



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110299516 B

(45) 授权公告日 2022. 05. 10

(21) 申请号 201910498127.3

H01M 4/485 (2010.01)

(22) 申请日 2019.06.10

H01M 4/62 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H01M 10/0525 (2010.01)

申请公布号 CN 110299516 A

B82Y 30/00 (2011.01)

(43) 申请公布日 2019.10.01

(56) 对比文件

(73) 专利权人 天津大学

CN 108892122 A, 2018.11.27

地址 300350 天津市津南区海河教育园雅

CN 105197913 A, 2015.12.30

观路135号天津大学北洋园校区

CN 108448085 A, 2018.08.24

(72) 发明人 赵乃勤 李乐 沙军威 马丽颖

JP 2013075809 A, 2013.04.25

李群英

CN 109256536 A, 2019.01.22

审查员 庾慧

(74) 专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代

理事务所 12201

专利代理师 程毓英

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

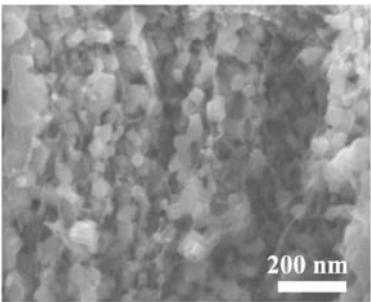
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性电极材料的
制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性电极材料的制备方法,以化学气相沉积法在负载催化剂的碳布上生长碳纳米管阵列,并以此为柔性基底,通过溶胶凝胶法及高温煅烧工艺制备碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性电极材料,包括如下的步骤:利用浸渍法在碳布上负载碳纳米管催化剂;利用化学气相沉积法原位垂直生长碳纳米管阵列;利用溶胶凝胶法及高温煅烧法,制得碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性电极材料。



1. 一种碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性电极材料的制备方法,以化学气相沉积法在负载催化剂的碳布上生长碳纳米管阵列,并以此为柔性基底,通过溶胶凝胶法及高温煅烧工艺制备碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性电极材料,包括如下的步骤:

(1) 利用浸渍法在碳布上负载碳纳米管催化剂

按照1: (0.1-10) : (0.5-8) : (0.1-5) : (0.1-5) 的质量配比称取第一种乙酰丙酮的金属络合物、第二种乙酰丙酮的金属络合物、1,2-十六烷二醇、油酸和油胺,溶于适量的二苯醚溶液中,利用回流法制备碳纳米管催化剂,其中回流温度为120~300 °C,制得碳纳米管催化剂;然后将碳布浸泡在碳纳米管催化剂溶液中,取出干燥,得到负载碳纳米管催化剂的碳布,其中,所述的第一种乙酰丙酮的金属络合物为铁、钴、镍、钼、钨的乙酰丙酮的络合物的一种;所述的第二种乙酰丙酮的金属络合物-为铝、镁的乙酰丙酮的络合物的一种;

(2) 利用化学气相沉积法原位垂直生长碳纳米管阵列

将步骤(1)所制备的负载碳纳米管催化剂的碳布置于管式炉恒温区,在真空条件下,将管式炉在惰性气体氮保护下加热到400~1200 °C,然后通入氢气、碳源气体,进行碳纳米管阵列在碳布上的原位生长,生长完毕后,在惰性气体保护下冷却至室温,得到在碳布上原位生长的垂直碳纳米管阵列;

(3) 利用溶胶凝胶法及高温煅烧法,制得碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性电极材料

将一定质量的锂源、钛源按照一定摩尔比4: (1~10),溶于有机溶剂中,得到均匀澄清的钛酸锂前驱体溶液;将步骤(2)所得碳布上原位生长的垂直碳纳米管阵列浸渍于钛酸锂前驱体溶液,取出干燥;将干燥后的碳纳米管阵列负载钛酸锂前驱体置于管式炉中,在惰性气氛保护下,加热至300~900 °C,保温一段时间后冷却至室温,最后制得碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性电极材料。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,惰性气体为氮气、氩气。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,氢气流速为50~1000 mL/min、碳源气体流速为2~50 mL/min。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)所述的碳源气体为乙炔、甲烷、天然气、水煤气中的一种或两种以上任意混合。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(3)所述的锂源为氢氧化锂、乙酸锂、氯化锂、硝酸锂中的一种。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(3)所述的钛源为四氯化钛、钛酸异丁酯、钛酸四丁脂、钛酸异丙酯、乙酰丙酮钛中的一种;有机溶剂为甲醇、乙醇、乙醚中的一种。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(3)所述的有机溶剂为甲醇、乙醇、乙醚中的一种。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,将所得到的碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性电极材料用作锂离子电池负极材料。

碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性电极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性电极材料的制备方法,具体地说是一种用于电化学储能的柔性电极材料,属于电化学储能领域。

背景技术

[0002] 随着化石燃料等不可再生能源的大量消耗,全球生态问题日益突出,同时各国能源危机加剧,因此开发新型绿色清洁能源尤为重要。锂离子电池正是符合当前能源发展形式而兴起的一种新型电源。锂离子电池具有能量密度高、工作电压高、循环寿命长、充电速度快、无记忆效应和无环境污染等特点,因此迅速在电动汽车、便携式电子设备电源等储能领域中得到了广泛的应用。

[0003] 负极材料是锂离子电池的重要组成部分,其对锂离子电池的性能及成本有着极其重要的影响。目前商品化的锂离子电池负极材料大多采用各种嵌锂碳材料。然而,此类碳材料却存在锂枝晶的析出、易与电解液发生作用、明显的电压滞后现象等缺点。而尖晶石型钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)作为一种“零应变材料”具有稳定的充放电电压平台($\sim 1.55\text{V}$)、合适的理论容量($\sim 175\text{mAh/g}$)、高的库伦效率($>96\%$),可以在充放电过程中有效避免锂枝晶以及SEI膜(solid electrolyte interface,固体电解质界面膜)的形成等优势。与商业化的石墨碳负极材料相比, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具有更优异的电化学性能和使用安全性,因此被认为是理想的锂离子嵌入型电极材料。但是,其近乎绝缘的电子导电率(10^{-13}S/m)限制了其作为锂离子电池负极材料性能的发挥,因此需要导电性优良的材料进行复合来提高导电性。

[0004] 碳纳米管具有大比表面积、优良的导电性和机械性能等特点,可用作导电剂材料提高 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的导电性。例如,CN108878845A报道了一种钛酸锂微球碳纳米管复合材料及其制备方法,首先将碳纳米管进行酸化处理,然后以钛酸丁酯作为钛源、氢氧化锂为锂源、乙二醇与水作为溶剂通过水热法获得钛酸锂前驱体,而后在空气气氛下煅烧水热产物,获得钛酸锂微球,最后将分散均匀的碳纳米管与制得的钛酸锂微球超声分散,经过抽滤得到最终产物钛酸锂微球碳纳米管复合材料,其作为锂离子电池负极材料时,在1C的倍率下放电比容量达到 172mAh/g ,且充放电倍率高达100C容量仍有 121mAh/g 。然而较大的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒尺寸($>2\mu\text{m}$)容易在充放电过程中从发生结构团聚的现象,且不利于电解液的浸润及锂离子、电子的传输。CN105591082A报道了一种纳米片状钛酸锂与多壁碳纳米管复合材料及其制备方法,以钛酸异丙酯为钛源,氢氧化锂为锂源,二乙烯三胺为表面活性剂,异丙醇与水为溶剂,通过表面原位反应制得碳纳米管钛酸锂纳米片复合负极材料,其作为锂离子电池负极材料时,循环100次后其比容量约为 172mAh/g 。然而,碳纳米管的缠绕结构容易导致碳纳米管严重的团聚问题,并且多壁碳纳米管较低的比表面积也限制了其作为电极材料的性能发挥。因此,研究者将碳纳米管制备成阵列结构,改善碳纳米管的取向性,以优化电子传输路径,提高材料的电化学性能。而以碳布代替铜箔作为集流体,不仅可提高良好的导电性,还使电极具有可弯曲的柔性性能,可应用于可穿戴设备及可折叠电子设备等领域,具有广阔的发展前景。CN106784692A报道了石墨烯阵列负载钛酸锂/碳纳米管复合阵列电极材

料制备方法和应用,首先利用微波等离子体增强化学气相沉积技术在碳布上垂直生长石墨烯阵列,其次利用原子层沉积技术制备垂直石墨烯负载二氧化钛复合电极材料,随后以氢氧化锂为锂源溶液进行水热反应,而后进行洗涤、干燥和煅烧,得到石墨烯阵列负载钛酸锂复合阵列电极。最后,利用化学气相沉积技术,在石墨烯阵列负载钛酸锂复合阵列电极上生长碳纳米管,得到的石墨烯阵列负载钛酸锂/碳纳米管复合阵列电极材料具有柔性支撑、高倍率性能(10000次循环仍有89.5%的初始容量)。虽然上述专利在一定程度上提高了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料的可逆容量以及循环寿命,但是碳纳米管阵列取向性不高,碳纳米管在大电流充放电过程中容易发生缠绕团聚,且制备工艺繁琐复杂、较难控制工艺步骤,影响了其在锂离子电池的应用。因此,细化 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米颗粒尺寸大小、提高碳纳米管的取向性,以优化电子传输路径,提高材料的导电性是改善 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料电化学性能的关键。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性电极材料的制备方法,以细化 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米颗粒尺寸大小、提高碳纳米管的取向性。本发明所制得的碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性电极材料还具有自支撑特性,无需粘结剂、导电剂,提高了材料的有效利用率,为发展柔性电子器件提供新思路。本发明解决该技术问题所采用的技术方案是:

[0006] 一种碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性电极材料的制备方法,以化学气相沉积法在负载催化剂的碳布上生长碳纳米管阵列,并以此为柔性基底,通过溶胶凝胶法及高温煅烧工艺制备碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性电极材料,包括如下的步骤:

[0007] (1) 利用浸渍法在碳布上负载碳纳米管催化剂

[0008] 选取适量的第一种乙酰丙酮的金属络合物、第二种乙酰丙酮的金属络合物、1,2-十六烷二醇、油酸和油胺溶于适量的二苯醚溶液中,利用回流法制备碳纳米管催化剂,其中回流温度为 $120\sim 300^\circ\text{C}$,制得碳纳米管催化剂;然后将碳布浸泡在碳纳米管催化剂溶液中,取出干燥,得到负载碳纳米管催化剂的碳布,其中,所述的第一种乙酰丙酮的金属络合物为铁、钴、镍、钼、钨的乙酰丙酮的络合物的一种;所述的第二种乙酰丙酮的金属络合物-为铝、镁的乙酰丙酮的络合物的一种。

[0009] (2) 利用化学气相沉积法原位垂直生长碳纳米管阵列

[0010] 将步骤(1)所制备的负载碳纳米管催化剂的碳布置于管式炉恒温区,在真空条件下,将管式炉在惰性气体氮保护下加热到 $400\sim 1200^\circ\text{C}$,然后通入氢气、碳源气体,进行碳纳米管阵列在碳布上的原位生长,生长完毕后,在惰性气体保护下冷却至室温,得到在碳布上原位生长的垂直碳纳米管阵列。

[0011] (3) 利用溶胶凝胶法及高温煅烧法,制得碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性电极材料

[0012] 将一定质量的锂源、钛源按照一定摩尔比4:(1~10),溶于有机溶剂中,得到均匀澄清的钛酸锂前驱体溶液;将步骤(2)所得碳布上原位生长的垂直碳纳米管阵列浸渍于钛酸锂前驱体溶液,取出干燥;将干燥后的碳纳米管阵列负载钛酸锂前驱体置于管式炉中,在惰性气氛保护下,加热至 $300\sim 900^\circ\text{C}$,保温一段时间后冷却至室温,最后制得碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性电极材料。

[0013] 优选地,步骤(1)中,按照1:(0.1-10):(0.5-8):(0.1-5):(0.1-5)的质量配比称取第一种乙酰丙酮的金属络合物、第二种乙酰丙酮的金属络合物、1,2-十六烷二醇、油酸和油

胺。

[0014] 惰性气体为氮气、氩气。

[0015] 氢气流速为50~1000mL/min、碳源气体流速为2~50mL/min。

[0016] 所述的碳源气体为乙炔、甲烷、天然气、水煤气中的一种或两种以上任意混合。

[0017] 所述的锂源为氢氧化锂、乙酸锂、氯化锂、硝酸锂中的一种。

[0018] 所述的钛源为四氯化钛、钛酸异丁酯、钛酸四丁酯、钛酸异丙酯、乙酰丙酮钛中的一种；

[0019] 有机溶剂为甲醇、乙醇、乙醚中的一种。

[0020] 所述的有机溶剂为甲醇、乙醇、乙醚中的一种。

[0021] 将所得到的碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性电极材料用作锂离子电池负极材料。

[0022] 本发明的有益效果是：与现有技术相比，本发明方法所具有突出的实质性特点如下：

[0023] (1) 在本发明的设计过程中，认为影响碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性电极材料电化学性能的主要因素有钛酸锂的导电性特性、钛酸锂颗粒的粒径以及碳纳米管阵列负载钛酸锂的微观结构。其中，导电性对钛酸锂电极材料的电化学性能有突出的影响。在本发明的设计过程中，充分考虑了钛酸锂导电性对负极材料电化学性能的影响，创新性地采用了化学气相沉积法，在柔性导电集流体——碳布上原位生长具有高取向性、高导电性、大比表面积碳纳米管阵列，并以此作为导电剂，将利用溶胶凝胶法与高温煅烧相结合的工艺制备出碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性电极材料。这种碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性电极材料既可以大大的提高钛酸锂纳米颗粒的导电性，又因碳纳米管的穿插使得材料具有良好的结构稳定性；同时，溶胶凝胶法与高温煅烧相结合的工艺制得的钛酸锂纳米颗粒粒径仅在20~200nm之间，可以明显缩短锂离子的扩散路径、同时钛酸锂纳米颗粒均匀的负载于垂直取向的碳纳米管阵列上，而碳纳米管阵列作为导电网络原位生长与柔性集流体上，因此可以有效提高钛酸锂负极材料的导电性、降低电极材料与集流体材料的接触电阻，更有利于电化学反应过程中离子、电子的快速传输。因此，采用本发明的制备的碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性负极材料的电化学性能优异。

[0024] (2) 在本发明的设计过程中，充分考虑了碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性电极材料的制备工艺、周期等关键问题，创新性的采用了溶胶凝胶法与高温煅烧相结合的工艺在碳纳米管阵列上负载钛酸锂纳米颗粒。使得采用本发明的工艺方法最终制得的碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性电极材料不仅具有良好的电化学性能，还具有制备工艺简单、工艺周期短和制备效率高的优势。

[0025] 与现有技术相比，本发明方法所具有的显著进步如下：

[0026] (1) 与现有技术CN103594694A相比，本发明方法克服了上述现有技术中钛酸锂材料本身的导电性较差、电子导电率低，导致电化学反应过程中反应的可逆容量降低过快，影响其倍率性能和循环性能等问题。

[0027] (2) 与现有技术CN108878845A相比，本发明方法克服了上述现有技术制得的钛酸锂颗粒粒径大，导致钛酸锂颗粒内部没有有效的电接触，限制钛酸锂电化学性能的发挥，最终影响了其电极材料的储锂容量和稳定性等问题，

[0028] (3) 与现有技术以CN105591082A及CN106784692A相比，本发明方法克服了上述现

有技术制得的钛酸锂与碳纳米管复合材料中碳纳米管的低取向性、缠绕结构,容易导致碳纳米管严重的团聚现象,因此限制了其作为电极材料的性能发挥等问题,以及制备钛酸锂与碳纳米管复合材料的步骤复杂、耗时长等问题。

[0029] (4) 本发明所制备的碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性电极材料,通过合成工艺的控制,在 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 循环100周后,电池的放电比容量可达 $0.420\sim 0.120\text{mAh}/\text{cm}^2$,经循环500周后,电池的放电比容量仍可达 $0.402\sim 0.108\text{mAh}/\text{cm}^2$,具有高的可逆容量和优异的循环性能。

[0030] 总之,本发明制备的碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性电极材料,克服了现有技术中制得的钛酸锂的粒径较大、钛酸锂与碳纳米管复合材料中碳纳米管的低取向性、缠绕结构,用其制备的锂离子电池负极材料电化学性能不佳,制备工艺复杂和耗时长缺陷。

附图说明

[0031] 下面结合附图和实施例对本发明进一步说明。

[0032] 图1(a)为原始碳布扫描电子显微镜照片,图1(b)为本发明实施例1所制得的碳布上原位生长的垂直碳纳米管阵列扫描电子显微镜照片。

[0033] 图2为本发明实施例1所制得的碳纳米管阵列负载钛酸锂复合材料的扫描电子显微镜照片。

[0034] 图3为本发明实施例1所制得的碳纳米管阵列负载钛酸锂复合材料的XRD图谱。

[0035] 图4为本发明实施例1所制得的碳纳米管阵列负载钛酸锂复合材料作为负极材料时的充放电曲线。

[0036] 图5为本发明实施例1所制得的碳纳米管阵列负载钛酸锂复合材料作为负极材料时的循环性能曲线。

具体实施方式

[0037] 实施例1

[0038] (1) 利用浸渍法在碳布上负载碳纳米管催化剂;

[0039] 将3.00g的乙酰丙酮铁与1.14g乙酰丙酮铝、1.61g 1,2-十六烷二醇、0.9g油酸、0.9g油胺,溶于50mL二苯醚的混合溶液中,利用回流法制备碳纳米管催化剂,其中回流温度为 200°C 、回流时间为60min,制得碳纳米管催化剂。然后将碳布浸泡在碳纳米管催化剂溶液中,取出干燥,得到负载碳纳米管催化剂的碳布。

[0040] (2) 利用化学气相沉积法原位垂直生长碳纳米管阵列;

[0041] 将步骤(1)所制备的负载碳纳米管催化剂的碳布置于管式炉恒温区,在真空条件下,将管式炉在氩气气体保护下加热到 850°C ,然后通入氢气(流速为 $500\text{mL}/\text{min}$)、乙炔气体(流速为 $8\text{mL}/\text{min}$),进行碳纳米管阵列在碳布上的原位生长10min,生长完毕后,在氩气气体保护下冷却至室温,得到在碳布上原位生长的垂直碳纳米管阵列。

[0042] (3) 利用溶胶凝胶法及高温煅烧法,制得碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性电极材料;

[0043] 将0.44g醋酸锂、2.1g钛酸异丙酯(摩尔比为4:5),溶于50mL无水乙醇中,得到均匀澄清的钛酸锂前驱体溶液;将步骤(2)所得碳布上原位生长的垂直碳纳米管阵列浸渍于钛酸锂前驱体溶液,取出干燥;将干燥后的碳纳米管阵列负载钛酸锂前驱体置于管式炉中,在

氩气气氛保护下加热至700℃,保温12h后冷却至室温,最后制得碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性电极材料。

[0044] 图1(a)为原始碳布扫描电子显微镜照片,图1(b)为本发明实施例1所制得的碳布上原位生长的垂直碳纳米管阵列扫描电子显微镜照片。从图1可见,高取向性、高密度的碳纳米管阵列在碳布基体上均匀且垂直的生长,同时保留了碳布原始的微观形貌。

[0045] 图2为本发明实施例1所制得的碳纳米管阵列负载钛酸锂复合材料的扫描电子显微镜照片。由该图可见,钛酸锂纳米颗粒均匀分布碳纳米管阵列之间且尺寸较小,颗粒尺寸大小约为200nm,钛酸锂纳米颗粒被碳纳米管连接起来,没有明显粘结团聚现象。

[0046] 图3为本发明实施例1所制得的碳纳米管阵列负载钛酸锂复合材料的XRD图谱。由于所合成的碳纳米管阵列负载钛酸锂复合材料存在碳纳米管,所以在26.4°处观察到碳的衍射峰;经过比对,该图中的衍射峰与钛酸锂的标注pdf卡片相吻合,表明复合材料含有钛酸锂物相。

[0047] 将本发明实施例1所制得的碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性电极材料切成小片作为锂离子电池负极材料,即工作电极,金属锂片为辅助电极,采用浓度为1mol/L的六氟磷酸锂(LiPF_6)溶液(溶于体积比为1:1:1的碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯的混合体)作为电解液,采用微孔聚丙烯膜做隔膜。电池组装在充满氩气、湿度小于1%的手套箱中进行,将工作电极、浸满电解液的隔膜、辅助电极组装成扣式CR2025半电池。将装配好的锂离子电池放置12小时进行恒电流充放电测试,充放电电压为1.0~3.0V,在室温环境中测量锂离子电池负极的容量、倍率特性以及充放电循环性能。

[0048] 图4为本发明实施例1所制得的碳纳米管阵列负载钛酸锂复合材料作为负极材料时的充放电曲线。由该图可见,本实施例所制得的碳纳米管阵列负载钛酸锂复合材料的首次充电容量、放电容量分别为0.205mAh/cm²和0.198mAh/cm²,其不可逆容量占首次放电容量的3.41%。

[0049] 图5为本发明实施例1所制得的碳纳米管阵列负载钛酸锂复合材料作为负极材料时的循环性能曲线。由该图可见,本实施例所制得的碳纳米管阵列负载钛酸锂复合材料经过100周循环可逆容量达到0.162mAh/cm²,且其库伦效率高达101.2%,电极材料的可逆容量得到了大幅提高且循环性能稳定。

[0050] 实施例2

[0051] (1) 利用浸渍法在碳布上负载碳纳米管催化剂;

[0052] 将3.00g的乙酰丙酮铁与0.57g乙酰丙酮铝,3.22g 1,2-十六烷二醇,0.30g油酸、2.25g油胺,溶于50mL二苯醚的混合溶液中,利用回流法制备碳纳米管催化剂,其中回流温度为220℃、回流时间为240min,制得碳纳米管催化剂。然后将碳布浸泡在碳纳米管催化剂溶液中,取出干燥,得到负载碳纳米管催化剂的碳布。

[0053] (2) 利用化学气相沉积法原位垂直生长碳纳米管阵列;

[0054] 将步骤(1)所制备的负载碳纳米管催化剂的碳布置于管式炉恒温区,在真空条件下,将管式炉在氩气气氛保护下加热到700℃,然后通入氢气(流速为200mL/min)、乙炔气体(流速为20mL/min),进行碳纳米管阵列在碳布上的原位生长120min,生长完毕后,在氩气气氛保护下冷却至室温,得到在碳布上原位生长的垂直碳纳米管阵列。

[0055] (3) 利用溶胶凝胶法及高温煅烧法,制得碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性电极材料;

[0056] 将2.2g醋酸锂、5.25g钛酸异丙酯(摩尔比为4:2.5),溶于50mL无水乙醇中,得到均匀澄清的钛酸锂前驱体溶液;将步骤(2)所得碳布上原位生长的垂直碳纳米管阵列浸渍于钛酸锂前驱体溶液,取出并干燥;将干燥后的碳纳米管阵列负载钛酸锂前驱体置于管式炉中,在氩气气氛保护下加热至500℃,保温4h后冷却至室温,最后制得碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性电极材料。

[0057] 将本发明实施例2所制得的碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性电极材料切成小片作为锂离子电池负极材料,即工作电极,金属锂片为辅助电极,采用浓度为1mol/L的六氟磷酸锂(LiPF_6)溶液(溶于体积比为1:1:1的碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯的混合物)作为电解液,采用微孔聚丙烯膜做隔膜。电池组装在充满氩气、湿度小于1%的手套箱中进行,将工作电极、浸满电解液的隔膜、辅助电极组装成扣式CR2025半电池。将装配好的锂离子电池放置12小时进行恒电流充放电测试,充放电电压为1.0~3.0V,在室温环境中测量锂离子电池负极的容量、倍率特性以及充放电循环性能。

[0058] 实施例3

[0059] (1) 利用浸渍法在碳布上负载碳纳米管催化剂;

[0060] 将0.6g的乙酰丙酮铁与0.57g乙酰丙酮铝、4.385g 1,2-十六烷二醇、1.8g油酸、0.2g油胺,溶于200mL二苄醚的混合溶液中,利用回流法制备碳纳米管催化剂,其中回流温度为300℃、回流时间为1min,制得碳纳米管催化剂。然后将碳布浸泡在碳纳米管催化剂溶液中,取出干燥,得到负载碳纳米管催化剂的碳布。

[0061] (2) 利用化学气相沉积法原位垂直生长碳纳米管阵列;

[0062] 将步骤(1)所制备的负载碳纳米管催化剂的碳布置于管式炉恒温区,在真空条件下,将管式炉在氩气气氛保护下加热到1200℃,然后通入氢气(流速为1000mL/min)、乙炔气体(流速为50mL/min),进行碳纳米管阵列在碳布上的原位生长720min,生长完毕后,在氩气气氛保护下冷却至室温,得到在碳布上原位生长的垂直碳纳米管阵列。

[0063] (3) 利用溶胶凝胶法及高温煅烧法,制得碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性电极材料;

[0064] 将5.0g醋酸锂、4.76g钛酸异丙酯(摩尔比为4:1),溶于100mL无水乙醇中,得到均匀澄清的钛酸锂前驱体溶液;将步骤(2)所得碳布上原位生长的垂直碳纳米管阵列浸渍于钛酸锂前驱体溶液,取出干燥;将干燥后的碳纳米管阵列负载钛酸锂前驱体置于管式炉中,在氩气气氛保护下加热至900℃,保温1h后冷却至室温,最后制得碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性电极材料。

[0065] 将本发明实施例3所制得的碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性电极材料切成小片作为锂离子电池负极材料,即工作电极,金属锂片为辅助电极,采用浓度为1mol/L的六氟磷酸锂(LiPF_6)溶液(溶于体积比为1:1:1的碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯的混合物)作为电解液,采用微孔聚丙烯膜做隔膜。电池组装在充满氩气、湿度小于1%的手套箱中进行,将工作电极、浸满电解液的隔膜、辅助电极组装成扣式CR2025半电池。将装配好的锂离子电池放置12小时进行恒电流充放电测试,充放电电压为1.0~3.0V,在室温环境中测量锂离子电池负极的容量、倍率特性以及充放电循环性能。

[0066] 实施例4

[0067] (1) 利用浸渍法在碳布上负载碳纳米管催化剂;

[0068] 将0.15g的乙酰丙酮铁与1.40g乙酰丙酮铝、0.1g 1,2-十六烷二醇、0.75g油酸、

0.75g油胺,溶于10mL二苄醚中,利用回流法制备碳纳米管催化剂,其中回流温度为120℃、回流时间为720min,制得碳纳米管催化剂。然后将碳布浸泡在碳纳米管催化剂溶液中,取出干燥,得到负载碳纳米管催化剂的碳布。

[0069] (2) 利用化学气相沉积法原位垂直生长碳纳米管阵列;

[0070] 将步骤(1)所制备的负载碳纳米管催化剂的碳布置于管式炉恒温区,在真空条件下,将管式炉在氩气气氛保护下加热到400℃,然后通入氢气(流速为50mL/min)、乙炔气体(流速为2mL/min),进行碳纳米管阵列在碳布上的原位生长1min,生长完毕后,在氩气气氛保护下冷却至室温,得到在碳布上原位生长的垂直碳纳米管阵列。

[0071] (3) 利用溶胶凝胶法及高温煅烧法,制得碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性电极材料;

[0072] 将0.1g醋酸锂、4.8g钛酸异丙酯(摩尔比为4:10),溶于1mL无水乙醇中,得到均匀澄清的钛酸锂前驱体溶液;将步骤(2)所得碳布上原位生长的垂直碳纳米管阵列浸渍于钛酸锂前驱体溶液,取出干燥;将干燥后的碳纳米管阵列负载钛酸锂前驱体置于管式炉中,在氩气气氛保护下加热至300℃,保温48h后冷却至室温,最后制得碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性电极材料。

[0073] 将本发明实施例4所制得的碳纳米管阵列负载钛酸锂柔性电极材料切成小片作为锂离子电池负极材料,即工作电极,金属锂片为辅助电极,采用浓度为1mol/L的六氟磷酸锂(LiPF_6)溶液(溶于体积比为1:1:1的碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯的混合物)作为电解液,采用微孔聚丙烯膜做隔膜。电池组装在充满氩气、湿度小于1%的手套箱中进行,将工作电极、浸满电解液的隔膜、辅助电极组装成扣式CR2025半电池。将装配好的锂离子电池放置12小时进行恒电流充放电测试,充放电电压为1.0~3.0V,在室温环境中测量锂离子电池负极的容量、倍率特性以及充放电循环性能。

[0074] 上述实施例中所涉及的原材料均通过商购获得,所用的设备和工艺均是本技术领域的技术人员所熟知的。

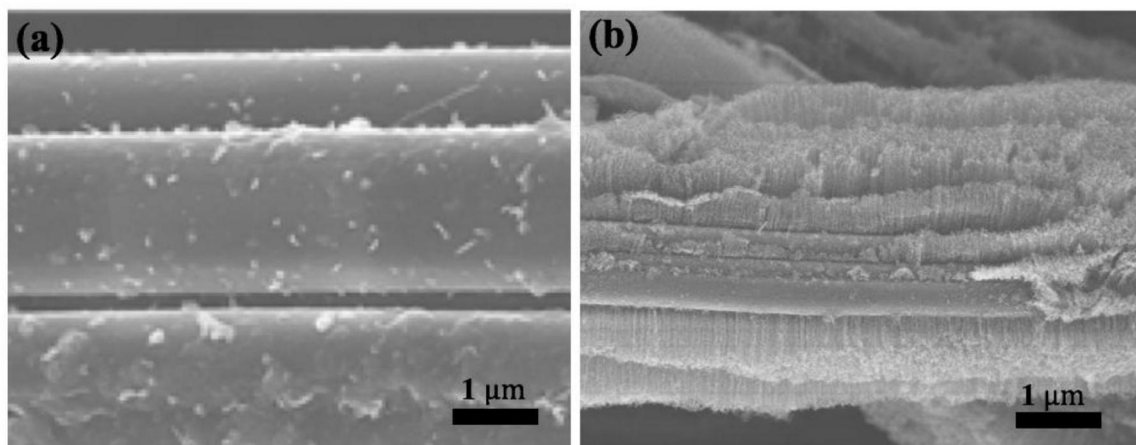


图1

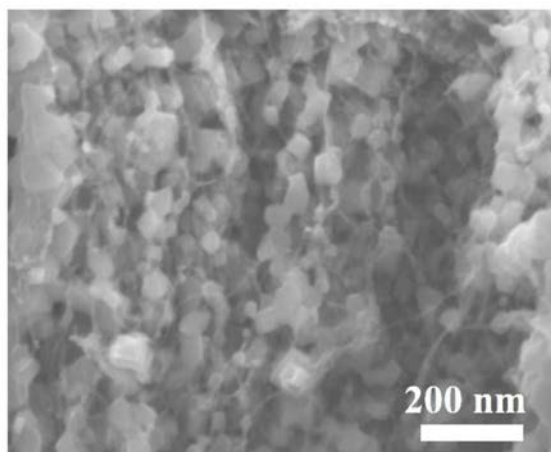


图2

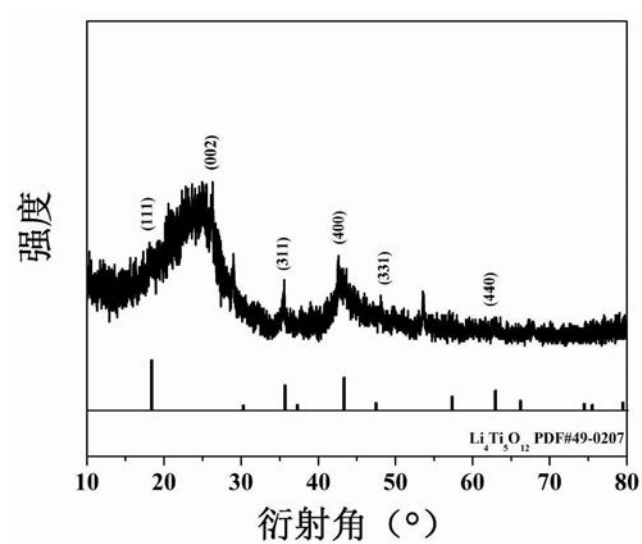


图3

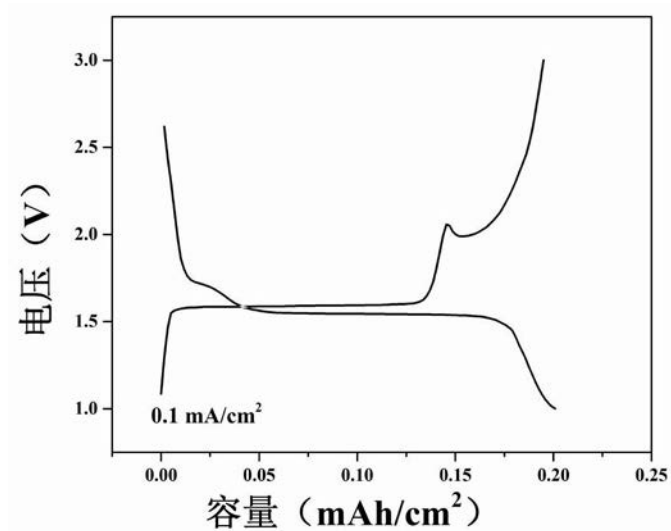


图4

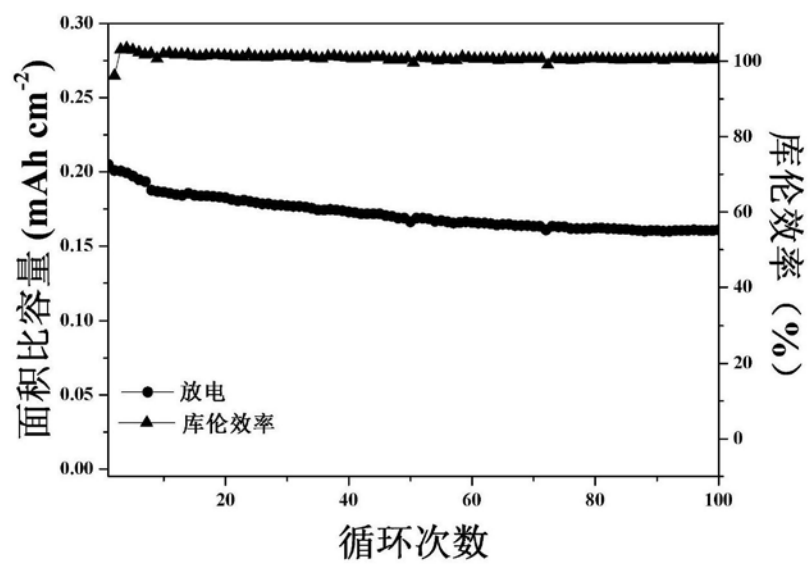


图5