



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114709384 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 05

(21) 申请号 202210277161.X

(22) 申请日 2022.03.21

(71) 申请人 上海大学

地址 200444 上海市宝山区上大路99号

(72) 发明人 张久俊 吴倩 王琳琳

(74) 专利代理机构 上海上大专利事务所(普通合伙) 31205

专利代理师 顾勇华

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

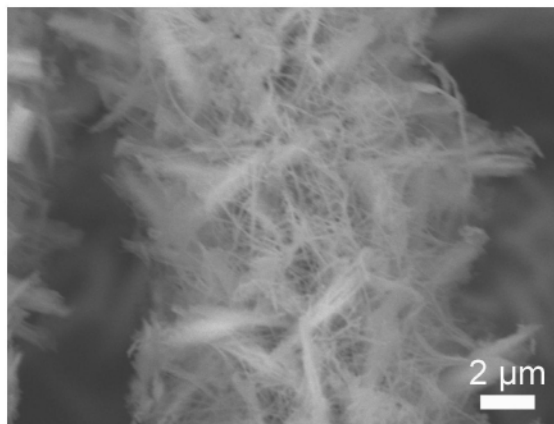
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

一种 $\text{Co}_x\text{P@N-C/CC}$ 柔性一体化锂离子电池负极材料、其制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种 $\text{Co}_x\text{P@N-C/CC}$ 柔性一体化锂离子电池负极材料、其制备方法及其应用,在有形的柔性碳材料基体材料CC表面上形成磷化钴 Co_xP 和N-C掺杂的复合材料层,复合材料层具有线片交织形貌结构;其中,磷化钴 Co_xP 中的 $1 < x < 2$ 。本发明方法通过水热合成法合成原位生长在碳布上的含钴前驱体,碳布上多巴胺包覆的钴前驱体,进行低温气相磷化,在磷化处理的同时外层包覆的多巴胺被碳化,进而获得 $\text{Co}_x\text{P@N-C/CC}$ 柔性一体化电极。本发明 $\text{Co}_x\text{P@N-C/CC}$ 自支撑的柔性电极可直接切片作为锂离子电池负极,且具有独特线片交织的形貌结构,该结构能有效增强离子传输,包覆氮掺杂的碳外层能提高材料的导电性、缓解材料在充放电过程中的体积膨胀,因此实现了高容量、高稳定性的电化学性能。



1. 一种 $\text{Co}_x\text{P@N-C/CC}$ 柔性一体化锂离子电池负极材料,其特征在于:在有形的柔性碳材料基体材料CC表面上形成磷化钴 Co_xP 和N-C掺杂的复合材料层,复合材料层具有线片交织形貌结构;其中,磷化钴 Co_xP 中的 $1 < x < 2$ 。

2. 一种权利要求1所述 $\text{Co}_x\text{P@N-C/CC}$ 柔性一体化锂离子电池负极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

a) 采用溶剂,配制钴盐和沉淀剂 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 的混合溶液,然后将碳布浸入到此混合溶液中,再通过水热合成方法,合成原位生长在碳布上的含钴前驱体;

b) 将获得的生长在碳布上的含钴前驱体浸入盐酸多巴胺的Tris-HCl缓冲溶液中,然后进行搅拌,获得碳布表面呈黑色的多巴胺包覆的钴前驱体;

c) 将在所述步骤b)中获得的多巴胺包覆的钴前驱体置于管式炉中,采用次磷酸钠作为磷源,进行低温气相磷化,在磷化处理的温度下同时将外层包覆的多巴胺进行碳化处理,最后得到 $\text{Co}_x\text{P@N-C/CC}$ 柔性一体化锂离子电池负极材料。

3. 根据权利要求2所述 $\text{Co}_x\text{P@N-C/CC}$ 柔性一体化锂离子电池负极材料的制备方法,其特征在于,在所述步骤a)中,在所述混合溶液中,钴盐与沉淀剂的摩尔浓度比为 $1:2 \sim 1:6$;所述混合溶液中采用的溶剂为去离子水和无水乙醇的混合溶液,其中去离子水和无水乙醇的体积比为 $1:3 \sim 3:1$ 。

4. 根据权利要求2所述 $\text{Co}_x\text{P@N-C/CC}$ 柔性一体化锂离子电池负极材料的制备方法,其特征在于,在所述步骤a)中,钴盐采用 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 中的至少一种。

5. 根据权利要求2所述 $\text{Co}_x\text{P@N-C/CC}$ 柔性一体化锂离子电池负极材料的制备方法,其特征在于,在所述步骤a)中,所述水热反应的温度为 $100 \sim 130^\circ\text{C}$,反应时间为 $7 \sim 12\text{h}$ 。

6. 根据权利要求2所述 $\text{Co}_x\text{P@N-C/CC}$ 柔性一体化锂离子电池负极材料的制备方法,其特征在于,在所述步骤b)中,盐酸多巴胺和Tris-HCl缓冲溶液的混合比例为 $20 \sim 50\text{mg}:40 \sim 100\text{mL}$,搅拌时间为 $10 \sim 36\text{h}$;采用Tris-HCl缓冲溶液的Tris浓度为 $2 \sim 5\text{mM}$ 。

7. 根据权利要求2所述 $\text{Co}_x\text{P@N-C/CC}$ 柔性一体化锂离子电池负极材料的制备方法,其特征在于,在所述步骤c)中,按照在所述步骤b)获得的多巴胺包覆的钴前驱体与磷源的质量比为 $1:10 \sim 1:40$ 的比例,进行低温气相磷化,磷源采用次磷酸钠,磷化的温度条件为 $300 \sim 400^\circ\text{C}$,磷化的时间为 $2 \sim 4\text{h}$,采用的气体为氮气和氩气中的任意一种或者二者的混合气体。

8. 一种权利要求1所述 $\text{Co}_x\text{P@N-C/CC}$ 柔性一体化锂离子电池负极材料的应用,应用于制备锂离子电池,包括正极、负极、隔膜和电解液,其特征在于:所述负极采用权利要求1所述 $\text{Co}_x\text{P@N-C/CC}$ 柔性一体化锂离子电池负极材料制成。

9. 根据权利要求8所述应用,其特征在于:所述锂离子电池在 0.2A/g 的电流密度下进行充放电循环测试,循环120圈后容量稳定保持在不低于 1018mAh/g 。

10. 根据权利要求9所述应用,其特征在于:所述锂离子电池在 0.2A/g 的电流密度下进行充放电循环测试,循环120圈后容量稳定保持在不低于 1169.1mAh/g 。

一种 $\text{Co}_x\text{P@N-C/CC}$ 柔性一体化锂离子电池负极材料、其制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备高容量和高稳定性能的具有独特线片交织形貌结构的锂离子电池负极材料、其方法和应用,本发明属于 Co_xP 柔性负极的制备领域。

背景技术

[0002] 随着便携式、柔性可穿戴电子设备的迅猛发展,柔性锂离子电池受到研究者的热烈关注。负极材料作为柔性锂离子电池的关键部件之一,对其高容量、循环稳定性和柔韧性提出了更高的要求。

[0003] 锂离子电池负极材料主要分为碳基材料、合金化反应类材料、金属氧化物、金属硫化物、金属磷化物等。金属磷化物具有相对较高的理论容量,电导率以及较低的极化电位等优点在最近这些年吸引了广大研究者的关注。在众多的金属磷化物中,磷化钴(Co_xP_y , $x=1,2$; $y=1,2,3,4$)因为具有多种热力学稳定的晶体结构、较高的理论容量、合适的工作电压、低成本等优势而得到研究者的高度关注。

[0004] 近年来,已有数篇研究报道制备了磷化钴作为锂离子电池负极材料,但是导电性差和体积膨胀大的缺点限制了其电化学性能,而且制备所得到的材料状态多为固体粉末,这种粉末材料通过涂布在集流体上的方法制备的电极在折叠弯曲时易造成电极材料脱离集流体,在充放电反应的过程中容易粉化,导致容量衰减严重。通过碳布基底原位生长活性物质的方法不仅可以得到柔韧性优异的电极,满足柔性锂离子电池的需要,还可以防止材料脱离粉化。此外,通过线片交织的形貌结构和包覆氮掺杂的碳外层,能有效增强离子传输、提高导电性、缓解体积膨胀,从而进一步提高电化学性能。

发明内容

[0005] 为了解决现有技术问题,本发明的目的在于克服已有技术存在的不足,提供一种 $\text{Co}_x\text{P@N-C/CC}$ 柔性一体化锂离子电池负极材料、其制备方法及其应用,本发明材料具有独特线片交织形貌结构,具有高容量、高稳定的锂离子电池性能,本发明的材料作为锂离子电池负极能够增强离子传输,提高导电性,有效缓解材料在循环过程中的体积膨胀问题,使其具有高容量和高稳定性。

[0006] 为达到上述发明创造目的,本发明采用如下技术方案:

[0007] 一种 $\text{Co}_x\text{P@N-C/CC}$ 柔性一体化锂离子电池负极材料,在有形的柔性碳材料基体材料CC表面上形成磷化钴 Co_xP 和N-C掺杂的复合材料层,复合材料层具有线片交织形貌结构;其中,磷化钴 Co_xP 中的 $1 < x < 2$ 。

[0008] 一种本发明 $\text{Co}_x\text{P@N-C/CC}$ 柔性一体化锂离子电池负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0009] a) 采用溶剂,配制钴盐和沉淀剂 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 的混合溶液,然后将碳布浸入到此混合溶液中,再通过水热合成方法,合成原位生长在碳布上的含钴前驱体;

[0010] b) 将获得的生长在碳布上的含钴前驱体浸入盐酸多巴胺的Tris-HCl缓冲溶液中, 然后进行搅拌, 获得碳布表面呈黑色的多巴胺包覆的钴前驱体;

[0011] c) 将在所述步骤b) 中获得的多巴胺包覆的钴前驱体置于管式炉中, 采用次磷酸钠作为磷源, 进行低温气相磷化, 在磷化处理的温度下同时将外层包覆的多巴胺进行碳化处理, 最后得到 $\text{Co}_x\text{P@N-C/CC}$ 柔性一体化锂离子电池负极材料。

[0012] 优选地, 在所述步骤a) 中, 在所述混合溶液中, 钴盐与沉淀剂的摩尔浓度比为1:2~1:6; 所述混合溶液中采用的溶剂为去离子水和无水乙醇的混合溶液, 其中去离子水和无水乙醇的体积比为1:3~3:1。

[0013] 优选地, 在所述步骤a) 中, 钴盐采用 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 中的至少一种。

[0014] 优选地, 在所述步骤a) 中, 所述水热反应的温度为100~130℃, 反应时间为7~12h。

[0015] 优选地, 在所述步骤b) 中, 盐酸多巴胺和Tris-HCl缓冲溶液的混合比例为20~50mg:40~100mL, 搅拌时间为10~36h; 采用Tris-HCl缓冲溶液的Tris浓度为2~5mM。

[0016] 优选地, 在所述步骤c) 中, 按照在所述步骤b) 的多巴胺包覆的钴前驱体与磷源的质量比为1:10~1:40的比例, 进行低温气相磷化, 磷源采用次磷酸钠, 磷化的温度条件为300~400℃, 磷化的时间为2~4h, 采用的气体为氮气和氩气中的任意一种或者二者的混合气体。

[0017] 一种本发明 $\text{Co}_x\text{P@N-C/CC}$ 柔性一体化锂离子电池负极材料的应用, 应用于制备锂离子电池, 包括正极、负极、隔膜和电解液, 其特征在于: 所述负极本发明 $\text{Co}_x\text{P@N-C/CC}$ 柔性一体化锂离子电池负极材料制成。

[0018] 优选地, 所述锂离子电池在0.2A/g的电流密度下进行充放电循环测试, 循环120圈后容量稳定保持在不低于1018mAh/g。

[0019] 进一步优选地, 所述锂离子电池在0.2A/g的电流密度下进行充放电循环测试, 循环120圈后容量稳定保持在不低于1169.1mAh/g。

[0020] 本发明与现有技术相比较, 具有如下显而易见的突出实质性特点和显著优点:

[0021] 1. 本发明用碳布作为基底原位生长活性物质获得的自支撑柔性一体化电极, 具备优异的柔韧性, 满足柔性电池的需要, 还可以防止在电化学反应的过程中活性物质从集流体上分离;

[0022] 2. 本发明通过线片交织的形貌结构能有效增强离子传输, 包覆氮掺杂的碳外层能提高材料的导电性、缓解材料在充放电过程中的体积膨胀, 从而进一步实现高容量和高循环稳定性;

[0023] 实验表明, 在0.2A/g的电流密度下进行充放电测试, 循环120圈后容量稳定保持在1169.1mAh/g;

[0024] 3. 本发明方法简单易行, 成本低, 适合推广使用。

附图说明

[0025] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案, 下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍, 当然, 以下描述中的附图仅仅是本发明的

实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据提供的附图获得其他的附图。

[0026] 图1为本发明实施例1中负极材料的XRD图。

[0027] 图2为本发明实施例1中负极材料的SEM图。

[0028] 图3为本发明实施例1中负极材料的柔韧性展示图。

[0029] 图4为本发明实施例1中负极材料的拉曼光谱图。

[0030] 图5为本发明实施例1锂离子电池在电流密度为0.2A/g时充放电循环测试。

[0031] 图6为本发明实施例2锂离子电池在电流密度为0.2A/g时充放电循环测试。

[0032] 图7为本发明实施例3锂离子电池在电流密度为0.2A/g时充放电循环测试。

具体实施方式

[0033] 以下结合具体的实施例子对上述方案做进一步说明,本发明的优选实施例详述如下:本发明提供一种制备具有独特线片交织形貌结构的 $\text{Co}_x\text{P@N-C/CC}$ ($1 < x < 2$) 柔性一体化负极的方法及高容量、高稳定的锂离子电池性能。包括以下步骤:

[0034] a) 配置一定摩尔浓度比的钴盐 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等) 和沉淀剂 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 的混合溶液,将碳布浸入到此混合溶液中,再通过水热合成方法合成原位生长在碳布上的含钴前驱体;所述混合溶液中钴盐包括上述所有钴盐。

[0035] b) 将获得的生长在碳布上的含钴前驱体浸入一定质量的盐酸多巴胺的Tris-HCl缓冲溶液中,然后搅拌一定时间,获得碳布表面呈现黑色的多巴胺包覆的钴前驱体。

[0036] c) 将步骤b) 获得的多巴胺包覆的钴前驱体置于管式炉中,采用次磷酸钠作为磷源按一定质量比进行低温气相磷化,在磷化处理的温度下同时将外层包覆的多巴胺进行碳化处理,最后得到 $\text{Co}_x\text{P@N-C/CC}$ ($1 < x < 2$) 柔性一体化锂离子电池负极。

[0037] 本发明提供一种制备具有独特线片交织形貌结构的 $\text{Co}_x\text{P@N-C/CC}$ ($1 < x < 2$) 柔性一体化负极的方法及高容量、高稳定的锂离子电池性能。

[0038] 本发明所制备的自支撑柔性一体化电极,具备优异的柔韧性,满足柔性电池的需要,还可以防止活性物质从集流体上分离。此外,通过线片交织的形貌结构能有效增强离子传输,包覆氮掺杂的碳外层能提高材料的导电性、缓解材料在充放电过程中的体积膨胀,从而进一步实现高容量和高循环稳定性。

[0039] 本发明提供一种锂离子电池,包括正极、负极、隔膜和电解液,所述负极包括所述的自支撑柔性的锂离子电池负极材料。

[0040] 本发明对所述电极、隔膜和电解液的种类没有特殊的限制。具体的:所述的正极可采用锂片;所述的负极直接采用合成的自支撑柔性一体化电极;所述隔膜可采用聚丙烯微孔膜;所述电解液可采用使用1M的 LiPF_6 的三组分混合溶剂 $\text{EC:DMC:EMC}=1:1:1$ 并添加1%的FEC的混合液,组装成CR2016模拟电池。

[0041] 本发明使用0.2A/g电流进行恒流充放电实验,测试所述锂离子电池的循环性能,充放电电压范围为0.01~3V。采用武汉市蓝电电子股份有限公司CT2001A电池测试系统测试电池的电化学性能,在室温条件测试。结果表明,本发明中的锂离子电池在0.2A/g的电流密度下充放电,循环120圈后容量稳定保持在1169.1mAh/g,具有超高容量以及优异的稳定性。

[0042] 本发明优选钴盐为 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,发挥沉淀剂作用的物质为 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$,所述摩尔浓度比优选为1:4,优选所述的溶剂去离子水和无水乙醇的比例为1:1,水热反应的温度条件优选为 100°C ,时间条件优选为6h。优选所述Tris-HCl缓冲溶液的摩尔浓度为2.5mM,体积为50mL,盐酸多巴胺的质量为25mg,搅拌的时间为14h。优选所述的多巴胺包覆的钴前驱体与磷源的比例为1:20,温度条件优选为 350°C ,时间条件为3h,气体优选为氮气。

[0043] 为了进一步说明本发明,以下结合实施例对本发明提供一种制备具有独特线片交织形貌结构的 $\text{Co}_x\text{P@N-C/CC}$ ($1 < x < 2$) 柔性一体化负极的方法及高容量、高稳定的锂离子电池性能进行详细描述,但不能将其理解为对本发明保护范围的限定。

[0044] 实施例1:

[0045] 在本实施例中,一种 $\text{Co}_x\text{P@N-C/CC}$ 柔性一体化锂离子电池负极材料,在有形的柔性碳材料基体材料CC表面上形成磷化钴 Co_xP 和N-C掺杂的复合材料层,复合材料层具有线片交织形貌结构;其中,磷化钴 Co_xP 中的 $1 < x < 2$ 。

[0046] 一种本实施例 $\text{Co}_x\text{P@N-C/CC}$ 柔性一体化锂离子电池负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0047] a) 配制摩尔浓度比为1:4的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 的混合溶液,溶剂为体积比为1:1的去离子水和无水乙醇,搅拌均匀后转移到反应釜内衬中,并将前处理过的碳布倾斜放入其中,再通过水热合成方法,在 100°C 下水热反应8h合成原位生长在碳布上的含钴前驱体;

[0048] b) 称取25mg盐酸多巴胺分散到配制好的50mL的Tris浓度为2.5mM的Tris-HCl缓冲溶液中,将获得的生长在碳布上的含钴前驱体浸入盐酸多巴胺的Tris-HCl缓冲溶液中,然后进行搅拌14h,获得碳布表面呈黑色的多巴胺包覆的钴前驱体;

[0049] c) 取出经过上述处理后获得的在所述步骤b)中的产物多巴胺包覆的钴前驱体,将多巴胺包覆的钴前驱体用去离子水反复冲洗并干燥,然后将多巴胺包覆的钴前驱体置于管式炉中,按照多巴胺包覆的钴前驱体与磷源的质量比为1:20的比例,采用次磷酸钠作为磷源,在氮气氛围中 350°C 下反应3h,进行低温气相磷化,在磷化处理的温度下同时将外层包覆的多巴胺进行碳化处理,最后得到具有独特线片交织形貌结构的 $\text{Co}_x\text{P@N-C/CC}$ 自支撑柔性一体化电极材料。

[0050] 实验测试分析:

[0051] 本实施例最终产物的XRD如图1所示,特征峰与CoP (JCPDS:29-0497) 和 Co_2P (JCPDS:32-0306) 对应。扫描电镜图如图2所示,视场中呈现线片交织的结构。将制得的自支撑柔性电极进行弯折测试,如图3所示,发现材料具有良好的柔韧特性。将制备得到的产物进行拉曼测试,由图4可以看出,可以看出 $A_D/A_G = 3.34$,表明材料中具有很多缺陷。将产物进行充放电循环测试,其结果如图5所示,在0.2A/g下循环120圈后,容量保持在1169.1mAh/g,表现出超高容量和优异的循环稳定性。

[0052] 本实施例采用碳布作为基底原位生长活性物质获得的自支撑柔性一体化电极,具备优异的柔韧性,满足柔性电池的需要,还可以防止在电化学反应的过程中活性物质从集流体上分离。此外,本实施例通过线片交织的形貌结构能有效增强离子传输,包覆氮掺杂的碳外层能提高材料的导电性、缓解材料在充放电过程中的体积膨胀,从而进一步实现高容量和高循环稳定性。

[0053] 实施例2

[0054] 本实施例与实施例1基本相同,特别之处在于:

[0055] 在本实施例中,一种本实施例 $\text{Co}_x\text{P@N-C/CC}$ 柔性一体化锂离子电池负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0056] a) 配制摩尔浓度比为1:5的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 的混合溶液,溶剂为体积比为1:1的去离子水和无水乙醇,搅拌均匀后转移到反应釜内衬中,并将前处理过的碳布倾斜放入其中,再通过水热合成方法,在110℃下水热反应9h合成原位生长在碳布上的含钴前驱体;

[0057] b) 称取20mg盐酸多巴胺分散到配制好的40mL的Tris浓度为2.0mM的Tris-HCl缓冲溶液中,将获得的生长在碳布上的含钴前驱体浸入盐酸多巴胺的Tris-HCl缓冲溶液中,然后进行搅拌16h,获得碳布表面呈黑色的多巴胺包覆的钴前驱体;

[0058] c) 取出经过上述处理后获得的在所述步骤b)中的产物多巴胺包覆的钴前驱体,将多巴胺包覆的钴前驱体用去离子水反复冲洗并干燥,然后将多巴胺包覆的钴前驱体置于管式炉中,按照多巴胺包覆的钴前驱体与磷源的质量比为1:15的比例,采用次磷酸钠作为磷源,在氮气氛围中400℃下反应2h,进行低温气相磷化,在磷化处理的温度下同时将外层包覆的多巴胺进行碳化处理,最后得到具有独特线片交织形貌结构的 $\text{Co}_x\text{P@N-C/CC}$ 自支撑柔性一体化电极材料。

[0059] 实验表明,如图6所示,在0.2A/g的电流密度下进行充放电测试,循环120圈后容量稳定保持在1088mAh/g。本实施例采用碳布作为基底原位生长活性物质获得的自支撑柔性一体化电极,具备优异的柔韧性,满足柔性电池的需要,还可以防止在电化学反应的过程中活性物质从集流体上分离。此外,本实施例通过线片交织的形貌结构能有效增强离子传输,包覆氮掺杂的碳外层能提高材料的导电性、缓解材料在充放电过程中的体积膨胀,从而进一步实现高容量和高循环稳定性。

[0060] 实施例3

[0061] 本实施例与上述实施例基本相同,特别之处在于:

[0062] 在本实施例中,一种本实施例 $\text{Co}_x\text{P@N-C/CC}$ 柔性一体化锂离子电池负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0063] a) 配制摩尔浓度比为1:3的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 的混合溶液,溶剂为体积比为1.5:1的去离子水和无水乙醇,搅拌均匀后转移到反应釜内衬中,并将前处理过的碳布倾斜放入其中,再通过水热合成方法,在120℃下水热反应10h合成原位生长在碳布上的含钴前驱体;

[0064] b) 称取30mg盐酸多巴胺分散到配制好的80mL的Tris浓度为3.0mM的Tris-HCl缓冲溶液中,将获得的生长在碳布上的含钴前驱体浸入盐酸多巴胺的Tris-HCl缓冲溶液中,然后进行搅拌18h,获得碳布表面呈黑色的多巴胺包覆的钴前驱体;

[0065] c) 取出经过上述处理后获得的在所述步骤b)中的产物多巴胺包覆的钴前驱体,将多巴胺包覆的钴前驱体用去离子水反复冲洗并干燥,然后将多巴胺包覆的钴前驱体置于管式炉中,按照多巴胺包覆的钴前驱体与磷源的质量比为1:25的比例,采用次磷酸钠作为磷源,在氮气氛围中300℃下反应4h,进行低温气相磷化,在磷化处理的温度下同时将外层包覆的多巴胺进行碳化处理,最后得到具有独特线片交织形貌结构的 $\text{Co}_x\text{P@N-C/CC}$ 自支撑柔

性一体化电极材料。

[0066] 实验表明,如图7所示,在0.2A/g的电流密度下进行充放电测试,循环120圈后容量稳定保持在1018mAh/g。本实施例采用碳布作为基底原位生长活性物质获得的自支撑柔性一体化电极,具备优异的柔韧性,满足柔性电池的需要,还可以防止在电化学反应的过程中活性物质从集流体上分离。此外,本实施例通过线片交织的形貌结构能有效增强离子传输,包覆氮掺杂的碳外层能提高材料的导电性、缓解材料在充放电过程中的体积膨胀,从而进一步实现高容量和高循环稳定性。

[0067] 本发明上述实施例制备具有独特线片交织形貌结构的 $\text{Co}_x\text{P@N-C/CC}$ 柔性一体化负极,具有高容量、高稳定的锂离子电池性能。上述实施例方法包括以下步骤:配制一定摩尔浓度比的钴盐和沉淀剂 $\text{Co}(\text{NH}_2)_2$ 的混合溶液,后将碳布浸入到此混合溶液中,再通过水热合成法合成原位生长在碳布上的含钴前驱体。所述钴盐包括上述所有钴的化合物;然后将获得的生长在碳布上的含钴前驱体浸入一定质量的盐酸多巴胺的Tris-HCl缓冲溶液中,搅拌一定时间,获得碳布上多巴胺包覆的钴前驱体;再将获得的碳布上多巴胺包覆的钴前驱体,采用次磷酸钠作为磷源,按一定质量比进行低温气相磷化,在磷化处理的同时外层包覆的多巴胺被碳化,进而获得 $\text{Co}_x\text{P@N-C/CC}$ 柔性一体化电极,并用于锂离子电池负极。本发明上述实施例制备的 $\text{Co}_x\text{P@N-C/CC}$ 自支撑的柔性电极可直接切片作为锂离子电池负极,且具有独特线片交织的形貌结构,该结构能有效的增强离子传输,包覆氮掺杂的碳外层能提高材料的导电性、缓解材料在充放电过程中的体积膨胀,因此实现了高容量、高稳定性的电化学性能。实验表明,本发明中的 $\text{Co}_x\text{P@N-C/CC}$ 柔性一体化电极组装的锂离子电池,在0.2A/g的电流密度下进行充放电测试,循环120圈后,实施例1容量稳定保持在不低于1169.1mAh/g,实施例2容量稳定保持在1088mAh/g,实施例3容量稳定保持在1018mAh/g,具有高容量和好的稳定性。与现有技术相比,本发明制备操作简单且成本低廉,所得到的 $\text{Co}_x\text{P@N-C/CC}$ 柔性一体化电极的电化学性能优异,且具有良好的柔韧性,满足柔性电池的需要以及可拓展应用于其他柔性电子器件中。

[0068] 上面对本发明实施例结合附图进行了说明,但本发明不限于上述实施例,还可以根据本发明的发明创造的目的做出多种变化,凡依据本发明技术方案的精神实质和原理下做的改变、修饰、替代、组合或简化,均应为等效的置换方式,只要符合本发明的发明目的,只要不背离本发明的技术原理和发明构思,都属于本发明的保护范围。

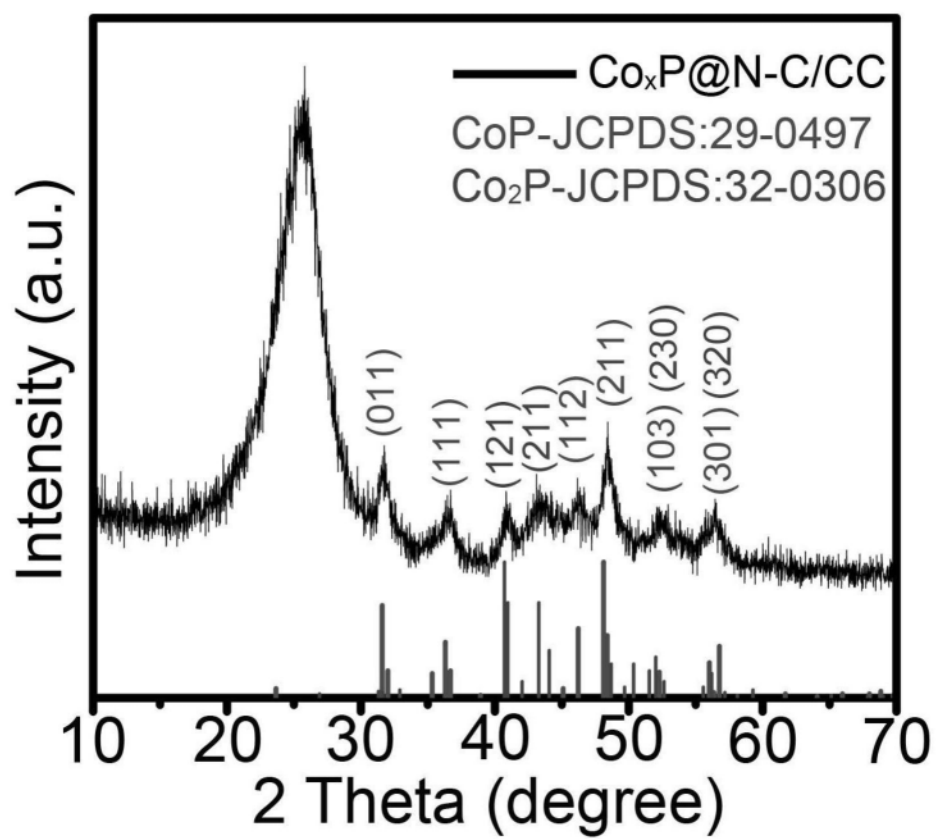


图1

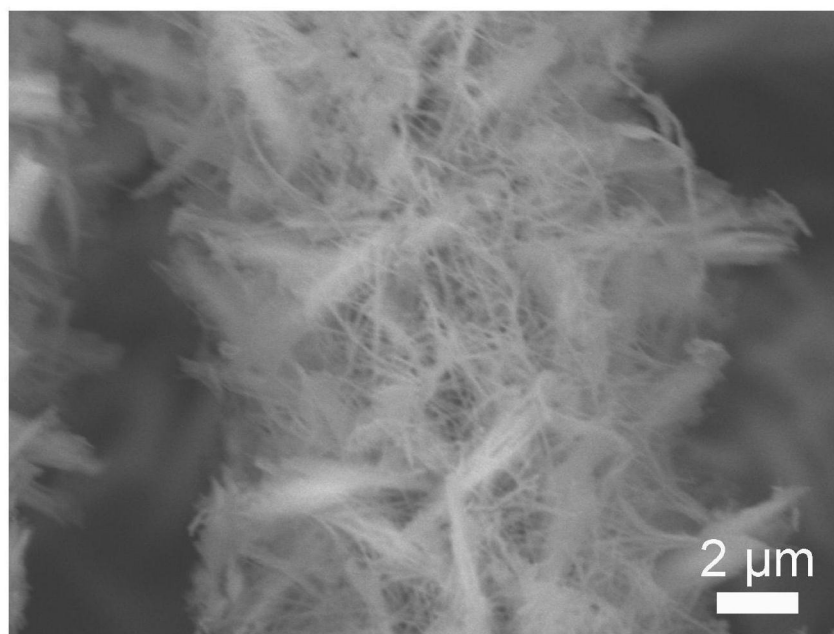


图2

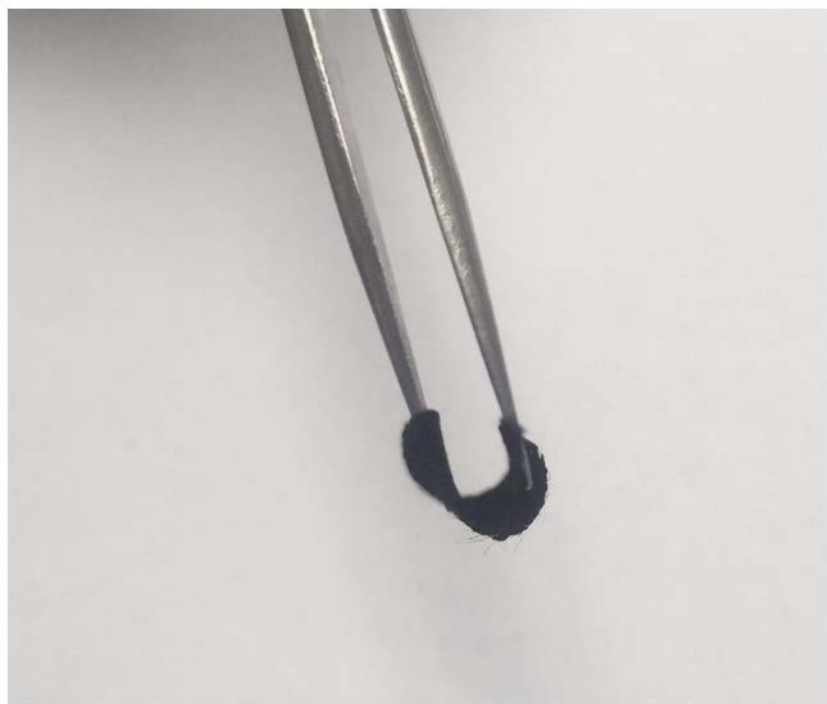


图3

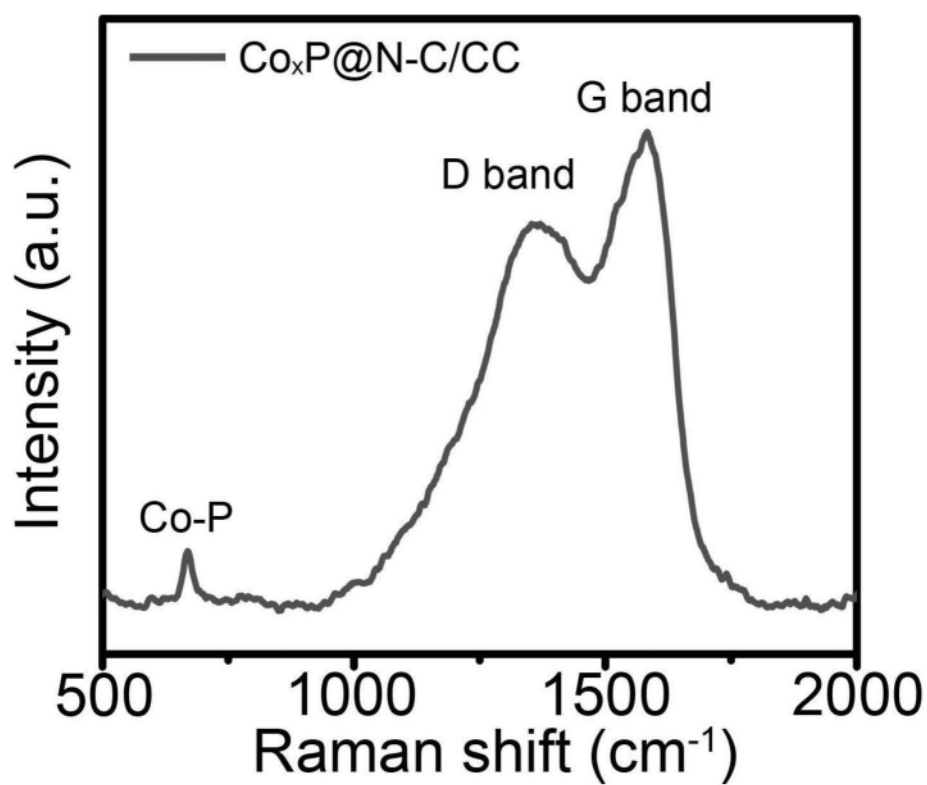


图4

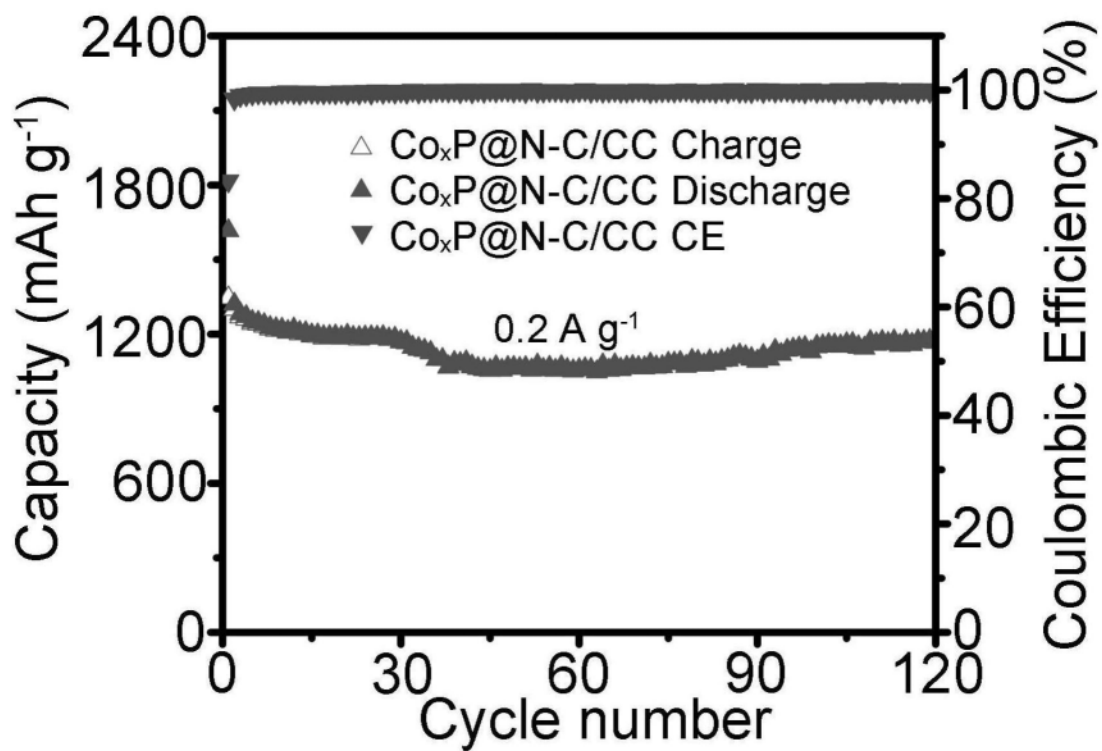


图5

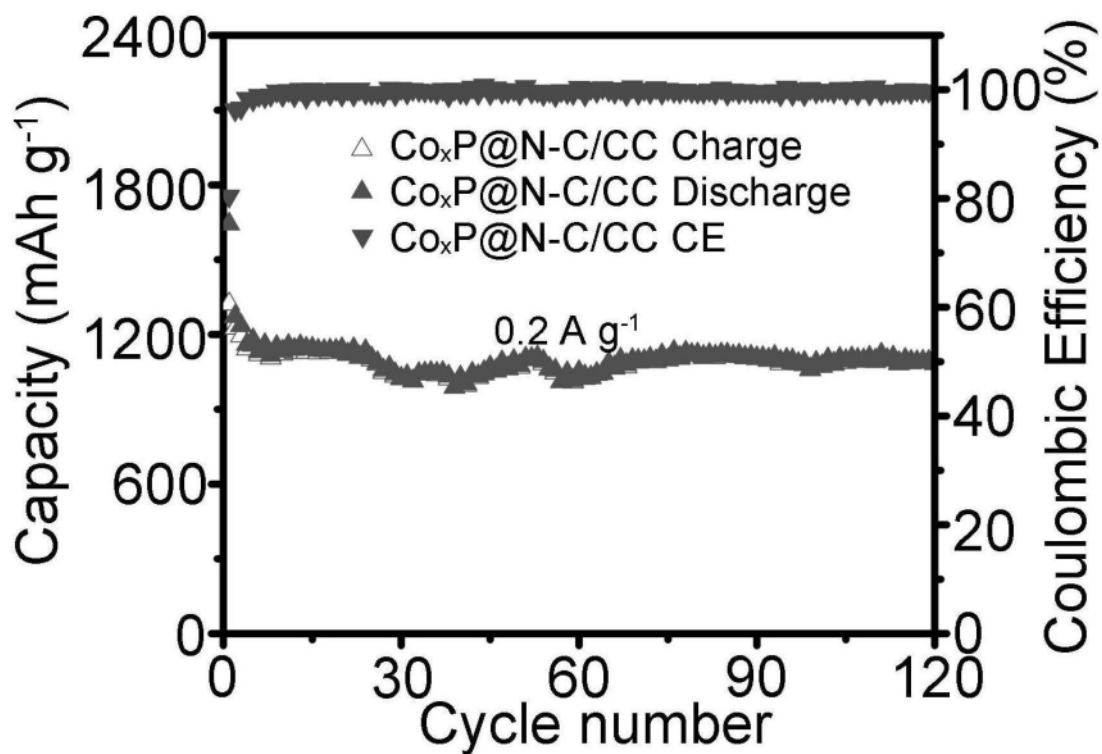


图6

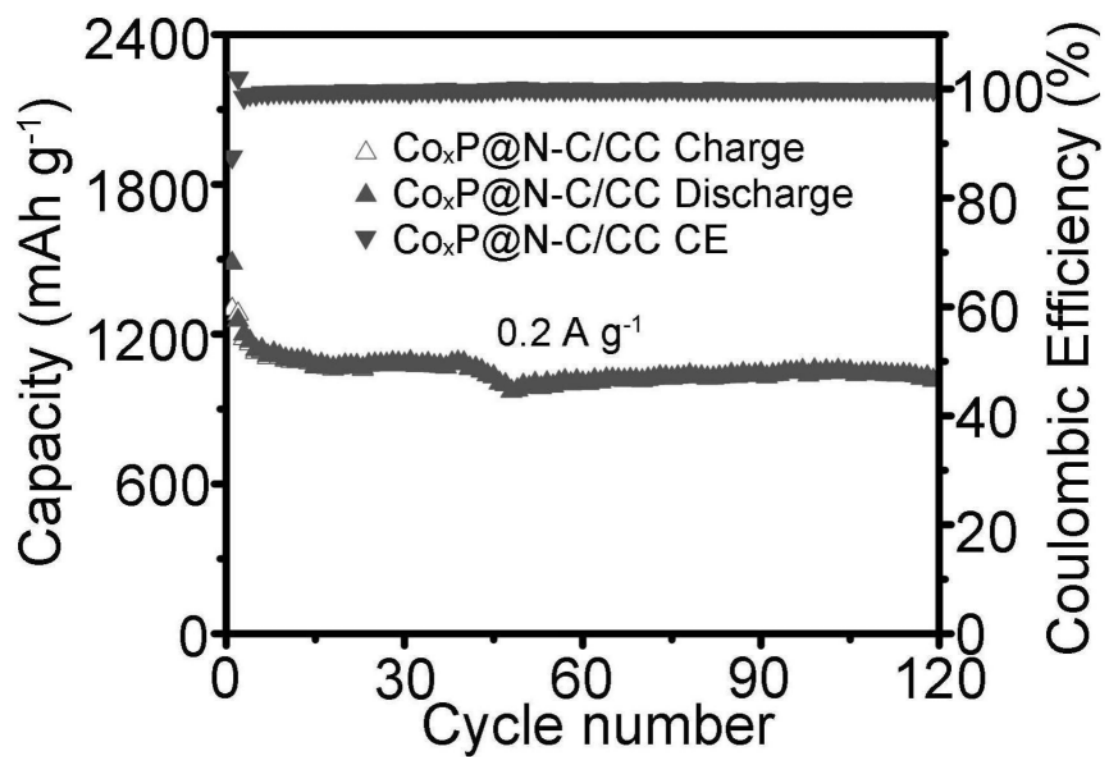


图7