



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 117936756 B

(45) 授权公告日 2024.06.18

(21) 申请号 202410331221.0

(22) 申请日 2024.03.22

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 117936756 A

(43) 申请公布日 2024.04.26

(73) 专利权人 浙江煌能新能源科技有限公司

地址 313000 浙江省湖州市长兴县画溪街道雉洲大道177-1号

(72) 发明人 蔡明军

(74) 专利代理机构 苏州科权知识产权代理事务

所(普通合伙) 32561

专利代理师 施王蓉

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/583 (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

C01B 32/184 (2017.01)

C01B 32/05 (2017.01)

C01G 39/06 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(56) 对比文件

CN 104409703 A, 2015.03.11

Wang, JY等. A molybdenum disulfide/reduced oxide-graphene nanoflakelet-on-sheet structure for lithium ion batteries. 《APPLIED SURFACE SCIENCE》. 2017, (第399期), 237-244.

审查员 高镭飞

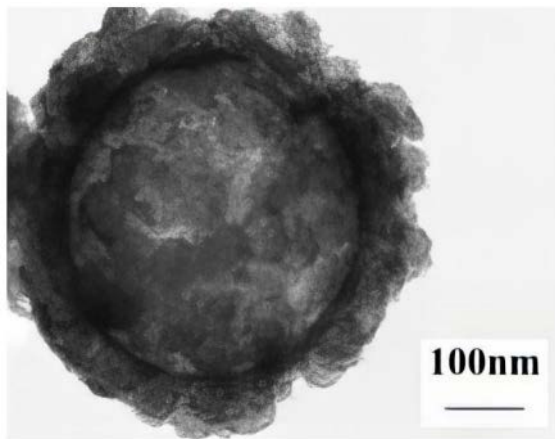
权利要求书3页 说明书23页 附图8页

(54) 发明名称

一种钠离子电池类石墨烯超薄纳米负极材料、其制备方法及应用

(57) 摘要

本发明属于电池材料技术领域,提供了一种钠离子电池类石墨烯超薄纳米负极材料、其制备方法及应用,包括:溴代十六烷基三甲胺和去离子水混合形成混合溶剂,L-半胱氨酸和二水合钼酸钠加入混合溶剂形成反应溶液,反应后得到二硫化钼粉末,置于氨气气氛下热处理得到氮掺杂二硫化钼粉末;二硫化钼粉末重复加热和冷却至少两次得到中间产物,中间产物与分散溶剂混合并超声分散得到二硫化钼分散液,离心干燥后得到二硫化钼纳米片;还原氧化石墨烯和二硫化钼纳米片加入壳聚糖溶液中形成混合液,逐滴加入凝固浴中形成复合凝胶微球,浸泡硅烷偶联剂溶液中得到改性复合负极粉末;改性复合负极粉末加入多巴胺溶液,洗涤离心过滤和干燥后得到负极材料。



1. 一种钠离子电池类石墨烯超薄纳米负极材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括:

(I) 将氧化石墨烯分散于去离子水中,经超声分散后得到氧化石墨烯分散液;向所述氧化石墨烯分散液中加入氨水和水合肼,混合均匀后得到反应前体溶液;将所述反应前体溶液转移至反应釜中进行水热还原反应得到还原产物,所述还原产物经冷冻干燥后得到还原氧化石墨烯;

(II) 将溴代十六烷基三甲胺和去离子水混合形成混合溶剂,将L-半胱氨酸和二水合钼酸钠加入所述混合溶剂中,超声分散后形成反应溶液;将所述反应溶液注入反应釜中进行水热反应,对反应产物进行洗涤、离心和干燥,得到二硫化钼粉末;二硫化钼粉末置于氨气氛下进行热处理,随后降至室温,得到氮掺杂二硫化钼粉末;

(III) 将步骤(II)得到的所述氮掺杂二硫化钼粉末置于坩埚中,将坩埚转移至管式炉内,对氮掺杂二硫化钼粉末进行加热,随后取出坩埚并倒入液氮对氮掺杂二硫化钼粉末进行冷却直至所述液氮气化,对氮掺杂二硫化钼粉末重复加热操作和冷却操作至少两次,得到中间产物;将中间产物与分散溶剂混合并超声分散得到氮掺杂二硫化钼分散液,经离心、干燥后得到氮掺杂二硫化钼纳米片;

(IV) 将壳聚糖分散于乙酸溶液中形成壳聚糖溶液,所述乙酸溶液中的乙酸和去离子水的体积比为1:(30~40);将步骤(I)得到的还原氧化石墨烯以及步骤(III)得到的氮掺杂二硫化钼纳米片加入所述壳聚糖溶液中,其中,所述还原氧化石墨烯与所述壳聚糖溶液中的壳聚糖的质量比为(0.1~0.2):1,所述氮掺杂二硫化钼纳米片与所述壳聚糖溶液中的壳聚糖的质量比为(0.05~0.06):1,经机械搅拌和超声分散后形成混合液;将所述混合液逐滴加入凝固浴中形成复合凝胶微球,将所述复合凝胶微球浸泡于硅烷偶联剂溶液中,随后取出进行冷冻干燥,得到改性复合负极粉末;

(V) 将多巴胺加入Tris-HCl缓冲溶液中混合搅拌直至多巴胺溶解,得到多巴胺溶液;将步骤(IV)得到的改性复合负极粉末加入所述多巴胺溶液中,所述改性复合负极粉末与所述多巴胺溶液中的多巴胺的质量比为1:(0.2~0.3),在室温下恒温振荡反应得到反应产物,在振荡反应过程中,多巴胺通过氧化自聚合反应在还原氧化石墨烯和氮掺杂二硫化钼纳米片表面形成多孔结构的聚多巴胺层,对所述反应产物依次进行洗涤、离心、过滤、干燥和碳化,在碳化过程中,聚多巴胺层转化为包覆于改性复合负极粉末表面的碳壳结构,最终得到所述钠离子电池类石墨烯超薄纳米负极材料。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(I)中,所述氧化石墨烯分散液中的氧化石墨烯的浓度为1~3mg/mL;

所述超声分散处理的超声功率为400~500W;

所述超声分散处理的时间为1~3h;

所述氨水与所述氧化石墨烯分散液的体积比为(0.01~0.05):1;

所述水合肼与所述氧化石墨烯分散液的体积比为(0.01~0.02):1;

所述水热还原反应的温度为150~250°C;

所述水热还原反应的时间为1~5h;

所述冷冻干燥的真空度为10~30Pa;

所述冷冻干燥的温度为-50~-30°C;

所述冷冻干燥的时间为12~24h。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(II)中,所述混合溶剂中溴代十六烷基三甲胺的浓度为0.01~0.05mol/L;

所述反应溶液中二水合钼酸钠的浓度为40~50g/L;

所述二水合钼酸钠与L-半胱氨酸的质量比为1:(0.2-0.8);

所述水热反应的温度为150~200°C;

所述水热反应的时间为25~30h;

所述热处理的升温速率为2~5°C/min;

所述热处理的保温时间为1~3h;

所述热处理的加热温度为400~600°C。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(III)中,所述管式炉的加热温度为150~250°C;

所述管式炉的加热时间为1~2h;

所述液氮与所述氮掺杂二硫化钼粉末的比例为1L:(10~20)g;

所述分散溶剂包括异丙醇;

所述超声分散处理的超声功率为200~300W;

所述超声分散的时间为1~5h;

所述氮掺杂二硫化钼分散液中的中间产物的浓度为5~15g/L;

所述离心的转速为2000~3000rpm;

所述离心的时间为10~20min。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(IV)中,所述乙酸溶液由乙酸和去离子水组成;

所述壳聚糖溶液中的壳聚糖的浓度为2~3mg/mL;

所述机械搅拌的转速为700~800r/min;

所述超声分散处理的超声功率为800~900W;

所述超声分散的时间为30~40min。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(IV)中,所述凝固浴为氯化钙溶液或硫酸钠溶液;

所述凝固浴的质量分数为2~3wt%;

所述混合液滴入凝固浴的液滴量为0.1~0.2mL;

所述硅烷偶联剂溶液由硅烷偶联剂和乙醇水溶液组成;

所述硅烷偶联剂溶液中的硅烷偶联剂的质量分数为10~20wt%;

所述复合凝胶微球在所述硅烷偶联剂溶液中的浸泡时间为1~5h;

所述冷冻干燥的时间为-90~-70°C;

所述冷冻干燥的温度为10~20h。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(V)中,所述多巴胺溶液中多巴胺的浓度为1~5mg/mL;

所述恒温振荡反应的温度为20~30°C;

所述恒温振荡反应的转速为100~200rpm;

所述恒温振荡反应的时间为5~7h;  
所述干燥的温度为80~100°C;  
所述干燥的时间为4~6h;  
所述碳化的升温速率为1-5°C/min;  
所述碳化的保温时间为1-3h;  
所述碳化的加热温度为500-600°C。

8. 一种采用权利要求1至7任一项所述的制备方法制备得到的钠离子电池类石墨烯超薄纳米负极材料。

9. 一种负极片,其特征在於,所述负极片包括负极集流体以及设置于所述负极集流体表面的负极活性物质层,所述负极活性物质层包括权利要求8所述的钠离子电池类石墨烯超薄纳米负极材料。

10. 一种钠离子电池,其特征在於,所述钠离子电池包括外壳和位于所述外壳内的电芯,所述外壳内注入电解液;所述电芯包括依次层叠的正极片、隔膜和负极片,所述负极片为权利要求9所述的负极片。

## 一种钠离子电池类石墨烯超薄纳米负极材料、其制备方法及应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于电池材料技术领域,涉及一种钠离子电池类石墨烯超薄纳米负极材料、其制备方法及应用。

### 背景技术

[0002] 随着石油、天然气等不可再生石化燃料的耗竭日益受到关注,以及空气污染和温室效应成为全球性的问题。解决能源问题、走低碳经济道路实现可持续发展已经成为世界各国的普遍共识。新能源汽车主要依靠二次电池储存能量,二次电池能够反复充放电,效率高、环境适应性强,具有更好的经济实用性,成为储能研究的主要方向。

[0003] 锂离子电池由于具有高能量密度、高电压、低自放电、循环性能好等优异的电性能,在3C产品和储能领域都得到了广泛的应用。但由于锂属资源稀缺,难于满足大规模储电要求。从资源与成本方面考虑,采用金属钠取代金属锂制备的钠离子电池,由于在大规模储能方面更具有优势,因此成为了人们关注的热点。

[0004] 钠离子电池具有与锂离子电池具有相似的工作机理,与锂相比,钠具有高储量、低成本等优势,是锂离子电池的可靠替代品。但在实际应用中,钠离子电池的循环稳定性、倍率性能和容量性能都还有很大的提升空间。因此,研发高性能、低成本的新型电极材料,特别是适于 $\text{Na}^+$ 脱嵌的负极材料,是实现钠离子电池商业化的重要课题。

[0005] 目前研究较多的钠离子电池负极材料主要是各种碳基材料,如石墨、中间相碳微球、硬碳等,碳基材料的电化学性能与其结构有密切关系,同时,金属基材料由于较高的理论容量,也是一类理想的钠离子电池负极材料,其中常见的有金属合金、金属氧化物及金属硫化物等。二维过渡金属硫化物具有低成本和高理论比容量的特点,成为钠电池负极材料的研究热点;由于层间距大、层间作用力比较弱,金属硫化物更容易与 $\text{Na}^+$ 发生合金化反应,很容易实现 $\text{Na}^+$ 的可逆电化学脱嵌,可有效提高电池的可逆容量。其中,二硫化钼是一种典型的二维过渡金属硫化物,具有理论容量高的优点,但其导电性较差,导致其倍率性能不理想。

### 发明内容

[0006] 针对现有技术存在的不足,本发明的目的在于提供一种钠离子电池类石墨烯超薄纳米负极材料、其制备方法及应用,本发明以还原氧化石墨烯为骨架,将氮掺杂二硫化钼纳米片负载于还原氧化石墨烯表面,制备得到了多级花簇球状结构的改性复合负极粉末,并在改性复合负极粉末形成了经多巴胺碳化后的碳壳,最终制备得到了核壳结构的类石墨烯超薄纳米负极材料,将其作为钠离子电池的负极材料使用时可以表现出优异的循环稳定性以及高倍率性能。

[0007] 为达此目的,本发明采用以下技术方案:

[0008] 第一方面,本发明提供了一种钠离子电池类石墨烯超薄纳米负极材料的制备方

法,所述制备方法包括:

[0009] (I)将氧化石墨烯分散于去离子水中,经超声分散后得到氧化石墨烯分散液;向所述氧化石墨烯分散液中加入氨水和水合肼,混合均匀后得到反应前体溶液;将所述反应前体溶液转移至反应釜中进行水热还原反应得到还原产物,所述还原产物经冷冻干燥后得到还原氧化石墨烯;

[0010] (II)将溴代十六烷基三甲胺和去离子水混合形成混合溶剂,将L-半胱氨酸和二水合钼酸钠加入所述混合溶剂中,超声分散后形成反应溶液;将所述反应溶液注入反应釜中进行水热反应,对反应产物进行洗涤、离心和干燥,得到二硫化钼粉末;二硫化钼粉末置于氨气气氛下进行热处理,随后降至室温,得到氮掺杂二硫化钼粉末;

[0011] (III)将步骤(II)得到的所述氮掺杂二硫化钼粉末置于坩埚中,将坩埚转移至管式炉内,对氮掺杂二硫化钼粉末进行加热,随后取出坩埚并倒入液氮对氮掺杂二硫化钼粉末进行冷却直至所述液氮气化,对氮掺杂二硫化钼粉末重复加热操作和冷却操作至少两次,得到中间产物;将中间产物与分散溶剂混合并超声分散得到氮掺杂二硫化钼分散液,经离心、干燥后得到氮掺杂二硫化钼纳米片;

[0012] (IV)将壳聚糖分散于乙酸溶液中形成壳聚糖溶液,将步骤(I)得到的还原氧化石墨烯以及步骤(III)得到的氮掺杂二硫化钼纳米片加入所述壳聚糖溶液中,经机械搅拌和超声分散后形成混合液;将所述混合液逐滴加入凝固浴中形成复合凝胶微球,将所述复合凝胶微球浸泡于硅烷偶联剂溶液中,随后取出进行冷冻干燥,得到改性复合负极粉末;

[0013] (V)将多巴胺加入Tris-HCl缓冲溶液中混合搅拌直至多巴胺溶解,得到多巴胺溶液;将步骤(IV)得到的改性复合负极粉末加入所述多巴胺溶液中,在室温下恒温振荡反应得到反应产物,对所述反应产物依次进行洗涤、离心、过滤、干燥和碳化后得到所述钠离子电池类石墨烯超薄纳米负极材料。

[0014] 本发明以还原氧化石墨烯为骨架,将氮掺杂二硫化钼纳米片负载于还原氧化石墨烯表面,制备得到了多级花簇球状结构的改性复合负极粉末,并在改性复合负极粉末表面形成了经多巴胺高温碳化后的碳壳,最终制备得到了核壳结构的类石墨烯超薄纳米负极材料,将其作为钠离子电池的负极材料使用时可以表现出优异的循环稳定性以及倍率性能。

[0015] 二硫化钼是一种具有独特的类石墨层状结构的过渡金属硫族化合物,二硫化钼材料沿着C轴堆叠能够形成较大的层间距,二硫化钼分子层内是由S-Mo-S组成的三明治结构,层与层之间由范德华力相结合,由于范德华力属于弱相互作用,能够通过外力作用轻易打破层间束缚,因此二硫化钼的层与层之间很容易剥离形成少层或者扩展层二硫化钼结构,成为厚度较薄的少层二硫化钼纳米片。

[0016] 作为钠离子电池负极材料而言,二硫化钼独特的二维结构特别是少层结构更有利于钠离子的快速脱嵌以及电极与电解液的充分接触;此外,二硫化钼因其金属硫键的结合能比其他过渡金属氧化物的金属-氧键的结合能低,因此更有利于转化反应的进行;另外,二硫化钼的放电产物 $\text{Na}_2\text{S}$ 也比其他金属氧化物的放电产物 $\text{Na}_2\text{O}$ 的电子传导性好。同时,纳米尺寸的二硫化钼纳米片在快速充放电过程中具有赝电容效应,赝电容效应是指在充放电过程中负极材料表面或者近表面处发生一些可逆的氧化还原反应、欠电位沉积以及脱吸附等反应。由于赝电容主要是在负极材料表面以及近表面处进行储钠反应,因此在充放电过程中负极材料的体积应变小、离子扩散距离短,有利于钠离子电池的循环稳定性以及高倍率

性能。

[0017] 但二硫化钼材料的导电性差,重复充放电过程中易出现堆叠和团聚现象,由此将二硫化钼纳米片作为钠离子电池的负极材料使用时,具有较差的循环稳定性和倍率性能。而将二硫化钼纳米片与碳材料复合可以有效地改善其整体导电性,抑制二硫化钼在重复充放电过程中的堆叠和团聚,从而改善二硫化钼基负极材料的电化学性能。二硫化钼纳米片沿着还原氧化石墨烯的方向平行生长,还原氧化石墨烯能够很好地稳定并分散二硫化钼纳米片。高度分散的二硫化钼纳米片有助于负极材料更充分地接触电解液,而且能为钠离子提供更多的反应活性位点。还原氧化石墨烯不仅能增强负极材料的导电性,而且能够提高二硫化钼纳米片的结构稳定性,从而提升钠离子电池的存储容量和循环稳定性。

[0018] 本发明将氮掺杂二硫化钼粉末置于管式炉内高温加热,使得氮掺杂二硫化钼粉末的层间距扩大,氮掺杂二硫化钼的层与层之间的范德华力减弱。将高温处理后的氮掺杂二硫化钼粉末立即浸入液氮中,温度的瞬间下降不仅导致氮掺杂二硫化钼的卷曲和分层,而且还引发液氮急剧膨胀成气态氮气从而促进了氮掺杂二硫化钼的层间剥离。此外,当环境温度逐渐降至 $-196^{\circ}\text{C}$ 时,液氮可以沿着氮掺杂二硫化钼的裂缝渗透到夹层中。在后续的反复高温加热和液氮冷却的过程中,氮掺杂二硫化钼夹层之间渗透的液氮将完全气化并引发剧烈膨胀,从而进一步促进氮掺杂二硫化钼纳米片层的剥离。

[0019] 当二硫化钼纳米片用作钠离子电池的负极材料时,随着钠离子的嵌入和脱出会对负极材料带来体积的膨胀和收缩。与此同时,体积的膨胀和收缩变化会产生使二硫化钼纳米片形变的机械力,导致二硫化钼纳米片的基础结构粉碎。因此,负极材料的活性也会降低,导致存储钠离子的能力下降。为了避免二硫化钼纳米片既有缺陷所带来的影响,创造坚固稳定的纳米结构是很有必要。相对于片层状的二硫化钼纳米片而言,球形结构对外力的变化具有更好的应变能力,本发明通过对二硫化钼材料进行氮掺杂和液氮剥离制备得到了具有超薄片层和扩展层间距的氮掺杂二硫化钼纳米片,在壳聚糖的作用下,氮掺杂二硫化钼纳米片可以在还原氧化石墨烯的表面均匀分布并垂直排列形成多级花簇球状结构,可以很好地应对负极材料的体积变化并且降低钠离子在嵌入/脱出过程中产生的体积膨胀,缓解了二硫化钼纳米片的二维结构趋向于粉碎的趋势。

[0020] 本发明中,还原氧化石墨烯和氮掺杂二硫化钼纳米片的复合过程在壳聚糖溶液中进行,壳聚糖在还原氧化石墨烯和氮掺杂二硫化钼纳米片的复合过程中起到了插层剂和粘结剂的作用,从而形成了由还原氧化石墨烯和负载于其上的氮掺杂二硫化钼纳米片共同组成的多级花簇球状结构。一方面,带负电荷的氮掺杂二硫化钼纳米片可通过与氨基的静电相互作用而吸附在壳聚糖的分子链上;同时,壳聚糖分子链上的氨基可通过与氮掺杂二硫化钼纳米片之间的反离子键作用交联形成网状结构,使得壳聚糖的分子链作为插层剂插入到相邻的氮掺杂二硫化钼纳米片内,能有效抑制氮掺杂二硫化钼纳米片的堆叠,并扩大氮掺杂二硫化钼纳米片之间的距离。另一方面,壳聚糖可以通过氢键和静电相互作用沉积在还原氧化石墨烯表面,经过高温碳化使得壳聚糖分解成为含氮杂环结构,并通过缩合反应被掺杂进还原氧化石墨烯的片层中,从而提高了还原氧化石墨烯的比表面积,为氮掺杂二硫化钼纳米片的负载提供了更多的空间和位点。

[0021] 还原氧化石墨烯表面上的相邻氮掺杂二硫化钼纳米片彼此高度重叠以形成连续的网络结构,同时,垂直于还原氧化石墨烯表面的氮掺杂二硫化钼纳米片之间还能形成多

孔通道；垂直结构和多孔通道可促进电解液的渗透并缩短钠离子的扩散距离，为钠离子提供较大的活性面积，从而改善钠离子的扩散动力学。此外，还原氧化石墨烯表面负载的氮掺杂二硫化钼纳米片显示出明显的边缘和不连续的破碎缺陷的晶格结构，这种独特的晶格结构可以提供更多的钠离子存储活性位点，并为钠离子和电子的扩散提供捷径。另外，氮掺杂二硫化钼纳米片表现出超薄片层和扩展层间距，可以促进钠离子的扩散和可逆嵌入/脱出，并降低界面电荷转移阻抗，还可以减小钠离子嵌入的能垒，并增强钠离子的扩散动力学。因此，本发明制备得到的由氮掺杂二硫化钼纳米片和还原氧化石墨烯复合的负极材料具有垂直排列、超薄层、空位缺陷和扩展层间距等结构特征，将其用作钠离子电池的负极材料使用可以展示出高比容量和循环稳定性等优异的电化学性能。

[0022] 氮掺杂二硫化钼纳米片独特的晶型结构以及氮掺杂二硫化钼纳米片和还原氧化石墨烯之间的强耦合作用使得最终制备得到的负极材料表现出优异的电化学性能。这是由于：(1) 还原氧化石墨烯作为二硫化钼纳米片的基底和骨架；而氮掺杂二硫化钼纳米片具有的超薄层、空位缺陷、垂直排列和扩展层间距等纳米结构，借助还原氧化石墨烯丰富的褶皱表面可以进一步提升负极材料的电子转移和钠离子的传输，并降低了钠离子的脱嵌能垒；(2) 氮掺杂二硫化钼纳米片通过强耦合作用在还原氧化石墨烯上的生长受限，可以很好地保持二硫化钼-还原氧化石墨烯复合材料的结构完整性并抑制其在转换反应过程中结构的崩塌；(3) 二硫化钼-还原氧化石墨烯复合材料的分层结构、垂直排列结构和二维几何形状有利于电解液的渗透和更多活性位点的暴露；(4) 钠离子电池容量损失的主要的原因是二硫化钼纳米片的堆积造成的，将氮掺杂二硫化钼纳米片负载于具有柔性的还原氧化石墨烯表面，弯曲的还原氧化石墨烯能有效地抑制氮掺杂二硫化钼纳米片的堆积；同时，氮掺杂二硫化钼纳米片也能抑制还原氧化石墨烯的堆积。因此，在形貌和晶体结构上，氮掺杂二硫化钼纳米片和还原氧化石墨烯之间完美的匹配能将其协同效应最大化，从而极大地提高了负极材料的可逆储钠能力，进而增强了钠离子电池的电化学性能。

[0023] 本发明在制备得到的改性复合负极粉末表面沉积一层聚多巴胺层，经高温碳化使得聚多巴胺层转化为包覆于改性复合负极粉末表面的碳壳结构，碳壳结构可以起到保护内核改性复合负极粉末的作用，防止其与电解液直接接触，从而可以有效避免不稳定的SEI膜的形成，从而维持了负极材料较高的导电性。此外，构建核壳结构的负极材料可以很好地增加电解液与负极材料间的有效接触面积，并且可以缓和负极材料体积变化所带来的冲击，并为电子和钠离子的有效传输提供了更多的通道和途径。

[0024] 本发明通过对改性复合负极粉末进行多巴胺包覆并高温碳化，使得改性复合负极粉末表面形成碳包覆层，与未经碳包覆的改性复合负极粉末相比，本发明制备得到的碳包覆的负极材料在高电流密度下表现出更为优异的循环性能，这是由于，一方面，碳壳可以作为活性物质，提高负极材料的电导率，改善负极材料的循环性能；同时还可以避免氮掺杂二硫化钼纳米片和电解液的直接接触，减少两者副反应的发生。另一方面，碳壳包覆可以缓冲氮掺杂二硫化钼纳米片在充放电时产生的体积膨胀应力，缓解了氮掺杂二硫化钼纳米片在钠离子嵌钠脱嵌中破裂和粉化，使得由氮掺杂二硫化钼纳米片与还原氧化石墨烯组成的复合结构更加稳定。

[0025] 本发明制备得到的具有核壳结构的负极材料不仅表现出优异的循环性能还可以实现极高的电池容量和极佳的倍率性能。这是由于：(1) 负载于还原氧化石墨烯表面的氮掺



杂二硫化钼纳米片具有超薄片层和扩展层间距结构,可以应对在负极材料体积变化时所带来的破损风险,并且多级花簇球状结构本身就具有一定的自我稳定性;(2)内核的改性复合负极粉末主要用于存储钠离子,其中,多级花簇球状结构的氮掺杂二硫化钼纳米片有利于钠离子的稳定存储,而还原氧化石墨烯丰富的褶皱结构又能起到增大比表面积的作用,从而进一步提升负极材料的储钠能力;(3)外层的碳壳结构不仅可以促进电子的转移还可以协助钠离子进入到内核的氮掺杂二硫化钼纳米片的存储区间,可以极大地增强负极材料的储钠能力;(4)外层构建的碳壳可以对内核的氮掺杂二硫化钼纳米片起到保护作用,不仅可以有效防止氮掺杂二硫化钼纳米片直接与电解液接触,还可以防止活性物质溶解到电解液中。

[0026] 与其他常用的碳源,如葡萄糖相比,本发明优选采用多巴胺作为碳源以形成碳壳,这是由于;(1)多巴胺聚合后碳化形成的碳壳韧性更好,可以最大限度地保持还原氧化石墨烯和氮掺杂二硫化钼纳米片的二维层状结构,也可以更为均匀地包覆于改性复合负极粉末的表面,使得负极材料的结构更加稳定;(2)在振荡反应过程中,多巴胺通过氧化自聚合反应在还原氧化石墨烯和氮掺杂二硫化钼纳米片表面形成多孔结构的聚多巴胺层,多孔结构的聚多巴胺层可以形成共价氮掺杂以增强与氮掺杂二硫化钼纳米片的亲和力;而且可以提供更大的表面积,为氮掺杂二硫化钼纳米片的沉积负载提供了更多的活性位点,使得氮掺杂二硫化钼纳米片与还原氧化石墨烯的结合更加紧密;(3)聚多巴胺分子链上具有大量的羟基和氨基官能团,增强了氮掺杂二硫化钼纳米片与还原氧化石墨烯间的界面相互作用,从而增强了复合材料的结构稳定性。

[0027] 作为本发明一种优选的技术方案,步骤(I)中,所述氧化石墨烯分散液中的氧化石墨烯的浓度为1~3mg/mL,例如可以是1.0mg/mL、1.2mg/mL、1.4mg/mL、1.6mg/mL、1.8mg/mL、2.0mg/mL、2.2mg/mL、2.4mg/mL、2.6mg/mL、2.8mg/mL或3.0mg/mL,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0028] 在一些可选的实例中,所述超声分散处理的超声功率为400~500W,例如可以是400W、410W、420W、430W、440W、450W、460W、470W、480W、490W或500W,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0029] 在一些可选的实例中,所述超声分散处理的时间为1~3h,例如可以是1.0h、1.2h、1.4h、1.6h、1.8h、2.0h、2.2h、2.4h、2.6h、2.8h或3.0h,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0030] 在一些可选的实例中,所述氨水与所述氧化石墨烯分散液的体积比为(0.01~0.05):1,例如可以是0.01:1、0.015:1、0.02:1、0.025:1、0.03:1、0.035:1、0.04:1、0.045:1或0.05:1,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0031] 在一些可选的实例中,所述水合肼与所述氧化石墨烯分散液的体积比为(0.01~0.02):1,例如可以是0.01:1、0.011:1、0.012:1、0.013:1、0.014:1、0.015:1、0.016:1、0.017:1、0.018:1、0.019:1或0.02:1,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0032] 在一些可选的实例中,所述水热还原反应的温度为150~250°C,例如可以是150°C、160°C、170°C、180°C、190°C、200°C、210°C、220°C、230°C、240°C或250°C,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0033] 在一些可选的实例中,所述水热还原反应的时间为1~5h,例如可以是1.0h、1.5h、2.0h、2.5h、3.0h、3.5h、4.0h、4.5h或5.0h,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0034] 在一些可选的实例中,所述冷冻干燥的真空度为10~30Pa,例如可以是10Pa、12Pa、14Pa、16Pa、18Pa、20Pa、22Pa、24Pa、26Pa、28Pa或30Pa,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0035] 在一些可选的实例中,所述冷冻干燥的温度为-50~-30℃,例如可以是-50℃、-48℃、-46℃、-44℃、-42℃、-40℃、-38℃、-36℃、-34℃、-32℃或-30℃,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0036] 在一些可选的实例中,所述冷冻干燥的时间为12~24h,例如可以是12h、13h、14h、15h、16h、17h、18h、19h、20h、21h、22h、23h或24h,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0037] 作为本发明一种优选的技术方案,步骤(II)中,所述混合溶剂中溴代十六烷基三甲胺的浓度为0.01~0.05mol/L,例如可以是0.01mol/L、0.015mol/L、0.02mol/L、0.025mol/L、0.03mol/L、0.035mol/L、0.04mol/L、0.045mol/L或0.05mol/L,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0038] 在一些可选的实例中,所述反应溶液中二水合钼酸钠的浓度为40~50g/L,例如可以是40g/L、41g/L、42g/L、43g/L、44g/L、45g/L、46g/L、47g/L、48g/L、49g/L或50g/L,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0039] 在一些可选的实例中,所述二水合钼酸钠与L-半胱氨酸的质量比为1:(0.2-0.8),例如可以是1:0.2、1:0.25、1:0.3、1:0.35、1:0.4、1:0.45、1:0.5、1:0.55、1:0.6、1:0.65、1:0.7、1:0.75或1:0.8,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0040] 在一些可选的实例中,所述水热反应的温度为150~200℃,例如可以是150℃、155℃、160℃、165℃、170℃、175℃、180℃、185℃、190℃、195℃或200℃,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0041] 在一些可选的实例中,所述水热反应的时间为25~30h,例如可以是25h、25.5h、26h、26.5h、27h、27.5h、28h、28.5h、29h、29.5h或30h,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0042] 在一些可选的实例中,所述热处理的升温速率为2~5℃/min,例如可以是2.0℃/min、2.2℃/min、2.4℃/min、2.6℃/min、2.8℃/min、3.0℃/min、3.2℃/min、3.4℃/min、3.6℃/min、3.8℃/min、4.0℃/min、4.2℃/min、4.4℃/min、4.6℃/min、4.8℃/min或5.0℃/min,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0043] 在一些可选的实例中,所述热处理的保温时间为1~3h,例如可以是1.0h、1.2h、1.4h、1.6h、1.8h、2.0h、2.2h、2.4h、2.6h、2.8h或3.0h,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0044] 在一些可选的实例中,所述热处理的加热温度为400~600℃,例如可以是400℃、420℃、440℃、460℃、480℃、500℃、520℃、540℃、560℃、580℃或600℃,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0045] 作为本发明一种优选的技术方案,步骤(III)中,所述管式炉的加热温度为150~250℃,例如可以是150℃、160℃、170℃、180℃、190℃、200℃、210℃、220℃、230℃、240℃或250℃,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0046] 在一些可选的实例中,所述管式炉的加热时间为1~2h,例如可以是1.0h、1.1h、1.2h、1.3h、1.4h、1.5h、1.6h、1.7h、1.8h、1.9h或2.0h,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0047] 在一些可选的实例中,所述液氮与所述氮掺杂二硫化钼粉末的比例为1L:(10~20)g,例如可以是1L:10g、1L:11g、1L:12g、1L:13g、1L:14g、1L:15g、1L:16g、1L:17g、1L:18g、1L:19g或1L:20g,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0048] 在一些可选的实例中,所述分散溶剂包括异丙醇。

[0049] 在一些可选的实例中,所述超声分散处理的超声功率为200~300W,例如可以是200W、210W、220W、230W、240W、250W、260W、270W、280W、290W或300W,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0050] 在一些可选的实例中,所述超声分散的时间为1~5h,例如可以是1.0h、1.5h、2.0h、2.5h、3.0h、3.5h、4.0h、4.5h或5.0h,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0051] 在一些可选的实例中,所述氮掺杂二硫化钼分散液中的中间产物的浓度为5~15g/L,例如可以是5g/L、6g/L、7g/L、8g/L、9g/L、10g/L、11g/L、12g/L、13g/L、14g/L或15g/L,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0052] 在一些可选的实例中,所述离心的转速为2000~3000rpm,例如可以是2000rpm、2100rpm、2200rpm、2300rpm、2400rpm、2500rpm、2600rpm、2700rpm、2800rpm、2900rpm或3000rpm,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0053] 在一些可选的实例中,所述离心的时间为10~20min,例如可以是10min、11min、12min、13min、14min、15min、16min、17min、18min、19min或20min,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0054] 作为本发明一种优选的技术方案,步骤(IV)中,所述乙酸溶液由乙酸和去离子水组成。

[0055] 在一些可选的实例中,所述乙酸溶液中的乙酸和去离子水的体积比为1:(30~40),例如可以是1:30、1:31、1:32、1:33、1:34、1:35、1:36、1:37、1:38、1:39或1:40,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0056] 由于壳聚糖不能溶于纯水溶液中,只能溶解在一定浓度的稀乙酸溶液中,因此,本发明通过改变反应体系中的乙酸浓度来调节多巴胺溶液的酸度,从而改变壳聚糖、氮掺杂二硫化钼纳米片以及还原氧化石墨烯的溶解度和饱和度,以获得氮掺杂二硫化钼纳米片的堆积密度适宜且分散均匀的改性复合负极粉末。

[0057] 当壳聚糖溶液中的乙酸浓度低于本发明限定的范围下限时,仅有少量的氮掺杂二硫化钼纳米片固定于还原氧化石墨烯的褶皱表面且分布不均匀,大部分氮掺杂二硫化钼纳米片则分散于还原氧化石墨烯的周围,且出现严重的团聚现象,这是由于壳聚糖溶液中的乙酸浓度过低,从而导致壳聚糖在该体系中的溶解度和分散性较差,使得制备得到的改性复合负极粉末发生团聚且形貌不均匀。随着壳聚糖溶液中乙酸浓度的提高,制备得到的改

性复合负极粉末呈现出多级花簇球状结构,由氮掺杂二硫化钼纳米片自组装形成了相互连接的二硫化钼纳米花紧密地锚定在还原氧化石墨烯上,并且堆积密度适宜,具有堆积密度适宜的多级花簇球状结构将有利于钠离子的快速可逆脱嵌,进而提高负极材料的电化学性能。当壳聚糖溶液中乙酸浓度超过本发明限定的范围上限时,制备得到的改性复合负极粉末仍然呈现出多级花簇球状结构,但氮掺杂二硫化钼纳米花球状形貌消失,而是由相互交叉的氮掺杂二硫化钼纳米片生长在还原氧化石墨烯的褶皱表面并且堆积过于致密,这不利于钠离子向负极材料的扩散。

[0058] 在一些可选的实例中,所述壳聚糖溶液中的壳聚糖的浓度为2~3mg/mL,例如可以是2.0mg/mL、2.1mg/mL、2.2mg/mL、2.3mg/mL、2.4mg/mL、2.5mg/mL、2.6mg/mL、2.7mg/mL、2.8mg/mL、2.9mg/mL或3.0mg/mL,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0059] 在一些可选的实例中,所述还原氧化石墨烯与所述壳聚糖溶液中的壳聚糖的质量比为(0.1~0.2):1,例如可以是0.1:1、0.11:1、0.12:1、0.13:1、0.14:1、0.15:1、0.16:1、0.17:1、0.18:1、0.19:1或0.2:1,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0060] 本发明特别限定了还原氧化石墨烯与壳聚糖的质量比为(0.1~0.2):1,当未加入还原氧化石墨烯时,由较大、较厚的氮掺杂二硫化钼纳米片自组装堆叠形成直径超过1 $\mu$ m的花状微球,氮掺杂二硫化钼纳米片的厚度超过10nm。当在壳聚糖溶液中加入还原氧化石墨烯时,氮掺杂二硫化钼纳米片自组装形成的多级花簇球状结构的尺寸变小,这表明还原氧化石墨烯的引入抑制了氮掺杂二硫化钼纳米片的堆叠。当还原氧化石墨烯的加入量低于本发明限定的范围下限时,氮掺杂二硫化钼纳米片相互交叉且松散堆积形成直径约为700~750nm的花簇球状结构,还原氧化石墨烯上负载的氮掺杂二硫化钼纳米片的片层厚度较大,此外,由于还原氧化石墨烯的用量较低,导致负极材料整体的导电性较差,钠离子向负极材料内部的扩散速率减缓。随着还原氧化石墨烯加入量的提高,改性复合负极粉末的花簇球状结构的直径减小至250~300nm,还原氧化石墨烯上负载的氮掺杂二硫化钼纳米片的片层厚度和尺寸也随之降低。当还原氧化石墨烯的加入量超过本发明限定的范围上限时,还原氧化石墨烯上负载的氮掺杂二硫化钼纳米片的堆积过于密实,并且有轻微团聚现象。

[0061] 在一些可选的实例中,所述氮掺杂二硫化钼纳米片与所述壳聚糖溶液中的壳聚糖的质量比为(0.05~0.06):1,例如可以是0.05:1、0.051:1、0.052:1、0.053:1、0.054:1、0.055:1、0.056:1、0.057:1、0.058:1、0.059:1或0.06:1,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0062] 本发明特别限定了氮掺杂二硫化钼纳米片与壳聚糖的质量比为(0.1~0.2):1,壳聚糖的加入减少了氮掺杂二硫化钼纳米片的堆积,随着壳聚糖添加量的提高,氮掺杂二硫化钼纳米片被均匀交联进壳聚糖网络结构中,制备得到的改性复合负极粉末的表面更为粗糙,且形成密集的孔隙结构及空腔,同时也保留了良好的网状结构,使得改性复合负极粉末的结构更加稳固,同时随着壳聚糖添加量的提高,改性复合负极粉末的孔隙逐渐减小。

[0063] 在一些可选的实例中,所述机械搅拌的转速为700~800r/min,例如可以是700r/min、710r/min、720r/min、730r/min、740r/min、750r/min、760r/min、770r/min、780r/min、790r/min或800r/min,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样

适用。

[0064] 在一些可选的实例中,所述超声分散处理的超声功率为800~900W,例如可以是800W、810W、820W、830W、840W、850W、860W、870W、880W、890W或900W,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0065] 在一些可选的实例中,所述超声分散的时间为30~40min,例如可以是30min、31min、32min、33min、34min、35min、36min、37min、38min、39min或40min,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0066] 作为本发明一种优选的技术方案,步骤(IV)中,所述凝固浴为氯化钙溶液或硫酸钠溶液。

[0067] 在一些可选的实例中,所述凝固浴的质量分数为2~3wt%,例如可以是2.0wt%、2.1wt%、2.2wt%、2.3wt%、2.4wt%、2.5wt%、2.6wt%、2.7wt%、2.8wt%、2.9wt%或3.0wt%,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0068] 在一些可选的实例中,所述混合液滴入凝固浴的液滴量为0.1~0.2mL,例如可以是0.1mL、0.11mL、0.12mL、0.13mL、0.14mL、0.15mL、0.16mL、0.17mL、0.18mL、0.19mL或0.2mL,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0069] 在一些可选的实例中,所述硅烷偶联剂溶液由硅烷偶联剂和乙醇水溶液组成。

[0070] 在一些可选的实例中,所述硅烷偶联剂溶液中的硅烷偶联剂的质量分数为10~20wt%,例如可以是10wt%、11wt%、12wt%、13wt%、14wt%、15wt%、16wt%、17wt%、18wt%、19wt%或20wt%,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0071] 在一些可选的实例中,所述复合凝胶微球在所述硅烷偶联剂溶液中的浸泡时间为1~5h,例如可以是1.0h、1.5h、2.0h、2.5h、3.0h、3.5h、4.0h、4.5h或5.0h,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0072] 在一些可选的实例中,所述冷冻干燥的时间为-90~-70℃,例如可以是-90℃、-88℃、-86℃、-84℃、-82℃、-80℃、-78℃、-76℃、-74℃、-72℃或-70℃,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0073] 在一些可选的实例中,所述冷冻干燥的温度为10~20h,例如可以是10h、11h、12h、13h、14h、15h、16h、17h、18h、19h或20h,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0074] 作为本发明一种优选的技术方案,步骤(V)中,所述多巴胺溶液中多巴胺的浓度为1~5mg/mL,例如可以是1.0mg/mL、1.5mg/mL、2.0mg/mL、2.5mg/mL、3.0mg/mL、3.5mg/mL、4.0mg/mL、4.5mg/mL或5.0mg/mL,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0075] 在一些可选的实例中,所述改性复合负极粉末与所述多巴胺溶液中的多巴胺的质量比为1:(0.2~0.3),例如可以是1:0.2、1:0.21、1:0.22、1:0.23、1:0.24、1:0.25、1:0.26、1:0.27、1:0.28、1:0.29或1:0.3,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0076] 本发明特别限定了改性复合负极粉末与多巴胺的质量比为1:(0.2~0.3),改性复合负极粉末与多巴胺的质量比影响了碳化后形成的碳壳的厚度,适宜厚度的碳壳使得改性复合负极粉末在作为内核结构时,可以很好地应对体积的膨胀和收缩变化对材料稳定性所

带来的冲击。其次,外层包裹的碳壳结构可以对改性复合负极粉末起到保护作用,并且防止在后续反应中生成的硫质物质溶解到电解液中,只有适宜的碳壳厚度,才能最大限度地发挥改性复合负极粉末和碳壳组成的核壳结构的负极材料的优势。

[0077] 在一些可选的实例中,所述恒温振荡反应的温度为20~30°C,例如可以是20°C、21°C、22°C、23°C、24°C、25°C、26°C、27°C、28°C、29°C或30°C,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0078] 在一些可选的实例中,所述恒温振荡反应的转速为100~200rpm,例如可以是100rpm、110rpm、120rpm、130rpm、140rpm、150rpm、160rpm、170rpm、180rpm、190rpm或200rpm,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0079] 在一些可选的实例中,所述恒温振荡反应的时间为5~7h,例如可以是5.0h、5.2h、5.4h、5.6h、5.8h、6.0h、6.2h、6.4h、6.6h、6.8h或7.0h,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0080] 在一些可选的实例中,所述干燥的温度为80~100°C,例如可以是80°C、82°C、84°C、86°C、88°C、90°C、92°C、94°C、96°C、98°C或100°C,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0081] 在一些可选的实例中,所述干燥的时间为4~6h,例如可以是4.0h、4.2h、4.4h、4.6h、4.8h、5.0h、5.2h、5.4h、5.6h、5.8h或6.0h,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0082] 在一些可选的实例中,所述碳化的升温速率为1~5°C/min,例如可以是1.0°C/min、1.5°C/min、2.0°C/min、2.5°C/min、3.0°C/min、3.5°C/min、4.0°C/min、4.5°C/min或5.0°C/min,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0083] 在一些可选的实例中,所述碳化的保温时间为1~3h,例如可以是1.0h、1.2h、1.4h、1.6h、1.8h、2.0h、2.2h、2.4h、2.6h、2.8h或3.0h,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0084] 在一些可选的实例中,所述碳化的加热温度为500~600°C,例如可以是500°C、510°C、520°C、530°C、540°C、550°C、560°C、570°C、580°C、590°C或600°C,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0085] 示例性地,本发明提供了一种钠离子电池类石墨烯超薄纳米负极材料的制备方法,所述制备方法具体包括如下步骤:

[0086] (1) 将氧化石墨烯分散于去离子水中,采用400~500W的超声功率进行超声分散1~3h,得到1~3mg/mL的氧化石墨烯分散液;向氧化石墨烯分散液中加入氨水和水合肼,氨水与氧化石墨烯分散液的体积比为(0.01~0.05):1,水合肼与氧化石墨烯分散液的体积比为(0.01~0.02):1,混合均匀后得到反应前体溶液;将反应前体溶液转移至反应釜中,加热至150~250°C进行水热还原反应1~5h得到还原产物,还原产物在10~30Pa的真空度下,以-50~-30°C的冷冻温度冷冻干燥12~24h,得到还原氧化石墨烯;

[0087] (2) 将溴代十六烷基三甲胺和去离子水混合形成混合溶剂,其中,溴代十六烷基三甲胺的浓度为0.01~0.05mol/L;将二水合钼酸钠和L-半胱氨酸以1:(0.2~0.8)的质量比加入混合溶剂中,超声分散后形成反应溶液,反应溶液中二水合钼酸钠的浓度为40~50g/L;将反应溶液注入反应釜中加热至150~200°C进行水热反应25~30h,对反应产物进行洗涤、离心

和干燥,得到二硫化钼粉末;将二硫化钼粉末置于氨气气氛下,以2~5°C/min的升温速率加热至400~600°C并保温1~3h,随后降至室温,得到氮掺杂二硫化钼粉末;

[0088] (3) 将步骤(2)得到的氮掺杂二硫化钼粉末置于坩埚中,将坩埚转移至管式炉内,将氮掺杂二硫化钼粉末加热至150~250°C并保温1~2h;随后,取出坩埚并倒入液氮对氮掺杂二硫化钼粉末进行冷却直至液氮气化,其中,液氮与氮掺杂二硫化钼粉末的比例为1L:(10~20)g;对氮掺杂二硫化钼粉末重复加热操作和冷却操作至少两次,得到中间产物;将中间产物与异丙醇混合并在200~300W的超声功率下超声分散1~5h,得到氮掺杂二硫化钼分散液,其中,氮掺杂二硫化钼分散液中的中间产物的浓度为5~15g/L;最后,以2000~3000rpm的转速对氮掺杂二硫化钼分散液进行离心处理10~20min,对离心分离后的沉淀物进行干燥后得到氮掺杂二硫化钼纳米片;

[0089] (4) 将壳聚糖分散于乙酸溶液(乙酸和去离子水的体积比为1:(30~40))中形成壳聚糖溶液,壳聚糖溶液中的壳聚糖的浓度为2~3mg/mL;将步骤(1)得到的还原氧化石墨烯以及步骤(3)得到的氮掺杂二硫化钼纳米片加入壳聚糖溶液中,还原氧化石墨烯与壳聚糖的质量比为(0.1~0.2):1,氮掺杂二硫化钼纳米片与壳聚糖的质量比为(0.05~0.06):1,采用700~800r/min的转速对混合液进行机械搅拌,同时以800~900W的超声功率进行超声分散30~40min,形成混合液;将混合液逐滴加入2~3wt%的凝固浴中形成复合凝胶微球,混合液滴入凝固浴的液滴量为0.1~0.2mL,将复合凝胶微球浸泡于10~20wt%的硅烷偶联剂溶液中1~5h,随后取出在-90~-70°C下冷冻干燥10~20h,得到改性复合负极粉末;

[0090] (5) 将多巴胺加入Tris-HCl缓冲溶液中混合搅拌直至多巴胺溶解,得到1~5mg/mL的多巴胺溶液;将步骤(4)得到的改性复合负极粉末加入多巴胺溶液中,改性复合负极粉末与多巴胺的质量比为1:(0.2~0.3),在20~30°C环境温度下以100~200rpm的转速恒温振荡反应5~7h,得到反应产物,对反应产物依次进行洗涤、离心和过滤得到固相产物,将固相产物置于80~100°C的烘箱内干燥4~6h,随后以1~5°C/min的升温速率加热至500~600°C下并保温1~3h进行高温碳化,得到所述钠离子电池类石墨烯超薄纳米负极材料。

[0091] 第二方面,本发明提供了一种采用第一方面所述的制备方法制备得到的钠离子电池类石墨烯超薄纳米负极材料。

[0092] 第三方面,本发明提供了一种负极片,所述负极片包括负极集流体以及设置于所述负极集流体表面的负极活性物质层,所述负极活性物质层包括第二方面所述的钠离子电池类石墨烯超薄纳米负极材料。

[0093] 第四方面,本发明提供了一种钠离子电池,所述钠离子电池包括外壳和位于所述外壳内的电芯,所述外壳内注入电解液;所述电芯包括依次层叠的正极片、隔膜和负极片,所述负极片为第三方面所述的负极片。

[0094] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0095] 本发明以还原氧化石墨烯为骨架,将氮掺杂二硫化钼纳米片负载于还原氧化石墨烯表面,制备得到了多级花簇球状结构的改性复合负极粉末,并在改性复合负极粉末表面形成了经多巴胺高温碳化后的碳壳,最终制备得到了核壳结构的类石墨烯超薄纳米负极材料,将其作为钠离子电池的负极材料使用时可以表现出优异的循环稳定性以及倍率性能。

[0096] 二硫化钼是一种具有独特的类石墨层状结构的过渡金属硫族化合物,二硫化钼材料沿着C轴堆叠能够形成较大的层间距,二硫化钼分子层内是由S-Mo-S组成的三明治结

构,层与层之间由范德华力相结合,由于范德华力属于弱相互作用,能够通过外力作用轻易打破层间束缚,因此二硫化钼的层与层之间很容易剥离形成少层或者扩展层二硫化钼结构,成为厚度较薄的少层二硫化钼纳米片。

[0097] 作为钠离子电池负极材料而言,二硫化钼独特的二维结构特别是少层结构更有利于钠离子的快速脱嵌以及电极与电解液的充分接触;此外,二硫化钼因其金属硫键的结合能比其他过渡金属氧化物的金属-氧键的结合能低,因此更有利于转化反应的进行;另外,二硫化钼的放电产物 $\text{Na}_2\text{S}$ 也比其他金属氧化物的放电产物 $\text{Na}_2\text{O}$ 的电子传导性好。同时,纳米尺寸的二硫化钼纳米片在快速充放电过程中具有赝电容效应,赝电容效应是指在充放电过程中负极材料表面或者近表面处发生一些可逆的氧化还原反应、欠电位沉积以及脱吸附等反应。由于赝电容主要是在负极材料表面以及近表面处进行储钠反应,因此在充放电过程中负极材料的体积应变小、离子扩散距离短,有利于钠离子电池的循环稳定性以及高倍率性能。

[0098] 但二硫化钼材料的导电性差,重复充放电过程中易出现堆叠和团聚现象,由此将二硫化钼纳米片作为钠离子电池的负极材料使用时,具有较差的循环稳定性和倍率性能。而将二硫化钼纳米片与碳材料复合可以有效地改善其整体导电性,抑制二硫化钼在重复充放电过程中的堆叠和团聚,从而改善二硫化钼基负极材料的电化学性能。二硫化钼纳米片沿着还原氧化石墨烯的方向平行生长,还原氧化石墨烯能够很好地稳定并分散二硫化钼纳米片。高度分散的二硫化钼纳米片有助于负极材料更充分地接触电解液,而且能为钠离子提供更多的反应活性位点。还原氧化石墨烯不仅能增强负极材料的导电性,而且能够提高二硫化钼纳米片的结构稳定性,从而提升钠离子电池的存储容量和循环稳定性。

[0099] 本发明将氮掺杂二硫化钼粉末置于管式炉内高温加热,使得氮掺杂二硫化钼粉末的层间距扩大,氮掺杂二硫化钼的层与层之间的范德华力减弱。将高温处理后的氮掺杂二硫化钼粉末立即浸入液氮中,温度的瞬间下降不仅导致氮掺杂二硫化钼的卷曲和分层,而且还引发液氮急剧膨胀成气态氮气从而促进了氮掺杂二硫化钼的层间剥离。此外,当环境温度逐渐降至 $-196^\circ\text{C}$ 时,液氮可以沿着氮掺杂二硫化钼的裂缝渗透到夹层中。在后续的反反复复高温加热和液氮冷却的过程中,氮掺杂二硫化钼夹层之间渗透的液氮将完全气化并引发剧烈膨胀,从而进一步促进氮掺杂二硫化钼纳米片层的剥离。

[0100] 当二硫化钼纳米片用作钠离子电池的负极材料时,随着钠离子的嵌入和脱出会对负极材料带来体积的膨胀和收缩。与此同时,体积的膨胀和收缩变化会产生使二硫化钼纳米片形变的机械力,导致二硫化钼纳米片的基础结构粉碎。因此,负极材料的活性也会降低,导致存储钠离子的能力下降。为了避免二硫化钼纳米片既有缺陷所带来的影响,创造坚固稳定的纳米结构是很有必要。相对于片层状的二硫化钼纳米片而言,球形结构对外力的变化具有更好的应变能力,本发明通过对二硫化钼材料进行氮掺杂和液氮剥离制备得到了具有超薄片层和扩展层间距的氮掺杂二硫化钼纳米片,在壳聚糖的作用下,氮掺杂二硫化钼纳米片可以在还原氧化石墨烯的表面均匀分布并垂直排列形成多级花簇球状结构,可以很好地应对负极材料的体积变化并且降低钠离子在嵌入/脱出过程中产生的体积膨胀,缓解了二硫化钼纳米片的二维结构趋向于粉碎的趋势。

[0101] 本发明中,还原氧化石墨烯和氮掺杂二硫化钼纳米片的复合过程在壳聚糖溶液中进行,壳聚糖在还原氧化石墨烯和氮掺杂二硫化钼纳米片的复合过程中起到了插层剂和粘



结剂的作用,从而形成了由还原氧化石墨烯和负载于其上的氮掺杂二硫化钼纳米片共同组成的多级花簇球状结构。一方面,带负电荷的氮掺杂二硫化钼纳米片可通过与氨基的静电相互作用而吸附在壳聚糖的分子链上;同时,壳聚糖分子链上的氨基可通过与氮掺杂二硫化钼纳米片之间的反离子键作用交联形成网状结构,使得壳聚糖的分子链作为插层剂插入到相邻的氮掺杂二硫化钼纳米片内,能有效抑制氮掺杂二硫化钼纳米片的堆叠,并扩大氮掺杂二硫化钼纳米片之间的距离。另一方面,壳聚糖可以通过氢键和静电相互作用沉积在还原氧化石墨烯表面,经过高温碳化使得壳聚糖分解成为含氮杂环结构,并通过缩合反应被掺杂进还原氧化石墨烯的片层中,从而提高了还原氧化石墨烯的比表面积,为氮掺杂二硫化钼纳米片的负载提供了更多的空间和位点。

[0102] 还原氧化石墨烯表面上的相邻氮掺杂二硫化钼纳米片彼此高度重叠以形成连续的网络结构,同时,垂直于还原氧化石墨烯表面的氮掺杂二硫化钼纳米片之间还能形成多孔通道;垂直结构和多孔通道可促进电解液的渗透并缩短钠离子的扩散距离,为钠离子提供较大的活性面积,从而改善钠离子的扩散动力学。此外,还原氧化石墨烯表面负载的氮掺杂二硫化钼纳米片显示出明显的边缘和不连续的破碎缺陷的晶格结构,这种独特的晶格结构可以提供更多的钠离子存储活性位点,并为钠离子和电子的扩散提供捷径。另外,氮掺杂二硫化钼纳米片表现出超薄片层和扩展层间距,可以促进钠离子的扩散和可逆嵌入/脱出,并降低界面电荷转移阻抗,还可以减小钠离子嵌入的能垒,并增强钠离子的扩散动力学。因此,本发明制备得到的由氮掺杂二硫化钼纳米片和还原氧化石墨烯复合的负极材料具有垂直排列、超薄层、空位缺陷和扩展层间距等结构特征,将其用作钠离子电池的负极材料使用可以展示出高比容量和循环稳定性等优异的电化学性能。

[0103] 氮掺杂二硫化钼纳米片独特的晶型结构以及氮掺杂二硫化钼纳米片和还原氧化石墨烯之间的强耦合作用使得最终制备得到的负极材料表现出优异的电化学性能。这是由于:(1)还原氧化石墨烯作为二硫化钼纳米片的基底和骨架;而氮掺杂二硫化钼纳米片具有的超薄层、空位缺陷、垂直排列和扩展层间距等纳米结构,借助还原氧化石墨烯丰富的褶皱表面可以进一步提升负极材料的电子转移和钠离子的传输,并降低了钠离子的脱嵌能垒;(2)氮掺杂二硫化钼纳米片通过强耦合作用在还原氧化石墨烯上的生长受限,可以很好地保持二硫化钼-还原氧化石墨烯复合材料的结构完整性并抑制其在转换反应过程中结构的崩塌;(4)二硫化钼-还原氧化石墨烯复合材料的分层结构、垂直排列结构和二维几何形状有利于电解液的渗透和更多活性位点的暴露;(4)钠离子电池容量损失的主要的原因是二硫化钼纳米片的堆积造成的,将氮掺杂二硫化钼纳米片负载于具有柔性的还原氧化石墨烯表面,弯曲的还原氧化石墨烯能有效地抑制氮掺杂二硫化钼纳米片的堆积;同时,氮掺杂二硫化钼纳米片也能抑制还原氧化石墨烯的堆积。因此,在形貌和晶体结构上,氮掺杂二硫化钼纳米片和还原氧化石墨烯之间完美的匹配能将其协同效应最大化,从而极大地提高了负极材料的可逆储钠能力,进而增强了钠离子电池的电化学性能。

[0104] 本发明在制备得到的改性复合负极粉末表面沉积一层聚多巴胺层,经高温碳化使得聚多巴胺层转化为包覆于改性复合负极粉末表面的碳壳结构,碳壳结构可以起到保护内核改性复合负极粉末的作用,防止其与电解液直接接触,从而可以有效避免不稳定的SEI膜的形成,从而维持了负极材料较高的导电性。此外,构建核壳结构的负极材料可以很好地增加电解液与负极材料间的有效接触面积,并且可以缓和负极材料体积变化所带来的冲击,

并为电子和钠离子的有效传输提供了更多的通道和途径。

[0105] 本发明通过对改性复合负极粉末进行多巴胺包覆并高温碳化,使得改性复合负极粉末表面形成碳包覆层,与未经碳包覆的改性复合负极粉末相比,本发明制备得到的碳包覆的负极材料在高电流密度下表现出更为优异的循环性能,这是由于,一方面,碳壳可以作为活性物质,提高负极材料的电导率,改善负极材料的循环性能;同时还可以避免氮掺杂二硫化钼纳米片和电解液的直接接触,减少两者副反应的发生。另一方面,碳壳包覆可以缓冲氮掺杂二硫化钼纳米片在充放电时产生的体积膨胀应力,缓解了氮掺杂二硫化钼纳米片在钠离子嵌钠脱嵌中破裂和粉化,使得由氮掺杂二硫化钼纳米片与还原氧化石墨烯组成的复合结构更加稳定。

[0106] 本发明制备得到的具有核壳结构的负极材料不仅表现出优异的循环性能还可以实现极高的电池容量和极佳的倍率性能。这是由于:(1)负载于还原氧化石墨烯表面的氮掺杂二硫化钼纳米片具有超薄片层和扩展层间距结构,可以应对在负极材料体积变化时所带来的破损风险,并且多级花簇球状结构本身就具有一定的自我稳定性;(2)内核的改性复合负极粉末主要用于存储钠离子,其中,多级花簇球状结构的氮掺杂二硫化钼纳米片有利于钠离子的稳定存储,而还原氧化石墨烯丰富的褶皱结构又能起到增大比表面积的作用,从而进一步提升负极材料的储钠能力;(3)外层的碳壳结构不仅可以促进电子的转移还可以协助钠离子进入到内核的氮掺杂二硫化钼纳米片的存储区间,可以极大地增强负极材料的储钠能力;(4)外层构建的碳壳可以对内核的氮掺杂二硫化钼纳米片起到保护作用,不仅可以有效防止氮掺杂二硫化钼纳米片直接与电解液接触,还可以防止活性物质溶解到电解液中。

[0107] 与其他常用的碳源,如葡萄糖相比,本发明优选采用多巴胺作为碳源以形成碳壳,这是由于:(1)多巴胺聚合后碳化形成的碳壳韧性更好,可以最大限度地保持还原氧化石墨烯和氮掺杂二硫化钼纳米片的二维层状结构,也可以更为均匀地包覆于改性复合负极粉末的表面,使得负极材料的结构更加稳定;(2)在振荡反应过程中,多巴胺通过氧化自聚合反应在还原氧化石墨烯和氮掺杂二硫化钼纳米片表面形成多孔结构的聚多巴胺层,多孔结构的聚多巴胺层可以形成共价氮掺杂以增强与氮掺杂二硫化钼纳米片的亲和力;而且可以提供更大的表面积,为氮掺杂二硫化钼纳米片的沉积负载提供了更多的活性位点,使得氮掺杂二硫化钼纳米片与还原氧化石墨烯的结合更加紧密;(3)聚多巴胺分子链上具有大量的羟基和氨基官能团,增强了氮掺杂二硫化钼纳米片与还原氧化石墨烯间的界面相互作用,从而增强了复合材料的结构稳定性。

## 附图说明

[0108] 图1为本发明实施例1-5提供的类石墨烯超薄纳米负极材料的制备工艺流程图;

[0109] 图2为本发明实施例1制备得到的改性复合负极粉末的扫描电镜图;

[0110] 图3为本发明实施例1制备的改性复合负极粉末在低倍率下的透射电镜图;

[0111] 图4为本发明实施例1制备的改性复合负极粉末在中倍率下的透射电镜图;

[0112] 图5为本发明实施例1制备的改性复合负极粉末在高倍率下的透射电镜图;

[0113] 图6为本发明实施例1制备得到的负极材料的扫描电镜图;

[0114] 图7为本发明实施例1制备得到的负极材料的透射电镜图;

[0115] 图8为采用本发明实施例1和对比例9制备得到的负极材料制成的钠离子电池的阻抗测试图。

### 具体实施方式

[0116] 下面结合具体实施例及其附图,对本发明技术方案进行详细说明。在此记载的实施例为本发明的特定的具体实施方式,用于说明本发明的构思;这些说明均是解释性和示例性的,不应理解为对本发明实施方式及本发明保护范围的限制。除在此记载的实施例外,本领域技术人员还能够基于本申请所公开的内容采用显而易见的其它技术方案,这些技术方案包括采用对在此记载的实施例的做出任何显而易见的替换和修改的技术方案。

[0117] 需要说明的是,本发明具体实施方式中采用的化学试剂均为市售商品,其牌号和生产厂家信息如下:

[0118] 氧化石墨烯:G139803,购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

[0119] 氨水:工业级,购自济南聚美汇化工有限公司;

[0120] 水合肼:工业级,购自济南联顺化工有限公司;

[0121] 溴代十六烷基三甲胺:IC0270,购自北京索莱宝科技有限公司;

[0122] 二水合钼酸钠:S30214-100g,购自上海源叶生物科技有限公司;

[0123] L-半胱氨酸:S20027-100g,购自上海源叶生物科技有限公司;

[0124] 异丙醇:HG032,购自济南创世化工有限公司;

[0125] 壳聚糖:S11064-100g,购自上海源叶生物科技有限公司;

[0126] 乙酸:HG109,购自山东满堂红新材料有限公司;

[0127] 氯化钙:S24110-500g,购自上海源叶生物科技有限公司;

[0128] 碳酸钠:S24152-500g,购自上海源叶生物科技有限公司;

[0129] 硅烷偶联剂KH550:S15028-500mL,购自上海源叶生物科技有限公司;

[0130] 硅烷偶联剂KH560:S15029-500mL,购自上海源叶生物科技有限公司;

[0131] 硅烷偶联剂KH570:S15030-500mL,购自上海源叶生物科技有限公司;

[0132] 多巴胺:工业级,购自武汉贝尔凯生物科技有限公司;

[0133] Tris-HCl缓冲溶液:CD433533-500mL,购自广州和为医药科技有限公司。

[0134] 实施例1

[0135] 本实施例提供了一种钠离子电池类石墨烯超薄纳米负极材料的制备方法,如图1所示,所述制备方法具体包括如下步骤:

[0136] (1)将氧化石墨烯分散于去离子水中,采用400W的超声功率进行超声分散3h,得到1mg/mL的氧化石墨烯分散液;向氧化石墨烯分散液中加入氨水(浓度为30wt%)和水合肼,氨水与氧化石墨烯分散液的体积比为0.01:1,水合肼与氧化石墨烯分散液的体积比为0.01:1,混合均匀后得到反应前体溶液;将反应前体溶液转移至反应釜中,加热至150°C进行水热还原反应5h得到还原产物,还原产物在10Pa的真空度下,以-50°C的冷冻温度冷冻干燥12h,得到还原氧化石墨烯;

[0137] (2)将溴代十六烷基三甲胺和去离子水混合形成混合溶剂,其中,溴代十六烷基三甲胺的浓度为0.01mol/L;将二水合钼酸钠和L-半胱氨酸以1:0.2的质量比加入混合溶剂中,超声分散后形成反应溶液,反应溶液中二水合钼酸钠的浓度为40g/L;将反应溶液注入

反应釜中加热至150°C进行水热反应30h,对反应产物进行洗涤、离心和干燥,得到二硫化钼粉末;将二硫化钼粉末置于氨气气氛下,以2°C/min的升温速率加热至400°C并保温3h,随后降至室温,得到氮掺杂二硫化钼粉末;

[0138] (3) 将步骤(2)得到的氮掺杂二硫化钼粉末置于坩埚中,将坩埚转移至管式炉内,将氮掺杂二硫化钼粉末加热至150°C并保温2h;随后,取出坩埚并倒入液氮对氮掺杂二硫化钼粉末进行冷却直至液氮气化,其中,液氮与氮掺杂二硫化钼粉末的比例为1L:10g;对氮掺杂二硫化钼粉末重复加热操作和冷却操作两次,得到中间产物;将中间产物与异丙醇混合并在200W的超声功率下超声分散5h,得到氮掺杂二硫化钼分散液,其中,氮掺杂二硫化钼分散液中的中间产物的浓度为5g/L;最后,以2000rpm的转速对氮掺杂二硫化钼分散液进行离心处理20min,对离心分离后的沉淀物进行干燥后得到氮掺杂二硫化钼纳米片;

[0139] (4) 将壳聚糖分散于乙酸溶液(乙酸和去离子水的体积比为1:30)中形成壳聚糖溶液,壳聚糖溶液中的壳聚糖的浓度为2mg/mL;将步骤(1)得到的还原氧化石墨烯以及步骤(3)得到的氮掺杂二硫化钼纳米片加入壳聚糖溶液中,还原氧化石墨烯与壳聚糖的质量比为0.1:1,氮掺杂二硫化钼纳米片与壳聚糖的质量比为0.05:1,采用700r/min的转速对混合液进行机械搅拌,同时以800W的超声功率进行超声分散40min,形成混合液;将混合液逐滴加入2wt%的氯化钙溶液中形成复合凝胶微球,混合液滴入氯化钙溶液的液滴量为0.1mL,将复合凝胶微球浸泡于10wt%的硅烷偶联剂KH550溶液中5h,随后取出在-90°C下冷冻干燥10h,得到改性复合负极粉末;

[0140] (5) 将多巴胺加入Tris-HCl缓冲溶液中混合搅拌直至多巴胺溶解,得到1mg/mL的多巴胺溶液;将步骤(4)得到的改性复合负极粉末加入多巴胺溶液中,改性复合负极粉末与多巴胺的质量比为1:0.2,在20°C环境温度下以100rpm的转速恒温振荡反应7h,得到反应产物,对反应产物依次进行洗涤、离心和过滤得到固相产物,将固相产物置于80°C的烘箱内干燥6h,随后以1°C/min的升温速率加热至500°C下并保温3h进行高温碳化,得到所述钠离子电池类石墨烯超薄纳米负极材料。

[0141] 图2为本实施例制备得到的改性复合负极粉末的扫描电镜图,图3、图4和图5分别为本实施例制备得到的改性复合负极粉末在不同放大倍率下的透射电镜图,结合图2和图3-5可以看出,本实施例制备得到的改性复合负极粉末由还原氧化石墨烯和负载于其上的氮掺杂二硫化钼纳米片组成,氮掺杂二硫化钼纳米片在还原氧化石墨烯上堆积重叠形成多级花簇球状结构,这种结构可以很好地应对负极材料的体积变化并且降低钠离子在嵌入/脱出过程中产生的体积膨胀,缓解了二硫化钼纳米片的二维结构趋向于粉碎的趋势。

[0142] 图6为本实施例制备得到的负极材料的扫描电镜图,与图2所示的改性复合负极粉末的表面形貌相比,图6示出的负极材料中在改性复合负极粉末表面出现了较为粗糙的包覆结构。图7为本实施例制备得到的负极材料的透射电镜图,与图3-5所示的改性复合负极粉末的微观形貌相比,图7示出的负极材料中在改性复合负极粉末表面形成了一层厚度约为15-30nm的均匀碳壳包覆层,改性复合负极粉末内核与外层碳壳紧密结合,为后续钠离子通过碳壳顺利进入内核提供了保障。

[0143] 实施例2

[0144] 本实施例提供了一种钠离子电池类石墨烯超薄纳米负极材料的制备方法,如图1所示,所述制备方法具体包括如下步骤:

[0145] (1) 将氧化石墨烯分散于去离子水中,采用420W的超声功率进行超声分散2.5h,得到1.5mg/mL的氧化石墨烯分散液;向氧化石墨烯分散液中加入氨水(浓度为30wt%)和水合肼,氨水与氧化石墨烯分散液的体积比为0.02:1,水合肼与氧化石墨烯分散液的体积比为0.012:1,混合均匀后得到反应前体溶液;将反应前体溶液转移至反应釜中,加热至180°C进行水热还原反应4h得到还原产物,还原产物在15Pa的真空度下,以-45°C的冷冻温度冷冻干燥18h,得到还原氧化石墨烯;

[0146] (2) 将溴代十六烷基三甲胺和去离子水混合形成混合溶剂,其中,溴代十六烷基三甲胺的浓度为0.02mol/L;将二水合钼酸钠和L-半胱氨酸以1:0.3的质量比加入混合溶剂中,超声分散后形成反应溶液,反应溶液中二水合钼酸钠的浓度为42g/L;将反应溶液注入反应釜中加热至160°C进行水热反应29h,对反应产物进行洗涤、离心和干燥,得到二硫化钼粉末;将二硫化钼粉末置于氨气气氛下,以3°C/min的升温速率加热至450°C并保温2.5h,随后降至室温,得到氮掺杂二硫化钼粉末;

[0147] (3) 将步骤(2)得到的氮掺杂二硫化钼粉末置于坩埚中,将坩埚转移至管式炉内,将氮掺杂二硫化钼粉末加热至180°C并保温1.8h;随后,取出坩埚并倒入液氮对氮掺杂二硫化钼粉末进行冷却直至液氮气化,其中,液氮与氮掺杂二硫化钼粉末的比例为1L:12g;对氮掺杂二硫化钼粉末重复加热操作和冷却操作三次,得到中间产物;将中间产物与异丙醇混合并在220W的超声功率下超声分散4h,得到氮掺杂二硫化钼分散液,其中,氮掺杂二硫化钼分散液中的中间产物的浓度为8g/L;最后,以2200rpm的转速对氮掺杂二硫化钼分散液进行离心处理18min,对离心分离后的沉淀物进行干燥后得到氮掺杂二硫化钼纳米片;

[0148] (4) 将壳聚糖分散于乙酸溶液(乙酸和去离子水的体积比为1:32)中形成壳聚糖溶液,壳聚糖溶液中的壳聚糖的浓度为2.2mg/mL;将步骤(1)得到的还原氧化石墨烯以及步骤(3)得到的氮掺杂二硫化钼纳米片加入壳聚糖溶液中,还原氧化石墨烯与壳聚糖的质量比为0.12:1,氮掺杂二硫化钼纳米片与壳聚糖的质量比为0.052:1,采用720r/min的转速对混合液进行机械搅拌,同时以820W的超声功率进行超声分散38min,形成混合液;将混合液逐滴加入2.2wt%的氯化钙溶液中形成复合凝胶微球,混合液滴入氯化钙溶液的液滴量为0.12mL,将复合凝胶微球浸泡于12wt%的硅烷偶联剂KH550溶液中4h,随后取出在-85°C下冷冻干燥12h,得到改性复合负极粉末;

[0149] (5) 将多巴胺加入Tris-HCl缓冲溶液中混合搅拌直至多巴胺溶解,得到2mg/mL的多巴胺溶液;将步骤(4)得到的改性复合负极粉末加入多巴胺溶液中,改性复合负极粉末与多巴胺的质量比为1:0.22,在22°C环境温度下以120rpm的转速恒温振荡反应6.5h,得到反应产物,对反应产物依次进行洗涤、离心和过滤得到固相产物,将固相产物置于85°C的烘箱内干燥5.5h,随后以2°C/min的升温速率加热至520°C下并保温2.5h进行高温碳化,得到所述钠离子电池类石墨烯超薄纳米负极材料。

[0150] 实施例3

[0151] 本实施例提供了一种钠离子电池类石墨烯超薄纳米负极材料的制备方法,如图1所示,所述制备方法具体包括如下步骤:

[0152] (1) 将氧化石墨烯分散于去离子水中,采用450W的超声功率进行超声分散2h,得到2mg/mL的氧化石墨烯分散液;向氧化石墨烯分散液中加入氨水(浓度为30wt%)和水合肼,氨水与氧化石墨烯分散液的体积比为0.03:1,水合肼与氧化石墨烯分散液的体积比为0.015:

1,混合均匀后得到反应前体溶液;将反应前体溶液转移至反应釜中,加热至200°C进行水热还原反应3h得到还原产物,还原产物在20Pa的真空度下,以-40°C的冷冻温度冷冻干燥20h,得到还原氧化石墨烯;

[0153] (2)将溴代十六烷基三甲胺和去离子水混合形成混合溶剂,其中,溴代十六烷基三甲胺的浓度为0.03mol/L;将二水合钼酸钠和L-半胱氨酸以1:0.5的质量比加入混合溶剂中,超声分散后形成反应溶液,反应溶液中二水合钼酸钠的浓度为45g/L;将反应溶液注入反应釜中加热至180°C进行水热反应28h,对反应产物进行洗涤、离心和干燥,得到二硫化钼粉末;将二硫化钼粉末置于氨气气氛下,以3°C/min的升温速率加热至500°C并保温2h,随后降至室温,得到氮掺杂二硫化钼粉末;

[0154] (3)将步骤(2)得到的氮掺杂二硫化钼粉末置于坩埚中,将坩埚转移至管式炉内,将氮掺杂二硫化钼粉末加热至200°C并保温1.5h;随后,取出坩埚并倒入液氮对氮掺杂二硫化钼粉末进行冷却直至液氮气化,其中,液氮与氮掺杂二硫化钼粉末的比例为1L:15g;对氮掺杂二硫化钼粉末重复加热操作和冷却操作四次,得到中间产物;将中间产物与异丙醇混合并在250W的超声功率下超声分散3h,得到氮掺杂二硫化钼分散液,其中,氮掺杂二硫化钼分散液中的中间产物的浓度为10g/L;最后,以2500rpm的转速对氮掺杂二硫化钼分散液进行离心处理15min,对离心分离后的沉淀物进行干燥后得到氮掺杂二硫化钼纳米片;

[0155] (4)将壳聚糖分散于乙酸溶液(乙酸和去离子水的体积比为1:35)中形成壳聚糖溶液,壳聚糖溶液中的壳聚糖的浓度为2.5mg/mL;将步骤(1)得到的还原氧化石墨烯以及步骤(3)得到的氮掺杂二硫化钼纳米片加入壳聚糖溶液中,还原氧化石墨烯与壳聚糖的质量比为0.15:1,氮掺杂二硫化钼纳米片与壳聚糖的质量比为0.055:1,采用750r/min的转速对混合液进行机械搅拌,同时以850W的超声功率进行超声分散35min,形成混合液;将混合液逐滴加入2.5wt%的碳酸钠溶液中形成复合凝胶微球,混合液滴入碳酸钠溶液的液滴量为0.15mL,将复合凝胶微球浸泡于15wt%的硅烷偶联剂KH560溶液中3h,随后取出在-80°C下冷冻干燥15h,得到改性复合负极粉末;

[0156] (5)将多巴胺加入Tris-HCl缓冲溶液中混合搅拌直至多巴胺溶解,得到3mg/mL的多巴胺溶液;将步骤(4)得到的改性复合负极粉末加入多巴胺溶液中,改性复合负极粉末与多巴胺的质量比为1:0.25,在25°C环境温度下以150rpm的转速恒温振荡反应6h,得到反应产物,对反应产物依次进行洗涤、离心和过滤得到固相产物,将固相产物置于90°C的烘箱内干燥5h,随后以3°C/min的升温速率加热至550°C下并保温2h进行高温碳化,得到所述钠离子电池类石墨烯超薄纳米负极材料。

[0157] 实施例4

[0158] 本实施例提供了一种钠离子电池类石墨烯超薄纳米负极材料的制备方法,如图1所示,所述制备方法具体包括如下步骤:

[0159] (1)将氧化石墨烯分散于去离子水中,采用480W的超声功率进行超声分散1.5h,得到2.5mg/mL的氧化石墨烯分散液;向氧化石墨烯分散液中加入氨水(浓度为30wt%)和水合肼,氨水与氧化石墨烯分散液的体积比为0.04:1,水合肼与氧化石墨烯分散液的体积比为0.018:1,混合均匀后得到反应前体溶液;将反应前体溶液转移至反应釜中,加热至220°C进行水热还原反应2h得到还原产物,还原产物在25Pa的真空度下,以-35°C的冷冻温度冷冻干燥22h,得到还原氧化石墨烯;

[0160] (2) 将溴代十六烷基三甲胺和去离子水混合形成混合溶剂,其中,溴代十六烷基三甲胺的浓度为 $0.04\text{mol/L}$ ;将二水合钼酸钠和L-半胱氨酸以 $1:0.6$ 的质量比加入混合溶剂中,超声分散后形成反应溶液,反应溶液中二水合钼酸钠的浓度为 $48\text{g/L}$ ;将反应溶液注入反应釜中加热至 $190^{\circ}\text{C}$ 进行水热反应 $26\text{h}$ ,对反应产物进行洗涤、离心和干燥,得到二硫化钼粉末;将二硫化钼粉末置于氨气气氛下,以 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 $550^{\circ}\text{C}$ 并保温 $1.5\text{h}$ ,随后降至室温,得到氮掺杂二硫化钼粉末;

[0161] (3) 将步骤(2)得到的氮掺杂二硫化钼粉末置于坩埚中,将坩埚转移至管式炉内,将氮掺杂二硫化钼粉末加热至 $220^{\circ}\text{C}$ 并保温 $1.2\text{h}$ ;随后,取出坩埚并倒入液氮对氮掺杂二硫化钼粉末进行冷却直至液氮气化,其中,液氮与氮掺杂二硫化钼粉末的比例为 $1\text{L}:18\text{g}$ ;对氮掺杂二硫化钼粉末重复加热操作和冷却操作五次,得到中间产物;将中间产物与异丙醇混合并在 $280\text{W}$ 的超声功率下超声分散 $2\text{h}$ ,得到氮掺杂二硫化钼分散液,其中,氮掺杂二硫化钼分散液中的中间产物的浓度为 $12\text{g/L}$ ;最后,以 $2800\text{rpm}$ 的转速对氮掺杂二硫化钼分散液进行离心处理 $12\text{min}$ ,对离心分离后的沉淀物进行干燥后得到氮掺杂二硫化钼纳米片;

[0162] (4) 将壳聚糖分散于乙酸溶液(乙酸和去离子水的体积比为 $1:38$ )中形成壳聚糖溶液,壳聚糖溶液中的壳聚糖的浓度为 $2.8\text{mg/mL}$ ;将步骤(1)得到的还原氧化石墨烯以及步骤(3)得到的氮掺杂二硫化钼纳米片加入壳聚糖溶液中,还原氧化石墨烯与壳聚糖的质量比为 $0.18:1$ ,氮掺杂二硫化钼纳米片与壳聚糖的质量比为 $0.058:1$ ,采用 $780\text{r}/\text{min}$ 的转速对混合液进行机械搅拌,同时以 $880\text{W}$ 的超声功率进行超声分散 $32\text{min}$ ,形成混合液;将混合液逐滴加入 $2.8\text{wt}\%$ 的碳酸钠溶液中形成复合凝胶微球,混合液滴入碳酸钠溶液的液滴量为 $0.18\text{mL}$ ,将复合凝胶微球浸泡于 $18\text{wt}\%$ 的硅烷偶联剂KH570溶液中 $2\text{h}$ ,随后取出在 $-75^{\circ}\text{C}$ 下冷冻干燥 $18\text{h}$ ,得到改性复合负极粉末;

[0163] (5) 将多巴胺加入Tris-HCl缓冲溶液中混合搅拌直至多巴胺溶解,得到 $4\text{mg/mL}$ 的多巴胺溶液;将步骤(4)得到的改性复合负极粉末加入多巴胺溶液中,改性复合负极粉末与多巴胺的质量比为 $1:0.28$ ,在 $28^{\circ}\text{C}$ 环境温度下以 $180\text{rpm}$ 的转速恒温振荡反应 $5.5\text{h}$ ,得到反应产物,对反应产物依次进行洗涤、离心和过滤得到固相产物,将固相产物置于 $95^{\circ}\text{C}$ 的烘箱内干燥 $4.5\text{h}$ ,随后以 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 $580^{\circ}\text{C}$ 下并保温 $1.5\text{h}$ 进行高温碳化,得到所述钠离子电池类石墨烯超薄纳米负极材料。

[0164] 实施例5

[0165] 本实施例提供了一种钠离子电池类石墨烯超薄纳米负极材料的制备方法,如图1所示,所述制备方法具体包括如下步骤:

[0166] (1) 将氧化石墨烯分散于去离子水中,采用 $500\text{W}$ 的超声功率进行超声分散 $1\text{h}$ ,得到 $3\text{mg/mL}$ 的氧化石墨烯分散液;向氧化石墨烯分散液中加入氨水(浓度为 $30\text{wt}\%$ )和水合肼,氨水与氧化石墨烯分散液的体积比为 $0.05:1$ ,水合肼与氧化石墨烯分散液的体积比为 $0.02:1$ ,混合均匀后得到反应前体溶液;将反应前体溶液转移至反应釜中,加热至 $250^{\circ}\text{C}$ 进行水热还原反应 $1\text{h}$ 得到还原产物,还原产物在 $30\text{Pa}$ 的真空度下,以 $-30^{\circ}\text{C}$ 的冷冻温度冷冻干燥 $24\text{h}$ ,得到还原氧化石墨烯;

[0167] (2) 将溴代十六烷基三甲胺和去离子水混合形成混合溶剂,其中,溴代十六烷基三甲胺的浓度为 $0.05\text{mol/L}$ ;将二水合钼酸钠和L-半胱氨酸以 $1:0.8$ 的质量比加入混合溶剂中,超声分散后形成反应溶液,反应溶液中二水合钼酸钠的浓度为 $50\text{g/L}$ ;将反应溶液注入

反应釜中加热至200°C进行水热反应25h,对反应产物进行洗涤、离心和干燥,得到二硫化钼粉末;将二硫化钼粉末置于氨气气氛下,以5°C/min的升温速率加热至600°C并保温1h,随后降至室温,得到氮掺杂二硫化钼粉末;

[0168] (3) 将步骤(2)得到的氮掺杂二硫化钼粉末置于坩埚中,将坩埚转移至管式炉内,将氮掺杂二硫化钼粉末加热至250°C并保温1h;随后,取出坩埚并倒入液氮对氮掺杂二硫化钼粉末进行冷却直至液氮气化,其中,液氮与氮掺杂二硫化钼粉末的比例为1L:20g;对氮掺杂二硫化钼粉末重复加热操作和冷却操作六次,得到中间产物;将中间产物与异丙醇混合并在300W的超声功率下超声分散1h,得到氮掺杂二硫化钼分散液,其中,氮掺杂二硫化钼分散液中的中间产物的浓度为15g/L;最后,以3000rpm的转速对氮掺杂二硫化钼分散液进行离心处理10min,对离心分离后的沉淀物进行干燥后得到氮掺杂二硫化钼纳米片;

[0169] (4) 将壳聚糖分散于乙酸溶液(乙酸和去离子水的体积比为1:40)中形成壳聚糖溶液,壳聚糖溶液中的壳聚糖的浓度为3mg/mL;将步骤(1)得到的还原氧化石墨烯以及步骤(3)得到的氮掺杂二硫化钼纳米片加入壳聚糖溶液中,还原氧化石墨烯与壳聚糖的质量比为0.2:1,氮掺杂二硫化钼纳米片与壳聚糖的质量比为0.06:1,采用800r/min的转速对混合液进行机械搅拌,同时以900W的超声功率进行超声分散30min,形成混合液;将混合液逐滴加入2wt%的碳酸钠溶液中形成复合凝胶微球,混合液滴入碳酸钠溶液的液滴量为0.2mL,将复合凝胶微球浸泡于20wt%的硅烷偶联剂KH570溶液中1h,随后取出在-70°C下冷冻干燥20h,得到改性复合负极粉末;

[0170] (5) 将多巴胺加入Tris-HCl缓冲溶液中混合搅拌直至多巴胺溶解,得到5mg/mL的多巴胺溶液;将步骤(4)得到的改性复合负极粉末加入多巴胺溶液中,改性复合负极粉末与多巴胺的质量比为1:0.3,在30°C环境温度下以200rpm的转速恒温振荡反应5h,得到反应产物,对反应产物依次进行洗涤、离心和过滤得到固相产物,将固相产物置于100°C的烘箱内干燥4h,随后以5°C/min的升温速率加热至600°C下并保温1h进行高温碳化,得到所述钠离子电池类石墨烯超薄纳米负极材料。

[0171] 对比例1

[0172] 本对比例提供了一种钠离子电池类石墨烯超薄纳米负极材料的制备方法,与实施例1的区别在于,步骤(4)中,乙酸溶液中的乙酸和去离子水的体积比调整为1:(30~40),其他工艺参数和操作步骤与实施例1完全相同。

[0173] 对比例2

[0174] 本对比例提供了一种钠离子电池类石墨烯超薄纳米负极材料的制备方法,与实施例1的区别在于,步骤(4)中,乙酸溶液中的乙酸和去离子水的体积比调整为1:(30~40),其他工艺参数和操作步骤与实施例1完全相同。

[0175] 对比例3

[0176] 本对比例提供了一种钠离子电池类石墨烯超薄纳米负极材料的制备方法,与实施例1的区别在于,步骤(4)中,还原氧化石墨烯与壳聚糖的质量比调整为(0.1~0.2):1,其他工艺参数和操作步骤与实施例1完全相同。

[0177] 对比例4

[0178] 本对比例提供了一种钠离子电池类石墨烯超薄纳米负极材料的制备方法,与实施例1的区别在于,步骤(4)中,还原氧化石墨烯与壳聚糖的质量比调整为(0.1~0.2):1,其他



工艺参数和操作步骤与实施例1完全相同。

[0179] 对比例5

[0180] 本对比例提供了一种钠离子电池类石墨烯超薄纳米负极材料的制备方法,与实施例1的区别在于,步骤(4)中,氮掺杂二硫化钼纳米片与壳聚糖的质量比调整为(0.05~0.06):1,其他工艺参数和操作步骤与实施例1完全相同。

[0181] 对比例6

[0182] 本对比例提供了一种钠离子电池类石墨烯超薄纳米负极材料的制备方法,与实施例1的区别在于,步骤(4)中,氮掺杂二硫化钼纳米片与壳聚糖的质量比调整为(0.05~0.06):1,其他工艺参数和操作步骤与实施例1完全相同。

[0183] 对比例7

[0184] 本对比例提供了一种钠离子电池类石墨烯超薄纳米负极材料的制备方法,与实施例1的区别在于,步骤(5)中,改性复合负极粉末与多巴胺溶液中的多巴胺的质量比调整为1:(0.2~0.3),其他工艺参数和操作步骤与实施例1完全相同。

[0185] 对比例8

[0186] 本对比例提供了一种钠离子电池类石墨烯超薄纳米负极材料的制备方法,与实施例1的区别在于,步骤(5)中,改性复合负极粉末与多巴胺溶液中的多巴胺的质量比调整为1:(0.2~0.3),其他工艺参数和操作步骤与实施例1完全相同。

[0187] 对比例9

[0188] 本对比例提供了一种钠离子电池类石墨烯超薄纳米负极材料的制备方法,与实施例1的区别在于,省去步骤(5),将步骤(4)得到的改性复合负极粉末作为负极材料使用,其他工艺参数和操作步骤与实施例1完全相同。

[0189] 对采用实施例1和对比例9制备得到的负极材料装配成的钠离子电池进行交流阻抗测试,交流阻抗测试的基本原理是:当电极系统受到一个正弦波形电压(电流)的交流讯号的扰动时,会产生相应的电流(电压)响应讯号,由这些讯号可以得到电极的阻抗。一系列频率的正弦波讯号产生的阻抗频谱,称为电化学阻抗谱。本发明采用Autolab进行交流阻抗测试,测试频率区间为0.1-10<sup>5</sup>Hz,交流振幅为10mV。

[0190] 经交流阻抗测试得到如图8所示的交流阻抗图,交流阻抗图主要由半圆形和斜形线组成,高频半圆形部分对应于钠离子穿过电解质和电极表面之间的SEI膜时的阻抗;中频也是由半圆组成的,可以分析出钠离子和电子在电解液中转移时的扩散阻抗;低频是由斜线构成,表示钠离子在活性材料中的扩散阻抗。由图8可以看出,与对比例9相比,实施例1制备得到的负极材料制备得到的钠离子电池的阻抗曲线的半圆直径更小,说明了实施例1制备得到的负极材料具备更好的电荷转移能力;同时,与对比例9相比,实施例1的阻抗曲线的低频斜线的斜率更接近1,这也说明了实施例1制备得到的负极材料具备更为优异的循环性能及倍率性能。

[0191] 为了测试实施例1-5以及对比例1-9制备得到的负极材料的电化学性能,本发明以钠片作为对电极组装成2032型纽扣电池。具体操作步骤如下:

[0192] 将质量比为7:2:1的活性材料、聚偏氟乙烯以及导电炭黑研磨分散在N-甲基吡咯烷酮中直至得到均匀的活性浆料;使用涂敷机将活性浆料均匀涂覆于铜箔表面,在30°C下加热6h使N-甲基吡咯烷酮挥发,随后在真空干燥箱中以100°C的加热温度真空干燥12h以完

全除去残留的N-甲基吡咯烷酮;干燥完成后,使用机械切片机将铜箔切成直径为14mm的圆形电极片,依次称重并放入干燥的自封袋中备用,其中极片载量约为1.2mg;

[0193] 钠离子电池的组装过程全部在手套箱中进行,手套箱中水和氧的含量均小于0.5ppm。对电极采用金属钠片,隔膜采用玻璃纤维,电解液为1mol/L的高氯酸钠溶解在质量比为1:1的碳酸丙烯酯和碳酸乙烯酯的混合溶剂中。

[0194] 电池组装顺序依次为正极壳、电极片、隔膜、适量电解液、钠片、垫片、弹簧片和负极壳。电池组装好后用电池封口机进行压实并静置10h。

[0195] 使用蓝电电池测试系统(LAND-CT2001A)对组装的钠离子电池在室温条件下进行恒流充放电测试,电压窗口为0.01-3.0V,电流密度为100mA/g,测定钠离子电池的首圈放电比容量和首圈充电比容量,并计算首圈库伦效率=首圈充电比容量/首圈放电比容量。

[0196] 对钠离子电池进行200圈充放电测试,记录第200圈时的充电比容量,根据首圈充电比容量和第200圈的充电比容量计算第200圈的容量保持率=第200圈的充电比容量/首圈充电比容量。测试结果见表1。

[0197] 表1 实施例1-5以及对比例1-9制备得到的负极材料的电化学性能

	首圈放电比容量 mA/g	首圈充电比容量 mA/g	首圈库伦效率%	容量保持率%
实施例 1	850	581	68.3	89
实施例 2	866	602	69.5	90
实施例 3	874	635	72.7	92
实施例 4	889	671	75.5	95
实施例 5	870	615	70.7	93
对比例 1	662	372	56.2	72
对比例 2	687	413	60.1	75
对比例 3	621	325	52.3	68
对比例 4	726	456	62.8	79
对比例 5	703	432	61.5	77
对比例 6	814	532	65.4	82
对比例 7	587	297	50.6	63
对比例 8	655	352	53.7	70
对比例 9	536	222	41.4	52

[0198]

[0199] 由实施例1、对比例1和对比例2的测试数据可以看出,乙酸溶液中的乙酸和去离子水的体积比过高或过低均会影响氮掺杂二硫化钼纳米片在还原氧化石墨烯的褶皱表面堆积状态,进而影响钠离子电池的各项电化学性能。

[0200] 由实施例1、对比例3和对比例4的测试数据可以看出,还原氧化石墨烯与壳聚糖的

质量比过高或过低不仅会影响负极材料整体的导电性同时还会影响改性复合负极粉末的花簇球状结构的致密程度,进而影响钠离子电池的各项电化学性能。

[0201] 由实施例1、对比例5和对比例6的测试数据可以看出,氮掺杂二硫化钼纳米片与壳聚糖的质量比过高或过低均会影响改性复合负极粉末的花簇球状结构的致密程度,进而影响钠离子电池的各项电化学性能。

[0202] 由实施例1、对比例7和对比例8的测试数据可以看出,改性复合负极粉末与多巴胺的质量比过高或过低会影响形成于改性复合负极粉末表面的碳壳包覆层的厚度,进而影响钠离子电池的各项电化学性能。

[0203] 申请人声明,以上所述仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,所属技术领域的技术人员应该明了,任何属于本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

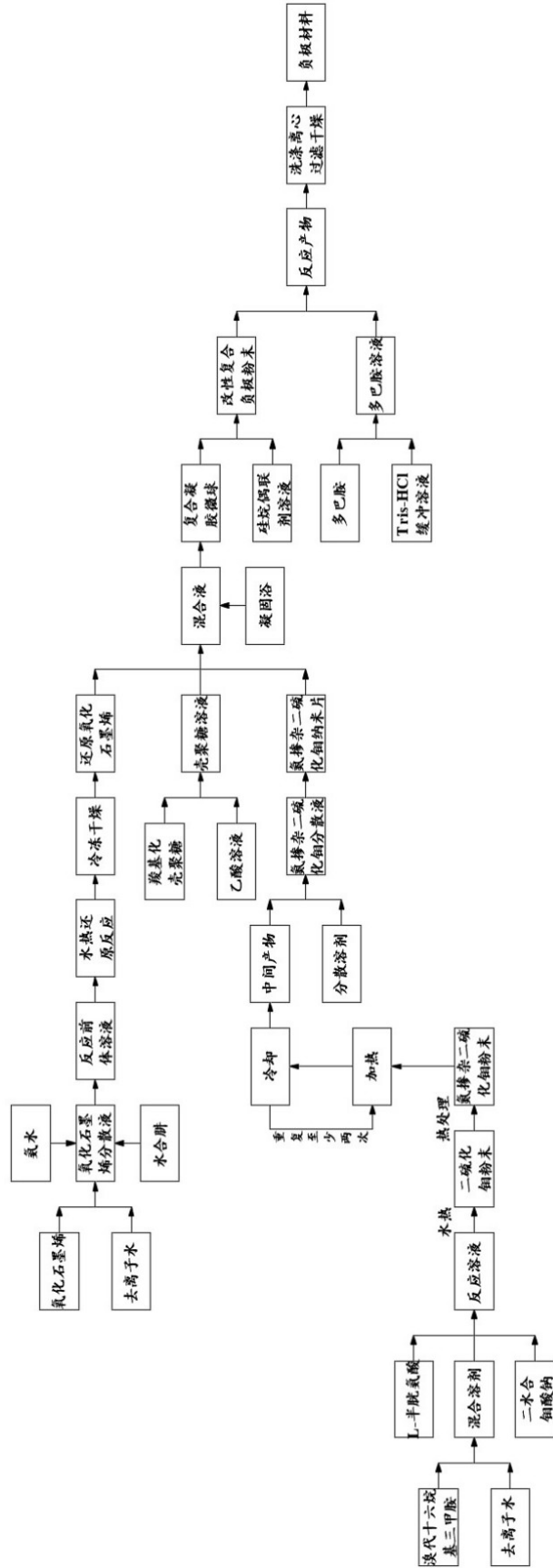


图 1

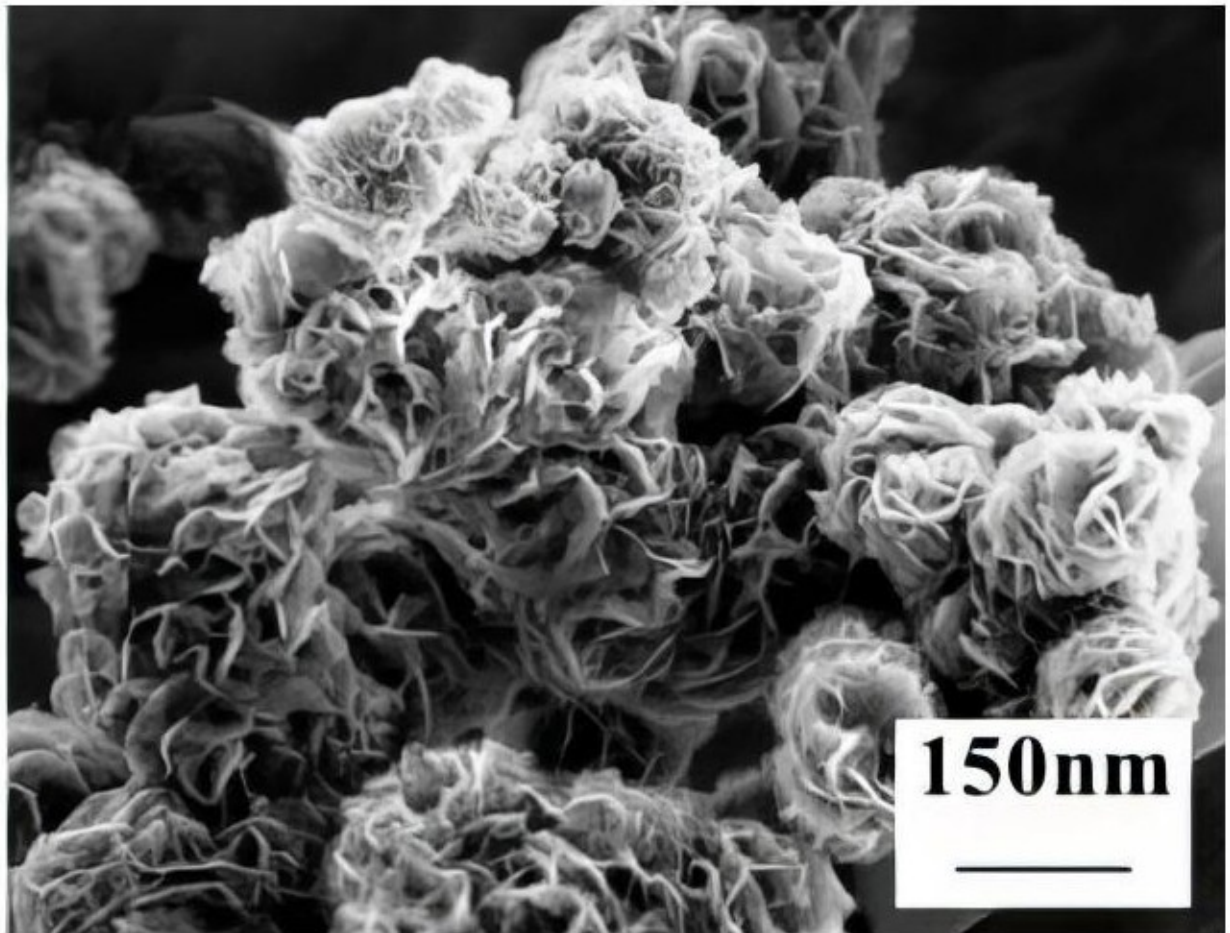


图 2

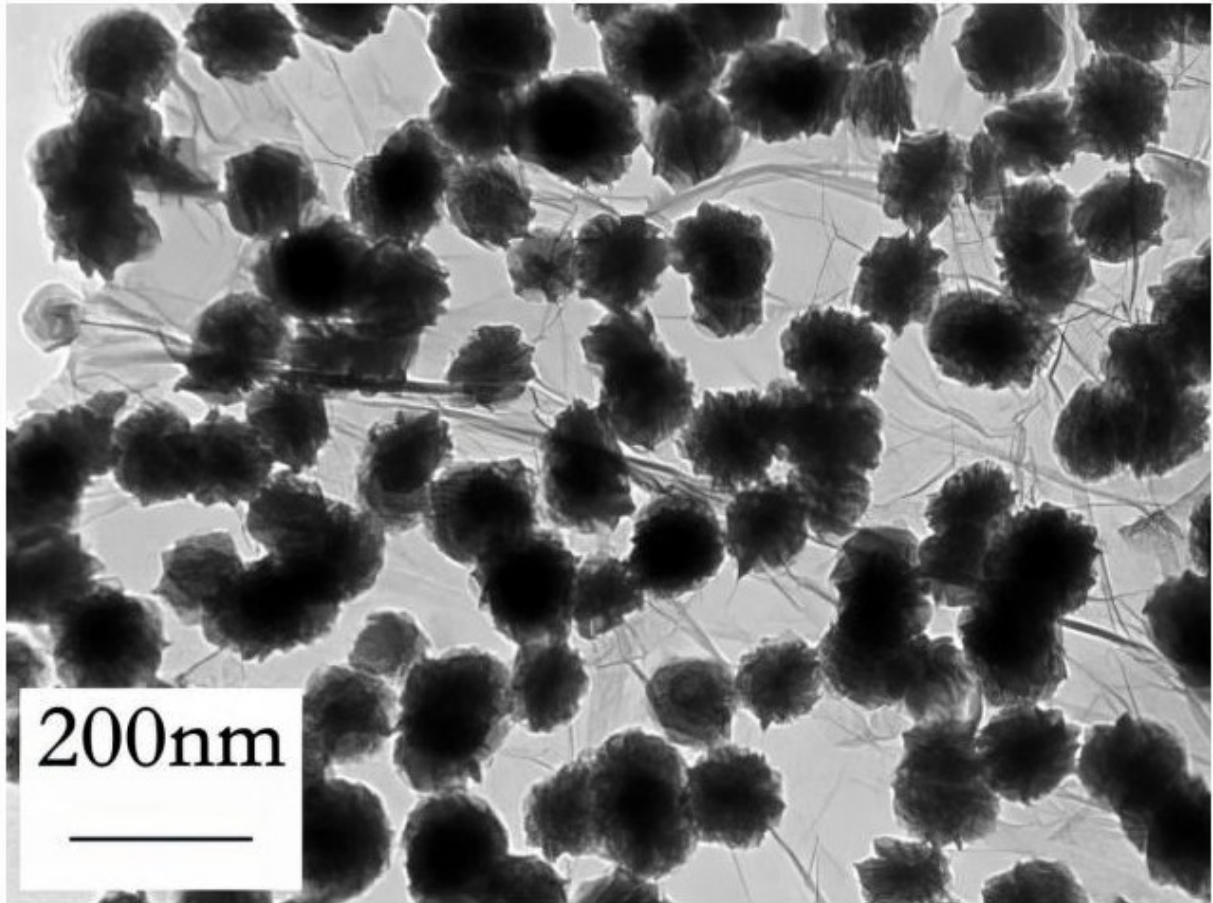


图 3

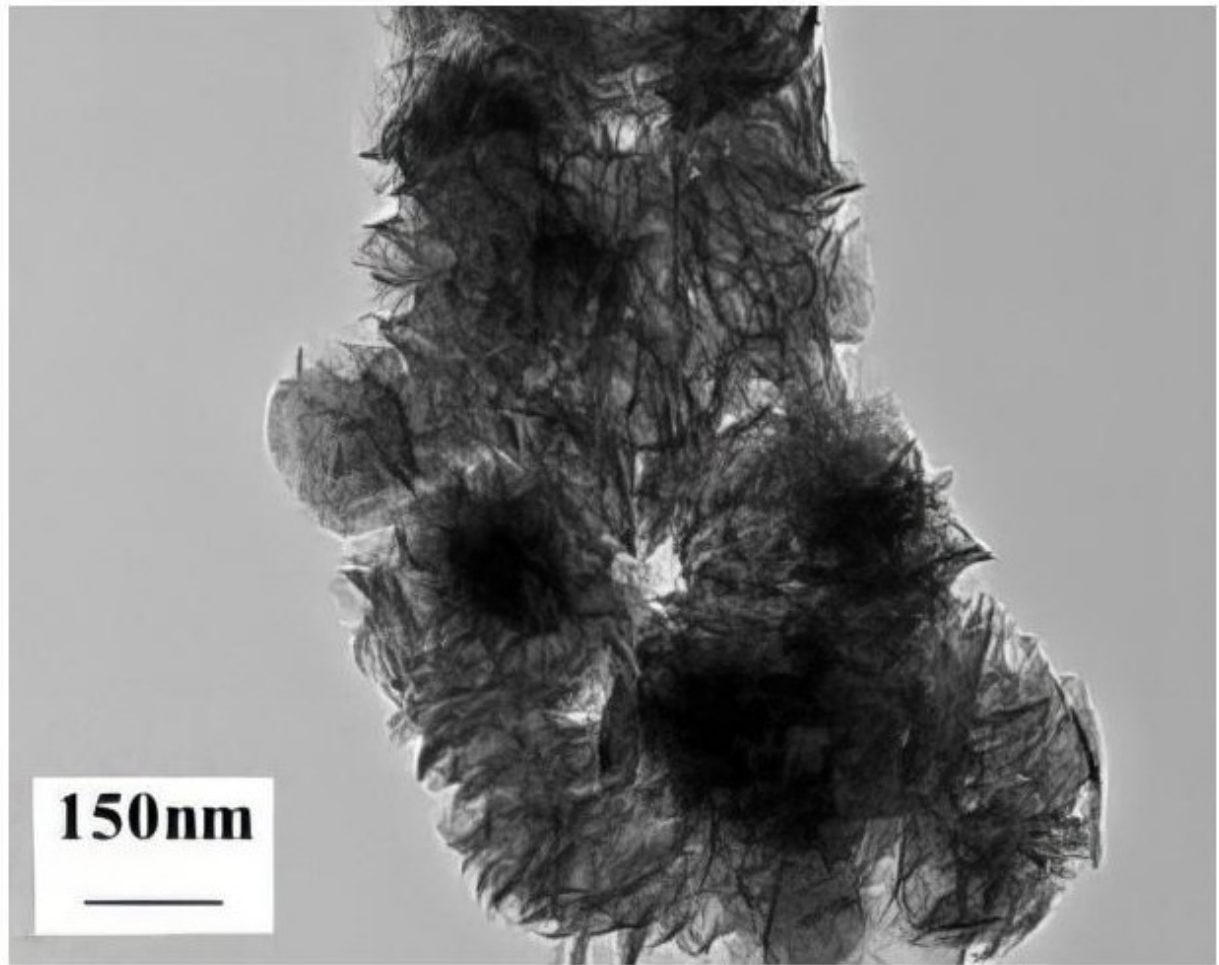


图 4

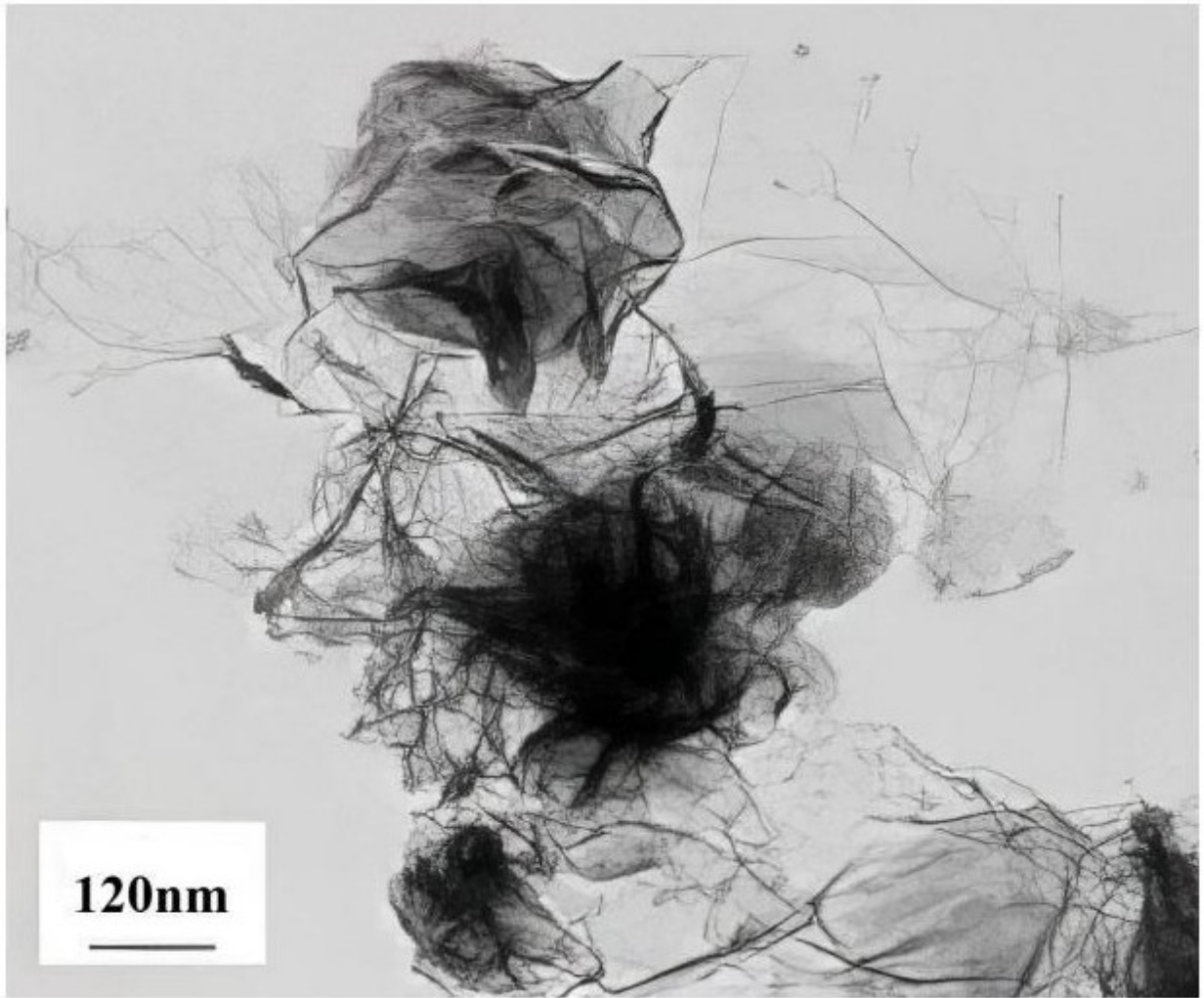


图 5



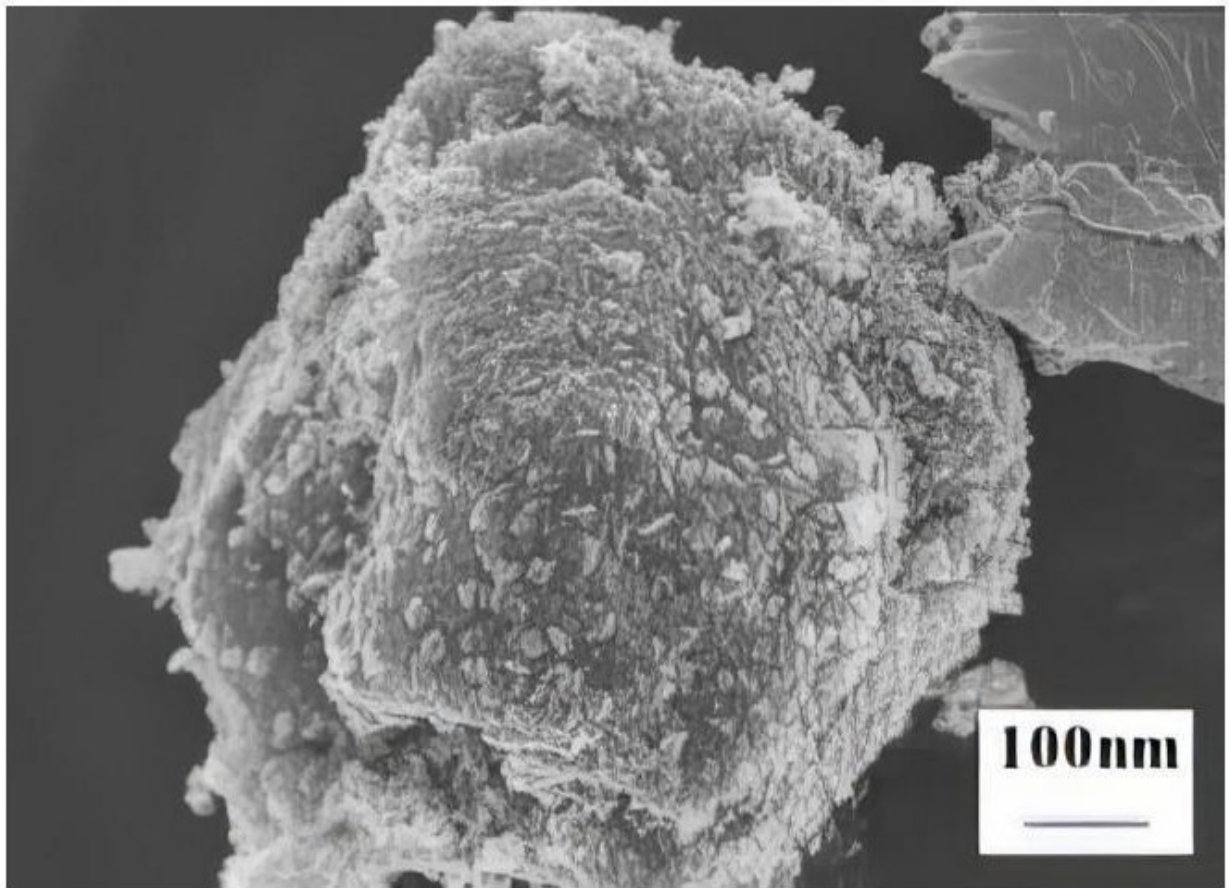


图 6

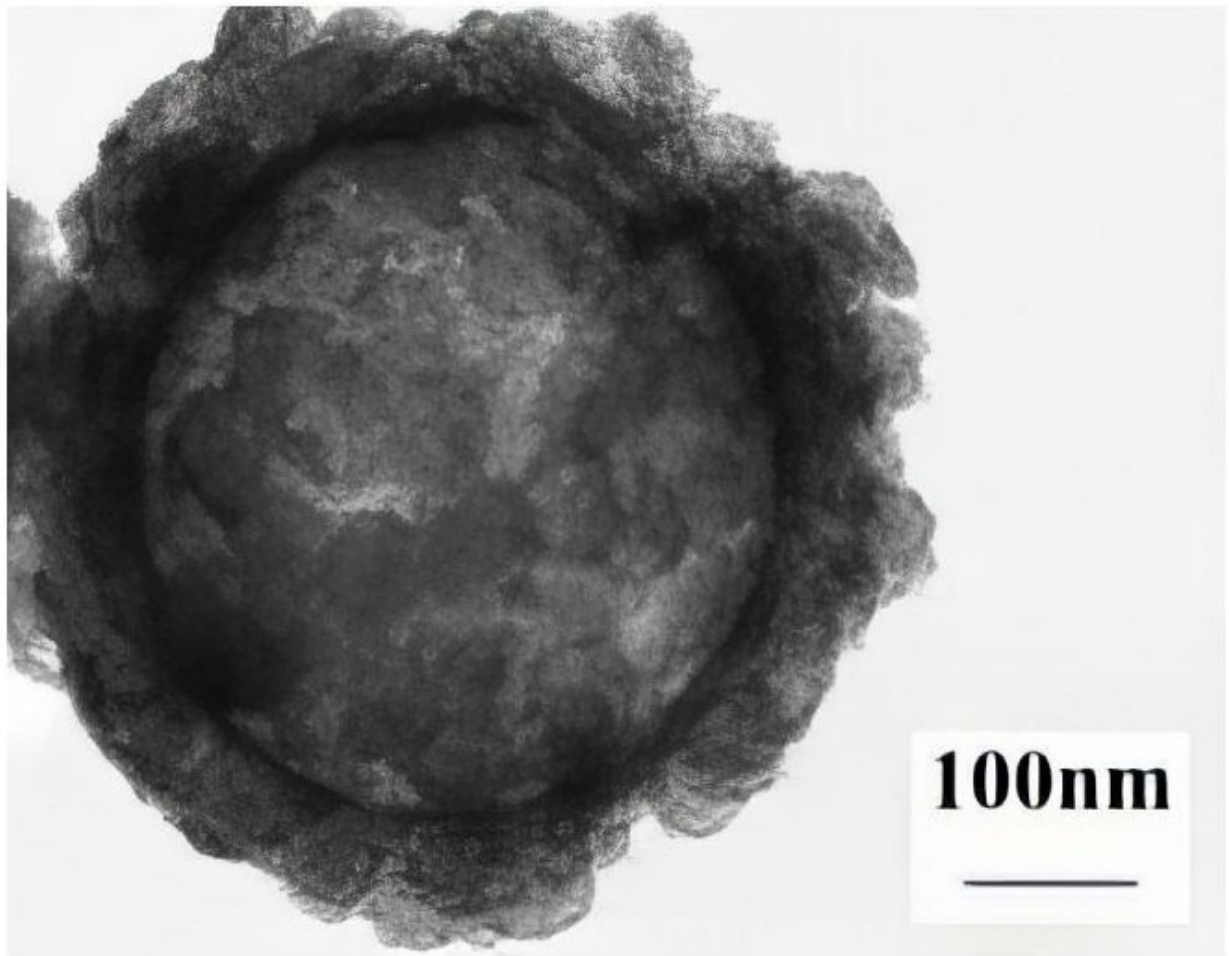


图 7

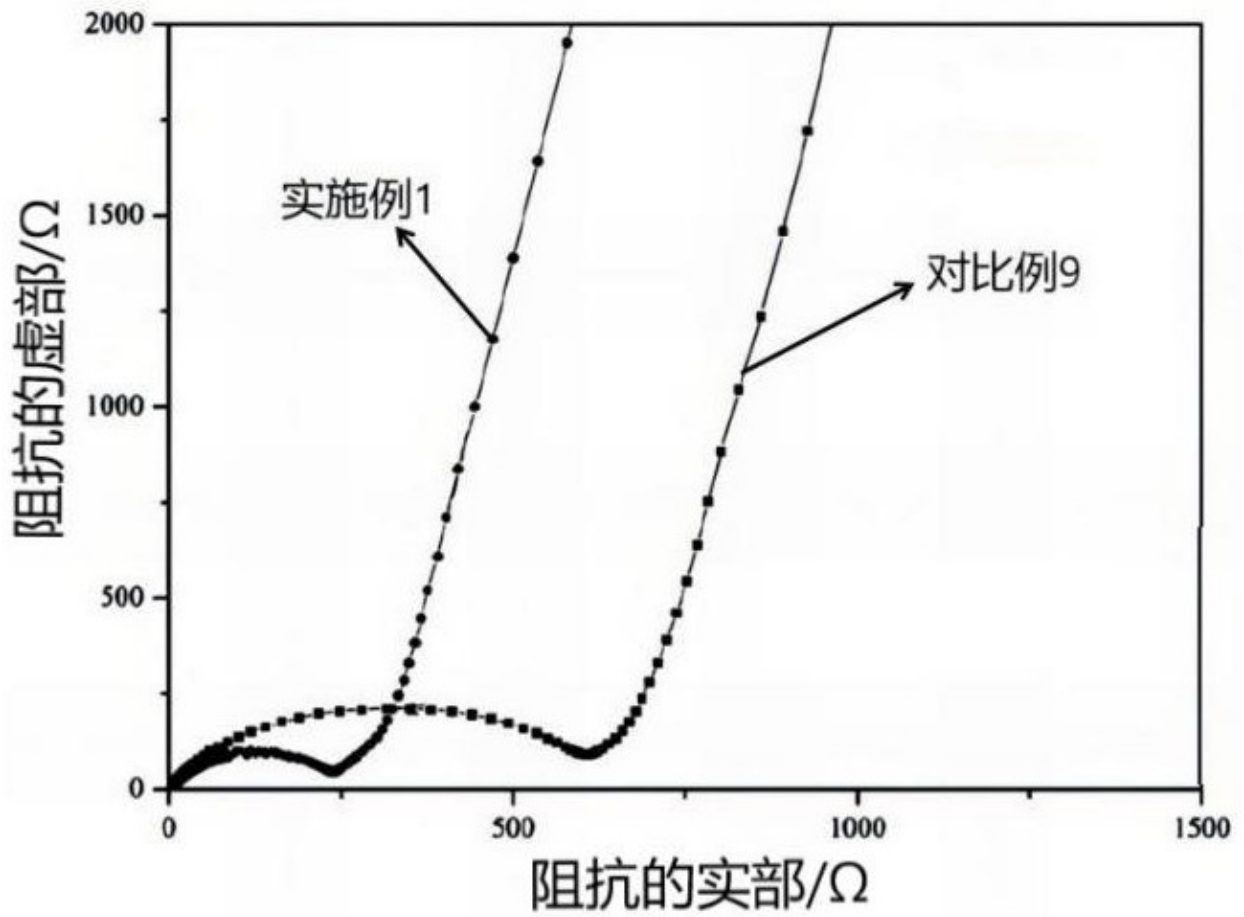


图 8