(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106935813 A
(43)申请公布日 2017.07.07

(21)申请号 201710101587.9

(22)申请日 2017.02.24

(71)申请人 中国科学院深圳先进技术研究院
地址 518000 广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号

(72)发明人 符显珠 李云明 孙蓉

(74)专利代理机构 深圳中一专利商标事务所 44237
代理人 黄志云

(51)Int.Cl.
H01M 4/36(2006.01)
H01M 4/48(2010.01)
H01M 4/62(2006.01)
H01M 10/0525(2010.01)
H01G 11/30(2013.01)
H01G 11/36(2013.01)
H01G 11/46(2013.01)
H01G 11/86(2013.01)

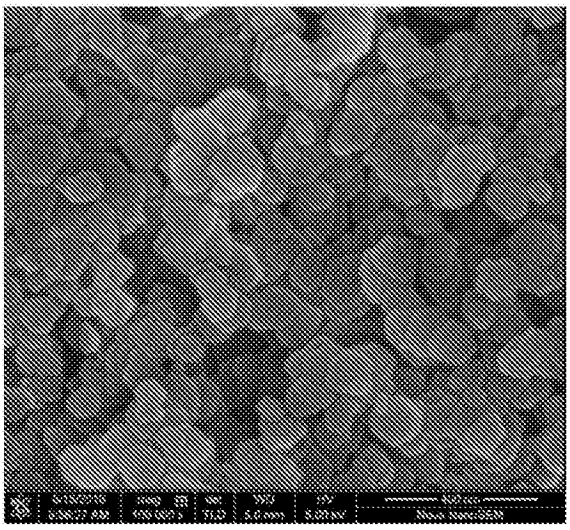
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

石墨烯基柔性复合电极材料及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明提供了一种石墨烯基柔性复合电极材料及其制备方法和应用。所述石墨烯基柔性复合电极材料为石墨烯和活性材料制成的柔性薄膜，其中，所述活性材料为纳米片状的二维活性材料，且所述石墨烯和所述二维活性材料交替层叠排列。所述石墨烯基柔性复合电极材料的制备方法，包括以下步骤：分别提供石墨烯和二维活性材料；所述石墨烯和所述二维活性材料分散在溶剂中形成混合分散液；将所述混合分散液进行层层组装处理，得到石墨烯基柔性复合电极材料；或将所述混合分散液进行层层组装处理后，进行热处理，得到石墨烯基柔性复合电极材料。



CN 106935813 A

1.一种石墨烯基柔性复合电极材料，其特征在于，所述石墨烯基柔性复合电极材料为石墨烯和活性材料制成的柔性薄膜，其中，所述活性材料为纳米片状的二维活性材料，且所述石墨烯和所述二维活性材料交替层叠排列。

2.如权利要求1所述的石墨烯基柔性复合电极材料，其特征在于，所述二维活性材料厚度小于10nm；和/或

所述石墨烯的厚度小于10nm。

3.如权利要求1所述的石墨烯基柔性复合电极材料，其特征在于，所述二维活性材料和所述石墨烯的质量比为1:1-1:10。

4.如权利要求1所述的石墨烯基柔性复合电极材料，其特征在于，所述石墨烯采用电化学剥离制备获得，或

所述石墨烯的制备方法为：通过化学氧化剥离制备氧化石墨烯，对所述氧化石墨烯进行化学还原或热还原，获得石墨烯。

5.如权利要求1-4任一所述的石墨烯基柔性复合电极材料，其特征在于，所述二维活性材料为二维过渡金属氢氧化物、二维过渡金属氧化物中的至少一种。

6.如权利要求5所述的石墨烯基柔性复合电极材料，其特征在于，所述二维活性材料为二维金属氢氧化物、二维金属氧化物中的至少一种；所述二维金属氢氧化物包括二维单金属氢氧化物、二维双金属氢氧化物，所述二维金属氧化物包括二维单金属氧化物、二维双金属氧化物；其中，所述二维单金属氢氧化物包括二维氢氧化镍、二维氢氧化钴；所述二维单金属氧化物包括二维氧化镍、二维四氧化三钴。

7.一种石墨烯基柔性复合电极材料的制备方法，包括以下步骤：

分别提供石墨烯和二维活性材料；

将所述石墨烯和所述二维活性材料分散在溶剂中形成混合分散液；

将所述混合分散液进行层层组装处理，得到石墨烯基柔性复合电极材料；或将所述混合分散液进行层层组装处理后，进行热处理，得到石墨烯基柔性复合电极材料。

8.如权利要求7所述的石墨烯基柔性复合电极材料的制备方法，其特征在于，所述层层组装处理的方式包括真空抽滤、旋涂、喷涂、涂覆、浸涂。

9.如权利要求7或8所述的石墨烯基柔性复合电极材料的制备方法，其特征在于，所述热处理的温度为300-600℃，时间为1.5-2.5h。

10.一种如权利要求1-6任一所述的石墨烯基柔性复合电极材料在电池、超级电容器领域的应用。

石墨烯基柔性复合电极材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于电极材料领域，尤其涉及一种石墨烯基柔性复合电极材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 石墨烯，一种由sp^2杂化碳组成的六方晶格紧密排列而成的二维平面单分子层晶体材料，自其独特的物理化学性质被发现以来，引起了全世界科学家们的广泛关注。由于石墨烯具有非常高的理论比表面积，优良的导电性和优异的机械性能。因此，它是一种理想的电极材料，在超级电容器、锂离子电池等储能领域具有很大的应用潜力。石墨烯的高比表面积和高导电性使其可以作为负载基底，广泛地应用到各种储能器件的电极材料的制备中。在这些储能器件的复合电极材料中，石墨烯一方面可以作为导电通道，提高材料的导电性；另一方面，石墨烯可以作为负载基底提高电极材料的分散性，改善电极材料的性能。石墨烯表面负载活性材料后，能够有效缓解活性物质充放电过程的体积膨胀和收缩，保持结构的稳定，使复合材料具有优异的循环稳定性。此外，石墨烯可以直接作为双电层超级电容器的电极材料，具有良好的电容性能，并且在充放电的过程中不发生化学反应，性质非常稳定。但是此类碳材料的比容量较低，制约了其在储能器件领域的应用。

[0003] 赝电容材料具有高的比容量，然而，此类材料表现出差的倍率特性和低的导电性。科研工作者为了提高赝电容材料的储能密度和稳定性，往往将双电层材料与赝电容材料复合制备电极材料。但是，传统的制备技术，将聚合物粘结剂、导电剂和活性材料混合使用，最后负载在集流体表面，制备工艺复杂，容易导致活性材料的团聚。此外，所制备的电极材料不具备柔性、轻质等优点。近年来，无粘结剂和导电剂的电极材料越来越受重视和发展。如，Xie Junfeng等在“Layer-by-layerβ-Ni(OH)$_2$/graphene nanohybrids for ultraflexible all-solid-state thin-film supercapacitors with high electrochemical performance”(《Nano Energy》,2013,2,pp.65-74)一文中在石墨烯表面原位制备了氢氧化镍杂化颗粒，获得了具有良好电化学性能的自支撑复合电极薄膜材料，但是其制备工艺复杂，需要对杂化颗粒进行二次剥离，同时产量较低。此外，一些复合杂化颗粒仍然需要粘结剂、导电剂以制备电极材料。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种基于石墨烯的柔性复合电极材料及其制备方法，旨在解决传统电极材料需要将粘结剂、导电剂和活性材料混合后负载在集流体上，该方法工艺复杂，且制备的电极材料不具备柔性、轻质等问题。

[0005] 本发明是这样实现的，一种石墨烯基柔性复合电极材料，所述石墨烯基柔性复合电极材料为石墨烯和活性材料制成的柔性薄膜，其中，所述活性材料为纳米片状的二维活性材料，且所述石墨烯和所述二维活性材料交替层叠排列。

[0006] 相应的，一种石墨烯基柔性复合电极材料的制备方法，包括以下步骤：

[0007] 分别提供石墨烯和二维活性材料；

[0008] 将所述石墨烯和所述二维活性材料分散在有机溶剂中形成混合分散液；

[0009] 将所述混合分散液进行层层组装处理，得到石墨烯基柔性复合电极材料；或将所述混合分散液进行层层组装处理后，进行热处理，得到石墨烯基柔性复合电极材料。

[0010] 以及，一种上述的石墨烯基柔性复合电极材料在电池、超级电容器领域的应用。

[0011] 有别于在柔性基体上沉积或负载活性材料(包括粘结剂、导电剂)的电极，本发明提供的石墨烯基柔性复合电极材料，不需要柔性基体，也不需要粘结剂和导电剂，单纯依靠活性材料以及导电性的石墨烯材料，即可获得自支撑的薄膜电极材料。具体的，本发明提供的石墨烯基柔性复合电极材料，通过二维石墨烯和二维活性材料的层层组装技术形成交替层叠排列的层状结构，使两者构成一个有机整体，发挥二者的协同作用，同时综合利用石墨烯良好的柔性、导电性、双电层电容器特性和二维活性材料高的比电容的赝电容器特性，赋予复合电极材料优异的综合电化学性能。由此得到的石墨烯基柔性复合电极材料，不仅具有高导电性能，而且薄膜强度较高，具有自支撑的特点。此外，本发明石墨烯基柔性复合电极材料不需要额外的集流体、粘结剂、导电剂，可以有效降低成本，且易于制备。

[0012] 本发明提供的石墨烯基柔性复合电极材料的制备方法，通过二维石墨烯和二维活性材料的层层组装技术形成交替层叠排列的层状结构，使两者构成一个有机整体，发挥二者的协同作用，同时综合利用石墨烯良好的柔性、导电性、双电层电容器特性和二维活性材料高的比电容的赝电容器特性，赋予复合电极材料优异的综合电化学性能。由此得到的石墨烯基柔性复合电极材料，不仅具有高导电性能，而且薄膜强度较高，具有自支撑的特点。本发明方法工艺简单、易于操作。本发明提供的石墨烯基柔性复合电极材料的应用，可以很好地调控能源器件的综合性能，且得到轻质的能源器件。

附图说明

[0013] 图1是本发明实施例1制备得到的氢氧化镍的电镜图；

[0014] 图2是本发明实施例1提供的氢氧化镍/石墨烯柔性复合电极材料的电镜图；

[0015] 图3是本发明实施例1提供的氢氧化镍/石墨烯柔性复合电极材料的弯折实物图；

[0016] 图4是本发明实施例1提供的氢氧化镍/石墨烯柔性复合电极材料在20mVs^{-1}扫速下的循环伏安对比曲线图。

具体实施方式

[0017] 为了使本发明要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白，以下结合实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

[0018] 本发明实施例提供了一种石墨烯基柔性复合电极材料，所述石墨烯基柔性复合电极材料为石墨烯和活性材料制成的柔性薄膜，其中，所述活性材料为纳米片状的二维活性材料，且所述石墨烯和所述二维活性材料交替层叠排列。

[0019] 具体的，本发明实施例中，所述活性材料和所述石墨烯均为二维材料，从而能够经过交替层叠排列，形成厚度可控的柔性薄膜。由此形成的石墨烯基柔性复合电极材料结构稳定、强度较高，本身就具有独立自支撑能力，因此，不需要柔性载体；而通过交替层叠排列

形成的复合材料，有助于提高电极材料的电化学性能和稳定性，其导电性能优异，也不需要额外设置集流体。

[0020] 优选的，所述二维活性材料厚度小于10nm。优选的，所述石墨烯的厚度小于10nm(所述石墨烯为单层或多层的二维石墨烯，且石墨烯的厚度在10nm内)。将所述二维活性材料和所述石墨烯的厚度控制在该范围内，可以保证较大的比表面积，从而提高材料电化学性能；同时，所制备的复合薄膜电极柔性更好。若所述二维活性材料和/或所述石墨烯的厚度过厚，比表面积变小，得到的复合电极材料电化学性能变差，甚至无法获得柔性的电极材料。此外，也不利于形成均匀分散的微观层叠结构，进一步影响电化学性能。当然，所述二维活性材料和所述石墨烯的厚度越小越好，其比表面积越大，电化学性能越好。进一步优选的，所述二维活性材料厚度小于5nm，和/或所述石墨烯的厚度小于5nm。

[0021] 原则上，所述石墨烯和所述二维活性材料的质量比在1:(0-1)之间(石墨烯和二维活性材料的质量比不为1:0)就能得到电极复合材料，但是，若所述石墨烯过少，复合薄膜材料导电性较差，机械性能也较差；若所述石墨烯过多，所述二维活性材料过少，则所述二维活性材料的性能无法发挥出来。为了得到兼具较好的柔性、导电性和赝电容器特性的复合电极材料，优选的，所述二维活性材料和所述石墨烯的质量比为1:1-1:10。作为具体优选实施例，所述二维活性材料和所述石墨烯的质量比为1:3，从而获得最佳的二维活性材料和石墨烯均匀交叠分散的稳定微观结构，获得电化学性能和柔性最佳的复合电极材料。

[0022] 具体的，所述二维活性材料为二维过渡金属氢氧化物、二维过渡金属氧化物中的至少一种。进一步的，所述二维活性材料为二维金属氢氧化物、二维金属氧化物中的至少一种；所述二维金属氢氧化物包括二维单金属氢氧化物、二维双金属氢氧化物，所述二维金属氧化物包括二维单金属氧化物、二维双金属氧化物；其中，所述二维单金属氢氧化物包括二维氢氧化镍、二维氢氧化钴；所述二维单金属氧化物包括二维氧化镍、二维四氧化三钴，当然，不限于此。

[0023] 应当理解，本发明实施例中，可以同时采用多种二维活性材料制备复合电极材料。当采用多种二维活性材料制备复合电极材料时，各种二维活性材料的比例没有严格限制，可以根据实际需要任意添加。

[0024] 有别于在柔性基体上沉积或负载活性材料(包括粘结剂、导电剂)的电极，本发明实施例提供的石墨烯基柔性复合电极材料，不需要柔性基体，也不需要粘结剂和导电剂，单纯依靠活性材料以及导电性的石墨烯材料，即可获得自支撑的薄膜电极材料。具体的，本发明实施例提供的石墨烯基柔性复合电极材料，通过二维石墨烯和二维活性材料的层层组装技术形成交替层叠排列的层状结构，使两者构成一个有机整体，发挥二者的协同作用，同时综合利用石墨烯良好的柔性、导电性、双电层电容器特性和二维活性材料高的比电容的赝电容器特性，赋予复合电极材料优异的综合电化学性能。由此得到的石墨烯基柔性复合电极材料，不仅具有高导电性能，而且薄膜强度较高，具有自支撑的特点。此外，本发明实施例石墨烯基柔性复合电极材料不需要额外的集流体、粘结剂、导电剂，可以有效降低成本，且易于制备。

[0025] 本发明实施例提供的石墨烯基柔性复合电极材料，可以通过下述方法制备获得。

[0026] 相应的，本发明实施例提供了一种石墨烯基柔性复合电极材料的制备方法，包括以下步骤：

[0027] S01.分别提供石墨烯和二维活性材料；

[0028] S02.将所述石墨烯和所述二维活性材料分散在溶剂中形成混合分散液；

[0029] S03.将所述混合分散液进行层层组装处理，得到石墨烯基柔性复合电极材料；或将所述混合分散液进行层层组装处理后，进行热处理，得到石墨烯基柔性复合电极材料。

[0030] 上述步骤S01中，所述石墨烯为二维石墨烯，所述石墨烯采用电化学剥离制备获得，或所述石墨烯的制备方法为：通过化学氧化剥离制备氧化石墨烯，对所述氧化石墨烯进行化学还原或热还原，获得石墨烯。

[0031] 所述二维活性材料可以通过常规技术制备获得，例如可以直接化学法合成或块体活性材料如氢氧化物经剥离制备获得。

[0032] 上述步骤S02中，将所述石墨烯和所述二维活性材料分散在有机溶剂中形成均匀分散的混合分散液。其中，用于本发明实施例的有机溶剂，为能够良好分散石墨烯和二维活性材料的有机溶剂，其具有较大的表面张力较大，有利于材料的均匀分散，进而通过层层组装得到微观层状结构，具体优选为DMF、NMP、异丙醇，但不限于此。

[0033] 本发明实施例配置混合分散液，可以将所述石墨烯和所述二维活性材料直接分散在有机溶剂中，经超声处理制备；也可以分别单独配置石墨烯分散液和二维活性材料分散液，然后将两者超声混合均匀，制备均匀分散的混合分散液。

[0034] 上述步骤S03中，包括两种实施情形。

[0035] 作为第一种实施情形，将所述混合分散液进行层层组装处理，得到石墨烯/氢氧化物柔性复合电极材料。

[0036] 其中，所述层层组装处理的方式包括真空抽滤、旋涂、喷涂、涂覆、浸涂等方式制备复合薄膜。通过抽滤、旋涂等处理，二维石墨烯和二维活性材料定向排列组装，形成层状交替的薄膜。经过层层组装处理，可以保持均匀分散的微观结构，有利于电学性能的提高，同时，也有利于保持复合薄膜的柔性。

[0037] 作为第二种实施情形，将所述混合分散液进行层层组装处理后，进行热处理，得到石墨烯/氧化物柔性复合电极材料。

[0038] 其中，所述层层组装处理的方式包括真空抽滤、旋涂、喷涂、涂覆、浸涂等方式制备复合薄膜。通过抽滤、旋涂等处理，二维石墨烯和二维活性材料定向排列组装，形成层状交替的薄膜。经过层层组装处理，可以保持均匀分散的微观结构，有利于电学性能的提高，同时，也有利于保持复合薄膜的柔性。

[0039] 进一步的，经过热处理，可以将二维氢氧化物转变为衍生材料，如二维氧化物，从而扩展应用范围。优选的，所述热处理的温度为300-600℃，时间为1.5-2.5h，具体的热处理条件因具体的二维活性材料而异。

[0040] 本发明实施例可以通过改变石墨烯和二维活性材料的含量来控制两者混合后制备的复合电极材料薄膜的厚度，通常优选的，复合电极材料薄膜的厚度可以控制几个微米到几百微米的厚度。

[0041] 可以理解的是，柔性复合电极材料可以组装一种或多种不同的二维活性材料。当柔性复合电极材料引入多种不同的二维活性材料时，多种不同的二维活性材料可以按层依次与所述石墨烯进行组装；或者多个不同的二维活性材料混合后，将混合后的二维活性材料与所述石墨烯进行组装。

[0042] 本发明实施例提供的石墨烯基柔性复合电极材料的制备方法，通过二维石墨烯和二维活性材料的层层组装技术形成交替层叠排列的层状结构，使两者构成一个有机整体，发挥二者的协同作用，同时综合利用石墨烯良好的柔性、导电性、双电层电容器特性和二维活性材料高的比电容的赝电容器特性，赋予复合电极材料优异的综合电化学性能。由此得到的石墨烯基柔性复合电极材料，不仅具有高导电性能，而且薄膜强度较高，具有自支撑的特点。此外，本发明实施例石墨烯基柔性复合电极材料的制备方法工艺简单、易于操作。

[0043] 以及，本发明实施例还提供了一种上述的石墨烯基柔性复合电极材料在电池、超级电容器领域的应用。

[0044] 作为一个具体实施例，将所述石墨烯基柔性复合电极材料作为电池(如锂离子电池等)的电极。

[0045] 作为另一个具体实施例，将所述石墨烯基柔性复合电极材料与固态电解质，组装成对称或非对称三明治结构的超级电容器。

[0046] 本发明实施例提供的石墨烯基柔性复合电极材料的应用，可以很好地调控能源器件的综合性能，且得到轻质的能源器件。

[0047] 下面结合具体实施例进行说明。

[0048] 实施例1

[0049] 一种石墨烯基柔性复合电极材料的制备方法，包括以下步骤：

[0050] S11.分别提供石墨烯和二维活性材料。

[0051] 电化学剥离石墨棒制备石墨烯：以高纯石墨棒作为工作电极，铂片为对电极，0.1M Na_2SO_4水性溶液为电解质，工作电压为10V，剥离完全后，洗涤、超声、离心，收集少层石墨烯；并将石墨烯分散于有机溶剂DMF中，溶度为0.5mg/mL。

[0052] 化学法制备氢氧化镍纳米片：将1mL氨水(38％)溶于50mL水，逐渐滴加到50mL 0.04M $NiCl_2 \cdot 6H_2O$水性溶液中，60℃下搅拌12h后收集干燥；并将氢氧化镍纳米片分散于有机溶剂DMF中，溶度为0.5mg/mL。由此得到的氢氧化镍的电镜图如图1所示。

[0053] S12.将质量比为1:3的二维活性材料和石墨烯分散在有机溶剂中形成混合分散液；

[0054] S13.将所述混合分散液进行真空抽滤，层层组装氢氧化镍和石墨烯成膜，50℃干燥后，即可获得氢氧化镍/石墨烯复合电极材料。

[0055] 实施例1制备得到的氢氧化镍/石墨烯柔性复合电极材料的电镜图如图2所示，弯折实物如图3所示，将得到的氢氧化镍/石墨烯柔性复合电极材料在20mVs^{-1}扫速下的循环伏安对比曲线如图4所示。实施例1的石墨烯薄膜、二维氢氧化镍、以及制备得到的柔性复合电极材料的电导率如表1所示。

[0056] 表1

[0057]

	氢氧化镍	石墨烯薄膜	柔性复合电极材料
电导率[S m^{-1}]	绝缘	20600	14300

[0058] 实施例2

[0059] 一种石墨烯基柔性复合电极材料的制备方法，在实施例1制备氢氧化镍/石墨烯复合电极材料基础上，将所述氢氧化镍/石墨烯复合电极材料进行原位热处理，在Ar气氛下，

升温速率5℃/min，到400℃保温2h，自然冷却，获得氧化镍/石墨烯复合电极材料。实施例2的石墨烯薄膜、氧化镍、以及制备得到的柔性复合电极材料的电导率如表2所示。

[0060] 表2

[0061]

	氧化镍	石墨烯薄膜	柔性复合电极材料
电导率[$S\ m^{-1}$]	绝缘	20600	14000

[0062] 实施例3

[0063] 一种石墨烯基柔性复合电极材料的制备方法，包括以下步骤：

[0064] S31.分别提供石墨烯和二维活性材料。

[0065] 电化学剥离石墨棒制备石墨烯：高纯石墨棒作为电极材料，铂片为对电极，0.1M $(NH_4)_2SO_4$水性溶液为电解质，工作电压为10V，剥离完全后，洗涤、超声、离心，收集少层石墨烯。

[0066] 液相超声剥离氢氧化镍颗粒制备氢氧化镍纳米片：在有机溶剂NMP中配置10mg/mL的氢氧化镍颗粒浓度，超声2h，离心，收集少层氢氧化镍纳米片。

[0067] S32.将石墨烯分散于有机溶剂NMP中，溶度为0.5mg/mL；将氢氧化镍纳米片分散于有机溶剂NMP中，溶度为0.5mg/mL。调整氢氧化镍与石墨烯的质量比为1:3，将两种分散液混合成混合分散液。

[0068] S33.将所述混合分散液进行真空抽滤，层层组装氢氧化镍和石墨烯成膜，50℃干燥后，即可获得氢氧化镍/石墨烯复合电极材料。

[0069] 实施例3的石墨烯薄膜、二维氢氧化镍、以及制备得到的柔性复合电极材料的电导率如表3所示。

[0070] 表3

[0071]

	氢氧化镍	石墨烯薄膜	柔性复合电极材料
电导率[$S\ m^{-1}$]	绝缘	20600	14100

[0072] 实施例4

[0073] 一种石墨烯基柔性复合电极材料的制备方法，包括以下步骤：

[0074] S41.分别提供石墨烯和二维活性材料。

[0075] 电化学剥离石墨棒制备石墨烯：以高纯石墨棒作为工作电极，铂片为对电极，0.1M Na_2SO_4水性溶液为电解质，工作电压为10V，剥离完全后，洗涤、超声、离心，收集少层石墨烯。

[0076] 化学法制备氢氧化钴纳米片：将1mL氨水(38％)溶于50mL水，逐渐滴加到50mL 0.04M $CoCl_2 \cdot 6H_2O$水性溶液中，60℃搅拌12h后收集干燥。

[0077] S42.将石墨烯分散于有机溶剂DMF中，溶度为0.5mg/mL；将氢氧化钴纳米片分散于有机溶剂DMF中，溶度为0.5mg/mL。调整氢氧化钴与石墨烯的质量比为1:3，将两种分散液混合分散2min，得到混合分散液。

[0078] S43.将所述混合分散液进行真空抽滤，层层组装氢氧化钴和石墨烯成膜，50℃干燥后，即可获得氢氧化钴/石墨烯复合电极材料。

[0079] 实施例4的石墨烯薄膜、二维氢氧化钴、以及制备得到的柔性复合电极材料的电导率如表4所示。

[0080] 表4

[0081]

	氢氧化钴	石墨烯薄膜	柔性复合电极材料
电导率[$S\ m^{-1}$]	绝缘	20600	14200

[0082] 实施例5

[0083] 一种石墨烯基柔性复合电极材料的制备方法，在上述实施例4制备氢氧化钴/石墨烯复合电极材料基础上，将所述氢氧化钴/石墨烯复合电极材料进行原位热处理，在Ar气氛下，升温速率5℃/min，到300℃保温2h，自然冷却，获得四氧化三钴/石墨烯复合电极材料。

[0084] 实施例5的石墨烯薄膜、四氧化三钴、以及制备得到的柔性复合电极材料的电导率如表5所示。

[0085] 表5

[0086]

	四氧化三钴	石墨烯薄膜	柔性复合电极材料
电导率[$S\ m^{-1}$]	绝缘	20600	14150

[0087] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

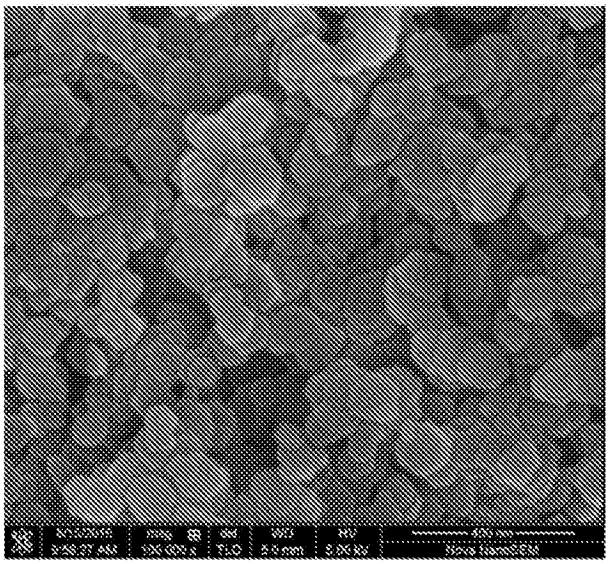


图1

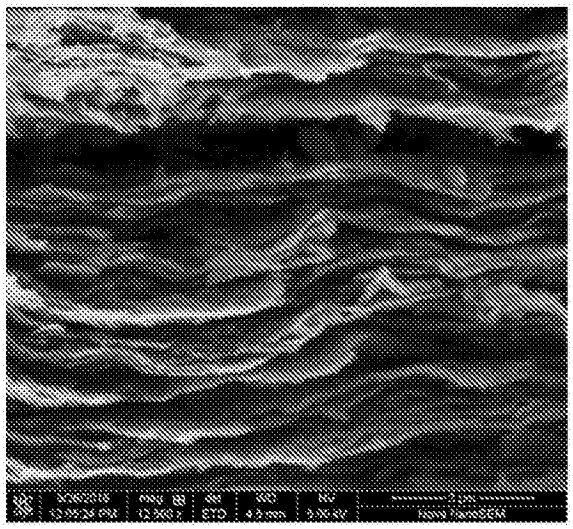


图2

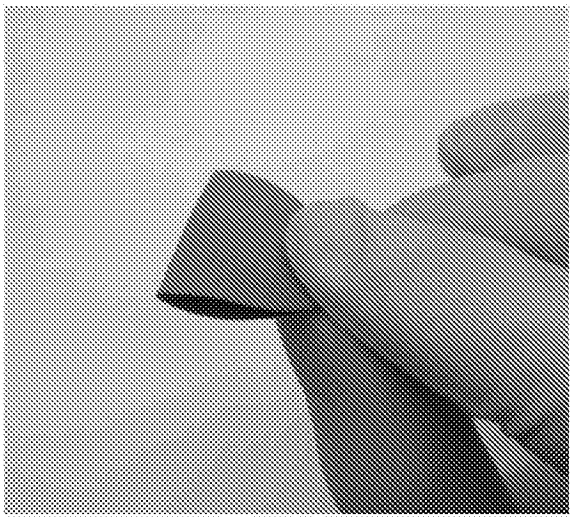


图3

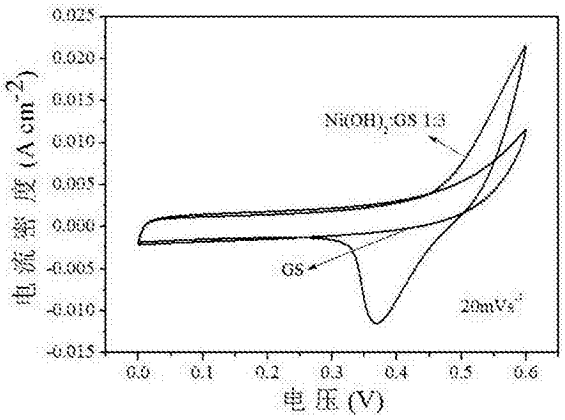

0.025
0.020
0.015
0.010
0.005
0.000
-0.005
-0.010
-0.015
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
电流密度 (A cm-2)
电压 (V)
Ni(OH)2-GS 1:3
GS
20mVs-1

图4