



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112968165 A

(43) 申请公布日 2021.06.15

(21) 申请号 202110275837.7

H01M 4/131 (2010.01)

(22) 申请日 2021.03.15

H01M 4/1391 (2010.01)

(66) 本国优先权数据

H01M 10/054 (2010.01)

202011632156.3 2020.12.31 CN

C01B 11/18 (2006.01)

(71) 申请人 天津中电新能源研究院有限公司

C01G 31/00 (2006.01)

地址 300384 天津市滨海新区华苑产业区

C01G 45/12 (2006.01)

(环外)海泰华科五路6号17幢七层

C01G 53/00 (2006.01)

(72) 发明人 刘凯 许寒 刘兴江

(74) 专利代理机构 天津诺德知识产权代理事务

所(特殊普通合伙) 12213

代理人 栾志超

(51) Int. Cl.

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/485 (2010.01)

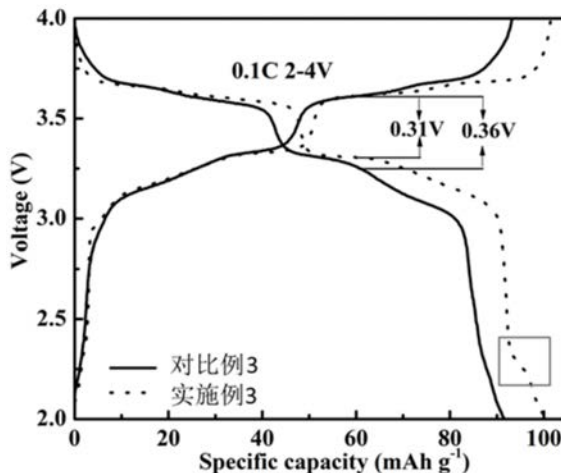
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种改性钠离子正极材料、改性钠离子电极及制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种改性钠离子正极材料、改性钠离子电极及制备方法,将钠源、金属元素和氟源混合烧结后形成的改性钠离子正极材料,其中F元素的摩尔占比为0.01-50%,将改性钠离子正极材料与粘接剂和导电剂制成浆料,涂覆在铝箔表面制成钠离子改性电极。本发明的有益效果是:改性的钠离子正极材料能够显著提高材料的比容量,提高材料的大倍率下的循环稳定性,制得的改性钠离子正极的高温循环性能也能够得到改善;并且其只通过高温煅烧的方法制备,工艺简单,价格低廉,适合工业化生产。



1. 一种改性钠离子正极材料,其特征在于:分子式为 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{O}_z\text{T}_e$,
其中,M为Mn、Ni、Co、Ti、Mg、Zn、Cu、Sn、Fe和Al中的一种或多种;T为F;
其中, $0 < e < 2$; $0 < z < 2$; $0 < y < 1$; $0.5 < x < 1$; 且 $z+e=2$ 。
2. 根据权利要求1所述的改性钠离子正极材料,其特征在于:所述改性钠离子正极材料为O2构型正极材料、O3构型正极材料、P2构型正极材料或P3构型正极材料,或者为上述几种构型正极材料形成的复合型层状正极材料、隧道型正极材料、聚阴离子型正极材料或普鲁士蓝及其衍生物正极材料。
3. 制备权利要求1所述的改性钠离子正极材料的方法,其特征在于:将钠源、金属元素和氟源混合烧结后形成的改性钠离子正极材料,其中F元素的摩尔占比为0.01-50%。
4. 根据权利要求3所述的改性钠离子正极材料的制备方法,其特征在于:钠源、金属元素和氟源放入球磨罐中,球磨后干燥,在850-1000℃下煅烧8-20h,自然冷却到室温后得到改性的钠离子正极材料。
5. 根据权利要求4所述的改性钠离子正极材料的制备方法,其特征在于:所述氟源为PVDF和NaF中的一种或二者的混合物。
6. 根据权利要求4所述的改性钠离子正极材料的制备方法,其特征在于:所述钠源为碳酸钠,氢氧化钠,硝酸钠,草酸钠的一种或是几种的混合。
7. 包括权利要求1或2所述的改性钠离子正极材料的改性钠离子电极。
8. 制备权利要求7所述改性钠离子电极的方法,其特征在于:包括如下步骤:
将粘接剂放入溶剂中,制成质量分数为3%-10wt%的粘接剂溶液;
将改性钠离子正极材料与导电剂研磨均匀,加入粘接剂溶液搅拌获得浆料,涂覆到铝箔表面得到改性钠离子电极;
其中,改性钠离子正极材料、导电剂和粘接剂质量比为7-9:2-0.5:1-0.5。
9. 根据权利要求8所述的改性钠离子电极的制备方法,其特征在于:所述粘接剂为聚偏氟乙烯或纤维素钠;
所述溶剂为N-甲基吡咯烷酮或水;
所述导电剂为乙炔黑、导电炭黑或科琴黑。

一种改性钠离子正极材料、改性钠离子电极及制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于钠离子电池领域,尤其是涉及一种改性钠离子正极材料、改性钠离子电极及制备方法。

背景技术

[0002] 当前,随着新能源行业的不断发展,人们在关注能量储存密度的同时,也迫切需要降低原材料的成本;由于全球锂资源的分布不均,造成最近几年含锂矿石等原材料价格的不断上升,使得电池制造成本不断的增加,严重阻碍着新能源产业的不断发展;由于钠与锂位于同一主族,资源非常丰富,而且它们具有相似的物化特性;当制备成相应的电极材料时,表现出与锂离子电池正极材料相一致的性质,成为替代锂离子电池的首选之一。

[0003] 尽管钠离子电池受到了极大的关注,但钠离子电池同样面临一系列的问题,由于钠离子相对于锂离子具有更大的离子半径,在充放电脱嵌钠离子的过程中,动力学极其缓慢,极大限制了材料的离子传输,从而导致了非常低的比容量,同时由于较大的离子半径,充放电过程中往往面临着多重的相转变问题,导致材料结构发生不同程度的改变,损坏了材料的结构完整性,影响了钠离子电池的循环稳定性;离子掺杂与表面包覆是当前上述问题主要的解决方案;如Liu等通过在 $\text{Na}_{0.65}[\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.14}]\text{O}_2$ 的表面上进行 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 包覆可以明显提高材料的容量保持率,但往往引入二次材料的煅烧工艺,造成材料的制作成本和过程繁琐度增加;而Sui等通过在 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 中掺杂可起到支撑作用 Mg^{2+} ,抑制材料结构中裂缝的产生,从而提高材料的循环性能。但这种离子掺杂往往导致材料比容量的降低;相对于阳离子掺杂,阴离子掺杂往往能引发新的氧化还原中心;但对于阴离子改性对那正极材料的报道相对较;同时,阴离子掺杂对电荷补偿机理的分析仍然不能很好地阐明。

[0004] 当前阴离子掺杂可以有效的构建材料的电压平台,增加材料的充放电容量;同时通过简单的高温煅烧,有效降低材料的制备的成本,增加经济利益。而且详细的阴离子掺杂制备获得的钠离子正极的机理未有人报道。

发明内容

[0005] 为解决上述技术问题,本发明提供一种改性钠离子正极材料、改性钠离子电极及制备方法。

[0006] 本发明采用的技术方案是:一种改性钠离子正极材料,分子式为 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{O}_z\text{T}_e$,

[0007] 其中,M为Mn、Ni、Co、Ti、Mg、Zn、Cu、Sn、Fe和Al中的一种或多种;T为F;

[0008] 其中, $0 < e < 2$; $0 < Z < 2$; $0 < Y < 1$; $0.5 < X < 1$; 且 $z+e=2$ 。

[0009] 优选地,改性钠离子正极材料为O2构型正极材料、O3构型正极材料、P2构型正极材料或P3构型正极材料,或者为上述几种构型正极材料形成的复合型层状正极材料、隧道型正极材料、聚阴离子型正极材料或普鲁士蓝及其衍生物正极材料。

[0010] 制备改性钠离子正极材料的方法,将钠源、金属元素和氟源混合烧结后形成的改性钠离子正极材料,其中F元素的摩尔占比为0.01-50%。

- [0011] 优选地,钠源、金属元素和氟源放入球磨罐中,球磨后干燥,在850-1000℃下煅烧8-20h,自然冷却到室温后得到改性的钠离子正极材料。
- [0012] 优选地,氟源为PVDF和NaF中的一种或二者的混合物。
- [0013] 优选地,钠源为碳酸钠,氢氧化钠,硝酸钠,草酸钠的一种或是几种的混合。
- [0014] 包括改性钠离子正极材料的改性钠离子电极。
- [0015] 制备改性钠离子电极的方法,包括如下步骤:
- [0016] 将粘接剂放入溶剂中,制成质量分数为3%-10wt%的粘接剂溶液;
- [0017] 将改性钠离子正极材料与导电剂研磨均匀,加入粘接剂溶液搅拌获得浆料,涂覆到铝箔表面得到改性钠离子电极;
- [0018] 其中,改性钠离子正极材料、导电剂和粘接剂质量比为7-9:2-0.5:1-0.5。
- [0019] 优选地,粘接剂为聚偏氟乙烯或纤维素钠;
- [0020] 溶剂为N-甲基吡咯烷酮或水;
- [0021] 所述导电剂为乙炔黑、导电炭黑或科琴黑。
- [0022] 本发明具有的优点和积极效果是:改性的钠离子正极材料能够显著提高材料的比容量,提高材料的大倍率下的循环稳定性,制得的改性钠离子正极的高温循环性能也能够得到改善;并且其只通过高温煅烧的方法制备,工艺简单,价格低廉,适合工业化生产。

附图说明

- [0023] 图1是本发明实施例3与对比例3的首次充放电曲线;
- [0024] 图2是本发明实施例3与对比例1在2C倍率下循环圈数图。

具体实施方式

- [0025] 本发明通过利用不同的氟源对钠离子正极材料进行改性,首次实现了体相掺杂构建及分析,改性的钠离子正极材料能够提高材料比表面积及电导率,提高了材料的放电比容量,抑制了材料的姜泰勒效应,改善了高温大倍率下的充放电性能。
- [0026] 改性钠离子正极材料,分子式为 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{O}_z\text{T}_e$,其中,M为Mn、Ni、Co、Ti、Mg、Zn、Cu、Sn、Fe和Al中的一种或多种;T为F;其中, $0 < e < 2$; $0 < z < 2$; $0 < y < 1$; $0.5 < x < 1$; 且 $z+e=2$ 。改性钠离子正极材料为O2构型正极材料、O3构型正极材料、P2构型正极材料或P3构型正极材料,或者为上述几种构型正极材料形成的复合型层状正极材料、隧道型正极材料、聚阴离子型正极材料或普鲁士蓝及其衍生物正极材料。改性钠离子正极材料的制备方法为:将钠源、金属元素和氟源混合烧结后形成的改性钠离子正极材料,其中F元素的摩尔占比为0.01-50%。具体可为,将钠源、金属元素和氟源放入球磨罐中,球磨后干燥,在850-1000℃下煅烧8-20h,自然冷却到室温后得到改性的钠离子正极材料。其中,氟源为PVDF和NaF中的一种或二者的混合物;钠源为碳酸钠,氢氧化钠,硝酸钠,草酸钠的一种或是几种的混合。
- [0027] 通过改性钠离子正极材料制成的改性钠离子电极同样具有较佳的高温循环性能。制备改性钠离子电极的方法,包括如下步骤:
- [0028] 步骤一:称取钠源、金属元素和氟源放入球磨罐中,使得F元素的摩尔占比为0.01-50%,进行球磨,之后经过高温干燥,在850-1000℃下煅烧8-20h,自然冷却到室温,得到改性的钠离子正极材料;

[0029] 将粘接剂放入溶剂中,制成质量分数为3%-10wt%的粘接剂溶液;

[0030] 将改性的钠离子正极材料与导电剂研磨均匀,之后加入配好的粘接剂溶液,继续搅拌获得相应的浆料,涂覆到铝箔的表面,得到一种改性钠离子电极;其中,改性钠离子正极材料、导电剂和粘接剂质量比为7-9:2-0.5:1-0.5。

[0031] 其中,钠源为碳酸钠,氢氧化钠,硝酸钠,草酸钠的一种或是几种的混合;粘接剂为聚偏氟乙烯或纤维素钠;溶剂为N-甲基吡咯烷酮或水;导电剂为乙炔黑、导电炭黑或科琴黑。

[0032] 下面结合实施例对本发明方案做出具体说明,其中,未具体说明操作步骤的实验方法,均按照相应商品说明书进行,实施例中所用到的仪器、试剂、耗材如无特殊说明,均可从商业公司购买得到。

[0033] 实施例1

[0034] 改性钠离子正极的制备方法,包括如下步骤:

[0035] a、称取 Na_2CO_3 、 NiO 、 MnCO_3 ,使其相应的摩尔化学计量比按1.03:0.5:0.5混合均匀,之后加入PVDF,使其F元素占比为0.01,加入适量的NMP,使其混合均匀,烘干,之后通过 $10^\circ/\text{min}$,加热至 850°C ,维持20h的煅烧,然后自然冷却至室温,经过研磨获得相应的产物即为改性钠离子正极材料,放入充满氩气的手套箱备用;

[0036] b、将聚偏氟乙烯加入到N-甲基吡咯烷酮中,搅拌,使聚偏氟乙烯溶解,得到质量浓度为5%的聚偏氟乙烯溶液;

[0037] c、依次加入乙炔黑与改性钠离子正极材料,搅拌分散形成浆料,并涂布在铝箔的一个表面上;得到一种改性钠离子正极;所述改性钠离子正极材料、乙炔黑和聚偏氟乙烯的质量比为8:1:1。

[0038] 实施例2

[0039] 改性钠离子正极的制备方法,包括如下步骤:

[0040] a、称取 Na_2CO_3 、 NiO 、 MnCO_3 、 TiO_2 ,使其相应的摩尔化学计量比按1.03:0.45:0.5:0.05混合均匀,之后加入NaF,使其F元素占比为0.03,加入适量的NMP,使其混合均匀,烘干,之后通过 $5^\circ/\text{min}$,加热至 900°C ,维持20h的煅烧,然后经过自然冷却至室温,经过研磨获得相应的产物即为改性钠离子正极材料,放入充满氩气的手套箱备用;

[0041] b、将聚偏氟乙烯加入到N-甲基吡咯烷酮中,搅拌,使聚偏氟乙烯溶解,得到质量浓度为6%的聚偏氟乙烯溶液;

[0042] c、依次加入乙炔黑与改性钠离子正极材料,搅拌分散形成浆料,并涂布在铝箔的一个表面上;得到一种改性钠离子正极;所述改性钠离子正极材料、乙炔黑和聚偏氟乙烯的质量比为7:2:1。

[0043] 实施例3

[0044] 改性钠离子正极的制备方法,包括如下步骤:

[0045] a、称取 Na_2CO_3 、 NiO 、 MnCO_3 ,使其相应的摩尔化学计量比按2:1:3混合均匀,之后加入NaF,使其F元素占比为0.05,加入适量的乙醇,使其混合均匀,烘干,之后通过 $5^\circ/\text{min}$,加热至 920°C ,维持12h的煅烧,然后经过自然冷却至室温,经过研磨获得相应的产物即为改性钠离子正极材料,放入充满氩气的手套箱备用;

[0046] b、将聚偏氟乙烯加入到N-甲基吡咯烷酮中,搅拌,使聚偏氟乙烯溶解,得到质量浓

度为6%的聚偏氟乙烯溶液；

[0047] c、依次加入乙炔黑与改性钠离子正极材料，搅拌分散形成浆料，并涂布在铝箔的一个表面上；得到一种改性钠离子正极；所述改性钠离子正极材料、乙炔黑和聚偏氟乙烯的质量比为8:1:1。

[0048] 实施例4

[0049] 改性钠离子正极的制备方法，包括如下步骤：

[0050] a、称取 Na_2CO_3 、 MnCO_3 、 Al_2O_3 ，其相应的摩尔化学计量比按0.44:0.85:0.15混合均匀，之后加入PVDF，使其F元素占比为0.2，加入适量的NMP，使其混合均匀，烘干，之后通过 $5^\circ/\text{min}$ ，加热至 950°C ，维持10h的煅烧，然后经过自然冷却至室温，经过研磨获得相应的产物即为改性钠离子正极材料，放入充满氩气的手套箱备用；

[0051] b、将粘结剂（羟甲基纤维素钠和丁苯橡胶质量比为1:1的混合物）加入到水中，搅拌，使粘结剂溶解，得到质量浓度为6%的粘结剂溶液；

[0052] c、依次加入科琴黑与改性钠离子正极材料，搅拌分散形成浆料，并涂布在铝箔的一个表面上；得到一种改性钠离子正极；所述改性钠离子正极材料、科琴黑和聚偏氟乙烯的质量比为7:2:1。

[0053] 实施例5

[0054] 改性钠离子正极的制备方法，包括如下步骤：

[0055] a、称取 Na_2CO_3 、 V_2O_5 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ，使其相应的摩尔化学计量比按3.03:2:3混合均匀，之后加入NaF，使其F元素占比为0.9，加入适量的NMP，使其混合均匀，烘干，之后通过 $8^\circ/\text{min}$ ，加热至 800°C ，维持16h的煅烧，然后经过自然冷却至室温，经过研磨获得相应的产物即为改性钠离子正极材料，放入充满氩气的手套箱备用；

[0056] b、将聚偏氟乙烯加入到N-甲基吡咯烷酮中，搅拌，使聚偏氟乙烯溶解，得到质量浓度为6%的聚偏氟乙烯溶液；

[0057] c、依次加入乙炔黑与改性钠离子正极材料，搅拌分散形成浆料，并涂布在铝箔的一个表面上；得到一种改性钠离子正极；所述改性钠离子正极材料、乙炔黑和聚偏氟乙烯的质量比为7:2:1。

[0058] 实施例6:钠离子电池的制备

[0059] 对电极制备:将钠块从煤油中取出，去除表面的氧化物，经过辊压和裁剪制备得到对电极极片；

[0060] 钠离子电解液制备:按体积比为95:5的比例，取电池级的碳酸丙烯酯与氟代碳酸乙烯酯混匀，加入终浓度为1M NaClO_4 ；

[0061] 实施例1-5制备得到的改性钠离子正极，与对电极和钠离子电解液，在手套箱中组装成钠离子电池。

[0062] 对比例1

[0063] 钠离子正极的制备方法，包括如下步骤：

[0064] a、称取 Na_2CO_3 、 NiO 、 MnCO_3 ，使其相应的摩尔化学计量比按1.03:0.5:0.5，之后通过 $10^\circ/\text{min}$ ，加热至 850°C ，维持20h的煅烧，然后经过自然冷却至室温，经过研磨获得相应的产物即为钠离子正极，放入充满氩气的手套箱备用；

[0065] b、将聚偏氟乙烯加入到N-甲基吡咯烷酮中，搅拌，使聚偏氟乙烯溶解，得到质量浓

度为5%的聚偏氟乙烯溶液；

[0066] c、依次加入乙炔黑与钠离子正极，搅拌分散形成浆料，并涂布在铝箔的一个表面上；得到一种改性钠离子正极；所述钠离子正极、乙炔黑和聚偏氟乙烯的质量比为8:1:1。

[0067] 对比例2

[0068] 钠离子正极的制备方法，包括如下步骤：

[0069] a、称取 Na_2CO_3 、 NiO 、 MnCO_3 、 TiO_2 ，使其相应的摩尔化学计量比按1.03:0.45:0.5:0.05混合均匀，之后通过 $5^\circ/\text{min}$ ，加热至 900°C ，维持20h的煅烧，然后经过自然冷却至室温，经过研磨获得相应的产物即为钠离子正极，放入充满氩气的手套箱备用；

[0070] b、将聚偏氟乙烯加入到N-甲基吡咯烷酮中，搅拌，使聚偏氟乙烯溶解，得到质量浓度为6%的聚偏氟乙烯溶液；

[0071] c、依次加入乙炔黑与钠离子正极，搅拌分散形成浆料，并涂布在铝箔的一个表面上；得到一种改性钠离子正极；所述钠离子正极、乙炔黑和聚偏氟乙烯的质量比为7:2:1。

[0072] 对比例3

[0073] 钠离子正极的制备方法，包括如下步骤：

[0074] a、称取 Na_2CO_3 、 NiO 、 MnCO_3 ，使其相应的摩尔化学计量比按2:1:3混合均匀，加入适量的乙醇，使其混合均匀，烘干，之后通过 $5^\circ/\text{min}$ ，加热至 920°C ，维持12h的煅烧，然后经过自然冷却至室温，经过研磨获得相应的产物即为钠离子正极，放入充满氩气的手套箱备用；

[0075] b、将聚偏氟乙烯加入到N-甲基吡咯烷酮中，搅拌，使聚偏氟乙烯溶解，得到质量浓度为6%的聚偏氟乙烯溶液；

[0076] c、依次加入乙炔黑与钠离子正极，搅拌分散形成浆料，并涂布在铝箔的一个表面上；得到一种改性钠离子正极；所述钠离子正极、乙炔黑和聚偏氟乙烯的质量比为8:1:1。

[0077] 对比例4

[0078] 改性钠离子正极的制备方法，包括如下步骤：

[0079] a、称取 Na_2CO_3 、 MnCO_3 、 Al_2O_3 ，其相应的摩尔化学计量比按0.44:0.85:0.15混合均匀，之后通过 $5^\circ/\text{min}$ ，加热至 950°C ，维持10h的煅烧，然后经过自然冷却至室温，经过研磨获得相应的产物即为钠离子正极，放入充满氩气的手套箱备用；

[0080] b、将粘结剂(羟甲基纤维素钠和丁苯橡胶质量比为1:1的混合物)加入到水中，搅拌，使粘结剂溶解，得到质量浓度为6%的粘结剂溶液；

[0081] c、依次加入科琴黑与钠离子正极，搅拌分散形成浆料，并涂布在铝箔的一个表面上；得到一种改性钠离子正极；所述钠离子正极、科琴黑和聚偏氟乙烯的质量比为7:2:1。

[0082] 对比例5

[0083] 钠离子正极的制备方法，包括如下步骤：

[0084] a、称取 Na_2CO_3 、 V_2O_5 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ，使其相应的摩尔化学计量比按3.03:2:3混合均匀，之后通过 $8^\circ/\text{min}$ ，加热至 800°C ，维持16h的煅烧，然后经过自然冷却至室温，经过研磨获得相应的产物即为钠离子正极，放入充满氩气的手套箱备用；

[0085] b、将聚偏氟乙烯加入到N-甲基吡咯烷酮中，搅拌，使聚偏氟乙烯溶解，得到质量浓度为6%的聚偏氟乙烯溶液；

[0086] c、依次加入乙炔黑与钠离子正极，搅拌分散形成浆料，并涂布在铝箔的一个表面上；得到一种改性钠离子正极；所述钠离子正极、乙炔黑和聚偏氟乙烯的质量比为7:2:1。

[0087] 上述对比例1-5制备的钠离子正极,按照实施例6的方法与对电极和钠离子电解液在手套箱中组装成锂电池。

[0088] 表1为实施例1-5和对比例1-5制备的改性钠离子正极电化学性能

[0089]

改性钠离子正极 /钠离子正极	在 0.1C 倍率下初 始容量(mAh/g)	容量保持率(%)	电压范围 (V)
实施例 1	175	94 (0.5C 下 80 次)	2.5-4.2
实施例 2	163.3	91.7 (0.3C 下 100 次)	3-4.2
实施例 3	101.4	90 (2C 下 400 次)	2-4
实施例 4	200.1	85.3 (1C 下 60 次)	1.5-4.5
实施例 5	103.2	80.2 (10C 下 2500 次)	2.2-3.9
对比例 1	170	85 (0.5C 下 80 次)	2.5-4.2
对比例 2	158.2	88.4 (0.3C 下 100 次)	3-4.2
对比例 3	91	89 (2C 下 400 次)	2-4
对比例 4	180.1	78.2 (1C 下 60 次)	1.5-4.5
对比例 5	95.4	65.2(10C 下 2500 次)	2.2-3.9

[0090] 通过表1数据能够看出,通过氟源改性的钠离子正极材料制备得到的正极,其初始容量和容量保持率均优于同等条件下未改性的正极,证明通过氟源对钠离子正极材料进行改性能够明显改善材料的高压倍率性能。选择实施例3和对比例3进一步比对,如图1和2所示,图1为实施例3和对比例3首次充放电曲线,从首次充放电曲线可以看出实施例3的容量高于对比例3。为了进一步研究实施例3与对比例3两种材料循环性能的对比,对其进行2C倍率下充放电循环,如图2所示,在2C大倍率下循环,400次后,实施例3的放电比容量仍然可以达到 95.4mAh g^{-1} ,远远高于对比例3中的 84.9mAh g^{-1} 。通过对比我们发现,掺杂之后的材料,无论是在容量还是循环性能方面,相比于未掺杂的材料都有很大提升,这充分展示了此种改性方法的优越性与实用型。

[0091] 以上对本发明的实施例进行了详细说明,但所述内容仅为本发明的较佳实施例,不能被认为用于限定本发明的实施范围。凡依本发明申请范围所作的均等变化与改进等,均应仍归属于本发明的专利涵盖范围之内。

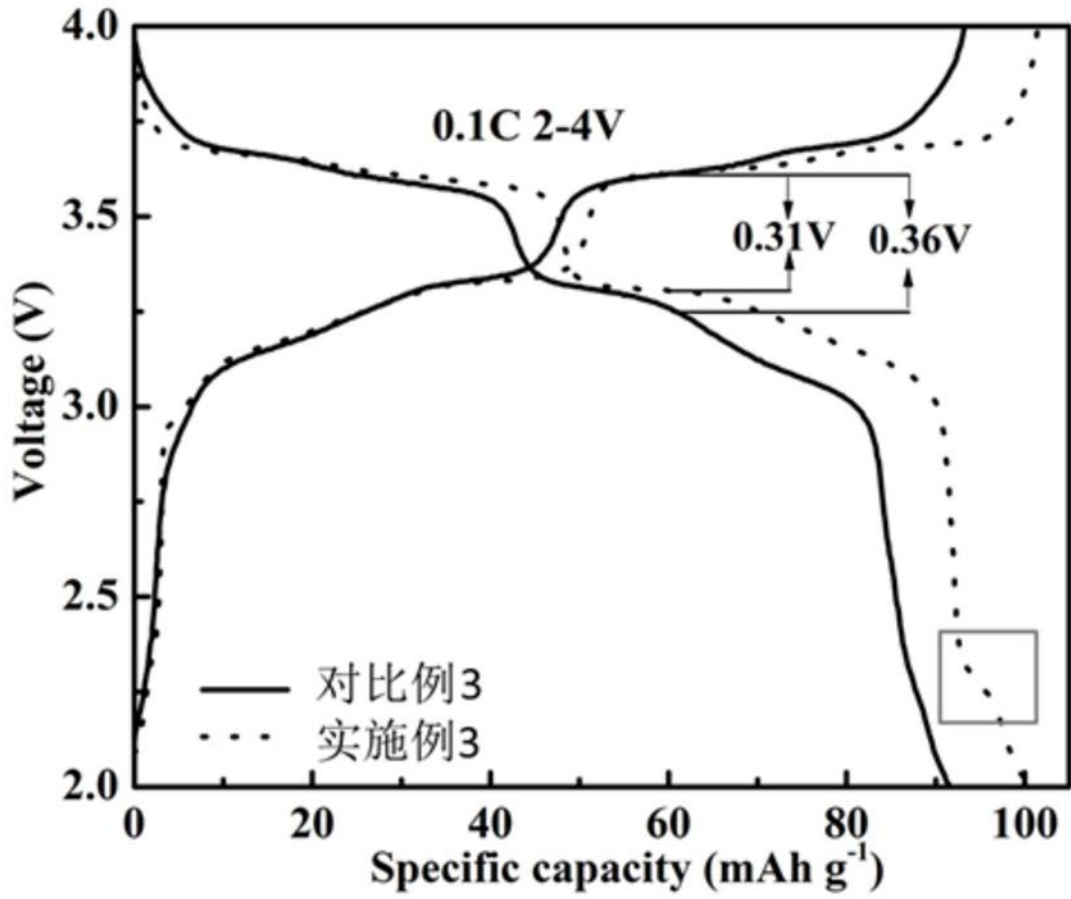


图1

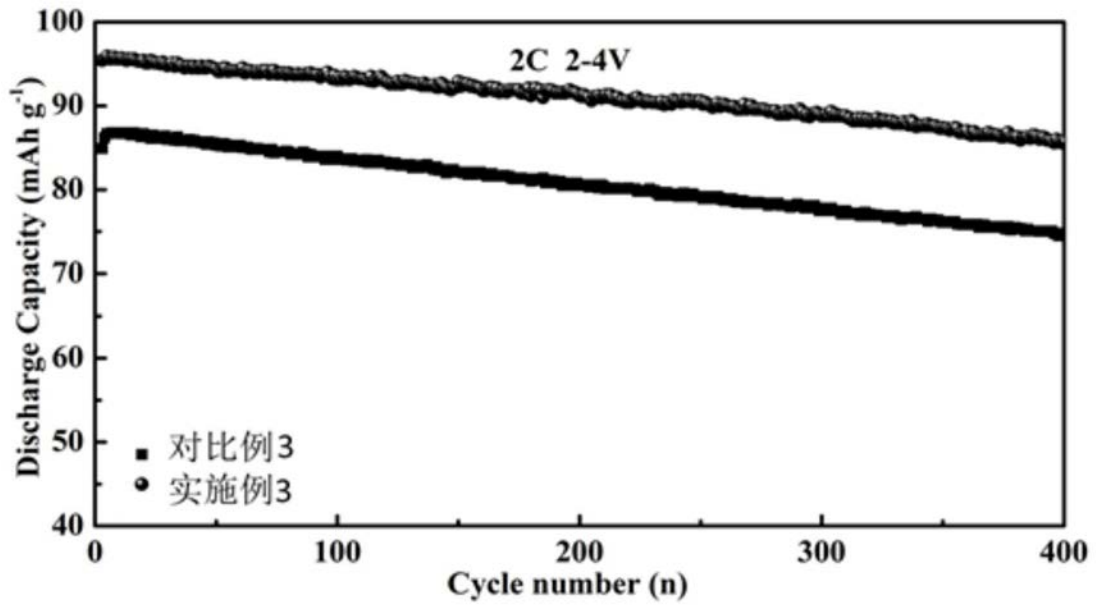


图2