



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117276472 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 22

(21) 申请号 202311551118.9

H01M 4/1397 (2010.01)

(22) 申请日 2023.11.21

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 10/054 (2010.01)

(71) 申请人 江苏中兴派能电池有限公司

地址 211400 江苏省扬州市仪征市仪征经济开发区科研三路7号

(72) 发明人 李享 杨亦双 李健平 张伟清
杨庆亨 王健

(74) 专利代理机构 北京超凡宏宇知识产权代理有限公司 11463

专利代理人 郭莲梅

(51) Int. Cl.

H01M 4/136 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

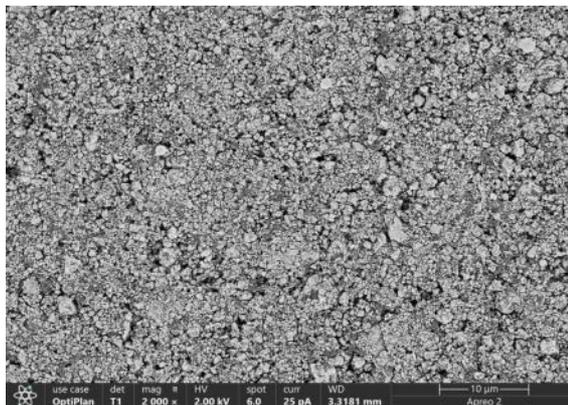
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种钠离子电池正极极片、其制备方法及钠离子电池

(57) 摘要

本发明公开了一种钠离子电池正极极片、其制备方法及钠离子电池,涉及钠离子电池技术领域。利用聚丙烯腈本身有极高的抗氧化性,将聚丙烯腈在硫酸铁钠基材表面形成包覆层,可以提高正极界面的耐高电压氧化性,减少高电压下电解液的分解。聚丙烯腈中的-C≡N作为强吸电子的极性基团,可以与过渡态金属离子形成结合力强的螯合物,将聚丙烯腈包覆在硫酸铁钠表面后,-C≡N可以螯合铁离子,缓解Fe²⁺及Fe³⁺的溶出。此外,聚丙烯腈的-C≡N基团是强吸电子的极性结构单元,包覆在正极材料表面后,对活性材料颗粒及集流体具备良好的粘接效果,可以提高极片的剥离强度,避免极片在制作过程中掉料脱落。



1. 一种钠离子电池正极极片,其特征在于,包括正极集流体,所述正极集流体上附着有正极活性涂层,所述正极活性涂层中含有硫酸铁钠正极活性材料,所述硫酸铁钠正极活性材料包括硫酸铁钠基材和包覆于所述硫酸铁钠基材上的聚丙烯腈包覆层;

所述硫酸铁钠基材的化学式为 $\text{Na}_{(2+2x)}\text{Fe}_{(2-x)}(\text{SO}_4)_3$,其中 $0 < x < 0.5$ 。

2. 根据权利要求1所述的钠离子电池正极极片,其特征在于,所述硫酸铁钠基材和所述聚丙烯腈包覆层的质量比为100:(0.1-10)。

3. 根据权利要求2所述的钠离子电池正极极片,其特征在于,所述正极活性涂层中还含有导电剂和粘结剂;

其中,所述导电剂选自导电炭黑和碳纳米管中的至少一种;

所述粘结剂选自聚偏氟乙烯和丁苯橡胶中的至少一种。

4. 根据权利要求3所述的钠离子电池正极极片,其特征在于,所述硫酸铁钠基材、所述导电剂和所述粘结剂的质量比为(100):(0.5-5):(0.5-5)。

5. 根据权利要求1所述的钠离子电池正极极片,其特征在于,所述正极集流体为铝箔;

所述正极集流体的厚度为 $6\ \mu\text{m}$ - $20\ \mu\text{m}$ 。

6. 一种权利要求1-5中任一项所述的钠离子电池正极极片的制备方法,其特征在于,包括:利用正极浆料在所述正极集流体上形成所述正极活性涂层,在所述正极浆料中含有硫酸铁钠和聚丙烯腈。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,在所述正极浆料中,所述硫酸铁钠和所述聚丙烯腈的质量比为100:(0.1-10)。

8. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述正极浆料的制备过程包括:将硫酸铁钠、导电剂、粘结剂和聚丙烯腈混合、匀浆,所述硫酸铁钠、所述导电剂和所述粘结剂的质量比为(100):(0.5-5):(0.5-5);

在匀浆的过程中所用的溶剂为N-甲基吡咯烷酮。

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,将制备得到的所述正极浆料涂布于所述正极集流体上,控制双面面密度为 $20\ \text{mg}/\text{cm}^2$ - $46\ \text{mg}/\text{cm}^2$,涂布完成后进行干燥、辊压。

10. 一种钠离子电池,其特征在于,包括权利要求1-5中任一项所述的钠离子电池正极极片或权利要求6-9中任一项所述制备方法制备得到的钠离子电池正极极片。

一种钠离子电池正极极片、其制备方法及其钠离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及钠离子电池技术领域,具体而言,涉及一种钠离子电池正极极片、其制备方法及其钠离子电池。

背景技术

[0002] 钠离子电池作为新兴的储能解决方案之一,由于其原材料资源丰富,成本低廉,目前发展非常迅速。当前钠离子电池的正极材料主要分为以下三类:层状氧化物,聚阴离子类及普鲁士白衍生物材料。其中,聚阴离子类材料,由于聚阴离子多面体和过渡金属离子多面体通过强共价键连接形成三维网络结构,具备优异的结构稳定性和长循环潜力,因此备受关注。

[0003] 当前聚阴离子材料主要包括:钒基磷酸盐(NaVPO_4F 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 等),铁基焦磷酸盐($\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_{3.32}\text{Fe}_{2.34}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 等),铁基硫酸盐($\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 等)。其中钒基磷酸盐工作电位较高(可达 $4.0\text{V vs. Na}^+/\text{Na}$),但是钒元素的毒性大且价格昂贵,实际应用受限。铁基聚阴离子型正极材料,则由于铁含量丰富、环境友好,发展迅速。其中,铁基焦磷酸盐正极材料的工作电位偏低($\sim 3.0\text{V vs. Na}^+/\text{Na}$),能量密度较低。而铁基硫酸盐类材料工作电位较高($\sim 3.7\text{V vs. Na}^+/\text{Na}$),能带来更高的能量密度,因此受到关注。

[0004] 但是,铁基硫酸盐类材料工作电压高,充电电压接近 $4.2\text{--}4.5\text{V vs. Na}^+/\text{Na}$,易造成电解液在正极的氧化分解,造成电池的产气不断增加,电池的内阻不断上升,加速电池的容量衰减及失效。此外,该类铁基硫酸盐在高电压下,由于 Na^+ 全部脱出,晶体结构产生形变,易导致结构坍塌和 Fe^{3+} 溶出,造成活性材料容量的损失。而溶出的 Fe^{3+} 也会迁移到负极还原形成单质铁,堵塞负极硬碳孔隙,并催化电解液的分解,造成产气的加剧和电池阻抗的上升。

[0005] 因此,目前亟需有效的方法缓解铁基硫酸盐在正极高电压下铁离子溶出的问题,同时避免电解液不断分解造成的容量损失现象。

[0006] 鉴于此,特提出本发明。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种钠离子电池正极极片、其制备方法及其钠离子电池,旨在减少高电压条件下铁离子溶出问题,同时减少电解液分解造成的容量损失。

[0008] 本发明是这样实现的:

第一方面,本发明提供一种钠离子电池正极极片,包括正极集流体,正极集流体上附着有正极活性涂层,正极活性涂层中含有硫酸铁钠正极活性材料,硫酸铁钠正极活性材料包括硫酸铁钠基材和包覆于硫酸铁钠基材上的聚丙烯腈包覆层;

硫酸铁钠基材的化学式为 $\text{Na}_{(2+2x)}\text{Fe}_{(2-x)}(\text{SO}_4)_3$,其中 $0 < x < 0.5$ 。

[0009] 在可选的实施方式中,硫酸铁钠基材和聚丙烯腈包覆层的质量比为 $100:(0.1\text{--}10)$;优选为 $100:(0.5\text{--}5.0)$ 。

- [0010] 在可选的实施方式中,正极活性涂层中还含有导电剂和粘结剂;
其中,导电剂选自导电炭黑和碳纳米管中的至少一种;
粘结剂选自聚偏氟乙烯和、丁苯橡胶中的至少一种。
- [0011] 在可选的实施方式中,硫酸铁钠基材、导电剂和粘结剂的质量比为(100):(0.5-5):(0.5-5)。
- [0012] 在可选的实施方式中,正极集流体为铝箔;
优选地,正极集流体的厚度为 $6\mu\text{m}$ - $20\mu\text{m}$ 。
- [0013] 第二方面,本发明提供一种前述实施方式中任一项的钠离子电池正极极片的制备方法,包括:利用正极浆料在正极集流体上形成正极活性涂层,在正极浆料中含有硫酸铁钠和聚丙烯腈。
- [0014] 在可选的实施方式中,在正极浆料中,硫酸铁钠和聚丙烯腈的质量比为100:(0.1-10);优选为100:(0.5-5.0)。
- [0015] 在可选的实施方式中,正极浆料的制备过程包括:将硫酸铁钠、导电剂、粘结剂和聚丙烯腈混合、匀浆,硫酸铁钠、导电剂和粘结剂的质量比为(100):(0.5-5):(0.5-5);
优选地,在匀浆的过程中所用的溶剂为 N-甲基吡咯烷酮(NMP)。
- [0016] 在可选的实施方式中,将制备得到的正极浆料涂布于正极集流体上,控制双面面密度为 20 g/cm^2 - 46 g/cm^2 ,涂布完成后进行干燥、辊压。
- [0017] 第三方面,本发明提供一种钠离子电池,包括前述实施方式中任一项的钠离子电池正极极片或前述实施方式中任一项制备方法制备得到的钠离子电池正极极片。
- [0018] 本发明具有以下有益效果:利用聚丙烯腈本身有极高的耐氧化性,将聚丙烯腈在硫酸铁钠基材表面形成包覆层,可以提高正极界面的耐高电压氧化性,减少高电压下电解液的分解。聚丙烯腈中的 $\text{-C}\equiv\text{N}$ 作为强吸电子的极性基团,可以与过渡态金属离子形成结合力强的螯合物,将聚丙烯腈包覆在硫酸铁钠表面后, $\text{-C}\equiv\text{N}$ 可以螯合铁离子,缓解 Fe^{2+} 及 Fe^{3+} 的溶出。此外,聚丙烯腈的 $\text{-C}\equiv\text{N}$ 基团是强吸电子的极性结构单元,包覆在正极材料表面后,对活性材料颗粒及集流体具备良好的粘接效果,可以提高极片的剥离强度,避免极片在制作过程中掉料脱落。

附图说明

[0019] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,应当理解,以下附图仅示出了本发明的某些实施例,因此不应被看作是对范围的限定,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他相关的附图。

- [0020] 图1为对比例1未添加聚丙烯腈的硫酸铁钠极片SEM图;
图2为实验例1添加聚丙烯腈的硫酸铁钠极片SEM图。

具体实施方式

[0021] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产

品。

[0022] 本发明实施例提供一种钠离子电池正极极片的制备方法,通过在制备正极浆料时引入聚丙烯腈,聚丙烯腈溶解于匀浆所用溶剂中,在后期干燥时去除溶剂后聚丙烯腈可以均匀包覆于硫酸铁钠上。具体步骤如下:

S1、制备正极浆料

在制备正极浆料时引入聚丙烯腈作为添加剂,匀浆后聚丙烯腈溶解于溶剂中。在实际操作过程中,正极浆料的制备过程包括:将硫酸铁钠、导电剂、粘结剂和聚丙烯腈混合,加入溶剂匀浆。

[0023] 在一些实施例中,导电剂选自导电炭黑和碳纳米管中的至少一种,可以为以上任意一种或几种;粘结剂选自聚偏氟乙烯和丁苯橡胶中的至少一种,可以为以上任意一种或几种;在匀浆的过程中所用的溶剂为N-甲基吡咯烷酮(NMP)。

[0024] 为有效抑制 Fe^{2+} 及 Fe^{3+} 的溶出,对各原料的用量进行了优化:硫酸铁钠和聚丙烯腈的质量比为100:(0.1-10),优选为100:(0.5-5.0);硫酸铁钠、导电剂和粘结剂的质量比为(100):(0.5-5):(0.5-5)。具体地,硫酸铁钠和聚丙烯腈的质量比可以为100:0.1、100:1.0、100:2.0、100:3.0、100:4.0、100:5.0、100:6.0、100:7.0、100:8.0、100:9.0、100:10.0等。溶剂的用量不限,以起到匀浆的效果并有效溶解聚丙烯腈即可。硫酸铁钠、导电剂和粘结剂的质量比可以为100:0.5:0.5、100:1.0:1.0、100:2.0:3.0、100:3.0:2.0、100:4.0:4.0、100:5.0:5.0等。

[0025] S2、形成正极活性涂层

利用正极浆料在正极集流体上形成正极活性涂层,具体工艺不限,可以采用传统的涂布工艺。

[0026] 在一些实施例中,将制备得到的正极浆料涂布于正极集流体上,控制双面面密度为 $20\text{g}/\text{cm}^2$ - $46\text{g}/\text{cm}^2$,涂布完成后进行干燥、辊压,在干燥过程中溶剂得到去除,大部分聚丙烯腈均匀包覆在硫酸铁钠表面。

[0027] 具体地,干燥的温度可以控制为 80°C - 130°C ,可以采用烘烤的方式进行操作。控制辊压后,极片的压实密度为 1.8 - $2.3\text{ g}/\text{cm}^3$ 。

[0028] 在一些实施例中,正极集流体可以为铝箔,正极集流体的厚度为 $6\mu\text{m}$ - $20\mu\text{m}$ 。

[0029] 本发明实施例提供一种钠离子电池正极极片,包括正极集流体,正极集流体上附着有正极活性涂层,正极活性涂层中含有硫酸铁钠正极活性材料,硫酸铁钠正极活性材料包括硫酸铁钠基材和包覆于硫酸铁钠基材上的聚丙烯腈包覆层,可以通过本发明实施例所提供的制备方法制备而得。

[0030] 在一些实施例中,硫酸铁钠基材和聚丙烯腈包覆层的质量比为100:(0.1-10);优选为100:(0.5-5.0),硫酸铁钠基材和聚丙烯腈包覆层的质量与制备正极浆料时所采用的硫酸铁钠和聚丙烯腈的质量大致相同。硫酸铁钠基材、导电剂和粘结剂的质量比为(100):(0.5-5):(0.5-5),与制备浆料时的原料用量相同。

[0031] 本发明实施例提供一种钠离子电池,包括上述实施例中的钠离子电池正极极片,还可以包括负极极片、电解液、隔膜等结构,形成一个完全的电池结构。由于正极极片的改进,有助于提高电池的循环寿命。

[0032] 以下结合实施例对本发明的特征和性能作进一步的详细描述。

[0033] 需要说明的是,以下实施例所使用的原料硫酸铁钠的化学式为: $\text{Na}_{(2+2x)}\text{Fe}_{(2-x)}(\text{SO}_4)_3$,其中 $0 < x < 0.5$,具体制备方法如下:将摩尔计量比为 $(2-x):(1+1x)$ 的硫酸亚铁(FeSO_4)和硫酸钠(Na_2SO_4)混合均匀后,在惰性气氛中 300°C 烧结12h,得到硫酸铁钠 $\text{Na}_{2.4}\text{Fe}_{1.8}(\text{SO}_4)_3$ 。

[0034] 实施例1

本实施例提供一种钠离子电池正极极片的制备方法,包括如下步骤:

(1) 将硫酸铁钠 $\text{Na}_{2.4}\text{Fe}_{1.8}(\text{SO}_4)_3$ 、导电剂(导电炭黑,购自TIMCAL,型号:Super P Li,下同)、粘结剂(聚偏氟乙烯,购自 ARKEMA,型号为PVDF-900,下同)按照质量比95:2:3混合,加入聚丙烯腈(数均分子量大于1万,购自aladdin,型号为P303197,下同),硫酸铁钠与聚丙烯腈的质量比为100:2,然后加入溶剂N-甲基吡咯烷酮(NMP)匀浆,控制溶剂与硫酸铁钠的质量比为50:50。

[0035] (2) 取厚度为 $13\ \mu\text{m}$ 的铝箔,将步骤(1)得到的浆料涂布于铝箔的正反面,控制涂布的双面面密度为 $30\ \text{mg}/\text{cm}^2$,经辊压后压实密度为 $1.9\ \text{g}/\text{cm}^3$,然后经过温度为 120°C 的烘道干燥0.5 h。

[0036] 实施例2

本实施例提供一种钠离子电池正极极片的制备方法,包括如下步骤:

(1) 将硫酸铁钠 $\text{Na}_{2.4}\text{Fe}_{1.8}(\text{SO}_4)_3$ 、导电剂(导电炭黑)、粘结剂(聚偏氟乙烯)按照质量比98:1:1混合,加入聚丙烯腈,硫酸铁钠与聚丙烯腈的质量比为100:2,然后加入溶剂N-甲基吡咯烷酮(NMP)匀浆,控制溶剂与硫酸铁钠的质量比为50:50。

[0037] (2) 具体步骤参照实施例1的步骤(2)。

[0038] 实施例3

本实施例提供一种钠离子电池正极极片的制备方法,包括如下步骤:

(1) 将硫酸铁钠 $\text{Na}_{2.4}\text{Fe}_{1.8}(\text{SO}_4)_3$ 、导电剂(导电炭黑)、粘结剂(聚偏氟乙烯)按照质量比90:5:5混合,加入聚丙烯腈,硫酸铁钠与聚丙烯腈的质量比为100:2,然后加入溶剂N-甲基吡咯烷酮(NMP)匀浆,控制溶剂与硫酸铁钠的质量比为60:40。

[0039] (2) 具体步骤参照实施例1的步骤(2)。

[0040] 实施例4

与实施例1的区别仅在于:硫酸铁钠与聚丙烯腈的质量比为100:0.5。

[0041] 实施例5

与实施例1的区别仅在于:硫酸铁钠与聚丙烯腈的质量比为100:5。

[0042] 实施例6

与实施例1的区别仅在于:硫酸铁钠与聚丙烯腈的质量比为100:0.2。

[0043] 实施例7

与实施例1的区别仅在于:硫酸铁钠与聚丙烯腈的质量比为100:8。

[0044] 对比例1

与实施例1的区别仅在于:步骤(1)中不加入聚丙烯腈,将聚丙烯腈替换为等量的硫酸铁钠。

[0045] 对比例2

与实施例1的区别仅在于:步骤(1)中的聚丙烯腈替换为丁苯橡胶。

[0046] 试验例1

测试对比例1和实施例1制备得到极片的SEM图,结果如图1和图2所示。

[0047] 可以看出,图2(添加聚丙烯腈的硫酸铁钠极片)相比于图1(未添加聚丙烯腈的硫酸铁钠极片),显示出更均匀的孔隙分布,表明添加聚丙烯腈提高了颗粒间的粘结及分散效果,空隙分布更均匀。

[0048] 试验例2

测试实施例和对比例制备得到正极极片的性能,结果见表1。

[0049] 极片电化学性能测试:

(1)将上述实施例1中制备的硫酸铁钠极片作为钠离子电池正极,将金属钠片作为负极,将25 μm PP膜作为电池隔膜,以1.0mol/L NaPF_6 溶解于PC:EMC:FEC=4:6:0.5的溶液作为电解液,在充满氩气的手套箱中组装成扣式电池。

[0050] (2)容量测试:将装好的电池以0.1C充电至4.5V,再以0.1C放电至2.0V,得到容量 V_0 。

[0051] (3)倍率性能测试:将装好的电池以0.1C充电至4.5V,再以2C放电至2.0V,得到容量 V_{2C} 。则电池倍率性能可以按照2C放电下电池的容量保持率计算,即 V_{2C}/V_0 。

[0052] (4)循环寿命测试:将装好的电池以0.5C充电至4.5V,再以0.5C放电至2.0V,循环100圈,记录容量保持率。

[0053] (5)产气量测试:将上述实施例1中制备的硫酸铁钠极片作为钠离子电池正极,以硬碳制成的极片作为负极,将25 μm PP膜作为电池隔膜,以1.0mol/L NaPF_6 溶解于PC:EMC:FEC=4:6:0.5的溶液作为电解液,在充满氩气的手套箱中组装成软包电池。其中,硬碳负极片制作方法如下:硬碳,SP,CMC, SBr按照90:5:2:3的质量比在去离子水中匀浆,并在13 μm 铝箔上涂布,烘干后制成双面面密度为9 mg/cm^2 ,压实密度为0.9 g/cm^3 的钠离子电池负极片。将制成的软包电池在在45 $^\circ\text{C}$ 下按照0.5C 倍率在2.0-4.3V之间进行充放电,循环100圈后按照排水法测试产气量。

[0054] (6)排水法测试产气量:将组装好并封口的未测试软包电池吊着浸入盛有固定体积水的容器中,测试总质量为 M_1 ;该电池经过100圈循环寿命测试后,再将其吊着浸入盛有固定体积水的容器中,测试总质量为 M_2 。产气量即为 $(M_2-M_1)/\rho_{\text{水密度}}$ 。

[0055] (7)剥离强度测试:将上述实施例1中制备的硫酸铁钠极片裁切成300mm \times 30mm的样品,取一块平整的薄片,用双面胶(购自得力,型号30403)将极片完全粘在薄片(长宽为500mm \times 100 mm,厚约5 mm的不锈钢薄片)上。将粘好的样品安装在剥离强度测试仪上,校准清零后,测试极片剥离强度。

[0056] 表1 实施例和对比例制备得到正极极片的性能测试结果

组别	容量(mAh/g)	倍率	循环	产气(mL)	剥离强度(N/m)
实施例1	83.5	96.6%	96.5%	0.2	17.7
实施例2	80.3	93.2%	95.6%	0.3	15.9
实施例3	78.5	91.3%	97.1%	0.2	15.1
实施例4	82.6	95.0%	84.7%	0.3	12.6
实施例5	79.4	93.8%	95.1%	0.1	18.5
实施例6	83.1	95.1%	82.7%	0.7	11.3
实施例7	77.1	92.5%	94.2%	0.1	19.4
对比例1	83.2	95.1%	79.9%	1.8	9.5
对比例2	80.6	86.2%	75.6%	1.6	13.8

从上表可知,对比实施例1和对比例1,说明添加了聚丙烯腈的硫酸铁钠正极片剥离强度明显提高,且倍率、循环性能有明显改善,产气量也有降低。

[0057] 对比实施例1和对比例2,添加了聚丙烯腈的极片各项性能参数都明显占优,说明添加物的官能团对极片的性能有明显影响。

[0058] 对比实施例1、4、5和实施例6、7,实施例1的综合性能最好。对比实施例4和6,则实施例4循环性能、产气、剥离强度都较好。对比实施例5和7,实施例5的容量、倍率、循环均有优势。说明聚丙烯腈的添加量在权利范围内最合适。

[0059] 可以看出,本发明实施例制备得到的正极极片相比于对比例极片的剥离强度,及电池的倍率性能、循环性能以及产气情况都能够得到显著改善。

[0060] 综上所述,本发明实施例利用聚丙烯腈在活性材料颗粒表面形成耐高电压氧化的保护层,具有以下优点:

(1) 聚丙烯腈包覆在正极材料表面, $-C\equiv N$ 基团与过渡态金属离子形成螯合物,有效缓解了 Fe^{2+} 及 Fe^{3+} 的溶出,减少正极活性材料的容量损失,提高了电池的循环寿命。

[0061] (2) 能够减少高电压下电解液的分解,减少了产气,避免较厚CEI膜的形成,大幅降低了电池在循环过程中的阻抗增加。

[0062] (3) 聚丙烯腈的 $-C\equiv N$ 基团有利于 Na^+ 离子的传输,提高了电池的倍率性能;

(4) 聚丙烯腈存在 $-C\equiv N$ 基团,是强吸电子的极性结构单元,包覆在正极材料表面,对活性材料颗粒及集流体具备良好的粘接效果,可以提高极片的剥离强度,提高电池的循环寿命。

以上仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

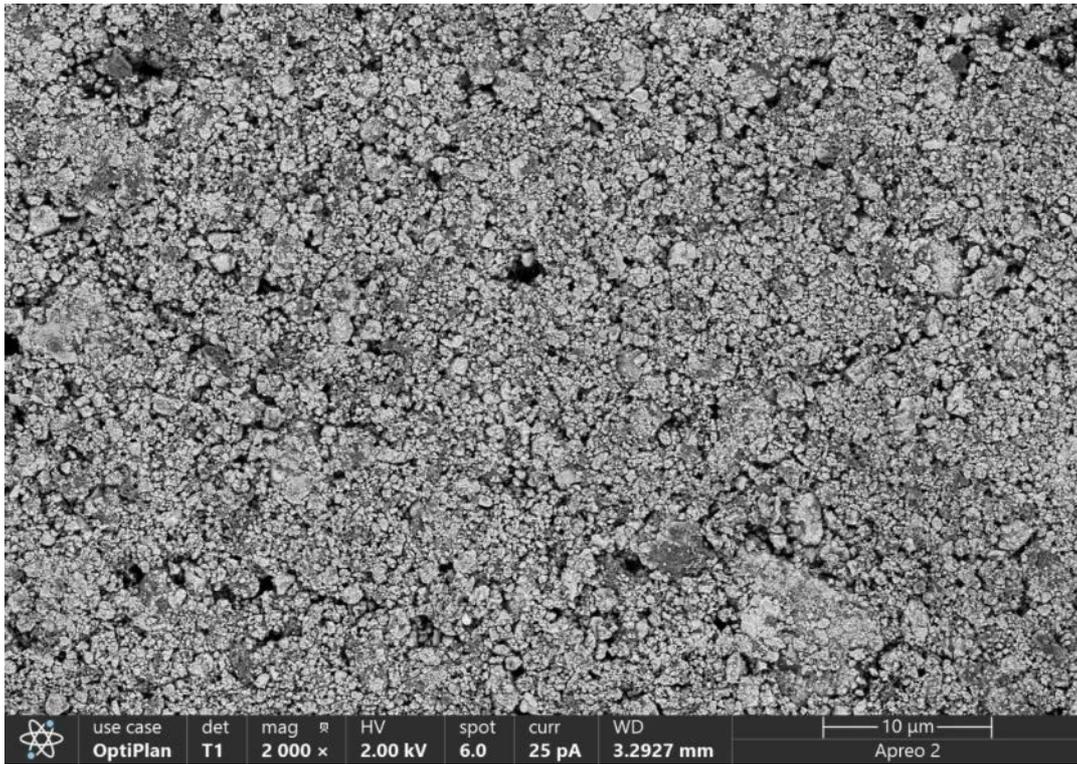


图1

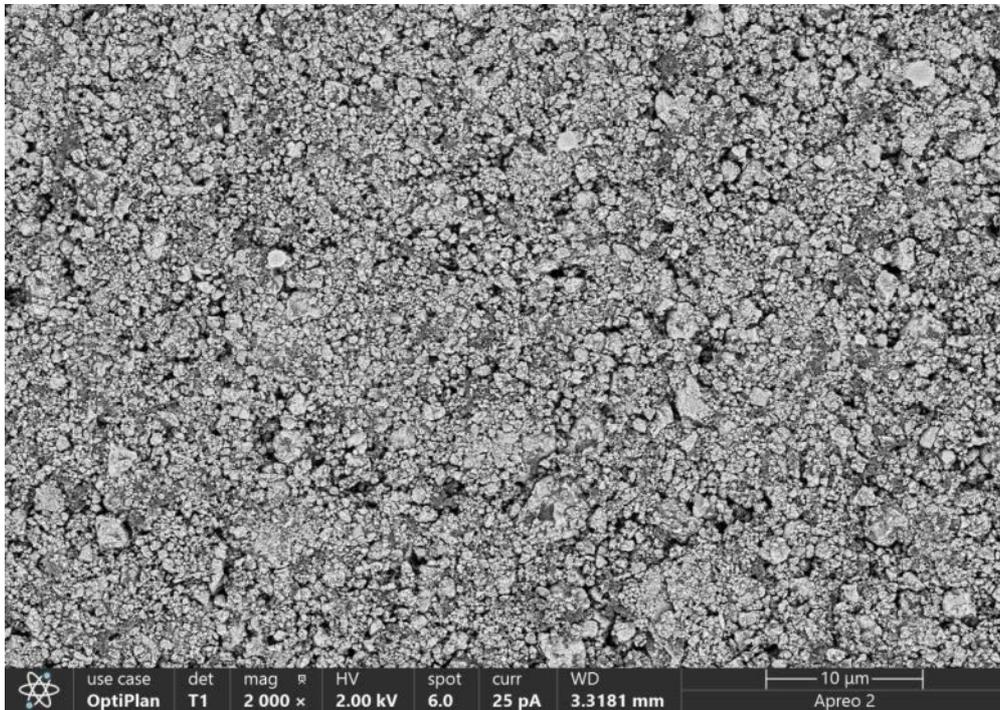


图2