



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106935858 B

(45)授权公告日 2020.03.10

(21)申请号 201710189278.1

(56)对比文件

(22)申请日 2017.03.27

CN 105923623 A, 2016.09.07,

CN 105314629 A, 2016.02.10,

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106935858 A

审查员 梁锦娟

(43)申请公布日 2017.07.07

(73)专利权人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72)发明人 纪效波 葛鹏 侯红帅 邱晓清

(74)专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普通合伙) 43114

代理人 张伟 魏娟

(51)Int.Cl.

H01M 4/587(2010.01)

C01B 32/184(2017.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图6页

(54)发明名称

一种大面积石墨烯的制备方法及其应用

(57)摘要

本发明公开了一种大面积石墨烯的制备方法及其应用,该方法是将含氧有机聚合物与镍盐混合后,置于惰性气氛中煅烧,煅烧产物经过酸液洗涤、干燥,即得大面积石墨烯;该方法操作简单便、周期短,产率高,有利于工业化生产;得到的大面积石墨烯可用作钠离子电池电极材料,且具有优异的电化学性能。

1. 一种宽度为 $30\mu\text{m}$ 以上的大面积石墨烯的制备方法,其特征在于:将含氧有机聚合物或碳量子点与镍盐混合后,置于惰性气氛中,在 $500\sim 800^{\circ}\text{C}$ 温度下煅烧,煅烧产物经过酸液洗涤、干燥,即得;所述含氧有机聚合物与镍盐的质量之比为 $1:1\sim 30$ 。

2. 根据权利要求1所述的宽度为 $30\mu\text{m}$ 以上的大面积石墨烯的制备方法,其特征在于:所述含氧有机聚合物选自聚乙二醇、聚乙烯醇、聚甲醛、聚环氧乙烷、环氧树脂、聚碳酸酯、聚四氢呋喃、聚苯醚、聚乙烯醇缩甲醛、聚丙烯酸、聚醛树脂、间苯二酚甲醛树脂、酚醛树脂中至少一种。

3. 根据权利要求1所述的宽度为 $30\mu\text{m}$ 以上的大面积石墨烯的制备方法,其特征在于:所述镍盐选自氯化镍、硫酸镍、碳酸镍、磷酸镍、硝酸镍、亚磷酸氢镍、柠檬酸镍中至少一种。

4. 根据权利要求1所述的宽度为 $30\mu\text{m}$ 以上的大面积石墨烯的制备方法,其特征在于:煅烧温度为 $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ 。

5. 根据权利要求4所述的宽度为 $30\mu\text{m}$ 以上的大面积石墨烯的制备方法,其特征在于:煅烧时间为 $2\text{h}\sim 10\text{h}$ 。

6. 根据权利要求4所述的所述的大面积石墨烯的制备方法,其特征在于:以 $1\sim 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $700\sim 800^{\circ}\text{C}$,恒温煅烧 $2\text{h}\sim 10\text{h}$ 。

7. 权利要求1~6任一项所述的制备方法制备的宽度为 $30\mu\text{m}$ 以上的大面积石墨烯的应用,其特征在于:作为电极材料应用于钠离子电池。

8. 根据权利要求7所述的宽度为 $30\mu\text{m}$ 以上的大面积石墨烯的应用,其特征在于:石墨烯与粘结剂及导电炭黑混合通过涂布法涂覆在电极片上制备电极。

9. 根据权利要求8所述的宽度为 $30\mu\text{m}$ 以上的大面积石墨烯的应用,其特征在于:石墨烯与粘结剂及导电炭黑的质量比为 $65\sim 75:10\sim 15:15\sim 20$ 。

一种大面积石墨烯的制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种石墨烯的制备方法,特别涉及一种利用金属镍盐与聚合物通过煅烧一步制备大面积石墨烯的方法,及其在钠离子电池中的应用,属于钠离子电池材料制备技术领域。

背景技术

[0002] 碳材料家族成员众多,包括富勒烯、碳纳米球、碳纳米管、碳纳米纤维、石墨烯、碳纳米片、多孔碳等。碳材料因来源丰富、价格低廉、绿色环保,被广泛应用于众多领域,如生物技术、载药、催化、电池、超级电容器等,可以说碳材料是功能最全的材料之一。

[0003] 石墨烯,作为碳材料家族的新星,自从被发现,便展出诱人的吸引力,2010年10月5日,瑞典皇家科学院将2010年的诺贝尔物理学奖授予安德烈海姆和康斯坦丁洛沃谢洛夫,以表彰他们在石墨烯材料当面的卓越研究。研究发现,单层石墨烯的厚度仅为0.335nm,是目前世界上已知的最薄、最坚硬的纳米材料。石墨烯具有优异的力学、热学、光学及电学性能。石墨烯材料的抗拉强度为125GPa,弹性模量为1.1TPa,室温热导率可以达到 $5 \times 10^3 \text{W/mK}$,电导率为 10^6S/m 。此外,石墨烯在超级电容器、电子信息、复合材料等领域也有着广泛的应用。石墨烯的大规模应用,需要建立在大规模制备的基础上。近年来,人们已将在石墨烯的制备方面取得了一些进展,发展了机械剥离,化学氧化,CVD气相等方法,机械剥离所产生的石墨烯含量较少,耗能较高,不利于大规模生产。化学氧化的方法的安全性低,反应难于控制,并且所产生的石墨烯的表面官能会缺失,步骤繁琐。而CVD气相的方法,成本过高同样限制了材料的进一步发展。

发明内容

[0004] 针对现有的石墨烯材料的制备方法存在的缺陷,本发明的一个目的是在于提供一种原料来源广、步骤及操作简单、周期短、产率高的制备大面积石墨烯的方法。

[0005] 本发明的另一个目的是在于提供一种所述大面积石墨烯的应用,所述大面积石墨烯具有面积大,纯度高的特点,具有较好的电化学活性,用于钠离子电池,具有高容量、高功率、长寿命等优异性能。

[0006] 为了实现上述技术目的,本发明提供了一种大面积石墨烯的制备方法,该方法将含氧有机聚合物与镍盐混合后,置于惰性气氛中,在 $500 \sim 800^\circ\text{C}$ 温度下煅烧,煅烧产物经过酸液溶解、干燥,即得。

[0007] 优选的方案,所述含氧有机聚合物与镍盐的质量之比为 $1:1 \sim 30$ 。较优选为 $1:1 \sim 10$;更优选为 $1:5 \sim 10$ 。含氧有机聚合物与镍盐的质量比例应当控制在适宜范围内,镍含量过高,难以得到结构完整的大面积石墨烯,镍含量过低,导致石墨烯难以生成,产率降低。

[0008] 较优选的方案,所述含氧有机聚合物选自碳量子点、聚乙二醇、聚乙烯醇、聚甲醛、聚环氧乙烷、环氧树脂、聚碳酸酯、聚四氢呋喃、聚苯醚、聚乙烯醇缩甲醛、聚丙烯酸、聚醛树脂、间苯二酚甲醛树脂、酚醛树脂中至少一种。更优选为碳量子点、聚乙二醇、聚乙烯醇、酚

醛树脂中至少一种;最优选为碳量子点。优选的含氧有机聚合物中富含氧,在镍的催化下有利于氢的脱除,提高了碳化效率。同时采用含氧有机聚合物能对石墨烯进行适量氧掺杂,以提高石墨烯的电化学性能。

[0009] 较优选的方案,所述镍盐选自氯化镍、硫酸镍、碳酸镍、磷酸镍、硝酸镍、亚磷酸氢镍中至少一种。优选为磷酸镍、碳酸镍、硝酸镍、柠檬酸镍中至少一种。

[0010] 较优选的方案,煅烧温度为700~800℃。过高的温度会造成材料的石墨化程度加深,不利于材料的电化学性能。而过低的温度则不能使得单质镍析出,从而无法利用镍的定向诱导作用生成石墨烯。

[0011] 较优选的方案,煅烧时间为2h~10h;更优选的煅烧时间为5~10h。

[0012] 较优选的方案,以1~15℃/min的升温速率升温至700~800℃,恒温煅烧2h~10h。更优选的升温速率为5~15℃/min。

[0013] 本发明的大面积石墨烯宽度可以达到30μm以上。

[0014] 本发明还提供了大面积石墨烯的应用,将其作为电极材料应用于钠离子电池。

[0015] 优选的方案,石墨烯与粘结剂及导电炭黑混合通过涂布法涂覆在电极片上制备电极。

[0016] 较优选的方案,石墨烯与粘结剂及导电炭黑的质量比为65~75:10~15:15~20。

[0017] 本发明的技术方案中酸液洗涤过程可以采用常规的无机酸对生成的石墨烯进行浸渍或冲洗,目的是要出去石墨烯中的镍等成分。冲洗液或浸渍液通过浓缩、干燥等方式回收镍盐,重复使用。

[0018] 本发明的技术方案中混合一般指的是常规的机械混合,如碾磨等。

[0019] 本发明的技术方案中惰性气氛指的是氦气、氩气、氮气等,可以是他们的混合气氛。

[0020] 本发明的技术方案关键是采用含氧有机聚合物与镍盐作为原料,在本发明的煅烧温度有条件下,镍盐分解生成单质镍,单质镍一方面催化含氧有机聚合物脱氧和氢,大大提高了含氧有机聚合物的碳化效率,另一方面金属镍利用其对裂解碳的原位定向诱导作用,促使大面积的石墨烯生成。再通过简单酸洗,即可得到纯度较高的大面积石墨烯。

[0021] 相对现有技术,本发明的技术方案带来的有益技术效果:

[0022] 1、本发明的技术方案以镍盐和含氧有机聚合物为原料,采用简单混合、煅烧和酸洗工艺组合,即可以得到大面积石墨烯,该方法产率高,工艺流程短,周期短,生产效率得到大大提高,相对现有制备石墨烯的技术大大简化了工艺步骤,有利于工业化生产。

[0023] 2、本发明的技术方案制备的石墨烯纯度高,片层薄,面积大,特别适合于作为钠离子电池电极材料使用,能有效提高钠离子电池的容量、功率,延长使用寿命等。

[0024] 3、本发明的技术方案采用的原料简单,来源广,成本低,且金属镍盐可以得到回收使用,大大降低使用成本。

附图说明

[0025] 【图1】是实施例1中得到的大面积石墨烯碳材料的扫描电镜照片;

[0026] 【图2】是实施例1中得到的大面积石墨烯碳材料的透射电镜照片;

[0027] 【图3】是实施例1中得到的大面积石墨烯碳材料的XRD谱图;

- [0028] 【图4】是实施例2中得到的大面积石墨烯碳材料的扫描电镜照片；
[0029] 【图5】是实施例2中得到的大面积石墨烯碳材料的透射电镜照片；
[0030] 【图6】是实施例3中得到的大面积石墨烯碳材料的扫描电镜照片；
[0031] 【图7】是实施例3中得到的大面积石墨烯碳材料的透射电镜照片；
[0032] 【图8】是对比实施例3中得到的大面积石墨烯碳材料的扫描电镜照片；
[0033] 【图9】是对比实施例4中得到的块状颗粒碳材料的扫描电镜照片；
[0034] 【图10】是实施例1中组装的电池在 0.5A g^{-1} 的电流密度下的循环性能；
[0035] 【图11】是实施例1中组装的电池在 1.0A g^{-1} 的电流密度下的循环性能；
[0036] 【图12】是实施例1中组装的电池在 4.0A g^{-1} 的电流密度下的循环性能；

具体实施方式

[0037] 以下实施例是为了更详细地解释本发明，这些实施例不对本发明构成任何限制，本发明可以按发明内容所述的任一方式实施。

[0038] 实施例1

[0039] 将 0.4g 碳量子点和 4.0g 氯化镍混合均匀，然后将其在Ar气体保护下， 700°C 煅烧 5h ，升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，自然降温。将煅烧后的产物研磨成粉末，加入适量浓盐酸，将其pH调节至中性， $10000\text{r}/\text{min}$ 转速下离心分离 10min 、用去离子水清洗5次，在 100°C 下真空干燥 12h ，得到黑色粉末 0.16g 。其扫描电镜图片为图1，可以看出产物为纳米薄片(宽度可以达到 $30\mu\text{m}$)。图2为其透射电镜图，和扫描电镜结果一致。图3是其X射线衍射谱图，得到的产物为石墨烯碳。

[0040] 将得到的石墨烯材料、羧甲基纤维素钠、导电炭黑按质量比 $70:15:15$ 混合均匀，加入适量超纯水制成浆料并涂于铜箔上，待水挥发后置于真空干燥箱中 100°C 下干燥 12h ，然后将涂有活性材料的铜箔裁剪成直径 13mm 的圆片。以涂有活性材料的直径为 13mm 的圆片为工作电极，金属钠为对电极，Celgard 2400复合膜为隔膜，在惰性气体手套箱中组装扣式电池。电化学性能测试表明，得到的石墨烯碳材料具有优异的循环性能，在 0.5A g^{-1} 的电流密度下(图10)，100个循环后可逆比容量仍高达 200.7mAh g^{-1} ，库仑效率接近 100% ；在 1A g^{-1} 的电流密度下(图11)，100个循环后可逆比容量高达 172.3mAh g^{-1} ，库仑效率接近 100% 。在 4.0A g^{-1} 的电流密度下(图12)，300个循环后可逆比容量仍高达 137.5mAh g^{-1} ，库仑效率接近 99% ，材料展现出了优异的倍率性能。

[0041] 实施例2

[0042] 将 0.4g PEG-6000和 4.0g 氯化镍混合均匀，然后将其在Ar气体保护下， 750°C 煅烧 5h ，升温速率为 $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，自然降温。将煅烧后的产物研磨成粉末，加入适量浓盐酸，将其pH调节至中性， $10000\text{r}/\text{min}$ 转速下离心分离 10min 、用去离子水清洗5次，在 100°C 下真空干燥 12h ，得到黑色粉末 0.15g 。其扫描电镜图片为图4，可以看出产物为纳米薄片，并且石墨烯材料的表面积较大(宽度可以达到 $30\mu\text{m}$)。图5为其透射电镜图，和扫描电镜结果一致。

[0043] 将得到的石墨烯材料、羧甲基纤维素钠、导电炭黑按质量比 $70:15:15$ 混合均匀，加入适量超纯水制成浆料并涂于铜箔上，待水挥发后置于真空干燥箱中 100°C 下干燥 12h ，然后将涂有活性材料的铜箔裁剪成直径 13mm 的圆片。以涂有活性材料的直径为 13mm 的圆片为工作电极，金属钠为对电极，Celgard 2400复合膜为隔膜，在惰性气体手套箱中组装扣式电

池。电化学性能测试表明,得到的石墨烯碳材料具有优异的循环性能,在 0.1A g^{-1} 的电流密度下,100个循环后可逆比容量仍高达 257.7mAh g^{-1} ,库仑效率接近100%;

[0044] 实施例3

[0045] 将0.4g碳量子点和4.0g氯化镍混合均匀,然后将其在 N_2 气体保护下,800℃煅烧4h,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,自然降温。将煅烧后的产物研磨成粉末,加入适量浓盐酸,将其pH调节至中性,10000r/min转速下离心分离10min、用去离子水清洗5次,在100℃下真空干燥12h,得到黑色粉末0.13g。其扫描电镜图片为图6,可以看出产物为纳米薄片(宽度可以达到 $30\mu\text{m}$)。图7为其透射电镜图,和扫描电镜结果一致。

[0046] 将得到的石墨烯材料、羧甲基纤维素钠、导电炭黑按质量比70:15:15混合均匀,加入适量超纯水制成浆料并涂于铜箔上,待水挥发后置于真空干燥箱中100℃下干燥12h,然后将涂有活性材料的铜箔裁剪成直径13mm的圆片。以涂有活性材料的直径为13mm的圆片为工作电极,金属钠为对电极,Celgard 2400复合膜为隔膜,在惰性气体手套箱中组装扣式电池。电化学性能测试表明,得到的石墨烯碳材料具有优异的循环性能,在 0.1A g^{-1} 的电流密度下,100个循环后可逆比容量仍高达 244.9mAh g^{-1} ,库仑效率接近100%;

[0047] 实施例4

[0048] 将0.4g碳量子点和2.0g氯化镍混合均匀,然后将其在 N_2 气体保护下,700℃煅烧5h,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,自然降温。将煅烧后的产物研磨成粉末,加入适量浓盐酸,将其pH调节至中性,10000r/min转速下离心分离10min、用去离子水清洗5次,在100℃下真空干燥12h,得到黑色粉末0.12g。其扫描电镜图片为图6,可以看出产物为纳米薄片(宽度可以达到 $30\mu\text{m}$)。图7为其透射电镜图,和扫描电镜结果一致。

[0049] 将得到的石墨烯材料、羧甲基纤维素钠、导电炭黑按质量比70:15:15混合均匀,加入适量超纯水制成浆料并涂于铜箔上,待水挥发后置于真空干燥箱中100℃下干燥12h,然后将涂有活性材料的铜箔裁剪成直径13mm的圆片。以涂有活性材料的直径为13mm的圆片为工作电极,金属钠为对电极,Celgard 2400复合膜为隔膜,在惰性气体手套箱中组装扣式电池。电化学性能测试表明,得到的石墨烯碳材料具有优异的循环性能,在 0.5A g^{-1} 的电流密度下,100个循环后可逆比容量仍高达 197.9mAh g^{-1} ,库仑效率接近100%;

[0050] 实施例5

[0051] 将0.4g PEG-6000和8.0g硝酸镍混合均匀,然后将其在Ar气体保护下,700℃煅烧5h,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,自然降温。将煅烧后的产物研磨成粉末,加入适量浓盐酸,将其pH调节至中性,10000r/min转速下离心分离10min、用去离子水清洗5次,在100℃下真空干燥12h,得到黑色粉末0.13g。通过扫描电镜可以看出产物为纳米薄片(宽度可以达到 $30\mu\text{m}$)。

[0052] 将得到的石墨烯材料、羧甲基纤维素钠、导电炭黑按质量比70:15:15混合均匀,加入适量超纯水制成浆料并涂于铜箔上,待水挥发后置于真空干燥箱中100℃下干燥12h,然后将涂有活性材料的铜箔裁剪成直径13mm的圆片。以涂有活性材料的直径为13mm的圆片为工作电极,金属钠为对电极,Celgard 2400复合膜为隔膜,在惰性气体手套箱中组装扣式电池。电化学性能测试表明,得到的石墨烯碳材料具有优异的循环性能,在 0.2A g^{-1} 的电流密度下,100个循环后可逆比容量仍高达 237.9mAh g^{-1} ,库仑效率接近100%;

[0053] 实施例6

[0054] 将0.4g PEG-6000和4.0g碳酸镍混合均匀,然后将其在Ar气体保护下,600℃煅烧

5h,升温速率为10℃/min,自然降温。将煅烧后的产物研磨成粉末,加入适量浓盐酸,将其pH调节至中性,10000r/min转速下离心分离10min、用去离子水清洗5次,在100℃下真空干燥12h,得到黑色粉末0.12g。通过扫描电镜可以看出产物为纳米薄片(宽度可以达到30μm)。

[0055] 将得到的石墨烯材料、羧甲基纤维素钠、导电炭黑按质量比70:15:15混合均匀,加入适量超纯水制成浆料并涂于铜箔上,待水挥发后置于真空干燥箱中100℃下干燥12h,然后将涂有活性材料的铜箔裁剪成直径13mm的圆片。以涂有活性材料的直径为13mm的圆片为工作电极,金属钠为对电极,Celgard 2400复合膜为隔膜,在惰性气体手套箱中组装扣式电池。电化学性能测试表明,得到的石墨烯碳材料具有优异的循环性能,在0.2A g⁻¹的电流密度下,100个循环后可逆比容量仍高达210.5mAh g⁻¹,库仑效率接近100%;

[0056] 实施例7

[0057] 将0.4g PEG-6000和4.0g氯化镍镍混合均匀,然后将其在Ar气体保护下,800℃煅烧5h,升温速率为10℃/min,自然降温。将煅烧后的产物研磨成粉末,加入适量浓盐酸,将其pH调节至中性,10000r/min转速下离心分离10min、用去离子水清洗5次,在100℃下真空干燥12h,得到黑色粉末0.11g。通过扫描电镜可以看出产物为纳米薄片(宽度可以达到30μm)。

[0058] 将得到的石墨烯材料、羧甲基纤维素钠、导电炭黑按质量比70:15:15混合均匀,加入适量超纯水制成浆料并涂于铜箔上,待水挥发后置于真空干燥箱中100℃下干燥12h,然后将涂有活性材料的铜箔裁剪成直径13mm的圆片。以涂有活性材料的直径为13mm的圆片为工作电极,金属钠为对电极,Celgard 2400复合膜为隔膜,在惰性气体手套箱中组装扣式电池。电化学性能测试表明,得到的石墨烯碳材料具有优异的循环性能,在0.5A g⁻¹的电流密度下,100个循环后可逆比容量仍高达236.4mAh g⁻¹,库仑效率接近100%;

[0059] 实施例8

[0060] 将0.4g碳量子点和2.0g氯化镍镍混合均匀,然后将其在Ar气体保护下,800℃煅烧5h,升温速率为10℃/min,自然降温。将煅烧后的产物研磨成粉末,加入适量浓盐酸,将其pH调节至中性,10000r/min转速下离心分离10min、用去离子水清洗5次,在100℃下真空干燥12h,得到黑色粉末0.11g。通过扫描电镜可以看出产物为纳米薄片(宽度可以达到26μm)。

[0061] 将得到的石墨烯材料、羧甲基纤维素钠、导电炭黑按质量比70:15:15混合均匀,加入适量超纯水制成浆料并涂于铜箔上,待水挥发后置于真空干燥箱中100℃下干燥12h,然后将涂有活性材料的铜箔裁剪成直径13mm的圆片。以涂有活性材料的直径为13mm的圆片为工作电极,金属钠为对电极,Celgard 2400复合膜为隔膜,在惰性气体手套箱中组装扣式电池。电化学性能测试表明,得到的石墨烯碳材料具有优异的循环性能,在1.0A g⁻¹的电流密度下,100个循环后可逆比容量仍高达178.5mAh g⁻¹,库仑效率接近100%。

[0062] 对比实施例1

[0063] 将0.4g碳量子点和4.0g氯化镍镍混合均匀,然后将其在Ar气体保护下,900℃煅烧5h,升温速率为10℃/min,自然降温。将煅烧后的产物研磨成粉末,加入适量浓盐酸,将其pH调节至中性,发现溶液呈现出澄清,并没有石墨烯的生成。该对比实施例说明如果煅烧温度过高,则难以生成石墨烯薄片。

[0064] 对比实施例2

[0065] 将0.4g碳量子点和4.0g氯化镍镍混合均匀,然后将其在Ar气体保护下,350℃煅烧5h,升温速率为10℃/min,自然降温。将煅烧后的产物研磨成粉末,加入适量浓盐酸,将其pH

调节至中性,10000r/min转速下离心分离10min、用去离子水清洗5次,在100℃下真空干燥12h,得到黑色粉末0.12g。但产物不是石墨烯薄片。该对比实施例说明如果煅烧温度过低,则难以生成石墨烯薄片。对比实施例3

[0066] 将0.4g碳量子点和16g氯化镍混合均匀,然后将其在Ar气体保护下,800℃煅烧5h,升温速率为10℃/min,自然降温。将煅烧后的产物研磨成粉末,加入适量浓盐酸,将其pH调节至中性,10000r/min转速下离心分离10min、用去离子水清洗5次,在100℃下真空干燥12h,得到黑色粉末。其扫描电镜图片为图8,可以看出产物为片状结构,但是材料片状结构不完整。

[0067] 对比实施例4

[0068] 将0.4g碳量子点和0.2g氯化镍混合均匀,然后将其在Ar气体保护下,800℃煅烧5h,升温速率为10℃/min,自然降温。将煅烧后的产物研磨成粉末,加入适量浓盐酸,将其pH调节至中性,10000r/min转速下离心分离10min、用去离子水清洗5次,在100℃下真空干燥12h,得到黑色粉末。其扫描电镜图片为图9,可以看出产物为块状颗粒,这是由于添加的镍盐太少,没有析出足够的镍单质作为模板,促使片状结构的生成,因此材料呈现出块状颗粒。

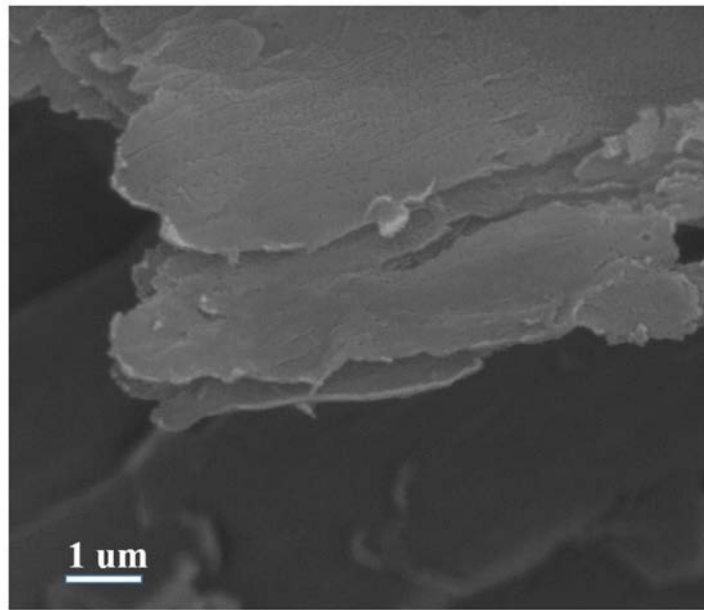


图1

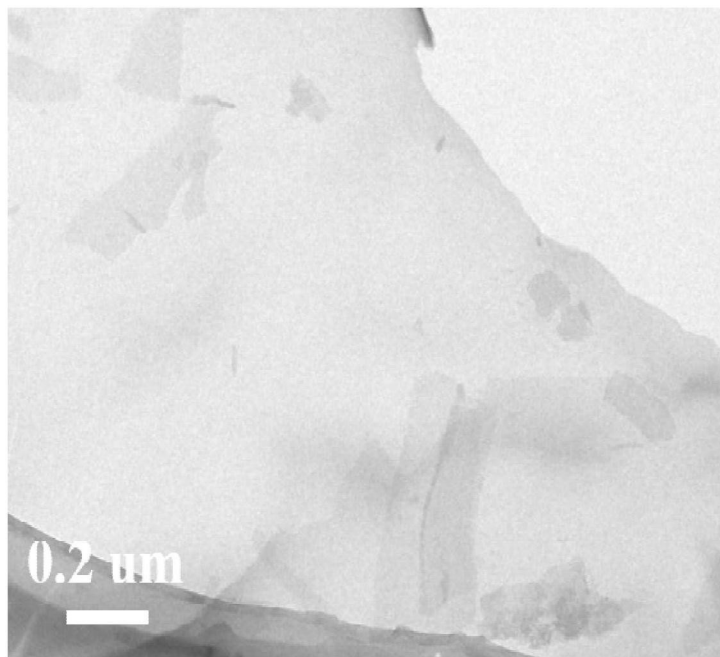


图2

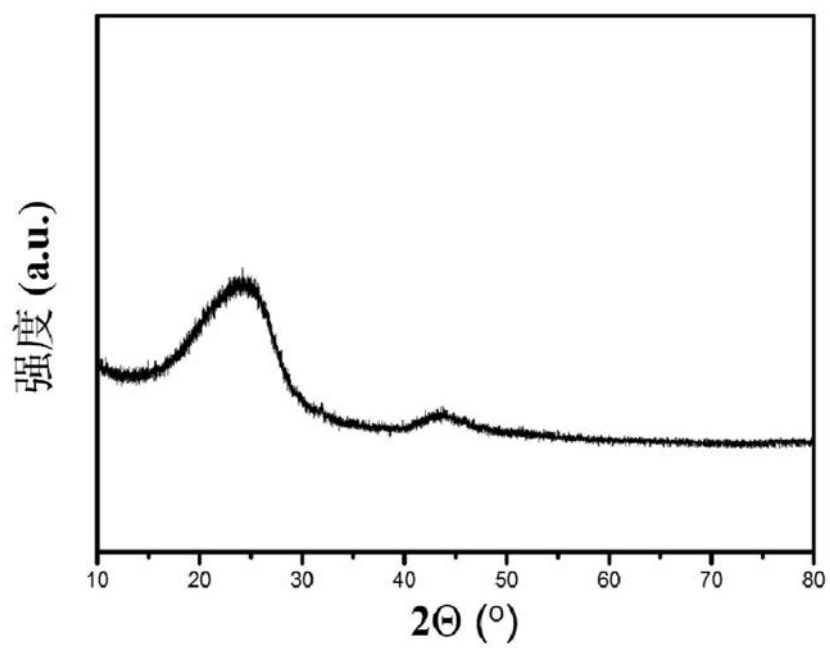


图3

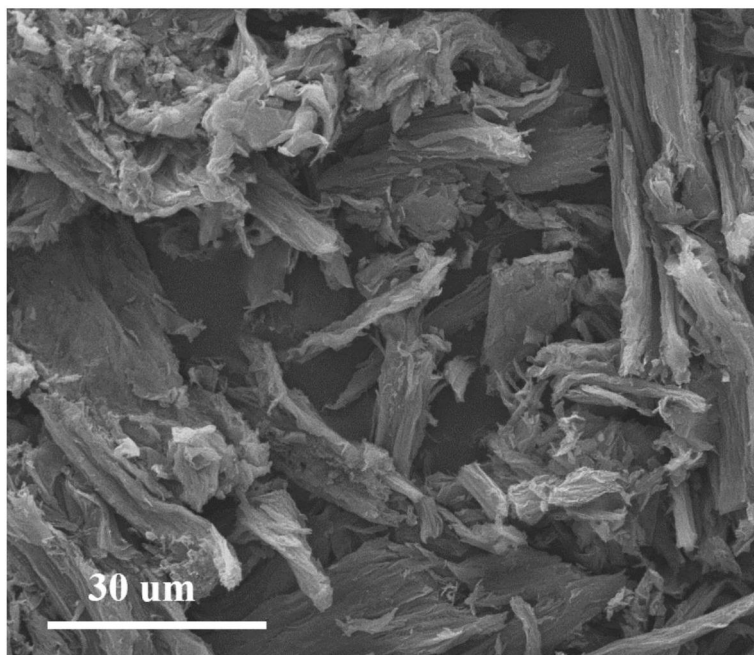


图4

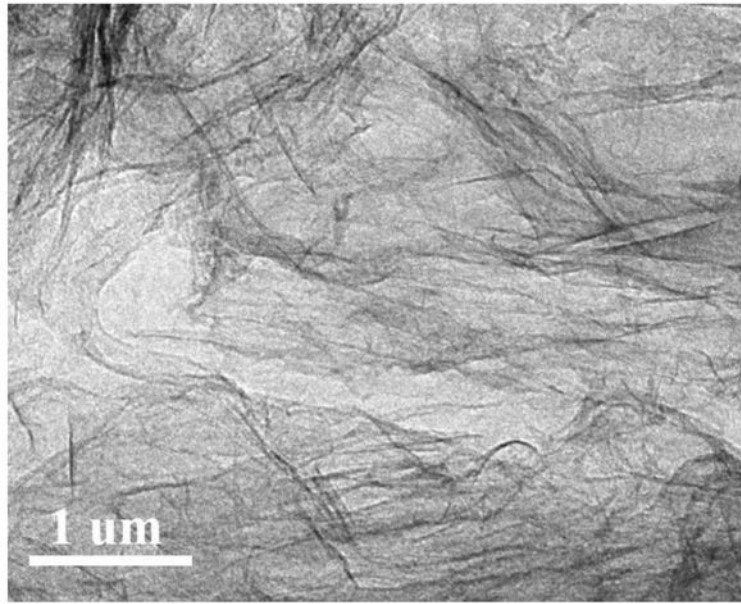


图5

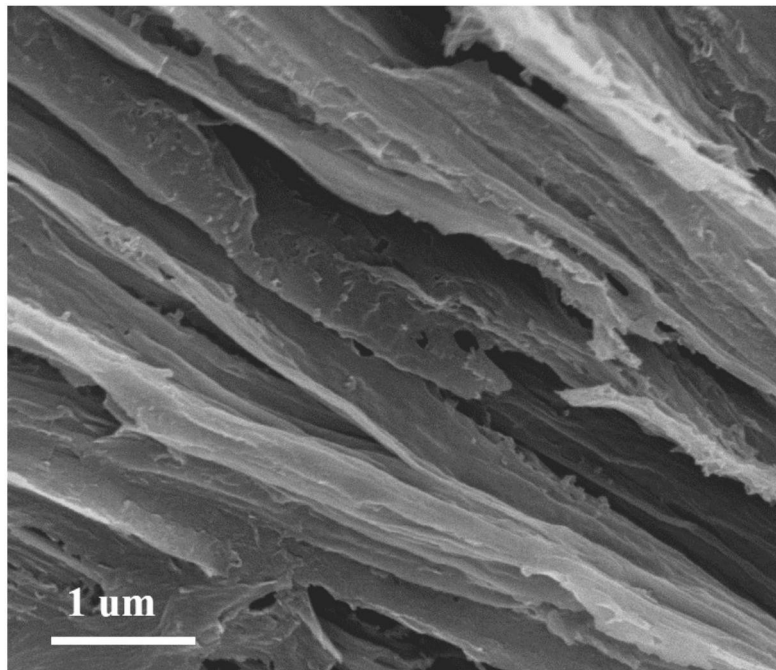


图6

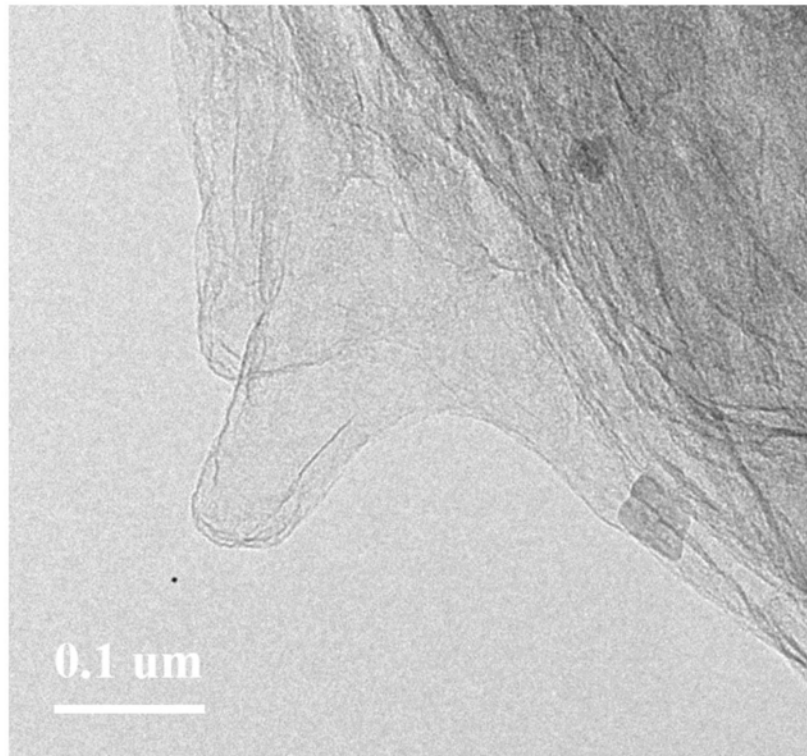


图7

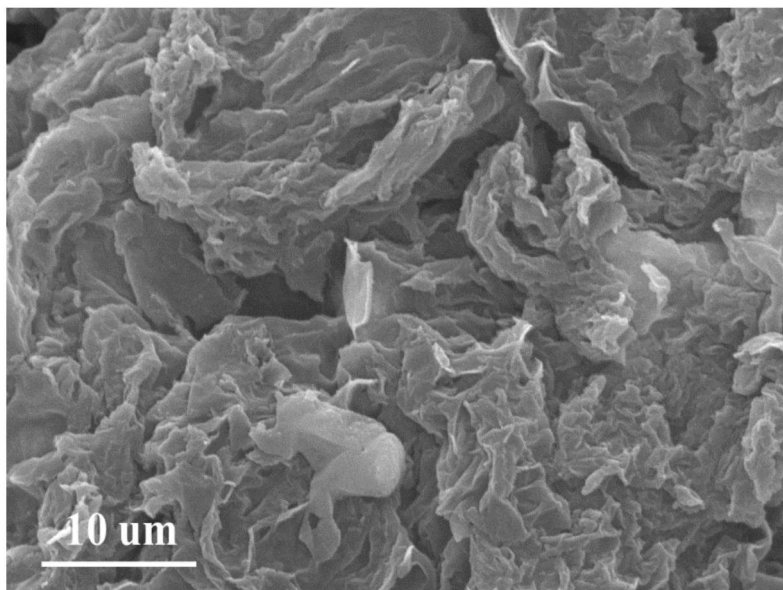


图8

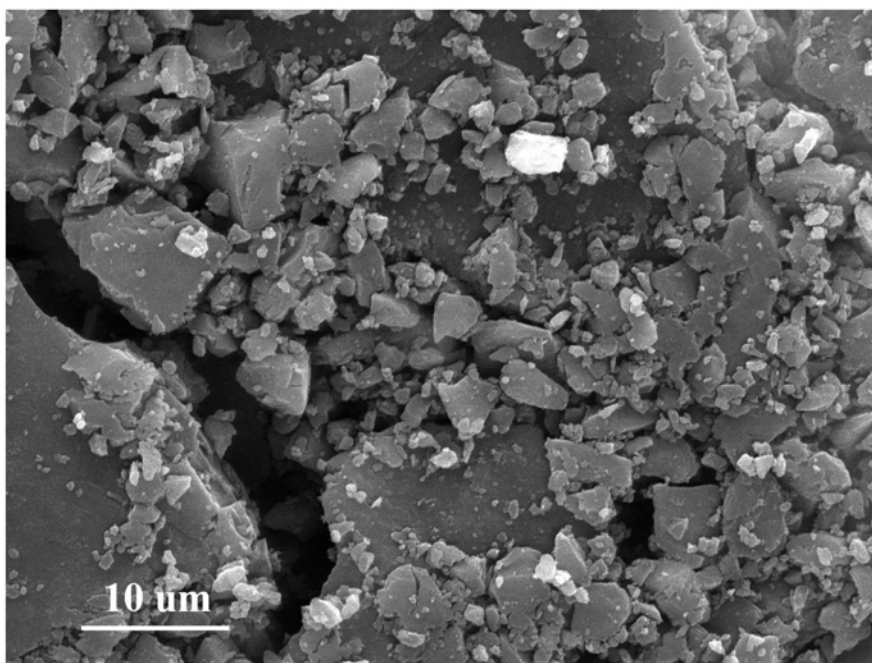


图9

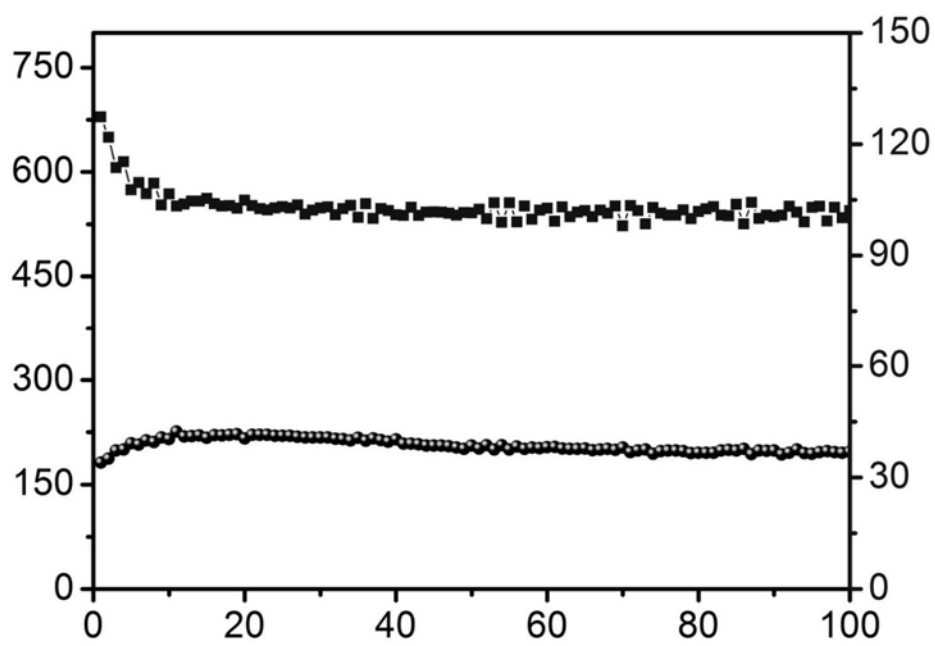


图10

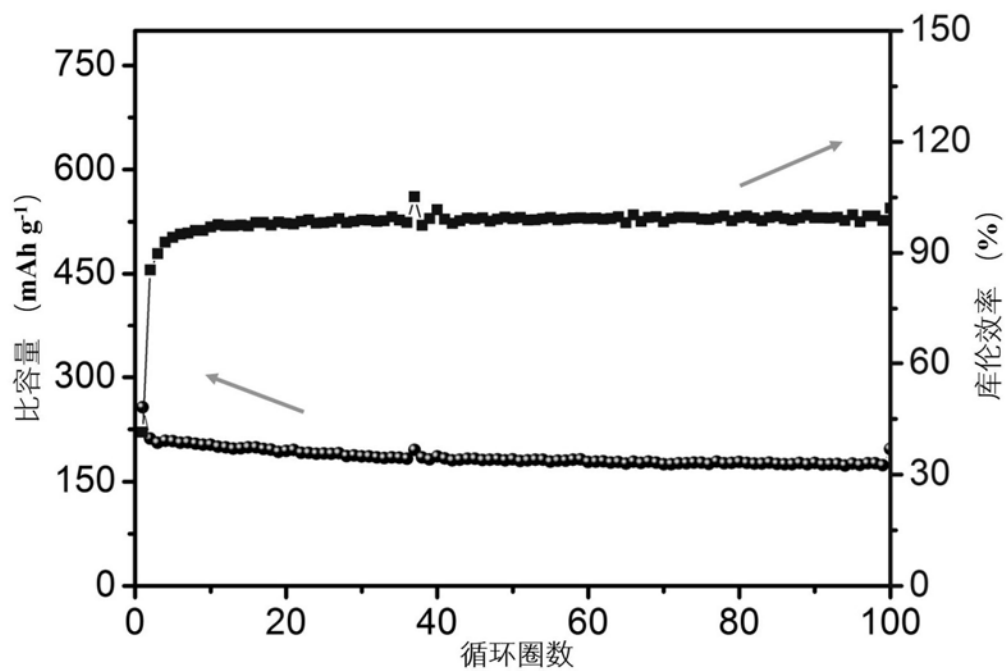


图11

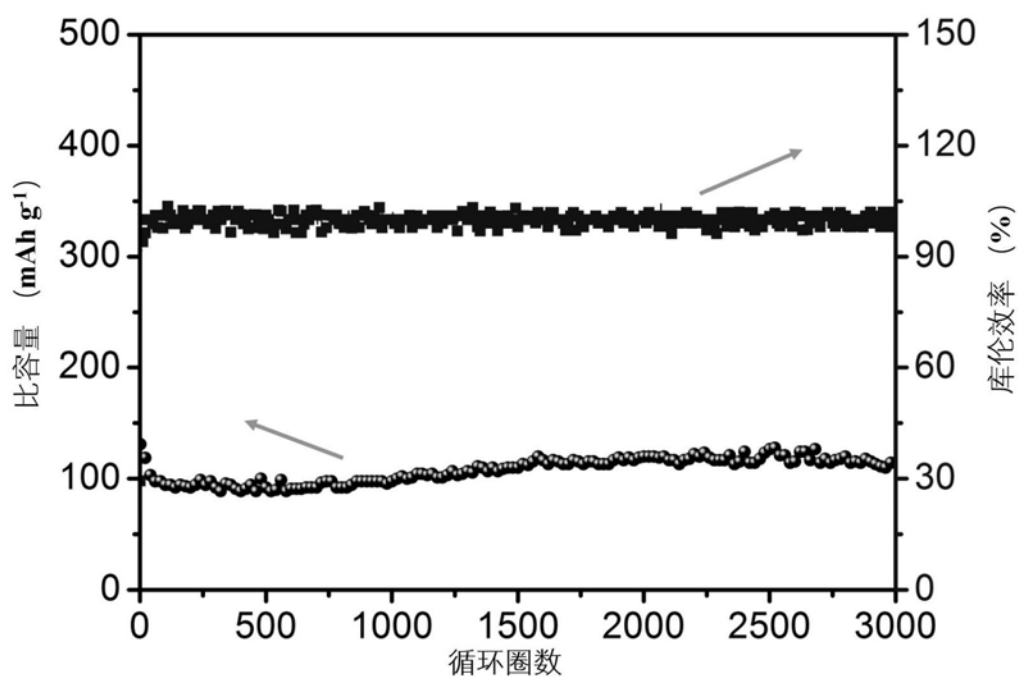


图12