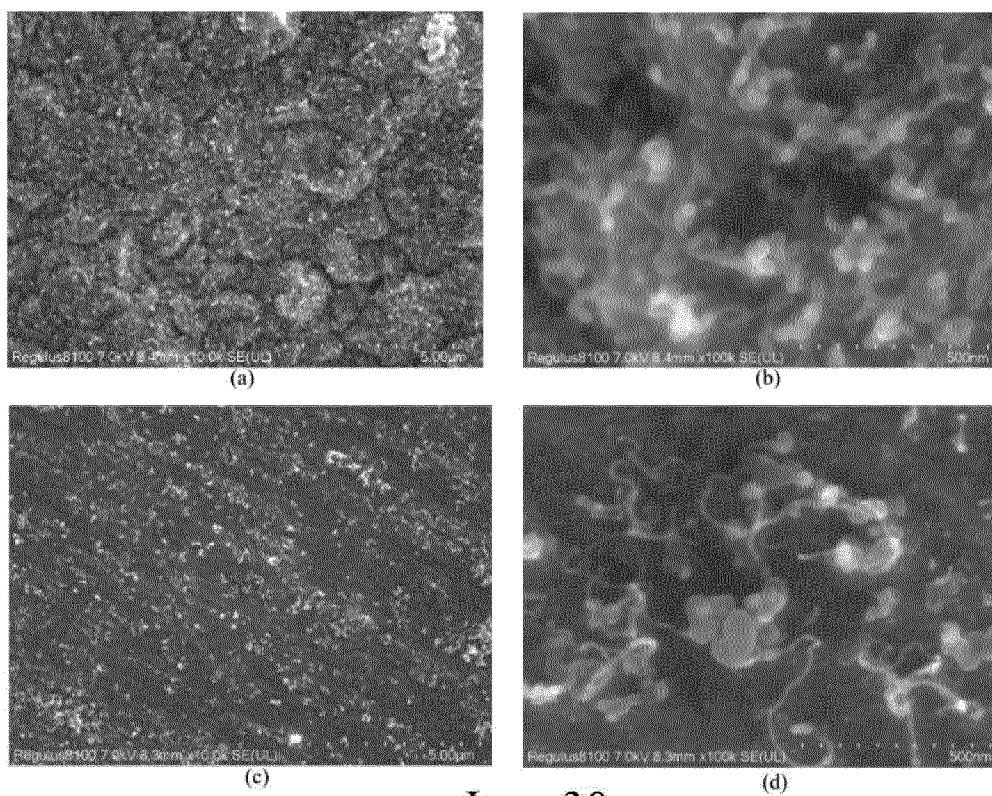
Фиг. 27



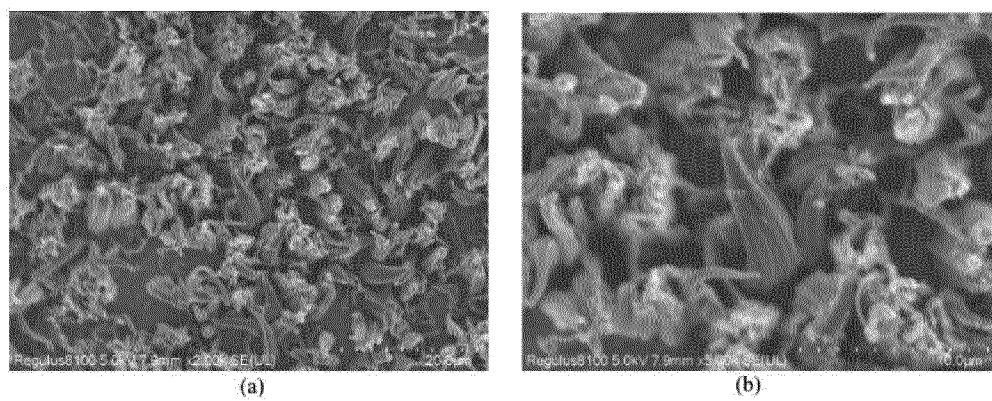
Фиг. 28



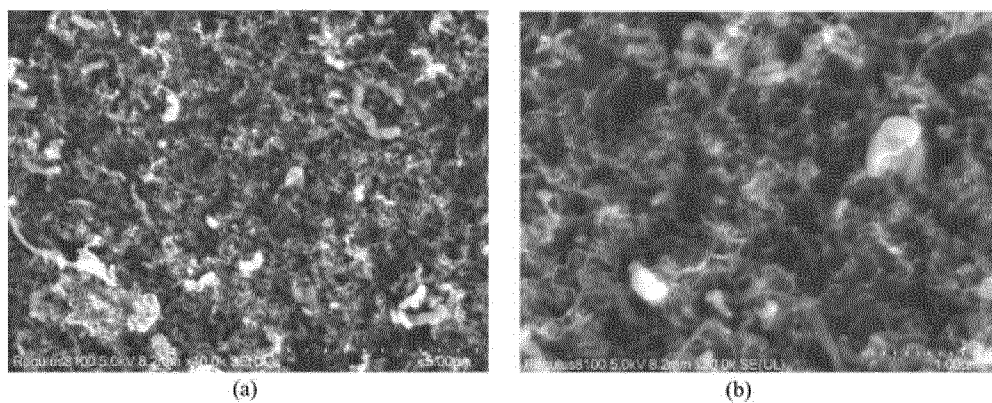
Фиг. 29



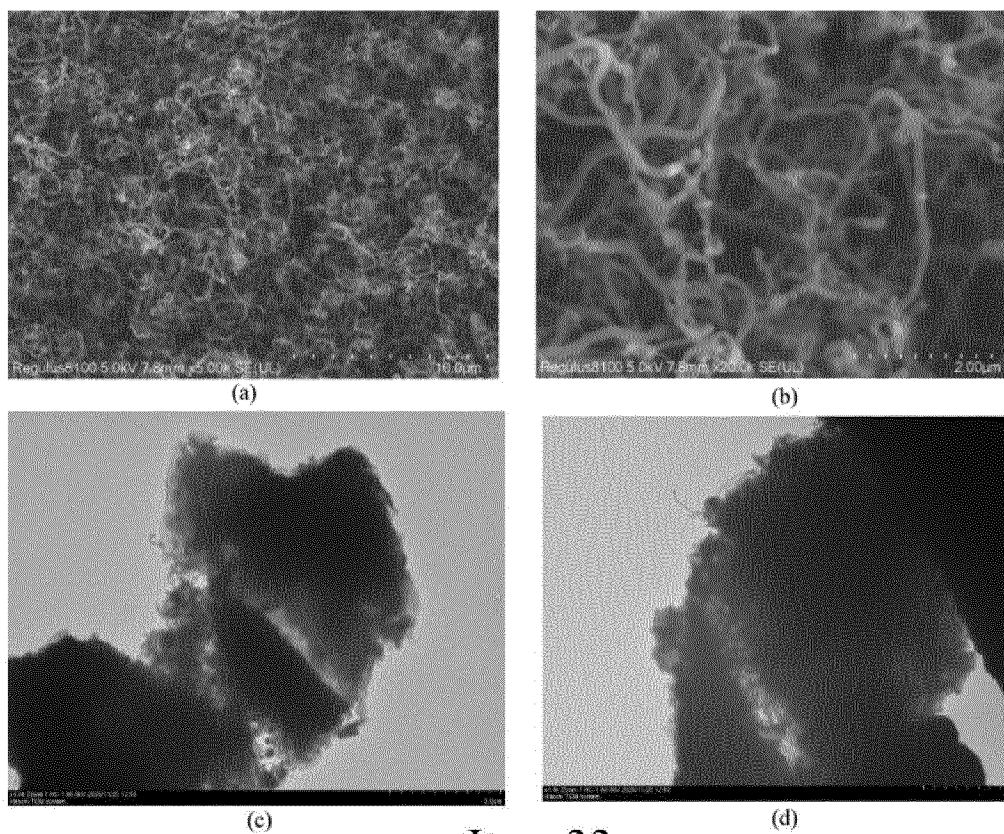
Фиг. 30



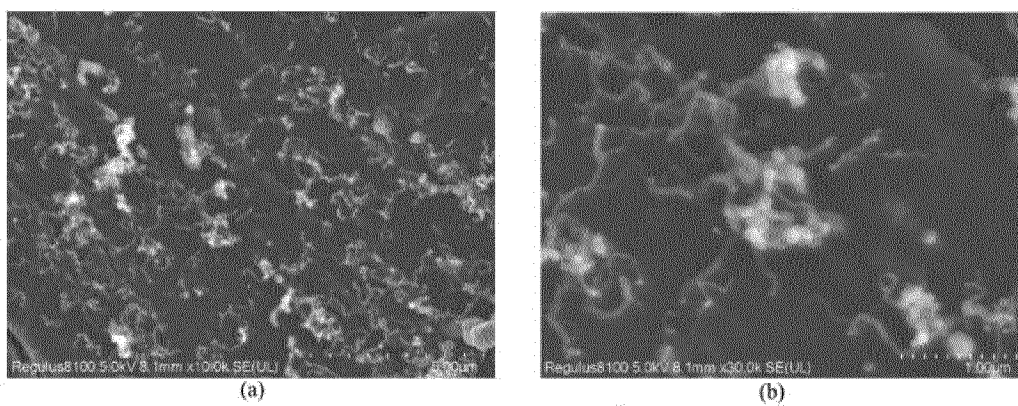
Фиг. 31



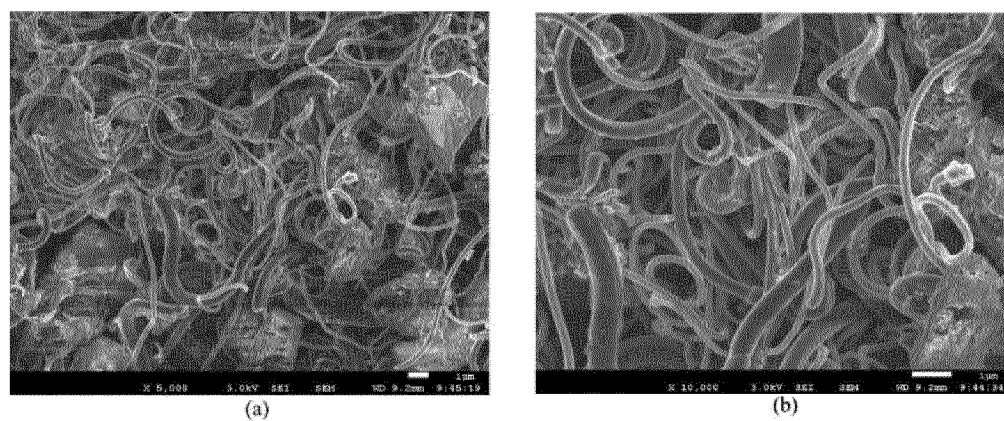
Фиг. 32



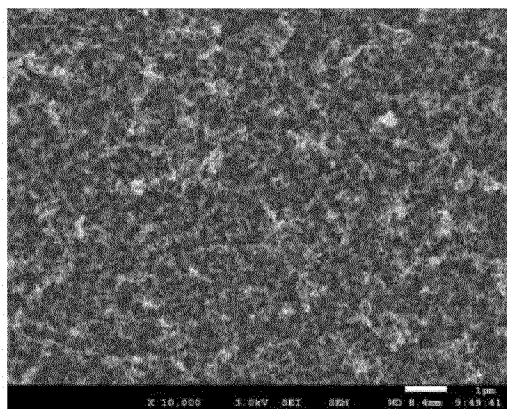
Фиг. 33



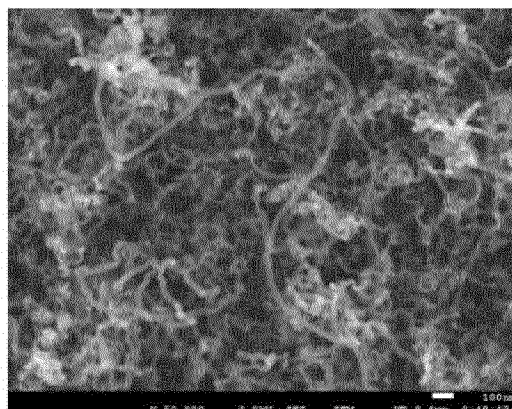
Фиг. 34



Фиг. 35

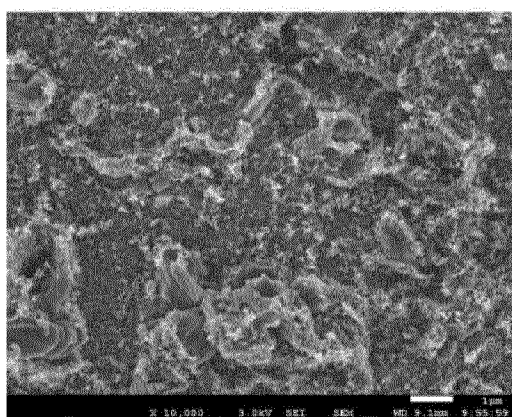


(a)

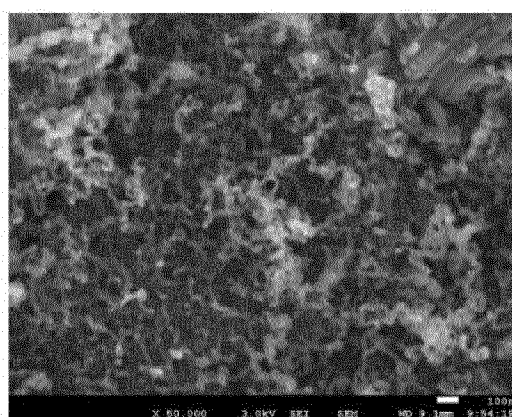


(b)

Фиг. 36

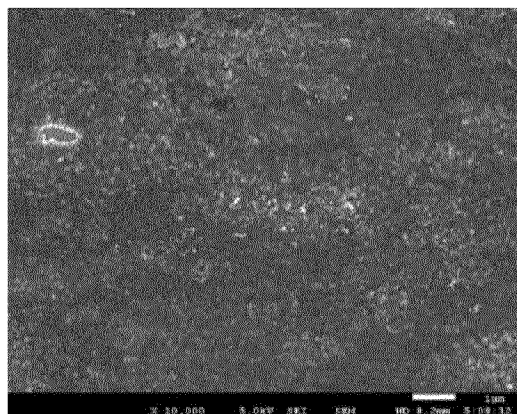


(a)

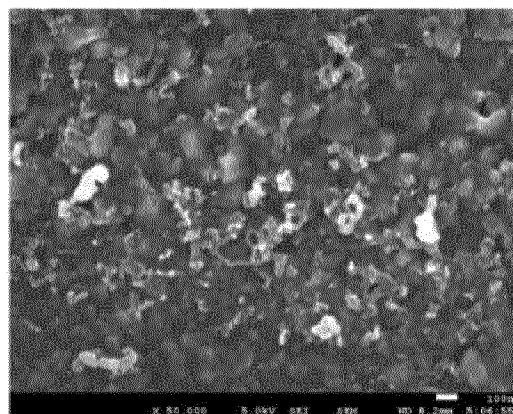


(b)

Фиг. 37

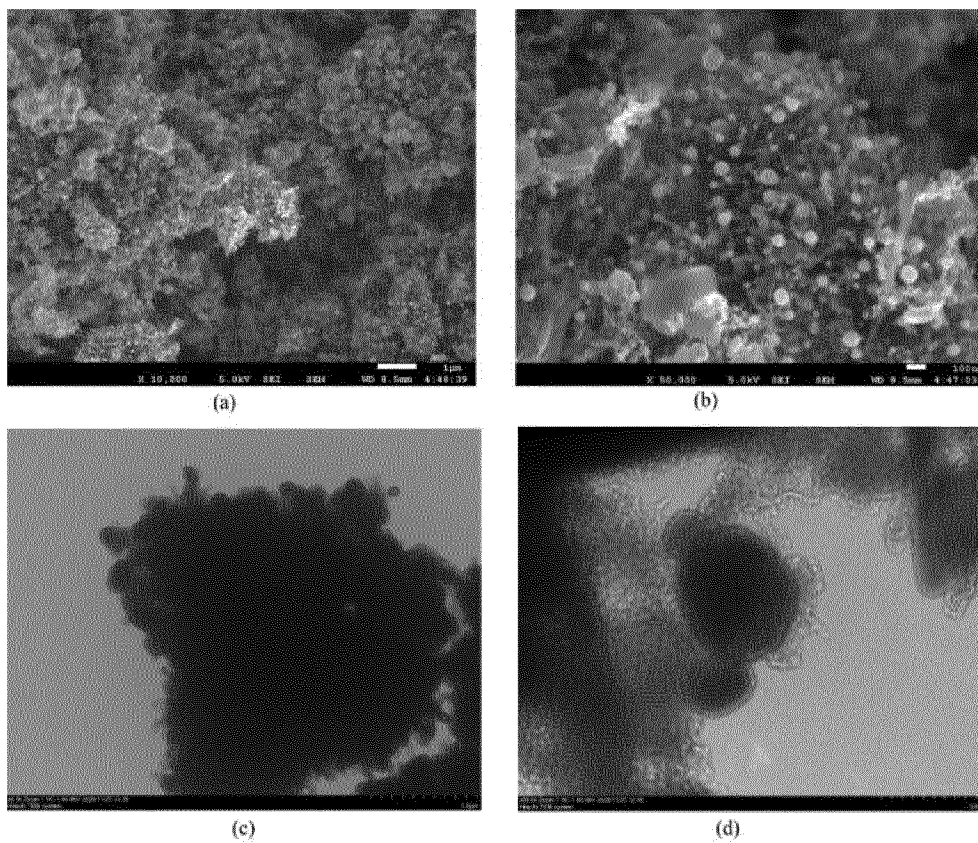


(a)

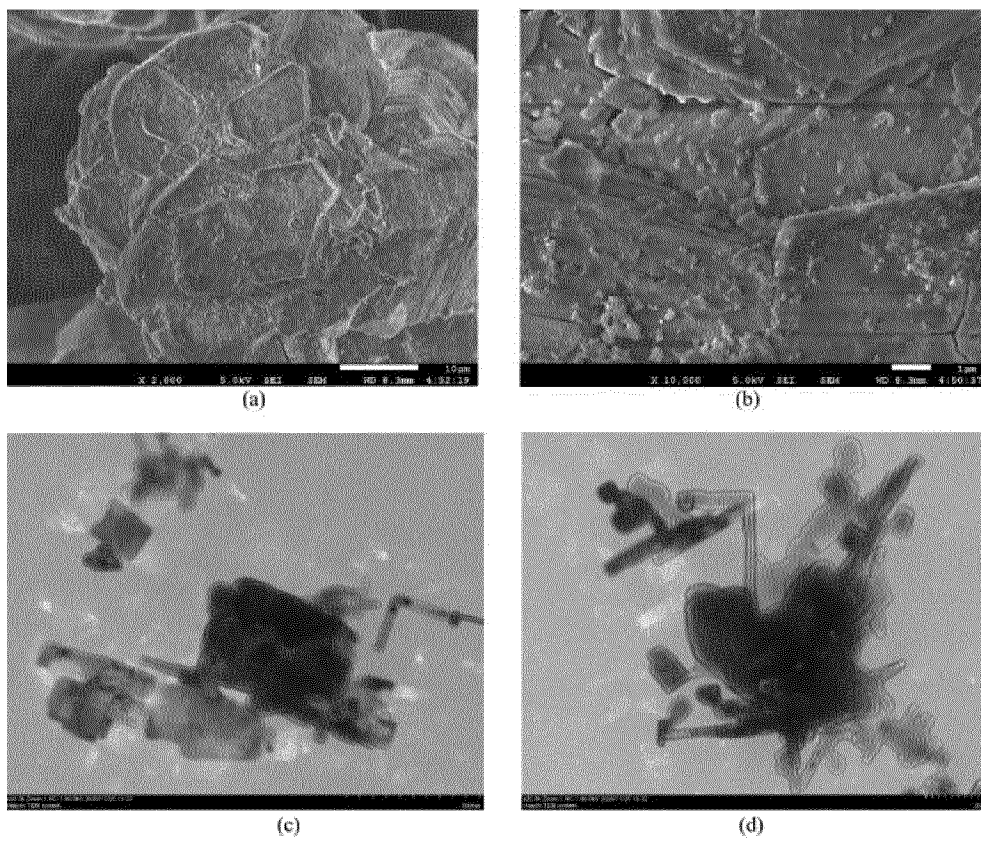


(b)

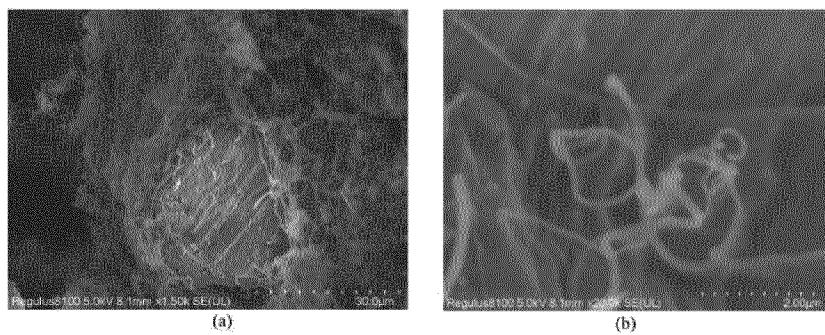
Фиг. 38



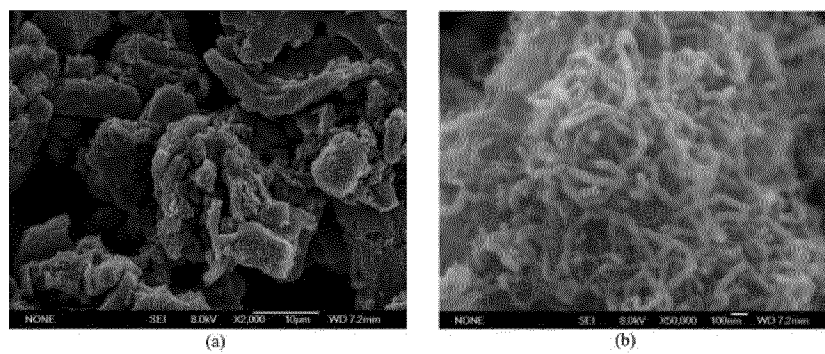
Фиг. 39



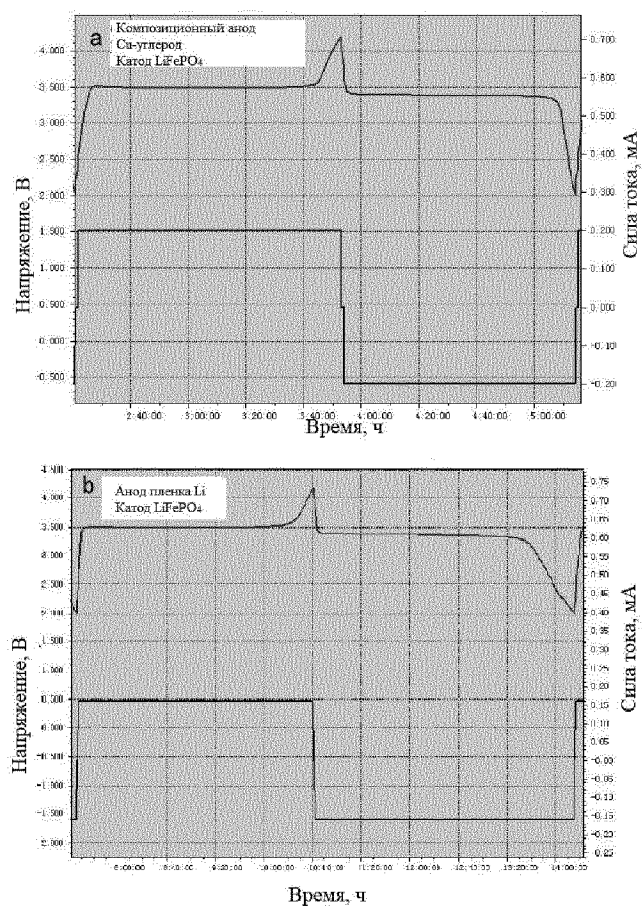
Фиг. 40



Фиг. 41



Фиг. 42



Фиг. 43