



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110137465 A

(43)申请公布日 2019.08.16

(21)申请号 201910394308.1

(22)申请日 2019.05.13

(71)申请人 江苏科技大学

地址 212003 江苏省镇江市京口区梦溪路2号

申请人 江苏科技大学海洋装备研究院

(72)发明人 王震康 杨宏训 刘永闵 曹宗林
张翔 王伟 袁爱华

(74)专利代理机构 北京一格知识产权代理事务
所(普通合伙) 11316

代理人 滑春生

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

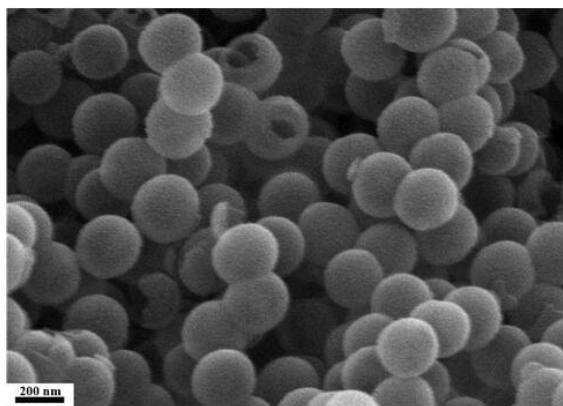
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

一种碳@Fe₂O₃@碳微球复合材料及其应用

(57)摘要

本发明涉及一种碳@Fe₂O₃@碳微球复合材料及其应用,所述碳@Fe₂O₃@碳微球复合材料由正硅酸四乙酯,氨水,间苯二酚,甲醛,铁盐和多巴胺制备而成,制备出的碳@Fe₂O₃@碳微球直径为200~300 nm,所述微球碳内壳厚度约为15~30nm,所述的Fe₂O₃中间层厚度为30~60nm,所述碳外壳的厚度为3~7nm;所述碳@Fe₂O₃@碳微球纳米复合材料用作锂离子电池的负极材料。本发明的优点在于:本发明的碳@Fe₂O₃@碳微球材料应用于锂离子电池,极大改善了锂电池得容量保持率,而且工艺简单、重现性好、易于实施。



1. 一种碳@Fe₂O₃@碳微球复合材料,其特征在于:所述碳@Fe₂O₃@碳微球复合材料由正硅酸四乙酯,氨水,间苯二酚,甲醛,铁盐和多巴胺制备而成,制备出的碳@Fe₂O₃@碳微球直径为200~300 nm,所述微球碳内壳厚度约为15~30nm,所述的Fe₂O₃中间层厚度为30~60nm,所述碳外壳的厚度为3~7nm;

所述碳@Fe₂O₃@碳微球复合材料,具体是通过以下步骤制备而成的:

步骤1:二氧化硅@酚醛树脂微球的制备:将正硅酸四乙酯与氨水加入乙醇/水溶液中,搅拌1~2h后加入间苯二酚与甲醛并持续搅拌12~24 h;所述的乙醇/水溶液体系中,乙醇的体积分数为72~85 %,每升反应液中含TEOs为50~80 ml,氨水浓度为120~180 ml,间苯二酚12~18 g,甲醛18~25 ml;随后将反应溶液移入高压反应釜并水热反应12~24 h;待自然冷却到室温后,离心洗涤收集产物,得二氧化硅@酚醛树脂微球;

步骤2:官能团化的中空碳球的制备:将二氧化硅@酚醛树脂置于管式炉中,在氮气或氩气或任意比的氮氩混合气氛下以4~6 °C/min的速率升温至400~500 °C,随后以1~2.5 °C/min的速率升温到550~750 °C以防止材料结构破碎,并保持2~4小时,使酚醛树脂充分碳化,之后自然冷却至室温,得到SiO₂@碳微球材料;再将SiO₂@碳微球置于15~25 wt%的氢氟酸溶液中浸泡12~24 h,然后离心分离,用去离子水清洗,得到中空碳球;随后将所得中空碳球首先置于25~35°C,质量分数为60~70 %的浓硝酸中搅2 h使其充分浸润并初步官能化,随后将温度升至50~80 °C并继续搅拌8~10h进行官能化;然后水洗,干燥,得到官能团化的中空碳球;

步骤3:碳@Fe₂O₃微球材料的制备:将步骤2所得的官能团化的中空碳球加入到去离子水中,得到中空碳球分散液;然后再向中空碳球分散液中加入铁盐,在60~80 °C条件下以600~900 rpm/min的速度搅拌4~6 h,得到碳@FeOOH;所述的中空碳球分散液浓度为0.5~1 g/L,所述的铁盐的浓度为0.2~1 mol/L;通过离心收集产物,并用去离子水洗涤2~3次,得到羟基氧化铁包裹的中空碳微球复合材料碳@FeOOH;然后将碳@FeOOH置于管式炉中,在氮气或氩气或任意比的氮氩混合气氛下以1~6 °C/min的速率升温到350~450 °C并保持2~6 h,之后自然冷却至室温,得到碳@Fe₂O₃微球纳米材料;

步骤4:将步骤3中的碳@Fe₂O₃微球纳米材料分散于三羟甲基氨基甲烷溶液中,并加入多巴胺后在常温下搅拌4~6 h;所述的碳@Fe₂O₃微球纳米材料的分散浓度为0.5~1 g/L;所述的多巴胺浓度为0.4~1 g/L;所述的三羟甲基氨基甲烷的浓度为1~1.2 g/L;反应完成后通过离心收集产物,并用去离子水对产物洗涤2~3次;将干燥后的产物置于管式炉中,在氮气或氩气或任意比的氮氩混合气氛下以2~4 °C/min的速率升温到250~300 °C并保持0.5~1 h,然后以0.5~1 °C/min的速率升温到350~450 °C以稳定材料结构,并保持2~4 h碳化多巴胺层,然后自然冷却至室温,得到碳@Fe₂O₃@碳微球复合材料。

2. 根据权利要求1所述的碳@Fe₂O₃@碳微球复合材料,其特征在于:所述铁盐为氯化铁、硝酸铁或者硫酸铁中的任意一种。

3. 一种权利要求1所述的碳@Fe₂O₃@碳微球复合材料的应用,其特征在于:所述碳@Fe₂O₃@碳微球纳米复合材料用作锂离子电池的负极材料。

4. 根据权利要求3所述的碳@Fe₂O₃@碳微球复合材料的应用,其特征在于:所述碳@Fe₂O₃@碳微球纳米复合材料应用于CR2032扣式锂离子电池,具体步骤如下:

步骤A:按照70:20:10的质量比将碳@Fe₂O₃@碳微球纳米复合材料:导电剂Super P:粘结

剂羧甲基纤维素钠混合均匀,得到固体混合物;

步骤B:将步骤A得到的固体混合物与超纯水按照质量比为18:82~25:75进行混合,搅拌均匀,制得浆料;

步骤C:将步骤B得到的浆料涂覆在铜箔上,经干燥、辊压后制得厚度为13~23 μm 的锂离子电池电极片;

步骤D:将步骤C得到的锂离子电池电极片作为电池负极片,采用微孔聚丙烯膜为隔膜,采用溶剂1 mol/L LiPF_6 为电解液,溶剂为等体积的碳酸二甲酯和碳酸二丙酯,在充满氩气的手套箱中装配成CR2032扣式锂离子电池。

一种碳@Fe₂O₃@碳微球复合材料及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池负极材料技术领域,特别涉及一种碳@Fe₂O₃@碳微球复合材料及其应用。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有高电压、高容量、体积小、质量轻、无记忆效应、自放电小和循环寿命长等优点,使其成为21世纪极具潜力的新型化学电源。目前商业化锂电池中负极材料石墨的理论容量只有372 mAh/g,不能满足高性能电池的应用需求。因此,开发具有更高容量、长循环寿命和高倍率性能的负极材料成为国内外研究者追逐的目标。

[0003] 为了提高Fe₂O₃的电化学性能,主要从以下方面进行考虑:(1)制备纳米级Fe₂O₃空心纳米材料,中空结构的存在一方面有利于电解质的渗透和锂离子的传输,另一方面可以缓解充放电过程中的材料体积的变化;(2)将Fe₂O₃与碳进行复合,碳的存在不仅可以改善氧化铁固有的低电导率特性,亦能够作为缓冲层来缓解Fe₂O₃在充放电过程中的体积变化所产生的应力;结合上述设计可以显著改善三氧化二铁作为负极材料的电化学性能,本发明利用简单的低温无机沉淀及后续煅烧退火等处理方法制备了碳@Fe₂O₃@碳微球复合材料。这种分级复合结构具有其独特的结构优势,一方面其具有由内部碳球形成的大中空结构与氧化铁内部的小中空结构可以显著增强该材料对于体积变化应力的承受度;另一方面,内外碳层的同时存在不仅能够更好的作为缓冲层缓解氧化铁的体积变化,也能够极大的增加该电极材料的电导率,从而增加其倍率性能。该碳@Fe₂O₃@碳微球负极材料应用于锂电池,能显著提高锂电池的循环寿命(在0.2 C的电流密度下循环100次后,取得了约1163 mAh/g的充电容量,并且库伦效率为98.06%),该材料国内外目前还未见相关报道。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是提供一种碳@Fe₂O₃@碳微球复合材料

及其应用,以解决现有的三氧化二铁作为锂离子电池负极材料循环寿命差的技术问题。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明的技术方案为:一种碳@Fe₂O₃@碳微球复合材料,其创新点在于:所述碳@Fe₂O₃@碳微球复合材料由正硅酸四乙酯,氨水,间苯二酚,甲醛,铁盐和多巴胺制备而成,制备出的碳@Fe₂O₃@碳微球直径为200~300 nm,所述微球碳内壳厚度约为15~30nm,所述的Fe₂O₃中间层厚度为30~60nm,所述碳外壳的厚度为3~7nm;

所述碳@Fe₂O₃@碳微球复合材料,具体是通过以下步骤制备而成的:

步骤1:二氧化硅@酚醛树脂微球的制备:将正硅酸四乙酯与氨水加入乙醇/水溶液中,搅拌1~2h后加入间苯二酚与甲醛并持续搅拌12~24 h;所述的乙醇/水溶液体系中,乙醇的体积分数为72~85%,每升反应液中含TEOs为50~80 ml,氨水浓度为120~180 ml,间苯二酚12~18 g,甲醛18~25 ml;随后将反应溶液移入高压反应釜并水热反应12~24 h;待自然冷却到室温后,离心洗涤收集产物,得二氧化硅@酚醛树脂微球;

步骤2:官能团化的中空碳球的制备:将二氧化硅@酚醛树脂置于管式炉中,在氮气或氩气或任意比的氮氩混合气氛下以4~6 °C/min 的速率升温至400~500 °C,随后以1~2.5 °C/min的速率升温到550~750 °C以防止材料结构破碎,并保持2~4小时,使酚醛树脂充分碳化,之后自然冷却至室温,得到SiO₂@碳微球材料;再将SiO₂@碳微球置于15~25 wt%的氢氟酸溶液中浸泡12~24 h,然后离心分离,用去离子水清洗,得到中空碳球;随后将所得中空碳球首先置于25~35°C,质量分数为60~70 %的浓硝酸中搅2 h使其充分浸润并初步官能化,随后将温度升至50~80 °C并继续搅拌8~10h进行官能化;然后水洗,干燥,得到官能团化的中空碳球;

步骤3:碳@Fe₂O₃ 微球材料的制备:将步骤2所得的官能团化的中空碳球加入到去离子水中,得到中空碳球分散液;然后再向中空碳球分散液中加入铁盐,在60~80 °C条件下以600~900 rpm/min的速度搅拌4~6 h,得到碳@FeOOH;所述的中空碳球分散液浓度为0.5~1 g/L,所述的铁盐的浓度为0.2~1 mol/L;通过离心收集产物,并用去离子水洗涤2~3次,得到羟基氧化铁包裹的中空碳微球复合材料碳@FeOOH;然后将碳@FeOOH 置于管式炉中,在氮气或氩气或任意比的氮氩混合气氛下以1~6 °C/min的速率升温到350~450 °C并保持2~6 h,之后自然冷却至室温,得到碳@Fe₂O₃ 微球纳米材料;

步骤4:将步骤3中的碳@Fe₂O₃ 微球纳米材料分散于三羟甲基氨基甲烷溶液中,并加入多巴胺后在常温下搅拌4~6 h;所述的碳@Fe₂O₃ 微球纳米材料的分散浓度为0.5~1 g/L;所述的多巴胺浓度为0.4~1 g/L;所述的三羟甲基氨基甲烷的浓度为1~1.2 g/L;反应完成后通过离心收集产物,并用去离子水对产物洗涤2~3次;将干燥后的产物置于管式炉中,在氮气或氩气或任意比的氮氩混合气氛下以2~4 °C/min的速率升温到250~300 °C并保持0.5~1 h,然后以0.5~1 °C/min的速率升温到350~450 °C以稳定材料结构,并保持2~4 h碳化多巴胺层,然后自然冷却至室温,得到碳@Fe₂O₃@碳微球复合材料。

[0006] 进一步地,所述铁盐为氯化铁、硝酸铁或者硫酸铁中的任意一种。

[0007] 一种上述的碳@Fe₂O₃@碳微球复合材料的应用,其创新点在于:所述碳@Fe₂O₃@碳微球纳米复合材料用作锂离子电池的负极材料。

[0008] 进一步地,所述碳@Fe₂O₃@碳微球纳米复合材料应用于CR2032扣式锂离子电池,具体步骤如下:

步骤A:按照70:20:10的质量比将碳@Fe₂O₃@碳微球纳米复合材料:导电剂Super P:粘结剂羧甲基纤维素钠混合均匀,得到固体混合物;

步骤B:将步骤A得到的固体混合物与超纯水按照质量比为18:82~25:75进行混合,搅拌均匀,制得浆料;

步骤C:将步骤B得到的浆料涂覆在铜箔上,经干燥、辊压后制得厚度为13~23 μm的锂离子电池电极片;

步骤D:将步骤C得到的锂离子电池电极片作为电池负极片,采用微孔聚丙烯膜为隔膜,采用溶剂1 mol/L LiPF₆为电解液,溶剂为等体积的碳酸二甲酯和碳酸二丙酯,在充满氩气的手套箱中装配成CR2032扣式锂离子电池。

[0009] 本发明的优点在于:

(1)本发明碳@Fe₂O₃@碳微球复合材料,该分级中空结构的存在一方面可以缓解三氧化二铁在充放电过程中的体积变化,另一方面还有利于电解质的渗透和锂离子的传输,这样

能显著改善其循环寿命;而碳层的存在一方面能够改善三氧化二铁的低电导率的特性,也能够同时作为一个缓冲层缓解其在充放电过程中体积的变化,从而有效改善其循环稳定性;

(2) 本发明碳@Fe₂O₃@碳微球复合材料的制备方法,其中,采用阶段梯度升温对SiO₂@酚醛树脂进行碳化,后续中空碳球的官能化阶段预先使用浓硝酸对其进行浸润等步骤既保持了材料结构的完整性,亦取得了理想的官能化效果;随后通过无机沉淀→退火相转变→聚合物包裹→阶段升温碳化等一系列步骤,最终合成了结构完整的具有分级中空结构的碳@Fe₂O₃@碳微球材料;

(3) 本发明碳@Fe₂O₃@碳微球复合材料,可作为性能优良的锂离子电池负极材料,容量高且其能够显著提升锂电池的循环寿命,(0.2 C下循环100次后,取得了1163 mAh/g的充电容量,1 C下循环1000次后放电容量仍高达758.8 mAh/g),而且工艺简单、重现性好、易于实施,适合大规模生产。

附图说明

[0010] 下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步详细的说明。

[0011] 图1是本发明实施例1制备的中空碳球扫描电镜图。

[0012] 图2是本发明实施例1制备的碳@Fe₂O₃@碳微球的X射线衍射结果图。

[0013] 图3是本发明实施例1制备的碳@Fe₂O₃@碳微球TEM图。

[0014] 图4是本发明实施例1制备的碳@Fe₂O₃@碳微球高倍TEM图。

[0015] 图5是本发明实施例1制备的碳@Fe₂O₃@碳微球作为负极材料的锂离子电池在0.2 C下的循环性能曲线。

[0016] 图6是本发明实施例1制备的碳@Fe₂O₃@碳微球作为负极材料的锂离子电池在1C下的循环性能曲线。

具体实施方式

[0017] 下面的实施例可以使本专业的技术人员更全面地理解本发明,但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。

[0018] 实施例1

(1) 将1.7 ml TEOS, 4 ml氨水同时加入由15 ml乙醇与6 ml水组成的混合溶液中搅拌1 h。随后加入0.4 g间苯二酚与0.56 ml甲醛,继续搅拌24 h。随后将反应溶液于100 °C水热反应24 h,离心收集产物并用乙醇洗涤4次。得SiO₂@酚醛树脂。

[0019] (2) 将步骤(1)干燥后的SiO₂@酚醛树脂置于管式炉中,以0.5 L/min的进气量通入氮气保护气体,先以6 °C/min的速率升温至400°C并保持半小时,随后以1 °C/min的速率升温到700 °C并保持2小时,得到SiO₂@碳微球,再将SiO₂@碳置于15 wt% 氢氟酸溶液中浸泡12 h后离心收集产物,并用水洗涤至中性,得到中空碳球。

[0020] (3) 将300 mg的中空碳球超声分散于20 ml浓硝酸(68 wt%)中,在室温下搅拌1h后升温至80 °C并回流搅拌10 h,反应完成后以8000 r/min的转速离心收集产物并用超纯水洗涤5次,得到官能化得中空碳球。

[0021] (4) 将50 mg的中空碳球超声40 min,使其均匀分散于100 ml去离子水中,并加入

0.541 g 六水合氯化铁,在75 °C下水浴搅拌5 h,反应完成后以8000 r/min的转速离心收集产物并用超纯水洗涤4次,得碳@FeOOH。

[0022] (5)将步骤(4)干燥后的碳@FeOOH 置于管式炉中,以0.5 L/min的进气量通入氮气,升温速率为2 °C / min,升温到350 °C并煅烧2 h后自然冷却至室温,得到碳@Fe₂O₃ 微球纳米复合材料。

[0023] (6)将150 mg的碳@Fe₂O₃ 微球复合材料超声20 min,使其均匀分散于250 ml去离子水中,并加入0.1 g多巴胺和1 g三羟甲基氨基甲烷。室温下搅拌4 h。反应完成后以5000 r/min的转速离心收集产物并用超纯水洗涤4次,将所得样品于60 °C隔夜干燥;将干燥后的样品置于管式炉中,以4°C/min的速率升温到300 °C并保持0.5 h,然后以1 °C/min的速率升温到450 °C并保持2 h彻底碳化多巴胺层,最终得到碳@Fe₂O₃@碳微球纳米复合材料。

[0024] (7)锂离子电池的组装和性能测试:按照质量比70:20:10将碳@Fe₂O₃@碳微球、导电剂Super P及粘结剂羧甲基纤维素钠混合均匀;再按照质量比20:80将混合均匀后的固体混合物与超纯水进行混合并搅拌均匀制成浆料;之后将浆料涂覆在铜箔上,经干燥、辊压后制得锂离子电池电极片。随后以锂片作为电极正极片,微孔聚丙烯膜为隔膜,1 mol/L LiPF₆ (溶剂为等体积的碳酸二甲酯和碳酸二丙酯)为电解液,与此电极片在充满氩气的手套箱中装配成CR2032扣式锂离子电池。将锂离子电池静置24小时后,分别在0.2C和1C电流密度下进行充放电测试,充放电压为0.01~3.0 V之间。

[0025] 本实施例的结果如图1至图5所示;由图1可以看出,其具有均匀的球形形貌,从个别破损处可以看出其具有中空结构,其直径大小约为220 nm;由图2可以看出,峰分别对应于三氧化二铁(JCPDS卡:33-0664)的峰,其中22 °附近的宽峰归因于材料中碳元素的峰;由图3可以看出,碳@Fe₂O₃@碳微球具有均匀的形貌分布,Fe₂O₃外包裹有碳层,厚度约为5 nm,此外Fe₂O₃纳米棒亦具有中空结构;由图4可以看出, Fe₂O₃外包裹有碳层,厚度约为5 nm; Fe₂O₃呈现棒状且具有中空结构。

[0026] 实施例2

(1)将2.2 ml TEOS,4 ml氨水同时加入由19 ml乙醇与8 ml水组成的混合溶液中搅拌1 h。随后加入0.4 g间苯二酚与0.56 ml甲醛,继续搅拌24 h。随后将反应溶液于100 °C水热反应24 h,离心收集产物并用乙醇洗涤4次。得SiO₂@酚醛树脂。

[0027] (2)将步骤(1)干燥后的SiO₂@酚醛树脂置于管式炉中,以0.5 L/min的进气量通入氮气保护气体,先以6 °C/min 的速率升温至400°C并保持半小时,随后以1 °C/min的速率升温到700 °C并保持2小时,得到SiO₂@碳微球,再将SiO₂@碳置于15 wt% 氢氟酸溶液中浸泡12 h后离心收集产物,并用水洗涤至中性,得到中空碳球。

[0028] (3)将300 mg的中空碳球超声分散于20 ml浓硝酸(68 wt%)中,在室温下搅拌1h后升温至80 °C并回流搅拌10 h,反应完成后以8000 r/min的转速离心收集产物并用超纯水洗涤5次,得到官能化得中空碳球。

[0029] (4)将100 mg的中空碳球超声40 min,使其均匀分散于100 ml去离子水中,并加入0.829 g 硝酸铁,在75 °C水浴搅拌5 h,反应完成后以8000 r/min的转速离心收集产物并用超纯水洗涤4次,得碳@FeOOH。

[0030] 其他步骤与实施例1相同。

[0031] 实施例3

(1)将1.3 ml TEOS,4 ml氨水同时加入由12 ml乙醇与4 ml水组成的混合溶液中搅拌1 h。随后加入0.4 g间苯二酚与0.56 ml甲醛,继续搅拌24 h。随后将反应溶液于100 °C水热反应24 h,离心收集产物并用乙醇洗涤4次。得SiO₂@酚醛树脂。

[0032] (2)将步骤(1)干燥后的SiO₂@酚醛树脂置于管式炉中,以0.5 L/min的进气量通入氮气保护气体,先以6 °C/min的速率升温至400°C并保持半小时,随后以1 °C/min的速率升温到700 °C并保持2小时,得到SiO₂@碳微球,再将SiO₂@碳置于15 wt% 氢氟酸溶液中浸泡12 h后离心收集产物,并用水洗涤至中性,得到中空碳球。

[0033] (3)将300 mg的中空碳球超声分散于20 ml浓硝酸(68 wt%)中,在室温下搅拌1h后升温至80 °C并回流搅拌10 h,反应完成后以8000 r/min的转速离心收集产物并用超纯水洗涤5次,得到官能化得中空碳球。

[0034] (4)将100 mg的中空碳球超声40 min,使其均匀分散于100 ml去离子水中,并加入1.021 g 硫酸铁,在75 °C水浴搅拌5 h,反应完成后以8000 r/min的转速离心收集产物并用超纯水洗涤4次,得碳@FeOOH。

[0035] 其他步骤与实施例1相同。

[0036] 实施例1-3的锂电性能结果如表1和表2所示。

[0037] 表1为实施例1~3的锂离子电池在0.2C电流下进行充放电测试第一圈和第100圈所获得的容量。

[0038] 表1

实 施 例	充电/放电容量 (第1圈) mAh/g	库伦效 率 (第1 圈) %	充电/放电容量 (第100圈) mAh/g	库伦效 率 (第100 圈) %	循环100 圈后容量 保持率 %
1	1651.5/2159.9	76.42	1167.7/1190.2	98.06	70.0
2	1427.8/1830.4	78.03	1053.2/1062.8	99.10	73.8
3	1513.5/1861.2	81.32	1097.7/1111.8	98.8	72.5

从表1可以看出,采用本发明的碳@Fe₂O₃@碳微球作为电极材料,应用于锂离子电池,在循环100圈后充电容量在1000 mAh/g以上,容量保持率在70 %以上,具有很好的循环性能,仍远高于当前商业化的石墨负极材料。

[0039] 表2为实施例1~3的锂离子电池在1C电流下进行充放电测试第一圈和第1000圈所获得的容量。

[0040] 表2

实 施 例	充电/放电容量 (第 1 圈) mAh/g	库伦效率 (第 1 圈) %	充电/放电容量 (第 1000 圈) mAh/g	库伦效率 (第 1000 圈) %	循环 100 圈 后容量保 持率 %
1	1168.9/1521.5	76.82	758.8/763.9	99.33	65.0
2	1009.3/1411.5	71.51	723.6/731.6	98.91	71.7
3	1125.8/1630.1	69.06	729.3/738.6	98.74	64.8

从表2可以看出,采用本发明的碳@Fe₂O₃@碳微微球作为电极材料,应用于锂离子电池,在循环1000圈后充电容量在723 mAh/g以上,容量保持率在64.8 %以上,具有很好的循环性能,仍远高于当前商业化的石墨负极材料。

[0041] 以上显示和描述了本发明的基本原理和主要特征以及本发明的优点。本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明精神和范围的前提下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进都落入要求保护的本发明范围内。本发明要求保护范围由所附的权利要求书及其等效物界定。

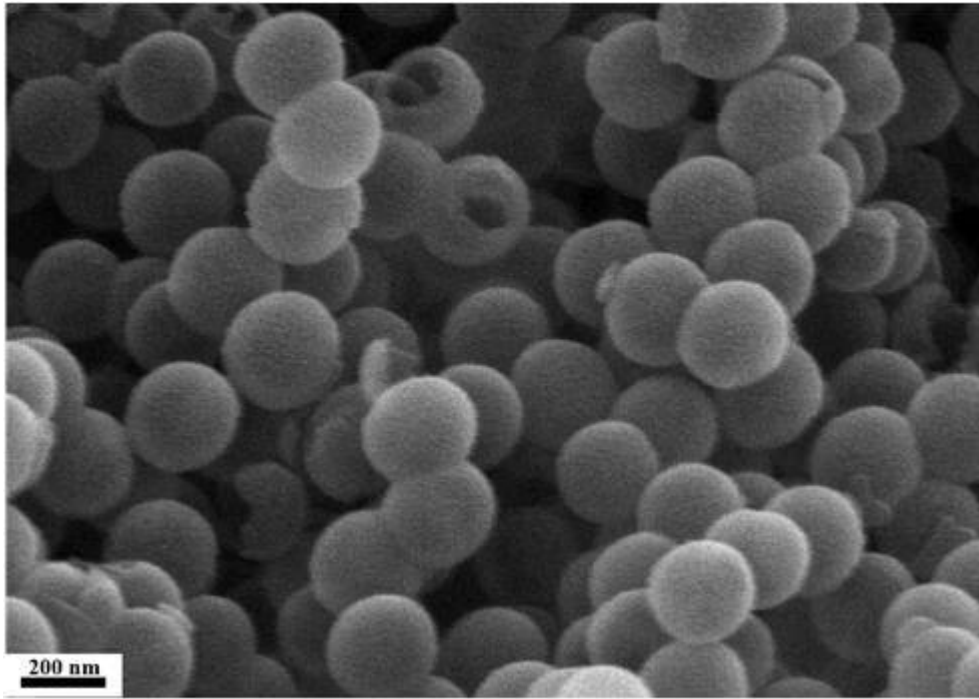


图1

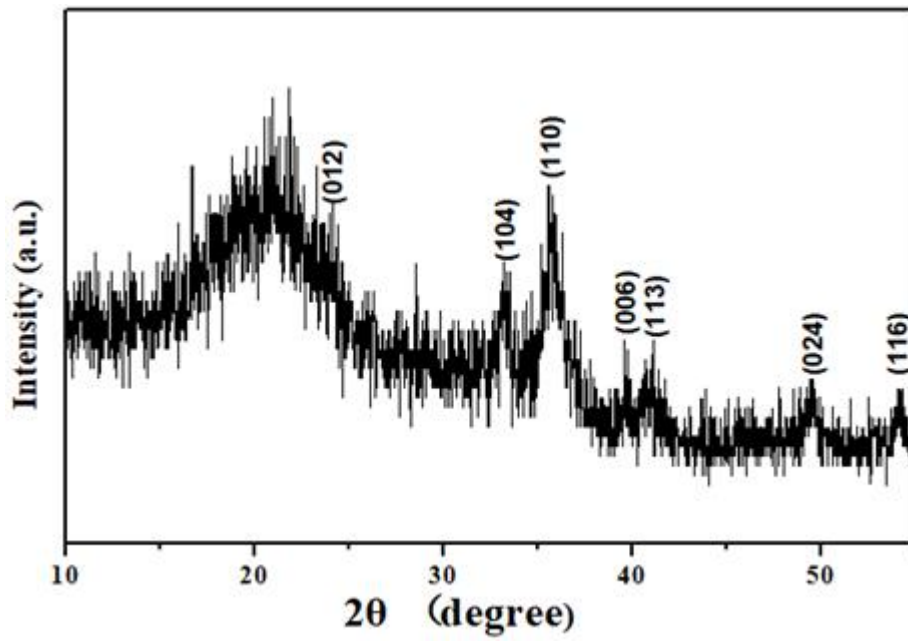


图2

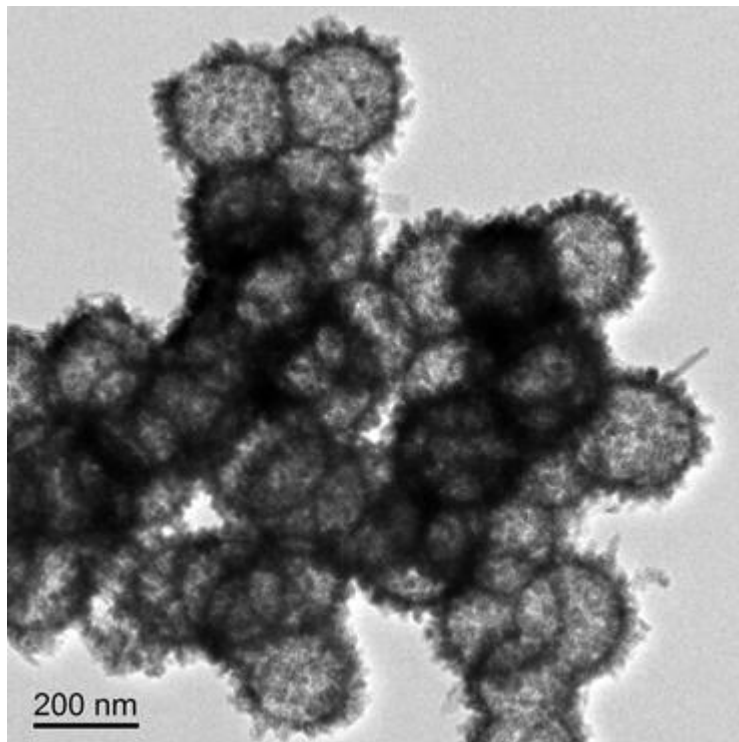


图3

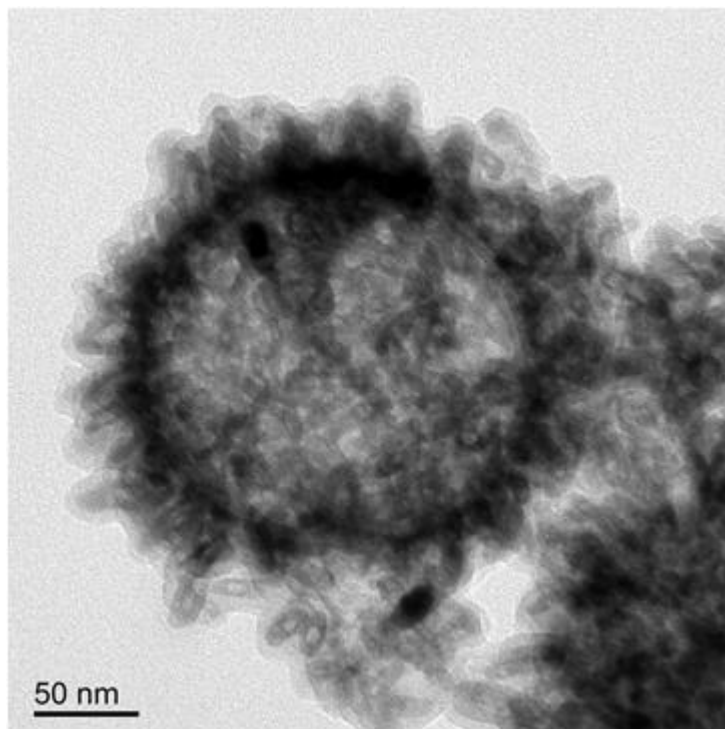


图4

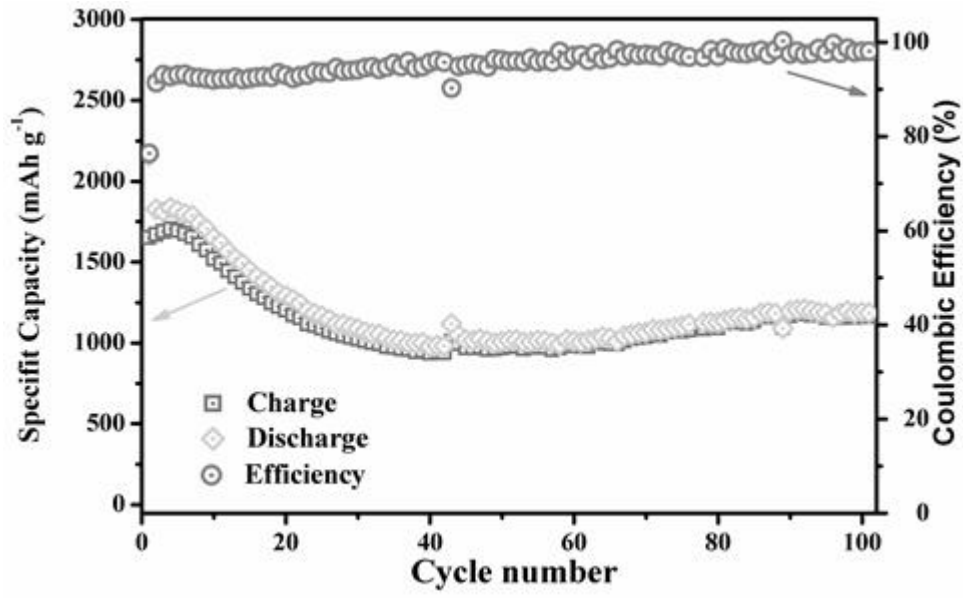


图5

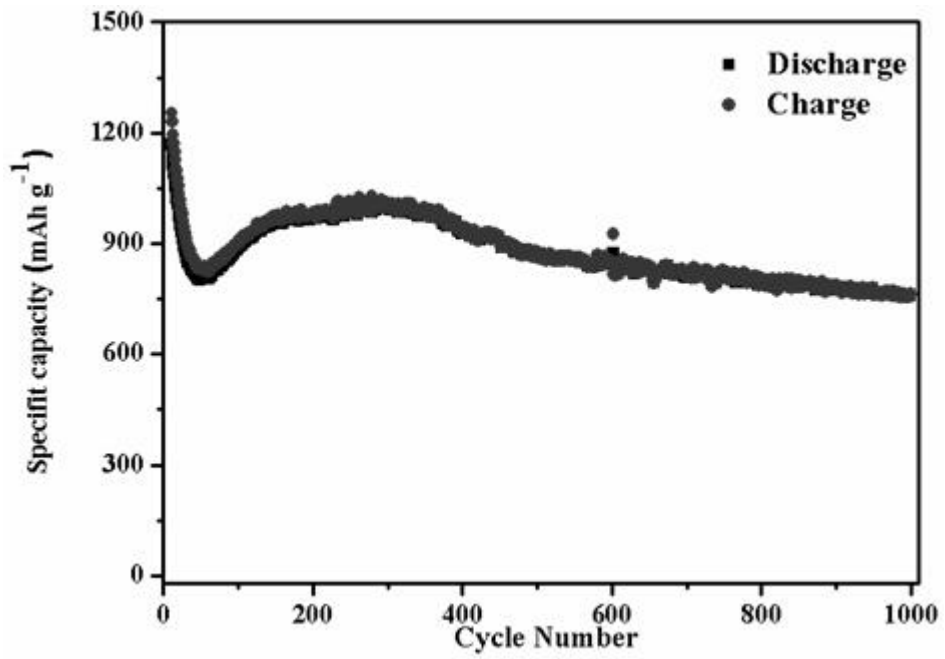


图6