



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110010864 A

(43)申请公布日 2019.07.12

(21)申请号 201910219791.X

C01B 32/182(2017.01)

(22)申请日 2019.03.21

C01B 32/184(2017.01)

(71)申请人 中国科学院半导体研究所

地址 100083 北京市海淀区清华东路甲35号

(72)发明人 黄鹏 袁国栋 王军喜 李晋闽

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 任岩

(51) Int. Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/583(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

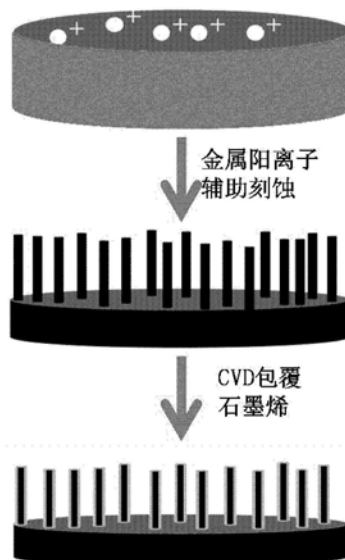
权利要求书1页 说明书7页 附图5页

(54)发明名称

硅-石墨烯电池负极材料及其制备方法、锂电池

(57)摘要

一种硅-石墨烯电池负极材料及其制备方法、锂电池。该制备方法包括：采用金属阳离子辅助刻蚀硅片得到硅纳米线阵列；以及采用化学气相沉积法在硅纳米线表面包覆石墨烯，得到石墨烯包覆的硅纳米线。通过采用金属阳离子辅助刻蚀的手段，在Si纳米线表面形成大量氧化活性位点，避免传统Si材料需要形成氧化层之后再生长石墨烯的不便，采用CVD实现石墨烯包覆结构，通过气体扩散和输运将甲烷裂解的源附着到Si纳米线表面，更易于形成均匀的包覆结构；制备得到的电池负极材料的充放电应力释放优于传统碳材料，提高一维结构在充放电过程中的稳定性。该锂电池具有较高的储锂容量和稳定的循环特性，为发展高性能锂电池提供新的选择，具有良好的应用前景。



1. 一种硅-石墨烯电池负极材料的制备方法,其特征在于,包括:
采用金属阳离子辅助刻蚀硅片得到硅纳米线阵列;以及
采用化学气相沉积法在硅纳米线表面包覆石墨烯,得到石墨烯包覆的硅纳米线。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述采用金属阳离子辅助刻蚀硅片得到硅纳米线阵列的步骤中,通过控制掺杂浓度、掺杂类型、金属阳离子种类和刻蚀参数,制备多种体积比的均匀纳米线结构。
3. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,
所述硅纳米线阵列的取向通过选取不同晶面取向的硅片来调制;和/或,
所述硅纳米线阵列的高度通过腐蚀时间和温度来调控;和/或,
所述硅纳米线阵列的导电性通过选择硅片掺杂浓度调控;和/或,
所述硅纳米线阵列中的硅纳米线存在微孔结构,微孔结构中孔洞的分布通过掺杂浓度来调制;和/或,
所述硅纳米线阵列中的硅纳米线间距通过金属阳离子种类的选择来调控。
4. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,所述金属阳离子辅助刻蚀包括如下方法中的一种:简单金属辅助刻蚀法以及基于模板的金属辅助刻蚀法。
5. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,所述采用金属阳离子辅助刻蚀硅片得到硅纳米线阵列的步骤,包括:
将硅片放入5%的HF溶液中去掉硅片表面的SiO₂层;
将去除SiO₂层的硅片放入AgNO₃/HF溶液中,水浴加热;
将水浴加热后的硅片放入30%的HNO₃中,去除Ag颗粒。
6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述采用化学气相沉积法在硅纳米线表面包覆石墨烯的步骤中,包括:
以甲烷作为气源,并通入一定量的H₂和Ar气,在硅纳米线阵列中的硅纳米线表面包覆石墨烯,通过调节反应条件,包括:气压、气体流量、升温速率、生长温度、生长时间参数来控制石墨烯包覆层的畴区大小、层数、生长速率、结晶度和均匀性。
7. 一种硅-石墨烯电池负极材料,其特征在于,该硅-石墨烯电池负极材料为石墨烯包覆的硅纳米线。
8. 根据权利要求7所述的硅-石墨烯电池负极材料,其特征在于,所述硅纳米线存在微孔结构。
9. 根据权利要求7所述的硅-石墨烯电池负极材料,其特征在于,该硅-石墨烯电池负极材料由权利要求1至6中任一项所述的制备方法制得。
10. 一种锂电池,其特征在于,包括权利要求7至9中任一项所述的硅-石墨烯电池负极材料;
在一实例中,该锂电池为纽扣电池,其首次放电容量为3500mAh/g,其首次充电容量为2300mAh/g;该锂电池循环250圈之后,容量保持在1060mAh/g。

硅-石墨烯电池负极材料及其制备方法、锂电池

技术领域

[0001] 本公开属于新能源材料技术领域,涉及一种硅-石墨烯电池负极材料及其制备方法、锂电池。

背景技术

[0002] 随着现代社会的发展,能源转化和存储是必须要面对的重大挑战之一。锂离子电池具有能量密度高、环境友好等优点,是当今储能领域的主流技术。锂离子电池中,电极活性物质是决定其性能的关键,传统基于碳负极材料的电池体系,已经接近理论容量的极限(372mAh/g),不能满足以电动汽车为代表的新技术对高性能锂离子电池展现出的迫切需求。硅(Si,Silicon)基负极材料理论容量高(4200mAh/g),并且具有较其他负极材料更成熟的研究基础和技术支撑,被认为是最有潜力的负极材料之一。在充放电过程中,Si基负极材料通过合金/去合金反应实现对锂离子的存储,多种合金结构容纳大量锂离子的同时,晶格膨胀300%以上,巨大的应力震荡破坏负极材料本身的结构,且不断暴露的新鲜界面,生成固体电解质界面膜(SEI)消耗大量的锂,造成容量和稳定性衰减过快。因此,Si基负极材料的循环稳定性,是其应用首要解决的问题。

[0003] 针对Si基负极材料的循环稳定性,开展了多方面的优化改性研究,其中结构纳米化被认为是最有前景的解决方案之一。从断裂力学的计算结果“裂纹扩展的临界尺寸大多大于纳米材料的尺寸”得知,纳米结构可以更好的适应合金/去合金过程中产生的应变。纳米结构高比表面积和高表面活性,减小Li离子扩散距离的同时降低合金形成的势垒,从而进一步提高Si基负极材料的充放电性能。然而,结构纳米化也增加了SEI的量,导致更大的不可逆容量损失。另一方面,Si作为半导体材料,电子的传导能力较金属弱,高的电池内阻会降低工作输出电压、增加能量损耗,以致于影响其容量的提升。

[0004] 因此,有必要提出一种兼具高的循环稳定性和大容量的负极材料。

发明内容

[0005] (一)要解决的技术问题

[0006] 本公开提供了一种硅-石墨烯电池负极材料及其制备方法、锂电池,以至少部分解决以上所提出的技术问题。

[0007] (二)技术方案

[0008] 根据本公开的一个方面,提供了一种硅-石墨烯电池负极材料的制备方法,该制备方法包括:采用金属阳离子辅助刻蚀硅片得到硅纳米线阵列;以及采用化学气相沉积法在硅纳米线表面包覆石墨烯,得到石墨烯包覆的硅纳米线。

[0009] 在本公开的一些实施例中,采用金属阳离子辅助刻蚀硅片得到硅纳米线阵列的步骤中,通过控制掺杂浓度、掺杂类型、金属阳离子种类和刻蚀参数,制备多种体积比的均匀纳米线结构。

[0010] 在本公开的一些实施例中,硅纳米线阵列的取向通过选取不同晶面取向的硅片来

调制;和/或,硅纳米线阵列的高度通过腐蚀时间和温度来调控;和/或,硅纳米线阵列的导电性通过选择硅片掺杂浓度调控;和/或,硅纳米线阵列中的硅纳米线存在微孔结构,微孔结构中孔洞的分布通过掺杂浓度来调制;和/或,硅纳米线阵列中的硅纳米线间距通过金属阳离子种类的选择来调控。

[0011] 在本公开的一些实施例中,金属阳离子辅助刻蚀包括如下方法中的一种:简单金属辅助刻蚀法以及基于模板的金属辅助刻蚀法。

[0012] 在本公开的一些实施例中,采用金属阳离子辅助刻蚀硅片得到硅纳米线阵列的步骤,包括:将硅片放入5%的HF溶液中去掉硅片表面的SiO₂层;将去除SiO₂层的硅片放入AgNO₃/HF溶液中,水浴加热;将水浴加热后的硅片放入30%的HNO₃中,去除Ag颗粒。

[0013] 在本公开的一些实施例中,采用化学气相沉积法在硅纳米线表面包覆石墨烯的步骤中,包括:以甲烷作为气源,并通入一定量的H₂和Ar气,在硅纳米线阵列中的硅纳米线表面包覆石墨烯,通过调节反应条件,包括:气压、气体流量、升温速率、生长温度、生长时间参数来控制石墨烯包覆层的畴区大小、层数、生长速率、结晶度和均匀性。

[0014] 根据本公开的另一个方面,提供了一种硅-石墨烯电池负极材料,该硅-石墨烯电池负极材料为石墨烯包覆的硅纳米线。

[0015] 在本公开的一些实施例中,硅纳米线存在微孔结构。

[0016] 在本公开的一些实施例中,硅-石墨烯电池负极材料由本公开提到的任一种制备方法制得。

[0017] 根据本公开的又一个方面,提供了一种锂电池,该锂电池包括本公开提到的任一种硅-石墨烯电池负极材料;

[0018] 在一实例中,该锂电池为纽扣电池,其首次放电容量为3500mAh/g,其首次充电容量为2300mAh/g;该锂电池循环250圈之后,容量保持在1060mAh/g。

[0019] (三)有益效果

[0020] 从上述技术方案可以看出,本公开提供的硅-石墨烯电池负极材料及其制备方法、锂电池,具有以下有益效果:

[0021] 1、该制备方法通过采用金属阳离子辅助刻蚀的手段,在Si纳米线表面形成大量氧化活性位点,为后续石墨烯“直接生长”提供成核生长保障,从而得到高质量的石墨烯;避免传统Si材料需要形成氧化层之后再生长石墨烯的不便,采用CVD实现石墨烯包覆结构,通过气体扩散和输运将裂解的碳源附着到Si纳米线表面,更易于形成均匀的包覆结构;制备得到的电池负极材料的充放电应力释放优于传统碳材料,提高一维结构在充放电过程中的稳定性,一实例中,该首次放电容量为3500mAh/g,首次充电容量为2300mAh/g;该电池负极材料循环250圈之后,容量保持在1060mAh/g,兼具大容量和高的循环稳定性,具有良好的应用前景。

[0022] 2、该制备方法采用金属阳离子辅助刻蚀Si片得到硅纳米线阵列,通过控制掺杂浓度、掺杂类型、金属阳离子种类和刻蚀参数,能够制备多种体积比的均匀纳米线结构,克服传统异质生长Si纳米线过程中,由于源物质的分布以及输运产生的均匀性和尺寸的限制,直接腐蚀Si材料得到纳米线结构,可以直接作为电极材料使用,避免异质衬底和Si材料的应力失配。

[0023] 3、该制备方法制备的Si纳米线,由于体积效应,导电性同等条件下优于传统Si材

料,能够降低内阻对性能的影响。

[0024] 4、该制备方法在较低温度下实现石墨烯的包覆生长,避免传统高温条件下副产物的生成。

[0025] 5、该结构综合考虑多种因素采用石墨烯作为包覆层,由于石墨烯高导电性和高表面迁移率,使得电极材料的导电性优于不定性碳等其它形态的碳包覆层;由于石墨烯层内共价键、层间范德华力,使得充放电应力释放优于传统碳材料,提高一维结构在充放电过程中的稳定性;由于石墨烯的化学性质稳定,减少副反应的发生;由于石墨烯的二维层状结构和生长模式,避免传统包覆结构中,由于包覆层应力震荡造成脱落的问题;

[0026] 6、由石墨烯包覆硅得到的硅-石墨烯(Si-G)复合材料可以直接作为负极,避免了粘合剂等附加工艺,避免由于粘合剂使性能降低的问题。

附图说明

[0027] 图1为根据本公开一实施例所示的硅-石墨烯电池负极材料的制备方法示意图。

[0028] 图2为根据本公开一实施例所示的制备出来的多孔Si纳米线的SEM图,其中,(a)为低倍数SEM图谱,(b)为高倍数SEM图谱,(c)为截面低倍数SEM图谱,(d)为截面高倍数SEM图谱。

[0029] 图3(a)为石墨烯包覆的硅纳米线的拉曼图谱。

[0030] 图3(b)和图3(c)分别为石墨烯包覆的硅纳米线的低倍和高倍TEM图谱。

[0031] 图3(d)为石墨烯包覆的硅纳米线的能谱面扫图,左上角为电子图谱、右上角为采用Si元素进行扫描的图谱、左下角为采用C元素进行扫描的图谱、右下角为复合图层的图谱。

[0032] 图4(a)、图4(b)和图4(c)分别为根据本公开一实施例所示的硅-石墨烯电池负极材料组装的锂电池的第一次、第二次和第三次充放电曲线图。

[0033] 图5为根据本公开一实施例所示的硅-石墨烯电池负极材料组装的锂电池的循环性能曲线。

具体实施方式

[0034] 针对Si基负极材料的特点,采用结构纳米化,从稳定性和导电性等方面出发,结合掺杂和包覆等改性手段,是进一步提高其电化学性能的主要技术路线。在零维、一维、二维和三维的纳米结构中,一维Si纳米线高的纵横比产生引力释放的各向异性,能够有效缓解合金去合金过程中材料的体积变化。而在诸多包覆材料中,碳(Carbon,C)基材料与Si负极材料的匹配效果最佳。在充放电过程中碳基材料的体积变化较小,导电性好,并且嵌锂电位的化学性质与硅相近。因此,Si和C复合,可以达到改善Si体积效应,提高其电化学稳定性的目的。

[0035] 目前实现硅碳一维复合负极材料制备的技术路线一般分为两步:第一步通过球磨、溅射、原子层沉积等物理方法和化学气相沉积、腐蚀和自主装等化学方法,制备Si纳米线。在这个过程中,由于集流体和Si纳米线的应力失配,循环过程中活性物质脱落引起容量衰减;并且受到方法和衬底的限制,很难制备均一的Si纳米线阵列,导致循环稳定性下降;第二步采用溅射、化学气相沉积和化学自组装等方法实现C包覆结构。在这个过程中,包括

量子点、纳米碳管、纳米线、凝胶和不定性碳等多种形态的碳材料都可以用来实现碳包覆结构,然而C基材料本身的性质差异,以及包覆结构的均一性,都无法达到高稳定性的要求。同时,高温或者化学气氛会影响衬底的稳定性,从而降低硅碳一维复合负极的稳定性。

[0036] 因此,基于上述分析,本申请提出一种硅-石墨烯电池负极材料、该负极材料的制备方法、以及该负极材料在锂离子电池中的应用。本公开的硅-石墨烯电池负极材料首先采用金属阳离子辅助刻蚀Si纳米线,通过控制掺杂浓度、掺杂类型、金属阳离子种类和刻蚀参数,能够制备多种体积比的均匀纳米线结构,然后采用CVD法在Si纳米线表面包覆石墨烯。通过采用金属阳离子辅助刻蚀的手段,在Si纳米线表面形成大量氧化活性位点,为后续石墨烯“直接生长”提供成核生长保障,利用CVD的方法实现石墨烯包覆硅纳米线,制备得到更均匀的硅纳米线包覆结构。

[0037] 结果表明,硅-石墨烯电池负极材料具有较高的储锂容量和稳定的循环特性,为发展高性能锂电池提供新的选择,具有良好的应用前景。

[0038] 为使本公开的目的、技术方案和优点更加清楚明白,以下结合具体实施例,并参照附图,对本公开进一步详细说明。术语“和/或”的含义表示前后两个因素之一或者二者兼具。

[0039] 在本公开的第一个示例性实施例中,提供了一种硅-石墨烯电池负极材料的制备方法。

[0040] 图1为根据本公开一实施例所示的硅-石墨烯电池负极材料的制备方法示意图。

[0041] 参照图1所示,本公开的硅-石墨烯电池负极材料的制备方法,包括:

[0042] 步骤S11:采用金属阳离子辅助刻蚀硅片得到硅纳米线阵列;

[0043] 该步骤S11中,通过控制掺杂浓度、掺杂类型、金属阳离子种类和刻蚀参数,制备多种体积比的均匀纳米线结构,得到高质量的硅纳米线阵列。

[0044] 本实施例中,硅纳米线阵列的取向通过选取不同晶面取向的硅片来调制;和/或,硅纳米线阵列的高度通过腐蚀时间和温度来调控;和/或,硅纳米线阵列的导电性通过选择硅片掺杂浓度调控;和/或,硅纳米线阵列中的硅纳米线存在微孔结构,微孔结构中孔洞的分布通过掺杂浓度来调制;和/或,硅纳米线阵列中的硅纳米线间距通过金属阳离子种类的选择来调控。

[0045] 其中,金属阳离子辅助刻蚀包括如下方法中的一种:简单金属辅助刻蚀法以及基于模板的金属辅助刻蚀法。其中,优选基于模板的金属辅助刻蚀法,该方法能够控制纳米线的掺杂类型和浓度以及生长方向的同时,进一步控制其生长位置、生长密度和直径大小等参数,简单金属辅助刻蚀法不能控制纳米线的生长位置、生长密度和直径大小等参数。

[0046] 在本公开的一些实施例中,采用金属阳离子辅助刻蚀硅片得到硅纳米线阵列的步骤,包括:将硅片放入5%的HF溶液中去掉硅片表面的SiO₂层;将去除SiO₂层的硅片放入AgNO₃/HF溶液中,水浴加热;将水浴加热后的硅片放入30%的HNO₃中,去除Ag颗粒。

[0047] 例如,在一具体实例中,采用金属阳离子辅助刻蚀硅片得到硅纳米线阵列的实验过程包括:

[0048] 1、将Si片放入到热丙酮超声清洗5分钟,去除有机杂质;

[0049] 2、将Si片放入H₂SO₄/H₂O₂(体积比为3:1)溶液中,浸泡3分钟,去除表面杂质;

[0050] 3、去离子水冲洗3分钟;

- [0051] 4、将Si片放入5%的HF溶液中30秒,去硅片表面的SiO₂层;
- [0052] 5、将Si片放入AgNO₃/HF溶液中30分钟,水浴加热保持温度60℃;
- [0053] 6、将水浴加热后的硅片放入30%的HNO₃中反应5分钟,去除Ag颗粒;
- [0054] 7、去离子水冲洗5分钟。

[0055] 图2为根据本公开一实施例所示的制备出来的多孔Si纳米线的SEM图,其中,(a)为低倍数SEM图谱,(b)为高倍数SEM图谱,(c)为截面低倍数SEM图谱,(d)为截面高倍数SEM图谱。

[0056] 采用本实施例步骤S11制备得到的硅纳米线阵列进行了SEM表征。本实施例中制得的硅纳米线阵列中的硅纳米线存在微孔结构,从低倍数SEM图中可看出一维硅纳米线结构,如图2中(a)所示;从高倍数SEM图中看出该一维硅纳米线结构中的间距不均匀分布,如图2中(b)所示;从截面低倍数SEM图中看到,纳米线直径约为70nm,高度约为10μm,如图2中(c)所示;从截面高倍数SEM图中看到,纳米线存在微孔结构,微孔结构中的孔洞贯通整个结构,孔洞直径约为5nm。

[0057] 这些孔洞一方面增大材料的比表面积,缩短Li离子的扩散距离,另一方面,通过应力模拟计算表明,圆孔的表面张力有利于释放应力。

[0058] 步骤S12:采用化学气相沉积法在硅纳米线表面包覆石墨烯,得到石墨烯包覆的硅纳米线;

[0059] 该步骤S12包括:以甲烷作为气源,并通入一定量的H₂和Ar气,在硅纳米线阵列中的硅纳米线表面包覆石墨烯。

[0060] 步骤S11中金属阳离子氧化Si表面,产生多数活性位点,为后续石墨烯的“直接生长”提供成核生长保障,从而有助于在步骤S12中得到高质量的石墨烯。在步骤S12中通过调节反应条件,包括:气压、气体流量、升温速率、生长温度、生长时间等参数来控制石墨烯包覆层的畴区大小、层数、生长速率、结晶度和均匀性。

[0061] 由于制备参数之间相互依赖和相互影响,需要分别研究每个参数的影响之后,综合优化,最终获得质量最佳的石墨烯包覆硅纳米材料。

[0062] 该结构综合考虑多种因素采用石墨烯作为包覆层,由于石墨烯高导电性和高表面迁移率,使得电极材料的导电性优于不定性碳等其它形态的碳包覆层;由于石墨烯层内共价键、层间范德华力,使得充放电应力释放优于传统碳材料,提高一维结构在充放电过程中的稳定性;由于石墨烯的化学性质稳定,减少副反应的发生;由于石墨烯的二维层状结构和生长模式,避免传统包覆结构中,由于包覆层应力震荡造成脱落的问题。

[0063] 在一具体实例中,采用化学气相沉积法在硅纳米线表面包覆石墨烯的实验过程包括:

- [0064] 1、将制备完毕的Si纳米线样品放入CVD中,抽真空达到10⁻⁵Torr;
- [0065] 2、通入一定量Ar和H₂的混合气体5分钟;
- [0066] 3、以一定速率升温到950℃,恒温5分钟;
- [0067] 4、通入一定量的CH₄气体,反应2小时;
- [0068] 5、关闭加热系统,关闭CH₄气体;
- [0069] 6、自然冷却至室温,取出样品。

[0070] 图3(a)为石墨烯包覆的硅纳米线的拉曼图谱。图3(b)和图3(c)分别为石墨烯包覆

的硅纳米线的低倍和高倍TEM图谱。图3(d)为石墨烯包覆的硅纳米线的能谱面扫图,左上角为电子图谱、右上角为采用Si元素进行扫描的图谱、左下角为采用C元素进行扫描的图谱、右下角为复合图层的图谱。

[0071] 采用本实施例步骤S12制备得到的石墨烯包覆的硅纳米线材料,可以直接用作电池负极材料,对石墨烯包覆的硅纳米线分别进行了拉曼测试、透射电镜扫描、能谱扫描等表征。

[0072] 拉曼测试结果如图3(a)所示,石墨烯G峰与2D峰的峰值和峰位接近。

[0073] 参照图3(b)中低倍透射电镜结果进行观察分析可知:纳米线被石墨烯均匀包覆。

[0074] 参照图3(c)中高倍透射电镜结果进行观察,从图中清晰可见Si和石墨烯的分界线,并且石墨烯包覆层的厚度约为30nm。

[0075] 参照图3(d)中的四幅图可知,碳元素分布包裹Si元素,进一步证实了石墨烯包覆硅纳米线结构的形成。

[0076] 在本公开的第二个示例性实施例中,提供了一种锂电池,包括:硅-石墨烯电池负极材料。

[0077] 本实施例中,该锂电池为纽扣电池,将石墨烯包覆的硅纳米线作为电池负极材料,以锂片作为对电极,测试其充放电性能以及循环性能。

[0078] 图4(a)、图4(b)和图4(c)分别为根据本公开一实施例所示的硅-石墨烯电池负极材料组装的锂电池的第一次、第二次和第三次充放电曲线图。

[0079] 图5为根据本公开一实施例所示的硅-石墨烯电池负极材料组装的锂电池的循环性能曲线。

[0080] 如图4(a)、图4(b)和图4(c)所示,分别为锂电池在 $0.01\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下的前三次充放电曲线,第一次放电容量高达 3500mAh/g ,接近其理论容量 4200mAh/g ,第一次充电容量为 2300mAh/g 。其中,首次充电容量值明显小于首次放电值,这是由于在第一次充放电过程中Li离子的嵌入和脱嵌不可逆引起SEI膜的形成导致的。

[0081] 参照图5所示,循环250圈之后,该锂电池的容量保持在 1060mAh/g 。

[0082] 可见,上述采用石墨烯包覆的硅纳米线作为电池负极材料,具有较高的储锂容量和稳定的循环特性。

[0083] 综上所述,本公开提供了一种硅-石墨烯电池负极材料及其制备方法、锂电池,通过将石墨烯包覆的Si纳米线直接作为电池负极,得到硅-石墨烯电池负极材料具有较高的储锂容量和稳定的循环特性,为发展高性能锂电池提供新的选择,具有良好的应用前景。

[0084] 除非有所知名为相反之意,本说明书及所附权利要求中的数值参数是近似值,能够根据通过本公开的内容所得的所需特性改变。具体而言,所有使用于说明书及权利要求中表示组成的含量、反应条件等等的数字,应理解为在所有情况中是受到“约”的用语所修饰。一般情况下,其表达的含义是指包含由特定数量在一些实施例中 $\pm 10\%$ 的变化、在一些实施例中 $\pm 5\%$ 的变化、在一些实施例中 $\pm 1\%$ 的变化、在一些实施例中 $\pm 0.5\%$ 的变化。

[0085] 再者,单词“包含”或“包括”不排除存在未列在权利要求中的元件或步骤。位于元件之前的单词“一”或“一个”不排除存在多个这样的元件。

[0086] 以上所述的具体实施例,对本公开的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明,所应理解的是,以上所述仅为本公开的具体实施例而已,并不用于限制本公开,凡

在本公开的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本公开的保护范围之内。

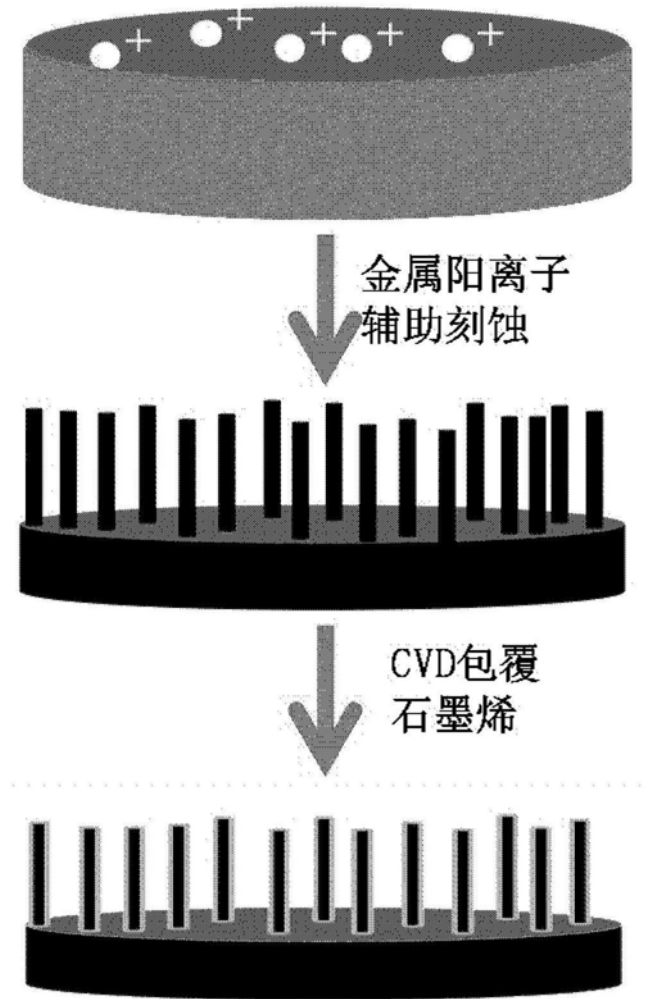


图1

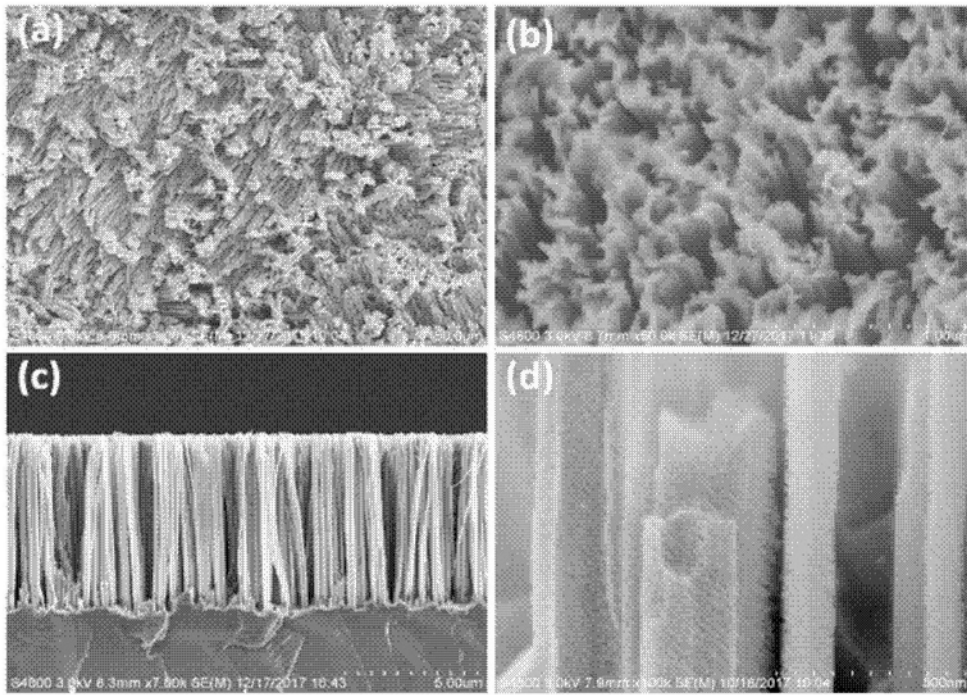


图2

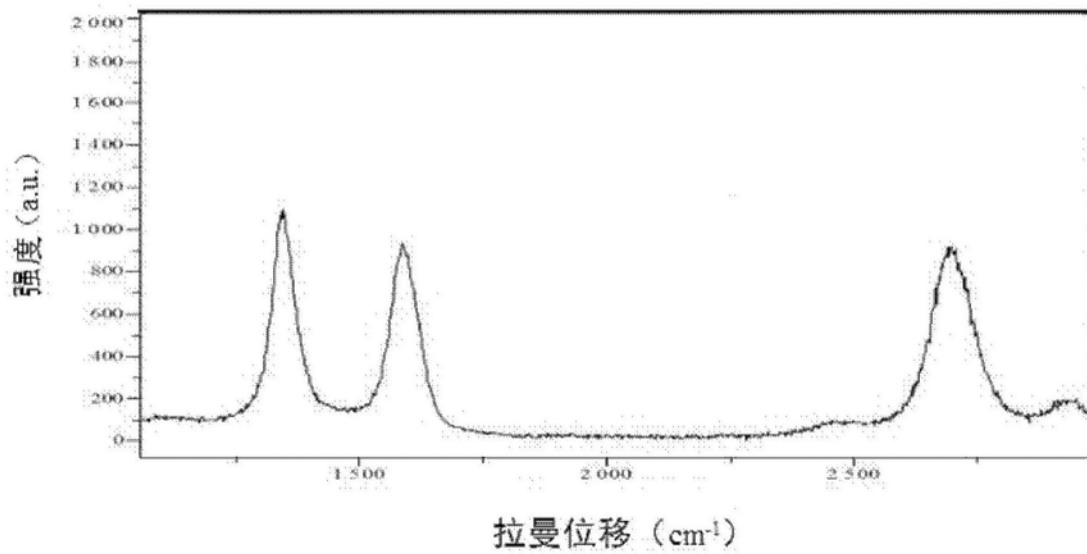


图3(a)

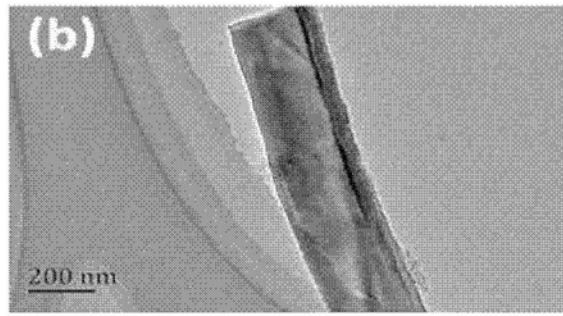


图3 (b)

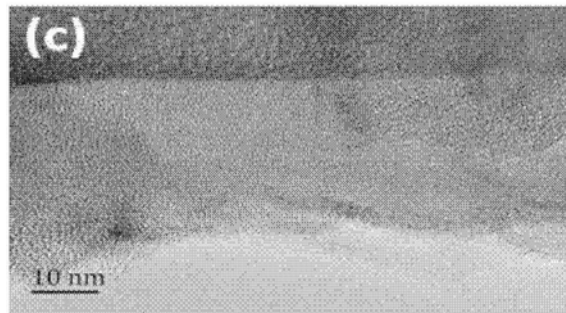


图3 (c)

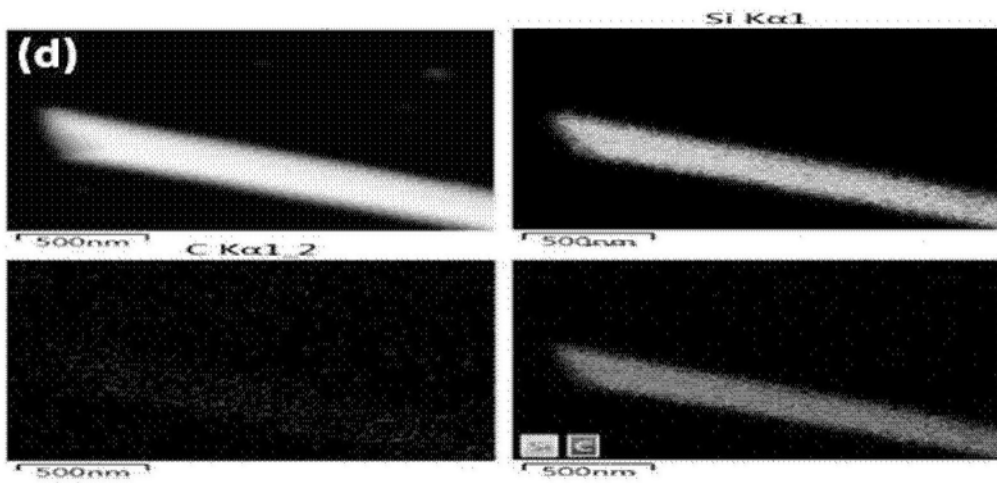


图3 (d)

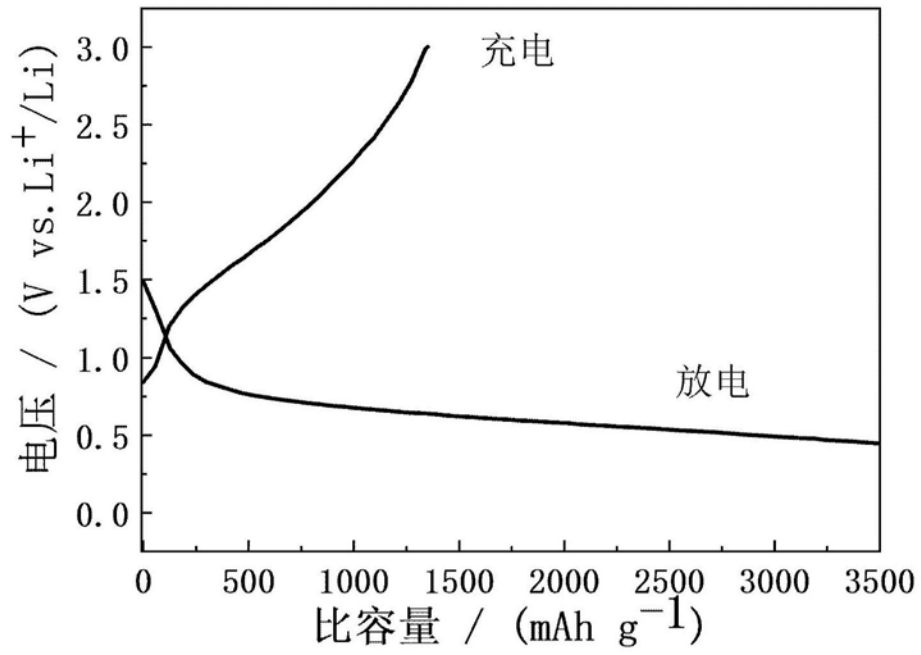


图4(a)

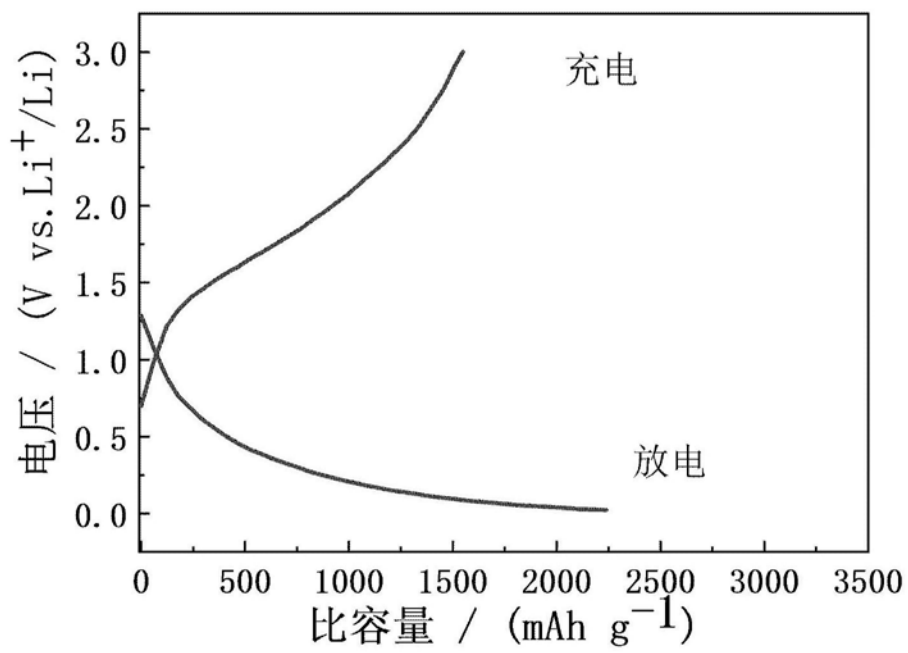


图4(b)

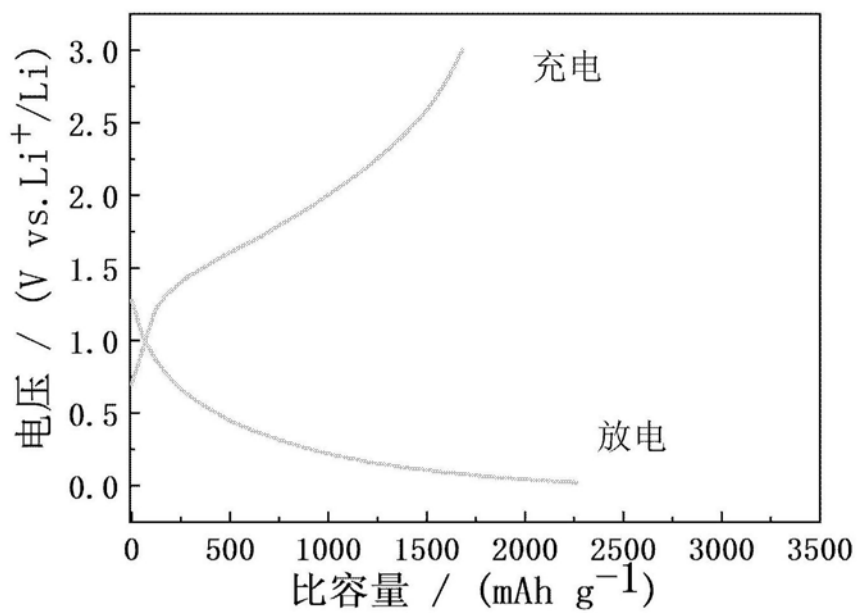


图4(c)

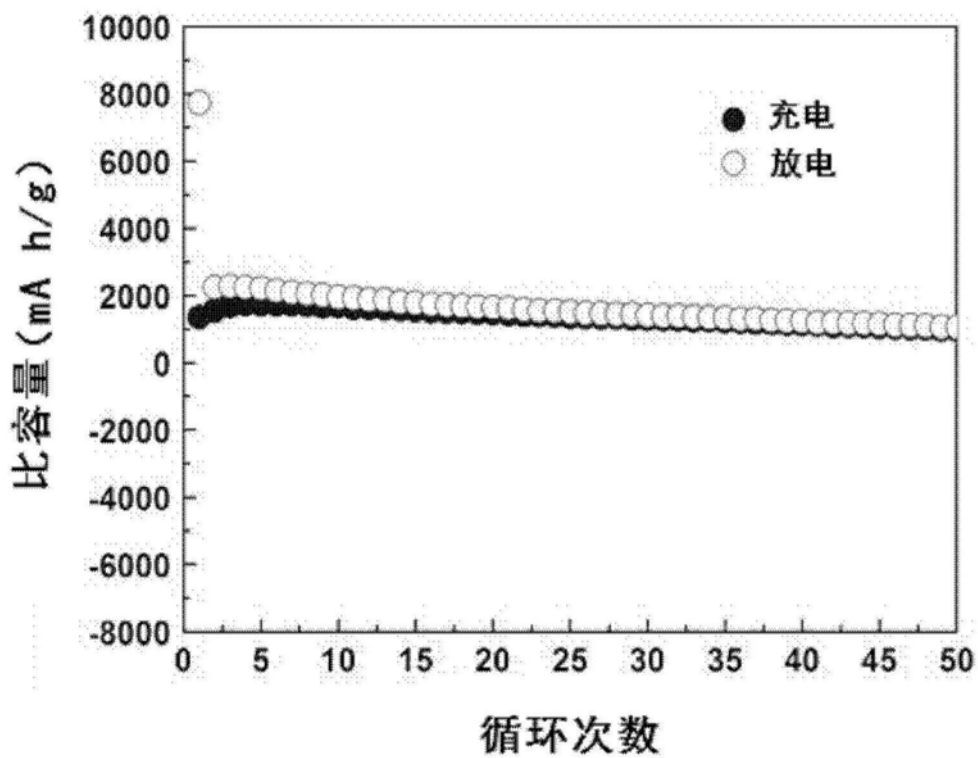


图5