



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116504940 A

(43) 申请公布日 2023. 07. 28

(21) 申请号 202310481105.2

(22) 申请日 2023.04.28

(71) 申请人 上海苏迪恩新能源科技有限责任公司

地址 200240 上海市闵行区剑川路600号第1幢

(72) 发明人 廖小珍 鲍旭 袁思齐 崔桂嘉

(74) 专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限公司 31225

专利代理师 蒋亮珠

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/054 (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01)

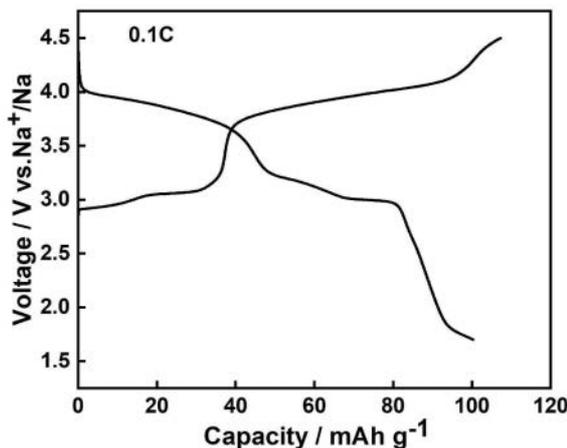
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种聚阴离子型钠离子电池正极材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种聚阴离子型钠离子电池正极材料及其制备方法和应用,该材料化学式为: $\text{Na}_4\text{Mn}_a\text{Fe}_b\text{M}'_c\text{M}''_d(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ ,其中M选自Mg、Ni、Al、Cu、Zn、Zr中的一种或多种,M'选自Cr、Ti、La、Ce、Sn、Mo、Nb、V、Y中的一种或多种,且 $0 < a, b \leq 3, 0 \leq c+d \leq 1, a+b+c+d \leq 3$ ,并且化学式中元素比例满足电荷平衡;该方法采用共沉淀联合高温固相烧结法。与现有技术相比,本发明制备的电极材料表现出良好的电化学性能,且制备工艺简单,原料易得、成本低,具有显著的工业应用价值,易于大规模生产。



1. 一种聚阴离子型钠离子电池正极材料,其特征在于,该材料化学式为: $\text{Na}_4\text{Mn}_a\text{Fe}_b\text{M}'_c\text{M}''_d(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ ,其中M选自Mg、Ni、Al、Cu、Zn、Zr中的一种或多种,M'选自Cr、Ti、La、Ce、Sn、Mo、Nb、V、Y中的一种或多种,且 $0 < a, b \leq 3, 0 \leq c + d \leq 1, a + b + c + d \leq 3$ ,并且化学式中元素比例满足电荷平衡。

2. 一种如权利要求1所述的聚阴离子型钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,该方法采用共沉淀联合高温固相烧结法,包括以下步骤:

(1) 将锰盐、铁盐和掺杂元素M源溶于水中配置混合溶液,将混合溶液与沉淀剂和调节剂加入到被惰性气氛保护的反应器中,在搅拌状态下发生共沉淀反应,得到共沉淀产物;

(2) 将共沉淀产物经洗涤烘干后,通过机械混合的方式与磷酸二氢钠、掺杂元素M'源和碳源混合,得到前驱体粉末;

(3) 将前驱体粉末在惰性气氛保护下,先预烧处理,然后升温进行高温烧结,得到所述的正极材料。

3. 根据权利要求2所述的一种聚阴离子型钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中锰盐、铁盐和掺杂元素M源选自硫酸盐、氯化物、乙酸盐或硝酸盐中的至少一种,步骤(2)中掺杂元素M'源选自氧化物、草酸盐、醋酸盐、柠檬酸盐或碳酸盐中的一种。

4. 根据权利要求2所述的一种聚阴离子型钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中沉淀剂/调节剂组合为氢氧化钠/氨水、草酸钠/硫酸、草酸铵/硫酸或草酸/氢氧化钠,混合溶液中盐、沉淀剂与调节剂的摩尔比为1:(1-2):(0-1)。

5. 根据权利要求2所述的一种聚阴离子型钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中反应温度为 $40 \sim 70^\circ\text{C}$ ,时间为 $1 \sim 24\text{h}$ 。

6. 根据权利要求2所述的一种聚阴离子型钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中惰性气氛为氮气或氩气,步骤(3)中惰性气氛为氮气或氩气。

7. 根据权利要求2所述的一种聚阴离子型钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)中烘干温度为 $60 \sim 120^\circ\text{C}$ ,时间为 $5 \sim 18\text{h}$ ,机械混合包括机械搅拌混合、球磨混合,以及湿法砂磨混合结合喷雾干燥中的一种。

8. 根据权利要求2所述的一种聚阴离子型钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)中碳源选自蔗糖、葡萄糖、柠檬酸、纤维素、水溶性淀粉、糊精或聚乙二醇中的至少一种,最终产物含碳质量百分比为 $1 \sim 10\%$ 。

9. 根据权利要求2所述的一种聚阴离子型钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)中预烧处理温度为 $250 \sim 350^\circ\text{C}$ ,时间为 $2 \sim 8\text{h}$ ,高温烧结温度为 $500 \sim 700^\circ\text{C}$ ,时间为 $5 \sim 12\text{h}$ 。

10. 一种如权利要求1所述的聚阴离子型钠离子电池正极材料的应用,其特征在于,该材料应用于钠离子电池电极片。

## 一种聚阴离子型钠离子电池正极材料及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于二次电池技术领域,涉及一种聚阴离子型钠离子电池正极材料及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 随着电动汽车快速普及和大规模储能需求增长,锂离子电池技术应用在过去的十几年里取得了飞速发展,成为当今主流的储能电池体系。但是锂元素在地壳中的含量低,且分布不均匀,导致基础原料碳酸锂、氢氧化锂的价格显著波动。而钠离子电池与锂离子电池工作原理相似,且钠元素含量丰富,原料来源广泛,价格便宜,因此被视作是锂离子电池的一个重要补充,未来有望在市场上占有一席之地。

[0003] 钠离子电池正极材料主要有层状氧化物、聚阴离子化合物以及普鲁士蓝类似物三大类。其中铁基聚阴离子化合物 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (理论比容量129mAh/g)因为具有优异的循环稳定性且原料成本低廉、不含有毒元素、空气稳定性较好,受到研究者的广泛关注。而与 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 具有类似结构和理论比容量的 $\text{Na}_4\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 材料具有比 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (平均工作电压3.0V)更高的工作电压(平均约3.6V),表现出更高的比能量,具有潜在的应用前景。但由于锰的姜泰勒效应和材料本征导电性较差导致实际制备出来的 $\text{Na}_4\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 材料电化学性能不佳。而通过掺杂铁元素提升材料电子导电性和钠离子扩散能力,并且抑制锰的姜泰勒效应,可以获得兼具高平均工作电压和较高比容量的 $\text{Na}_4\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 正极材料,提高材料的实际应用性能。

[0004] 目前磷酸焦磷酸锰铁钠材料研究报道不多,CN114613998A公开了一种碳包覆钠离子电池正极材料 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 的制备方法,该专利直接采用固相烧结法,将钠源、铁源、M(Ni/Co/Mn)源以及磷源材料通过湿法球磨混合,再将烘干得到的混合物与碳源混合并经过高温煅烧,得到碳包覆的产物,典型地,采用焦磷酸钠、草酸铁、草酸锰和磷酸二氢铵作为原料通过机械混合,在混合前驱体和葡萄糖比例85:15的情况下制备的 $\text{Na}_4\text{Fe}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/\text{C}$ 材料在0.5C倍率下首圈放电容量为75mAh/g,该专利中金属盐原材料固相直接混合无法达到金属离子间分子级别混合均匀,影响材料性能。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的就是为了解决现有技术存在缺陷,而提供一种可以保证材料中过渡金属元素分子级混合均匀的一种聚阴离子型钠离子电池正极材料及其制备方法和应用。本发明制备的电极材料表现出良好的电化学性能,且制备工艺简单,原料易得、成本低,具有显著的工业应用价值,易于大规模生产。

[0006] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现:

[0007] 本发明的技术方案之一在于,提供一种聚阴离子型钠离子电池正极材料,该材料化学式为: $\text{Na}_4\text{Mn}_a\text{Fe}_b\text{M}'_c\text{M}''_d(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ ,其中M选自Mg、Ni、Al、Cu、Zn、Zr中的一种或多种,M'选自Cr、Ti、La、Ce、Sn、Mo、Nb、V、Y中的一种或多种,且 $0 < a, b \leq 3, 0 \leq c + d \leq 1, a + b + c + d \leq 3$ ,

并且化学式中元素比例满足电荷平衡。

[0008] 因为磷酸焦磷酸锰钠中引入铁元素是为了显著改善锰的姜泰勒效应,同时提高材料电子导电性和离子扩散系数,而铁元素是通过-Fe-O-Mn-键起作用的,所以在材料制备过程要保证铁与锰元素分子尺度高度均匀混合,为了实现这一目的,本发明提出采用共沉淀方法先制备锰铁元素共沉淀前驱体,以保证铁锰元素可以达到分子尺度的混匀,然后将该前驱体与磷酸二氢钠混合烧结制备钠离子电池正极材料。引入掺杂元素M或M'可以在充放电过程中稳定材料晶格结构,部分高价态、大半径离子取代Mn位可以扩大晶格参数,并产生过渡金属离子空穴位,有利于提高钠离子的扩散能力,从而提高材料的充放电性能。

[0009] 本发明的技术方案之一在于,提供一种聚阴离子型钠离子电池正极材料的制备方法,该方法采用共沉淀联合高温固相烧结法,包括以下步骤:

[0010] (1) 将可溶性的锰盐、铁盐和掺杂元素M源按照合适的比例溶于水中配置混合溶液,将混合溶液与沉淀剂和调节剂在水浴加热的条件下,加入到被惰性气氛保护的反应器中,在快速搅拌下发生共沉淀反应,得到金属元素共沉淀产物;

[0011] (2) 将共沉淀产物经洗涤烘干后,通过机械混合的方式与磷酸二氢钠、掺杂元素M'源和碳源按照合适的比例混合均匀,得到前驱体粉末;

[0012] (3) 将前驱体粉末在惰性气氛保护的作用下,置于气氛炉中先进行预烧处理,然后升温进行高温烧结,降温后粉碎过筛得到最终产物。

[0013] 进一步地,步骤(1)中锰盐、铁盐和掺杂元素M源选自硫酸盐、氯化物和乙酸盐或硝酸盐中的至少一种,锰盐、铁盐、掺杂元素M源总浓度为0.1~2.5mol/L;

[0014] 步骤(2)中掺杂元素M'源选自氧化物、草酸盐、醋酸盐、柠檬酸盐或碳酸盐中的一种。

[0015] 进一步地,步骤(1)中沉淀剂/调节剂组合为氢氧化钠/氨水、草酸钠/硫酸、草酸铵/硫酸或草酸/氢氧化钠,混合溶液中盐、沉淀剂与调节剂的摩尔比为1:(1-2):(0-1)。

[0016] 进一步地,步骤(1)中反应温度为40~70℃,时间为1~24h。

[0017] 作为优选的技术方案,步骤(1)中搅拌速度为250~700rpm。

[0018] 进一步地,步骤(1)中惰性气氛为氮气或氩气,步骤(3)中惰性气氛为氮气或氩气。

[0019] 进一步地,步骤(2)中烘干温度为60~120℃,时间为5~18h,机械混合包括机械搅拌混合、球磨混合,以及湿法砂磨混合结合喷雾干燥中的一种。

[0020] 进一步地,步骤(2)中碳源选自蔗糖、葡萄糖、柠檬酸、纤维素、水溶性淀粉、糊精或聚乙二醇中的至少一种,最终产物含碳质量百分比为1~10%。

[0021] 进一步地,步骤(3)中预烧处理温度为250~350℃,时间为2~8h,高温烧结温度为500~700℃,时间为5~12h。

[0022] 本发明的技术方案之一在于,提供一种聚阴离子型钠离子电池正极材料的应用,该材料应用于钠离子电池电极片。

[0023] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0024] (1) 本发明通过铁元素部分取代锰元素,有效抑制了锰的姜泰勒效应,减少了锰元素在循环过程中的溶出现象;同时铁的引入能够降低材料的禁带宽度,显著提高了材料的电子导电性;除此之外,通过其它元素掺杂,进一步提升了材料的结构稳定性和导电性,表现出良好的电化学性能;

[0025] (2)本发明通过简单的共沉淀法实现了锰、铁等元素在分子尺度上的混匀,保证铁元素混合对含锰的聚阴离子材料的有益效果,并且有效减少了烧结过程中杂质相的生成,得到了电化学性能优良的产物;

[0026] (3)本发明使用的原料均为廉价易得的大宗化学品,并且采用共沉淀-固相烧结联合法进行材料制备,工艺方法简单,过程参数便于控制,易于大规模生产。

### 附图说明

[0027] 图1为采用本发明实施例1制备的聚阴离子型钠离子电池正极材料 $\text{Na}_4\text{Mn}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 组装电池,在0.1C倍率的充放电曲线图;

[0028] 图2为采用本发明实施例2制备的聚阴离子型钠离子电池正极材料 $\text{Na}_4\text{Mn}_{2.15}\text{Fe}_{0.85}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 组装电池,在0.1C倍率的充放电曲线图;

[0029] 图3为采用本发明实施例3制备的聚阴离子型钠离子电池正极材料 $\text{Na}_4\text{MnFeNi}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 组装电池,在0.1C倍率的充放电曲线图;

[0030] 图4为采用本发明对比例中聚阴离子型钠离子电池正极材料 $\text{Na}_4\text{Mn}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 组装电池,在0.1C倍率的充放电曲线图。

### 具体实施方式

[0031] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。本实施例以本发明技术方案为前提进行实施,给出了详细的实施方式和具体的操作过程,但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

[0032] 下述各实施例中所采用的设备如无特别说明,则表示均为本领域的常规设备;所采用的试剂如无特别说明,则表示均为市售产品或采用本领域的常规方法制备而成,以下实施例中未做详细说明的均是采用本领域常规实验手段就能实现。

[0033] 实施例1:

[0034] 分别配制1.2mol/L硫酸锰( $\text{MnSO}_4$ )和0.8mol/L硫酸亚铁( $\text{FeSO}_4$ )的混合溶液150mL以及2mol/L草酸溶液150mL、0.9mol/L的氢氧化钠溶液150mL,通过蠕动泵将上述三种溶液加入到盛有50mL去离子水底液的四颈烧瓶中,在40℃水浴加热并400rpm搅拌的条件下发生共沉淀反应2.5h。沉淀完毕后,共沉淀产物陈化12h,分别用去离子水和酒精各洗涤三次,然后置于真空烘箱中60℃烘干6h,得到 $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。将得到草酸亚锰铁沉淀取25.000g与22.992g磷酸二氢钠和8.711g的蔗糖,通过球磨混合3h,最后将球磨后的前驱体粉末在氮气气氛中先350℃预烧3h,再在650℃下高温烧结8h,得到29.865g最终产物 $\text{Na}_4\text{Mn}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 。

[0035] 将本实施例所制备材料按照活性物质、乙炔黑和聚偏二氟乙烯(PVDF)质量比为8:1:1的比例制备正极片,用金属钠片为负极,采用1M六氟磷酸钠的体积比3:2的碳酸丙烯酯和碳酸甲乙酯电解液( $\text{NaPF}_6/\text{PC}+\text{EMC}$ ),组装半电池进行充放电测试。

[0036] 如图1所示,该材料在1.7-4.5V电压范围内、0.1C倍率下具有100.3mAh/g的可逆放电比容量,平均工作电压大于3.1V。

[0037] 实施例2:

[0038] 分别配制1.43mol/L硫酸锰和0.57mol/L硫酸亚铁的混合溶液2L以及2mol/L草酸

溶液2L、0.9mol/L的氢氧化钠溶液2L,通过蠕动泵将上述三种溶液加入到盛有1L底液的反应釜中,在40℃水浴加热并360rpm搅拌的条件下发生共沉淀反应8h。沉淀完毕后,共沉淀产物陈化12h,用去离子水洗涤三次,然后置于真空烘箱中80℃烘干12h,得到 $\text{Mn}_{0.717}\text{Fe}_{0.283}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。将得到的草酸亚锰沉淀取440.9g与405.5g磷酸二氢钠以及153.6g葡萄糖分散到2L去离子水中,先用搅拌球磨预混合1h,再砂磨3h,随后在150℃的进口温度下将砂磨得到的浆料进行喷雾干燥,最后将喷雾得到的前驱体粉末在氮气气氛中先350℃预烧3h,再在650℃下高温烧结10h,得到526.68g最终产物 $\text{Na}_4\text{Mn}_{2.15}\text{Fe}_{0.85}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 。

[0039] 将该实施例中所制备的电极材料按照与实施例1相同的方法制备电池进行充放电测试。如图2所示,该材料在1.7-4.3V电压范围内、0.1C倍率下具有90.8mAh/g的可逆放电比容量,平均工作电压大于3.2V。

[0040] 实施例3:

[0041] 分别配制0.5mol/L硫酸锰、0.5mol/L硫酸亚铁和0.5mol/L硫酸镍( $\text{NiSO}_4$ )的混合溶液90mL以及3mol/L氢氧化钠溶液90mL、0.5mol/L的氨水溶液90mL,通过蠕动泵将上述三种溶液加入到盛有40mL底液的四颈烧瓶中,在60℃水浴加热并500rpm搅拌的条件下发生共沉淀反应1.5h。沉淀完毕后,共沉淀产物陈化12h,分别用去离子水和酒精各洗涤三次,然后置于真空烘箱中80℃烘干12h,得到 $\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}(\text{OH})_2$ 。将得到氢氧化物沉淀取23.000g与40.667g磷酸二氢钠以及15.407g蔗糖通过球磨混合3h,最后将球磨后的前驱体粉末在氮气气氛中先350℃预烧3h,再在700℃下高温烧结7h,得到52.823g最终产物 $\text{Na}_4\text{MnFeNi}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 。

[0042] 将该实施例中所制备的电极材料按照与实施例1相同的方法制备电池进行充放电测试。如图3所示,该材料在1.7-4.5V电压范围内、0.1C倍率下具有116.0mAh/g的可逆放电比容量,平均工作电压大于3.3V。

[0043] 实施例4:

[0044] 分别配制0.75mol/L硫酸锰、0.745mol/L硫酸亚铁和0.005mol/L硫酸镁( $\text{MgSO}_4$ )的混合溶液180mL以及3mol/L氢氧化钠溶液180mL、0.45mol/L的氨水溶液180mL,通过蠕动泵将上述三种溶液加入到盛有60mL底液的四颈烧瓶中,在70℃水浴加热并450rpm搅拌的条件下发生共沉淀反应3h。沉淀完毕后,共沉淀产物陈化12h,分别用去离子水和酒精各洗涤三次,然后置于真空烘箱中80℃烘干12h,得到 $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.497}\text{Mg}_{0.003}(\text{OH})_2$ 。将得到氢氧化物沉淀取16.000g与28.292g磷酸二氢钠以及10.718g葡萄糖进行高速搅拌混合,最后将混合后的前驱体粉末在氮气气氛中先350℃预烧3h,再在660℃下高温烧结10h,得到36.748g最终产物 $\text{Na}_4(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.497})_{2.99}\text{Mg}_{0.01}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 。

[0045] 将该实施例中所制备的电极材料按照与实施例1相同的方法制备电池进行充放电测试。该材料在1.7-4.3V电压范围内、0.1C倍率下具有103.2mAh/g的可逆放电比容量。

[0046] 实施例5:

[0047] 分别配制0.5mol/L硫酸锰和1mol/L硫酸亚铁混合溶液120mL以及3mol/L氢氧化钠溶液120mL、0.5mol/L的氨水溶液120mL,通过蠕动泵将上述三种溶液加入到盛有50mL底液的四颈烧瓶中,在60℃水浴加热并450rpm搅拌的条件下发生共沉淀反应2h。沉淀完毕后,共沉淀产物陈化12h,分别用去离子水和酒精各洗涤三次,然后置于真空烘箱中100℃烘干

12h,得到的 $\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{2/3}(\text{OH})_2$ 氢氧化物沉淀取10.000g与17.964g磷酸二氢钠、0.030g二氧化钛以及6.811g蔗糖通过球磨6h混合,最后将球磨后的前驱体粉末在氮气气氛中先350℃预烧3h,再在650℃下高温烧结12h,得到23.353g最终产物 $\text{Na}_4(\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{2/3})_{2.98}\text{Ti}_{0.01}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 。

[0048] 将该实施例中所制备的电极材料按照与实施例1相同的方法制备电池进行充放电测试。该材料在1.7-4.3V电压范围内、0.1C倍率下具有104.1mAh/g的可逆放电比容量。

[0049] 对比例:

[0050] 将10.412g草酸锰、5.236g草酸亚铁和13.833g磷酸二氢钠与5.241g蔗糖作为碳源,通过球磨混合3h,然后将球磨后的前驱体粉末在氮气气氛中先350℃预烧3h,再在650℃下高温烧结8h,得到17.968g最终产物 $\text{Na}_4\text{Mn}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 。

[0051] 将该实施例中所制备的电极材料按照与实施例1相同的方法制备电池进行充放电测试。如图4所示,该材料在1.7-4.5V电压范围内、0.1C倍率下具有85.8mAh/g的可逆放电比容量,明显低于实施例1中通过共沉淀-固相烧结联合法制备的 $\text{Na}_4\text{Mn}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ 材料的容量100.3mAh/g。采用本发明方法的实施例得到了电化学性能优良的材料。

[0052] 上述的对实施例的描述是为便于该技术领域的普通技术人员能理解和使用发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改,并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此,本发明不限于上述实施例,本领域技术人员根据本发明的揭示,不脱离本发明范畴所做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。

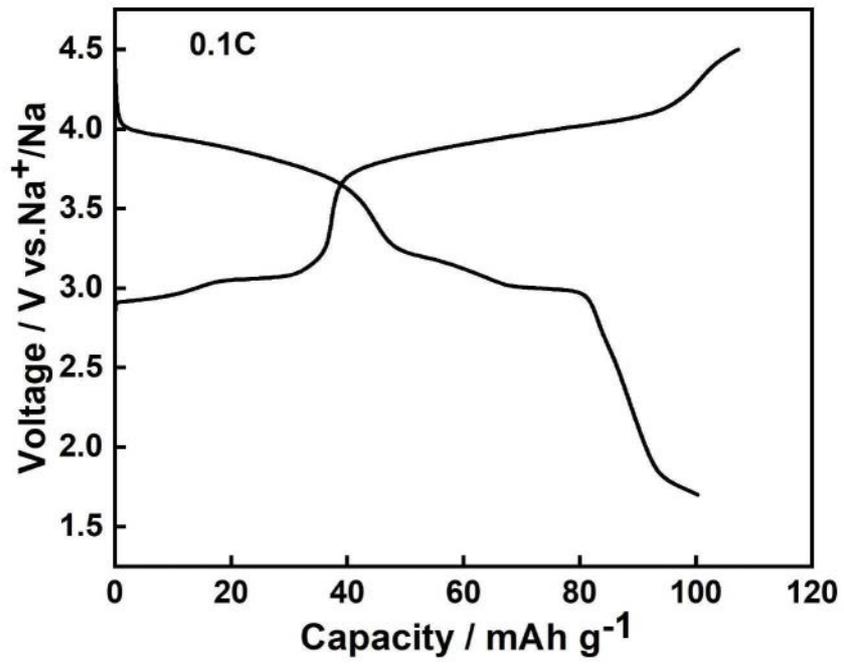


图1

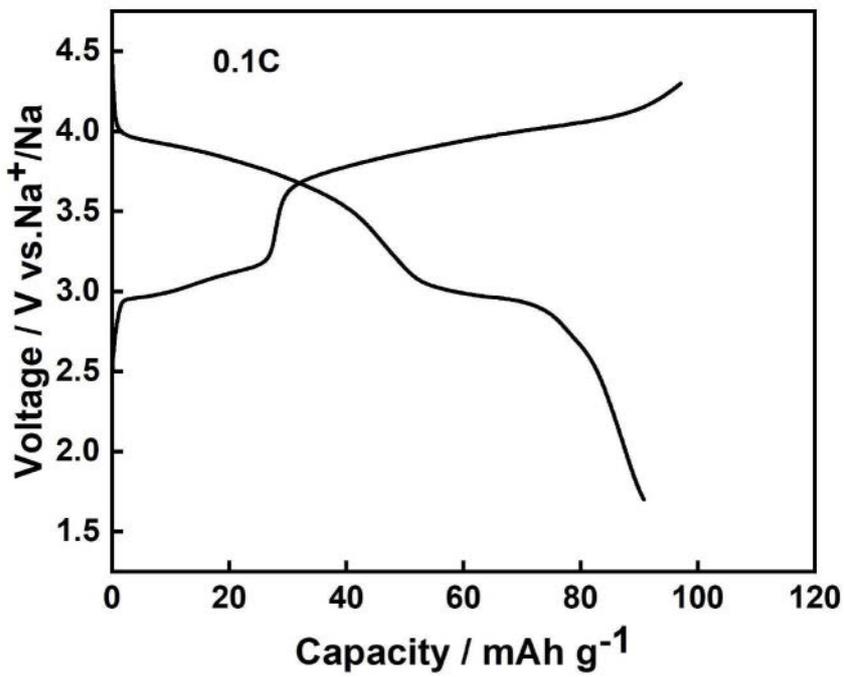


图2

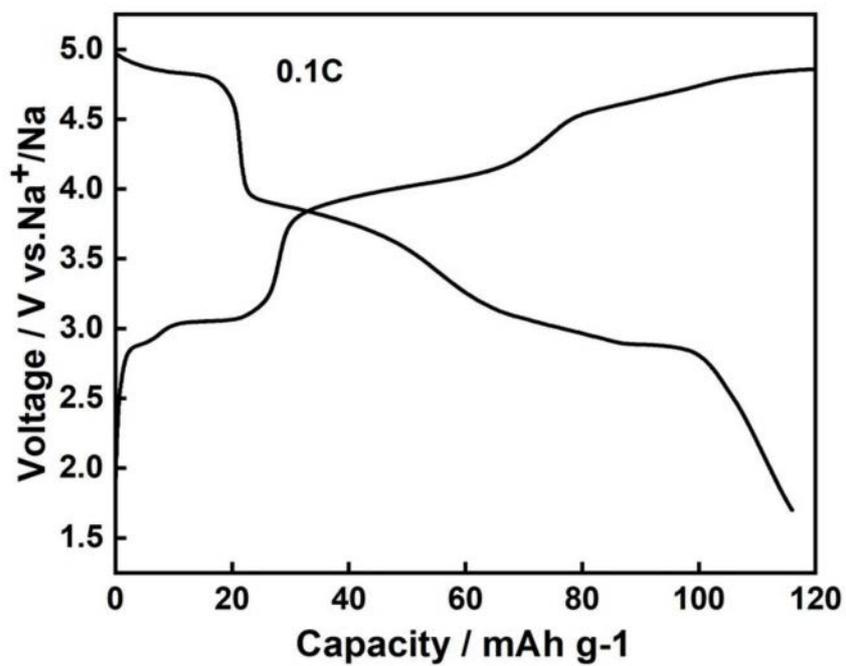


图3

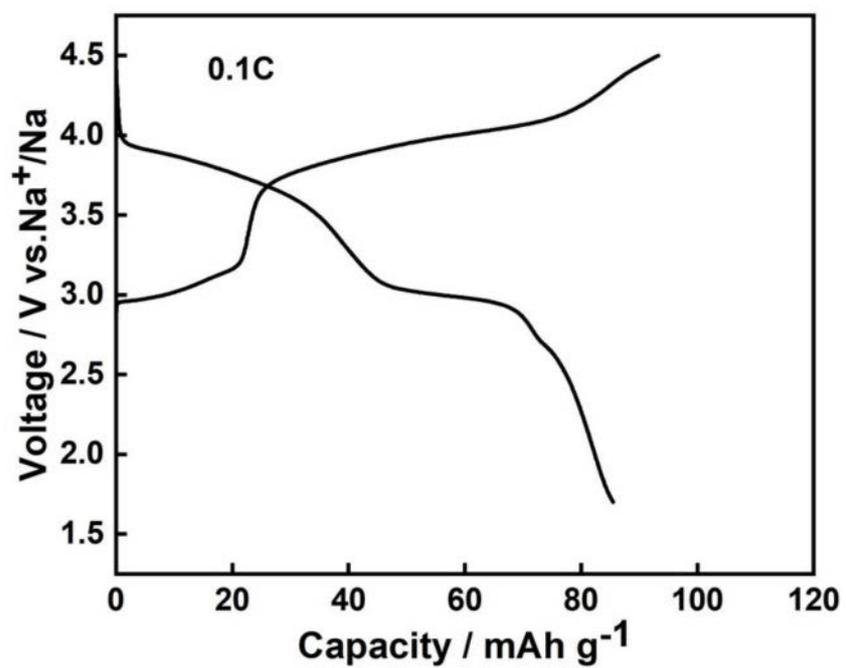


图4