



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115924999 A

(43) 申请公布日 2023.04.07

(21) 申请号 202310172944.6

(22) 申请日 2023.02.24

(71) 申请人 广东金晟新能源股份有限公司
地址 526100 广东省肇庆市高要区新桥镇
布塘区国道324线旁土名“塘坡”广东
金晟新能源股份有限公司

(72) 发明人 乜雅婧 伍儒锋 高志强 李鑫
唐耀东

(74) 专利代理机构 广州海心联合专利代理事务
所(普通合伙) 44295
专利代理师 罗振国

(51) Int. Cl.

C01G 53/00 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

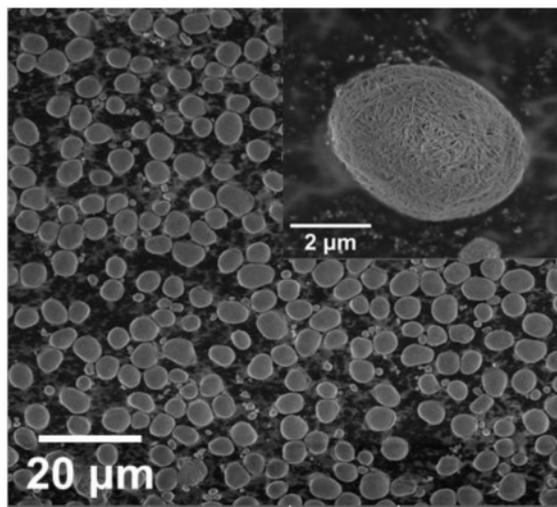
权利要求书1页 说明书5页 附图9页

(54) 发明名称

一种铜离子掺杂的镍铁锰基三元前驱体、制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种铜离子掺杂的镍铁锰基三元前驱体、制备方法及其应用;属于钠离子电池正极材料领域;三元前驱体的化学式为 $Ni_xCu_yFe_{0.33}Mn_{0.33}(OH)_2$,其中 $x+y=0.33, 0.05 \leq y \leq 0.11$;制备方法包括下述步骤:1)将铜盐和镍铁锰过渡金属盐类分散于去离子水中,持续搅拌使其分散均匀;2)在搅拌时向步骤1)所得的溶液中加入一定浓度的氨水溶液和氢氧化钠溶液,将溶液pH调节至11.5后继续加热至 $40 \sim 60^\circ C$,然后继续搅拌至反应完成;3)用乙醇和去离子水离心、洗涤和干燥,即得到铜离子掺杂的氢氧化物前驱体;本发明旨在提供一种成分分布均匀、稳定性好的铜离子掺杂的镍铁锰基三元前驱体、制备方法及其应用;用于制备钠离子电池三元正极材料。



1. 一种铜离子掺杂的镍铁锰基三元前驱体,其特征在于,化学式为 $\text{Ni}_x\text{Cu}_y\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}(\text{OH})_2$,其中 $x+y=0.33$, $0.05\leq y\leq 0.11$ 。

2. 一种如权利要求1所述的铜离子掺杂的镍铁锰基三元前驱体的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 将铜盐和镍铁锰过渡金属盐类分散于去离子水中,搅拌速度为300~700r/min的条件下,连续搅拌3~5h;其中金属离子总浓度为0.5~4mol/L;所述镍铁锰过渡金属盐类为锰盐、镍盐、铁盐;

2) 在保护性气氛中和搅拌速度为300~700r/min的条件下,向步骤1)所得的溶液中加入氨水溶液和氢氧化钠溶液,将溶液pH调节至11.5后继续加热至40~60℃,然后继续搅拌至反应完成;用乙醇和去离子水洗涤和干燥,即得到铜离子掺杂的氢氧化物前驱体;其中氨水溶液的摩尔浓度为4~6mol/L,氢氧化钠溶液的浓度为2~4mol/L。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述铜盐为硫酸铜、氯化铜、乙酸铜中或硝酸铜的一种或两种以上。

4. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述锰盐为硫酸锰、氯化锰、乙酸锰或硝酸锰中的一种或两种以上。

5. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述镍盐为硫酸镍、氯化镍、乙酸镍或硝酸镍中的一种或两种以上。

6. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述铁盐为硫酸铁、氯化铁、乙酸铁或硝酸铁中的一种或两种以上。

7. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:步骤1)~2)中,所述搅拌处的气氛条件为氮气、氩气中的一种或两种以上。

8. 权利要求1所述铜离子掺杂的镍铁锰基三元前驱体在钠离子电池三元正极材料中的应用。

9. 根据权利要求8所述的应用,其特征在于,包括以下步骤:将权利要求1所述的铜离子掺杂的镍铁锰基三元前驱体与钠源进行充分混合,然后将混合料置于氧气或空气氛围下以2℃/min的速率升温至850~1000℃保温10~24h,即得到钠离子电池三元正极材料;其中,镍铁锰铜总摩尔量与钠的摩尔量比为1:1.02~1.15。

一种铜离子掺杂的镍铁锰基三元前驱体、制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种钠离子电池正极材料用的三元前驱体,更具体地说,尤其涉及一种铜离子掺杂的镍铁锰基三元前驱体。本发明同时涉及该三元前驱体的制备方法以及在钠离子电池正极材料中的应用。

背景技术

[0002] 随着锂离子电池原材料成本的不断飞升,寻找可替代的低成本电池体系迫在眉睫。钠离子电池由于其成本低廉、原料来源广泛等优点被广泛关注。目前,钠离子电池成本降低的关键为其正极材料;不含钴元素的镍铁锰基三元正极材料具有成本低、比容量适中、循环性能较好等优点,是有潜力得到商业化生产的材料之一。

[0003] 镍铁锰基三元正极材料目前仍存在着循环寿命低,空气稳定性差等不足。而铜元素被证明具有氧化还原活性,可以提高电池在充放电过程中的反应容量,且铜离子的加入能提高电池充放电电压、提升材料的结构稳定性与空气稳定性。此外,铜元素成本低廉,是理想的钠离子三元正极掺杂材料。

[0004] 目前,镍铁锰基三元正极材料中铜元素的掺杂多是由机械混合法制备而成,其分布均匀性欠佳,能耗较大。因此,有必要针对镍铁锰基三元正极材料寻找掺杂均匀,能耗较小的前驱体及正极材料的合成方式。

发明内容

[0005] 本发明的第一目的在于针对上述现有技术的不足,提供一种分布均匀、稳定性好的铜离子掺杂的镍铁锰基三元前驱体。

[0006] 本发明的第二目的在于提供一种制备上述铜离子掺杂的镍铁锰基三元前驱体的方法。

[0007] 本发明的第三目的在于提供一种铜离子掺杂的镍铁锰基三元前驱体的应用。

[0008] 本发明针对第一目的的技术方案是这样实现的:一种铜离子掺杂的镍铁锰基三元前驱体,其特征在于,化学式为 $\text{Ni}_x\text{Cu}_y\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}(\text{OH})_2$,其中 $x+y=0.33$, $0.05 \leq y \leq 0.11$ 。

[0009] 本发明采用上述配比后,离子半径相近的铜原子通过掺杂取代一定比例的镍原子的方式,占据过渡金属层中镍原子的位点。铜离子的引入不仅可以贡献容量,且可以提高其循环稳定性与空气稳定性。

[0010] 本发明针对第二目的的技术方案是这样实现的:一种上述铜离子掺杂的镍铁锰基三元前驱体的制备方法,包括以下步骤:

[0011] 1) 将铜盐和镍铁锰过渡金属盐类分散于去离子水中,在搅拌速度为 $300 \sim 700 \text{r}/\text{min}$ 的条件下,连续搅拌 $3 \sim 5 \text{h}$;其中金属离子总浓度为 $2 \text{mol}/\text{L}$;所述镍铁锰过渡金属盐类为锰盐、镍盐、铁盐;

[0012] 2) 在保护性气氛与搅拌速度为 $300 \sim 700 \text{r}/\text{min}$ 的条件下,向步骤1) 所得的溶液中加入氨水溶液和氢氧化钠溶液,将溶液pH调节至 11.5 后继续加热至 $40 \sim 60^\circ\text{C}$,然后继续搅

拌至反应完成；用乙醇和去离子水离心、洗涤和干燥，即得到铜离子掺杂的氢氧化物前驱体；其中氨水溶液的摩尔质量为4mol/L，氢氧化钠溶液的浓度为3mol/L。

[0013] 上述的制备方法中，所述铜盐为硫酸铜、硝酸铜、氯化铜或乙酸铜中的一种或两种以上。

[0014] 上述的制备方法中，所述锰盐为硫酸锰、氯化锰、乙酸锰或硝酸锰中的一种或两种以上。

[0015] 上述的制备方法中，所述镍盐为硫酸镍、氯化镍、乙酸镍或硝酸镍中的一种或两种以上。

[0016] 上述的制备方法中，所述铁盐为硫酸铁、氯化铁、乙酸铁或硝酸铁中的一种或两种以上。

[0017] 上述的制备方法中，所述步骤1)~2)中，所述搅拌处气氛条件为氮气、氩气中的一种或两种以上。

[0018] 本发明采用上述方法后，在前驱体的制备过程中即可完成铜离子掺杂改性，使得铜离子在三元正极材料中的分布更加均匀，正极材料的结构更加稳定，从而有效提高其循环稳定性。同时，这种掺杂的方法过程简单，易于控制，更适用于工业化大规模生产。

[0019] 本发明针对第三目的的技术方案是这样实现的：上述铜离子掺杂的镍铁锰基三元前驱体在镍铁锰基三元正极材料中的应用。

[0020] 上述的应用，包括以下步骤：将权利要求1所述的铜离子掺杂的镍铁锰基三元前驱体与钠源进行充分混合，然后将混合料放入管式炉或热处理炉中，在氧气或空气氛围下升温至850~1000℃煅烧10~24h，即得到三元镍铁锰基正极材料；其中，镍铁锰总摩尔量与钠的摩尔量比为1:1.02~1.15。

[0021] 本发明采用上述方法后，与现有技术相比，优点在于：

[0022] 1) 本发明制得的铜掺杂的镍铁锰基三元正极材料具有结构稳定性好、比容量高、循环寿命长等优点。

[0023] 2) 本发明的铜掺杂的镍铁锰基三元正极材料的制备方法操作简单，工艺环保，可控性和重现性好，适合大规模生产。

附图说明

[0024] 下面结合附图中的实施例对本发明作进一步的详细说明，但并不构成对本发明的任何限制。

[0025] 图1为本发明对比例制备的镍铁锰基三元正极材料前驱体的扫描电镜图。

[0026] 图2为本发明对比例制备的镍铁锰基三元正极材料前驱体的元素面扫分布图。

[0027] 图3为本发明对比例制备的镍铁锰基三元正极材料的扫描电镜图。

[0028] 图4为本发明对比例制备的镍铁锰基三元正极材料的元素面扫分布图。

[0029] 图5为本发明对比例制备的镍铁锰基三元正极材料的XRD图。

[0030] 图6为本发明实施例1制备的铜掺杂镍铁锰基三元正极材料前驱体的扫描电镜图。

[0031] 图7为本发明实施例1制备的铜掺杂镍铁锰基三元正极材料前驱体的元素面扫分布图。

[0032] 图8为本发明实施例1制备的铜掺杂镍铁锰基三元正极材料的扫描电镜图。

- [0033] 图9为本发明实施例1制备的铜掺杂镍铁锰基三元正极材料的元素面扫分布图。
- [0034] 图10为本发明实施例1制备的铜掺杂镍铁锰基三元正极材料的XRD图。
- [0035] 图11为本发明对比例制备的镍铁锰基三元正极材料的前两圈充放电曲线。
- [0036] 图12为本发明实施例2制备的铜掺杂的镍铁锰基三元正极材料的前两圈充放电曲线。
- [0037] 图13为本发明对比例和实施例2制备的正极材料的循环性能对比图。
- [0038] 图14为本发明对比例和实施例3制备的正极材料的库伦效率对比图。
- [0039] 图15为本发明实施例3制备的铜掺杂的镍铁锰基三元正极材料的前两圈充放电曲线。
- [0040] 图16为本发明实施例3制备的铜掺杂的镍铁锰基三元正极材料的循环性能图。

具体实施方式

[0041] 除非另有定义,下文中所使用的所有专业术语与本领域技术人员通常理解的含义相同。本文中所使用的专业术语只是为了描述具体实施例的目的,并不是旨在限制本发明的保护范围。

[0042] 除有特别说明,本发明中用到的各种试剂、原料均为可以从市场上购买的商品或者可以通过公知的方法制得的产品。

[0043] 本发明的一种铜离子掺杂的镍铁锰基三元前驱体,其化学式为 $\text{Ni}_x\text{Cu}_y\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}(\text{OH})_2$,其中 $x+y=0.33$, $0.05\leq y\leq 0.11$ 。其制备方法包括如下步骤:

[0044] 1) 将铜盐和镍铁锰过渡金属盐类分散于去离子水中,搅拌速度为300~700r/min的条件下,连续搅拌3~5h;其中金属离子总浓度为2mol/L。

[0045] 2) 在搅拌速度为300~700r/min的条件下,向步骤1)所得的溶液中加入氨水溶液和氢氧化钠溶液,将溶液pH调节至11.5后继续加热至40~60℃,然后继续搅拌至反应完成;用乙醇和去离子水离心、洗涤和干燥,即得到铜离子掺杂的氢氧化物前驱体;其中氨水溶液的摩尔质量为4mol/L,氢氧化钠溶液的浓度为3mol/L。

[0046] 优选地,所述铜盐为硫酸铜、硝酸铜、氯化铜或乙酸铜中的一种或两种以上。

[0047] 所述锰盐为硫酸锰、氯化锰、乙酸锰或硝酸锰中的一种或两种以上。

[0048] 所述镍盐为硫酸镍、氯化镍、乙酸镍或硝酸镍中的一种或两种以上。

[0049] 所述铁盐为硫酸铁、氯化铁、乙酸铁或硝酸铁中的一种或两种以上。

[0050] 进一步优选地,所述步骤1)~2)中,所述搅拌处气氛条件为氮气、氩气中的一种或两种以上。

[0051] 上述铜离子掺杂的镍铁锰基三元前驱体在镍铁锰基三元正极材料中的应用。具体包括以下步骤:将权利要求1所述的铜离子掺杂的镍铁锰基三元前驱体与钠源进行充分混合,然后将混合料放入管式炉或热处理炉中,在氧气或空气氛围下升温至850~1000℃煅烧10~24h,即得到三元镍铁锰基正极材料;其中,镍铁锰铜总摩尔量与钠的摩尔量比为1:1.02~1.15。

[0052] 通过将铜盐直接分散于镍铁锰原料盐溶液中,然后使得铜离子与镍铁锰离子在碱性条件下共同、均匀沉淀,得到铜掺杂的镍铁锰三元前驱体材料。

[0053] 通过将铜离子在共沉淀过程中掺杂于镍铁锰前驱体中,使得铜离子在前驱体材料

中更加均匀地分布,铜离子的存在使得后续得到的三元正极材料结构更加稳定,有更加优异的循环稳定性。本方法简单高效,用料环保,适合大规模工业化应用。

[0054] 对比例

[0055] (1) 按化学式 $\text{Ni}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}(\text{OH})_2$,称取 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 在氮气氛围下分散于去离子水中,分散完全后加入4mol/L的氨水溶液和3mol/L的NaOH溶液,调节pH到11.5后加热至60℃,在500r/min的条件下充分搅拌4h至反应完成。分别用乙醇和去离子水抽滤洗涤2次后,在100℃的真空烘箱内干燥12h,即得到镍铁锰基三元正极前驱体材料 $\text{Ni}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}(\text{OH})_2$ 。以1:1.02的摩尔比称取2.009g的 $\text{Ni}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}(\text{OH})_2$ 前驱体和1.2g的分析纯 Na_2CO_3 于研钵中充分研磨40min以上,将得到的均匀混合物粉末置于压片机下,以10Mpa的压力下压成片。

[0056] (2) 将步骤1得到的样品放入热处理炉中进行热处理,在空气氛围下以2℃/min升温至900℃保温24h,以100℃/min的速率程控降温至250度后取出后迅速置于手套箱中隔绝空气进行冷却,研磨后得到粒度较细的镍铁锰基三元正极材料 $\text{NaNi}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 。

[0057] 图1是本对比例中掺杂的镍铁锰基三元正极前驱体材料的扫描电子显微镜图,如图所示,制备的前驱体材料生长均匀,均为10μm左右的球形颗粒。图2是其的元素面扫分布图,如图所示,Mn、Ni、Fe、O元素均分布均匀。图3是本对比例中铜离子掺杂的镍铁锰基三元正极材料,从图中看出得到的层状氧化物为尺寸在5μm以下的细小颗粒,其球形形貌已破碎。图4是其的元素面扫分布图,从图中可以看出烧结后的正极材料中各元素的分布依然均匀。图5是其XRD图,图中可看出本对比例样品具有03相的层状结构,且无杂相。

[0058] 实施例1

[0059] (1) 按化学式 $\text{Ni}_{0.22}\text{Cu}_{0.11}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}(\text{OH})_2$,称取 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 CuSO_4 在氮气氛围下分散于去离子水中,分散完全后加入4mol/L的氨水溶液和3mol/L的NaOH溶液,调节pH到11.5后加热至60℃,在500r/min的条件下充分搅拌4h至反应完成。分别用乙醇和去离子水抽滤洗涤2次后,在100℃的真空烘箱内干燥12h,即得到铜离子掺杂的镍铁锰基三元正极前驱体材料 $\text{Ni}_{0.22}\text{Cu}_{0.11}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}(\text{OH})_2$ 。以1:1.02的摩尔比称取2.021g的 $\text{Ni}_{0.22}\text{Cu}_{0.11}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}(\text{OH})_2$ 前驱体和1.2g的分析纯 Na_2CO_3 于研钵中充分研磨40min以上,将得到的均匀混合物粉末置于压片机下,以10Mpa的压力下压成片。

[0060] (2) 将步骤1得到的样品放入热处理炉中进行热处理,在空气氛围下以2℃/min升温至900℃保温24h,以100℃/min的速率程控降温至250度后取出后迅速置于手套箱中隔绝空气进行冷却,研磨后得到粒度较细的镍铁锰基三元正极材料 $\text{NaNi}_{0.22}\text{Cu}_{0.11}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 。

[0061] 图6是本实施例中掺杂的镍铁锰基三元正极前驱体材料的扫描电子显微镜图,如图所示,制备的前驱体材料生长均匀,均为2-5μm左右的球形颗粒。

[0062] 图7是其的元素面扫分布图,如图所示,Mn、Ni、Fe、Cu、O元素均分布均匀。

[0063] 图8是本实施例中铜离子掺杂的镍铁锰基三元正极材料,从图中看出得到的层状氧化物为尺寸在5μm以下的细小颗粒,其球形形貌已破碎。

[0064] 图9是其的元素面扫分布图,从图中可以看出烧结后的正极材料中各元素的分布依然均匀。

[0065] 图10是其XRD图,通过分析可知,掺杂后的正极材料符合03型层状结构,且高角度峰存在明显劈裂,证明该正极材料具有优异的层状结构。该XRD曲线中存在微弱的CuO峰,证

明存在一部分的Cu离子在高温固相制备过程中以CuO形式存在于材料之中。

[0066] 实施例2

[0067] (1) 按化学式 $\text{Ni}_{0.22}\text{Cu}_{0.11}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}(\text{OH})_2$ 称取 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在氩气氛围下分散于去离子水中,分散完全后加入5mol/L的氨水溶液和2mol/L的NaOH溶液,调节pH到11.5后加热至40℃,在300r/min的条件下充分搅拌5h充分搅拌至反应完成。分别用乙醇和去离子水洗涤离心2次后,在100℃的真空烘箱内干燥10h,即得到铜离子掺杂的镍铁锰基三元正极前驱体材料 $\text{Ni}_{0.22}\text{Cu}_{0.11}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}(\text{OH})_2$ 。以1:1.05的摩尔比称取1.963g的 $\text{Ni}_{0.22}\text{Cu}_{0.11}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}(\text{OH})_2$ 前驱体和1.2g的分析纯 Na_2CO_3 于研钵中充分研磨40min以上,将得到的均匀混合物粉末置于压片机下,以15Mpa的压力下压成片。

[0068] (2) 将步骤1得到的样品放入刚玉坩中,置于热处理炉中,在空气氛围下以2℃/min升温至900℃保温24h,以100℃/h的速率程控降温至250度后取出后迅速置于手套箱中隔绝空气进行冷却,研磨后得到粒度较细的镍铁锰基三元正极材料 $\text{NaNi}_{0.22}\text{Cu}_{0.11}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 。

[0069] 将本实施例的掺杂的镍铁锰基三元前驱体材料制成钠离子电池对其进行电化学性能测试,其首次两圈充放电曲线如图12所示。从图中可以发现,铜掺杂的镍铁锰基三元正极材料在0.1C下的首次放电容量约127mAh/g,与图11对比例的首次放电容量130mAh/g接近。从图13中可看出,铜掺杂后的镍铁锰基正极材料的循环稳定性具有较明显的提高,且从图14中也可看出铜掺杂的镍铁锰基正极材料在循环过程中的库伦效率较高,保持在99.5%左右。

[0070] 实施例3

[0071] (1) 按化学式 $\text{Ni}_{0.22}\text{Cu}_{0.11}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}(\text{OH})_2$ 称取 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ 在氮气氛围下分散于去离子水中,分散完全后加入6mol/L的氨水溶液和4mol/L的NaOH溶液,调节pH到11.5后加热至50℃,在700r/min的条件下充分搅拌3h至反应完成。分别用乙醇和去离子水抽滤洗涤2次后,在90℃的真空烘箱内干燥24h,即得到铜离子掺杂的镍铁锰基三元正极前驱体材料 $\text{Ni}_{0.22}\text{Cu}_{0.11}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}(\text{OH})_2$ 。以1:1.08的摩尔比称取1.909g的 $\text{Ni}_{0.22}\text{Cu}_{0.11}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}(\text{OH})_2$ 前驱体和1.2g的分析纯 Na_2CO_3 于研钵中充分研磨40min以上,将得到的均匀混合物粉末置于压片机下,以10Mpa的压力下压成片。

[0072] (2) 将步骤1得到的样品放入热处理炉中进行热处理,在空气氛围下以2℃/min升温至950℃保温24h,以100℃/min的速率程控降温至250度后取出后迅速置于手套箱中隔绝空气进行冷却,研磨后得到粒度较细的镍铁锰基三元正极材料 $\text{NaNi}_{0.22}\text{Cu}_{0.11}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 。

[0073] 将本实施例的铜掺杂的镍铁锰基三元正极材料制成钠离子电池对其进行性能测试,0.1C下的充放电曲线和循环性能如图15和图16所示,其性能与实施例2相近。

[0074] 以上所举实施例为本发明的较佳实施方式,仅用来方便说明本发明,并非对本发明作任何形式上的限制,任何所属技术领域中具有通常知识者,若在不脱离本发明所提技术特征的范围,利用本发明所揭示技术内容所作出局部更动或修饰的等效实施例,并且未脱离本发明的技术特征内容,均仍属于本发明技术特征的范围。

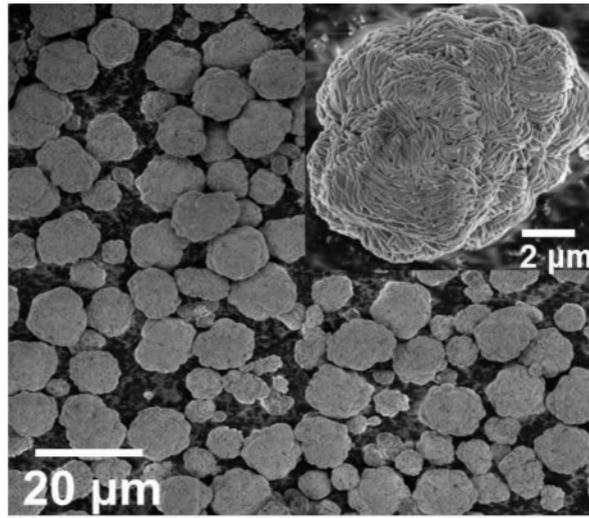


图1

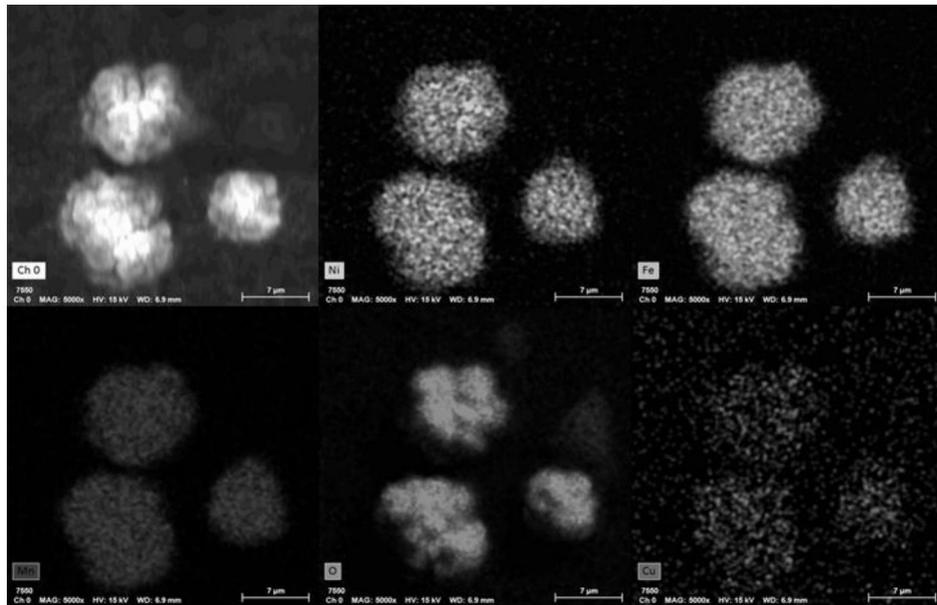


图2

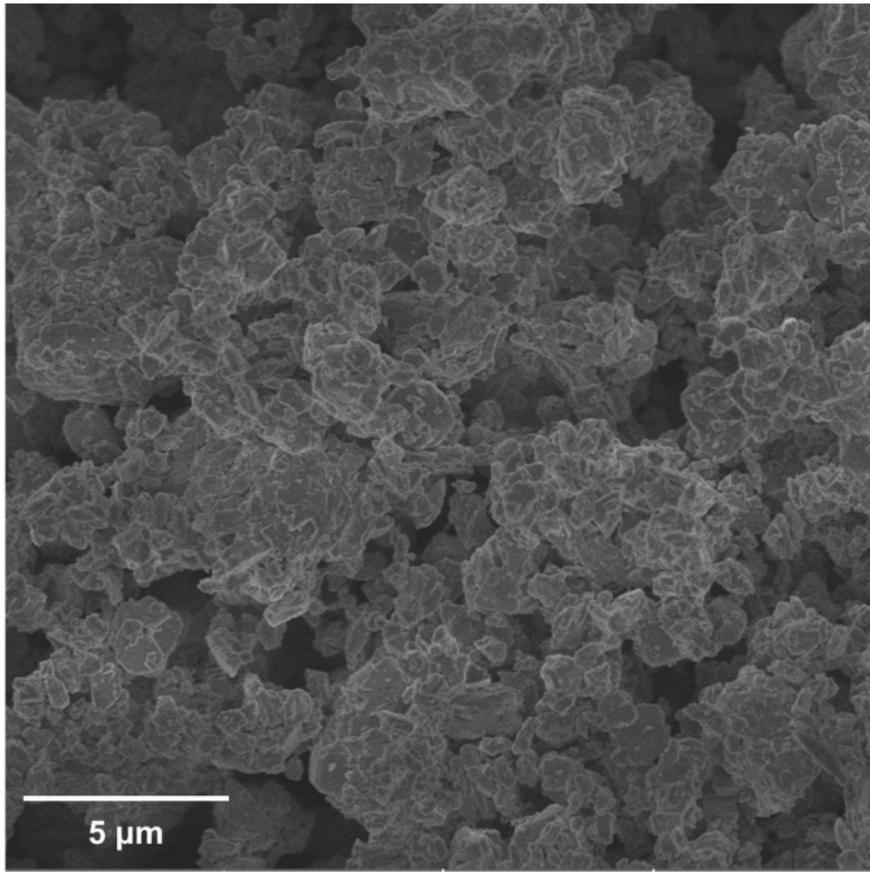


图3

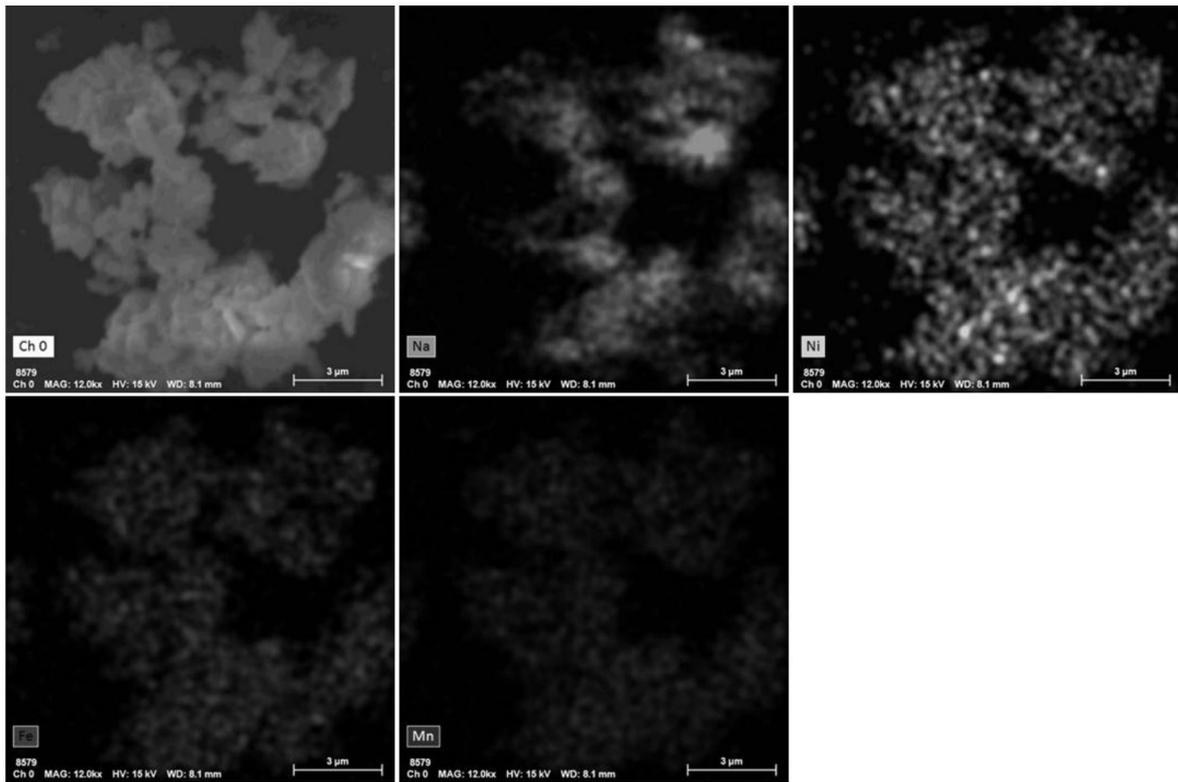


图4

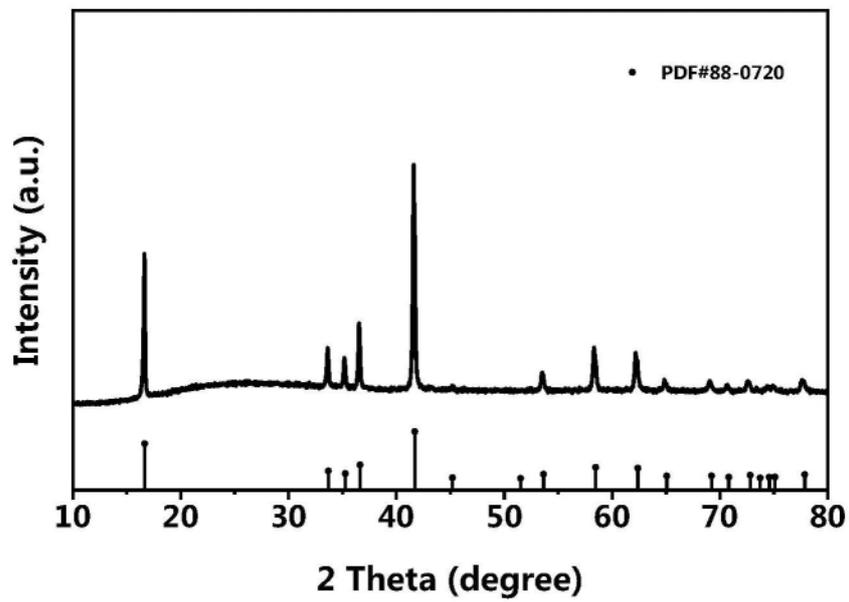


图5

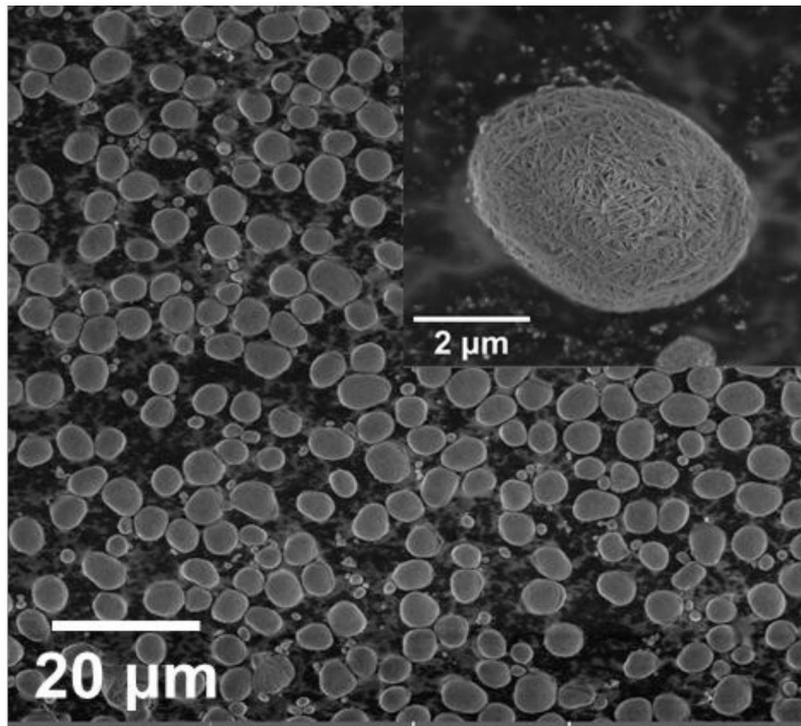


图6

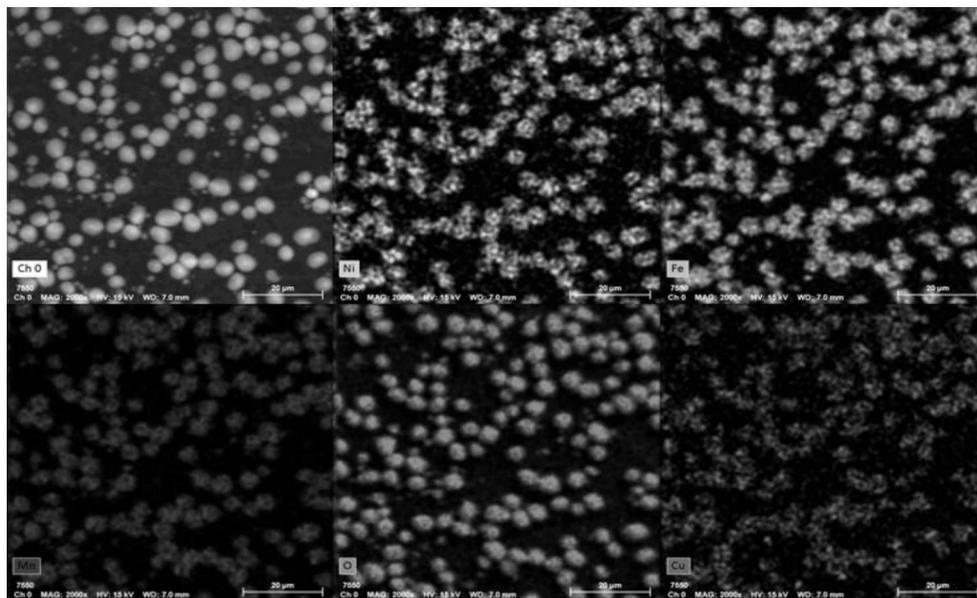


图7

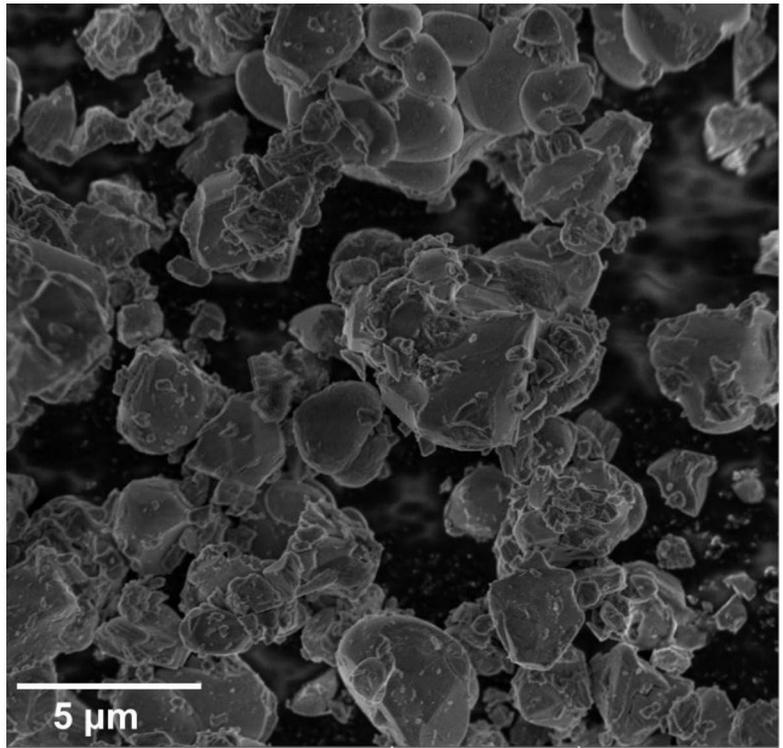


图8

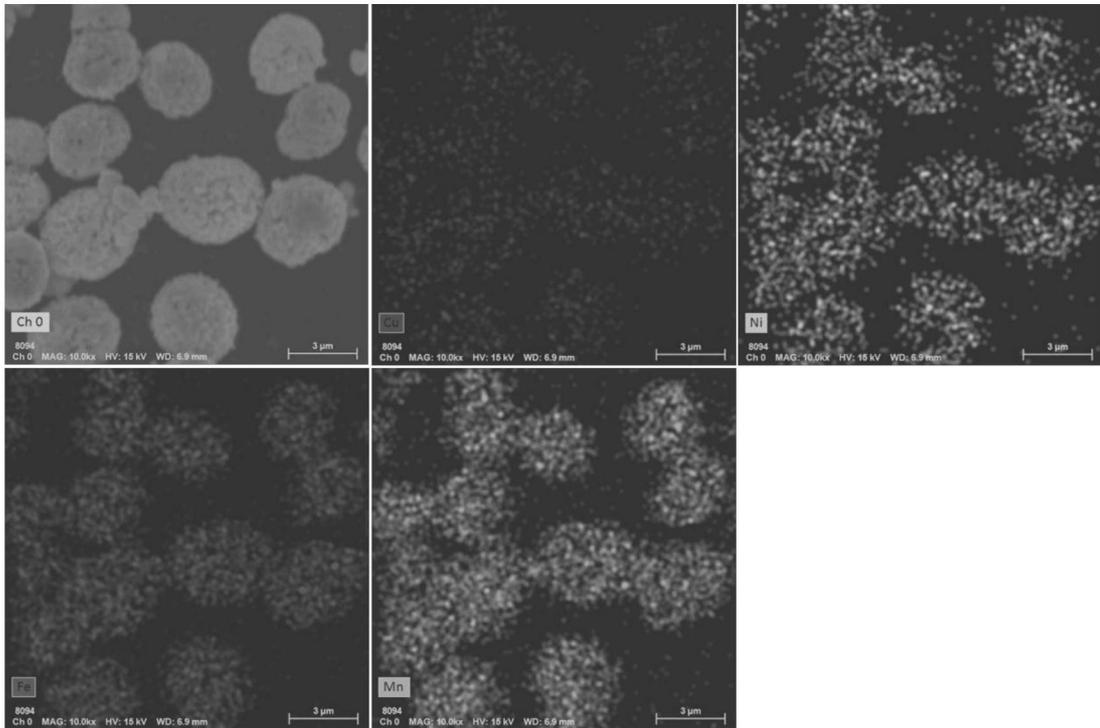


图9

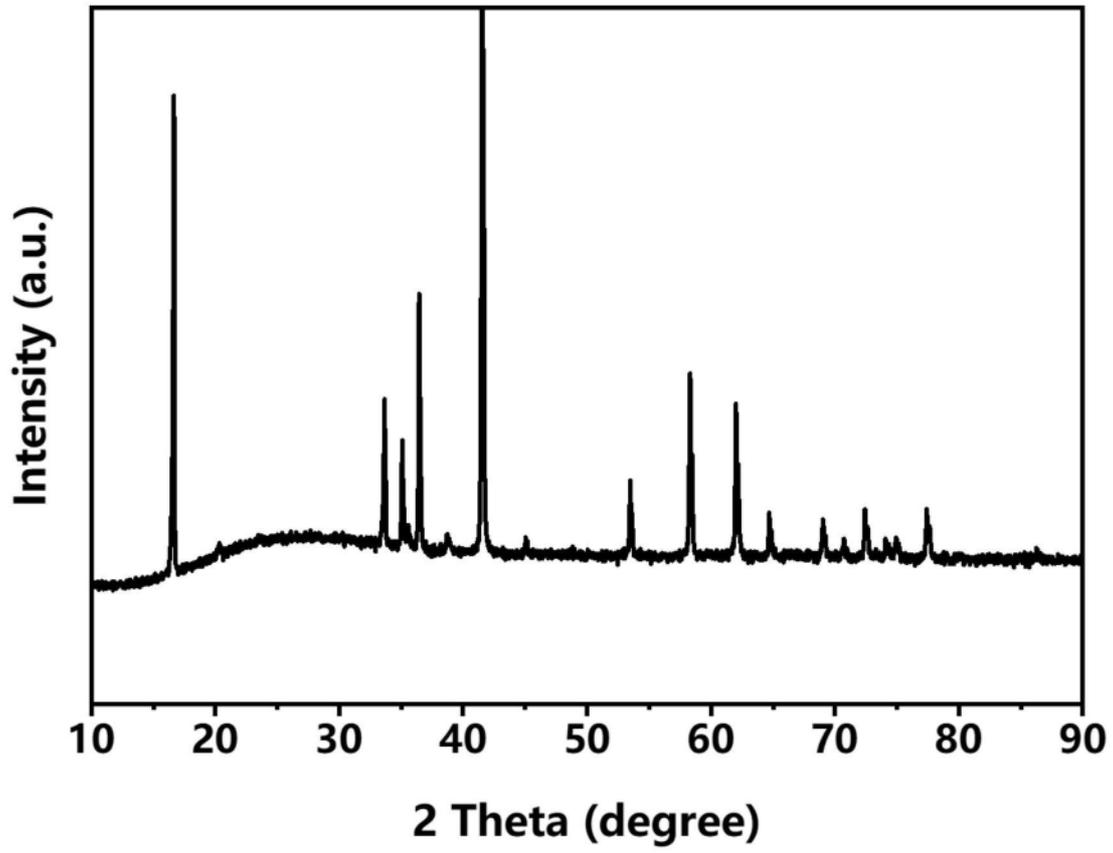


图10

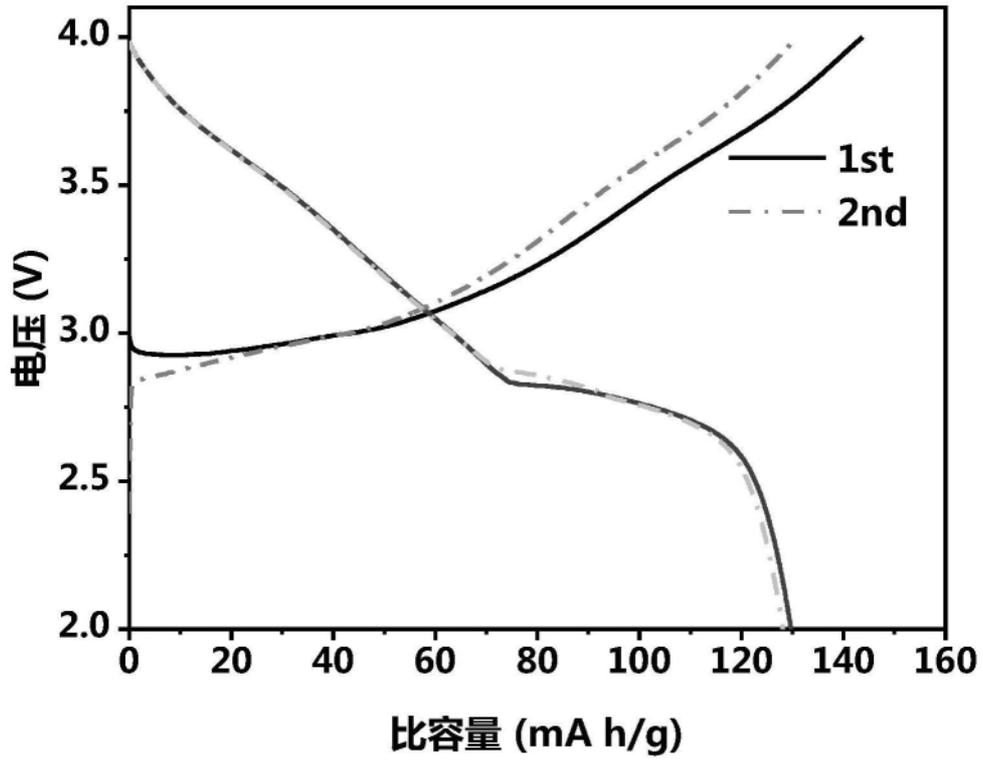


图11

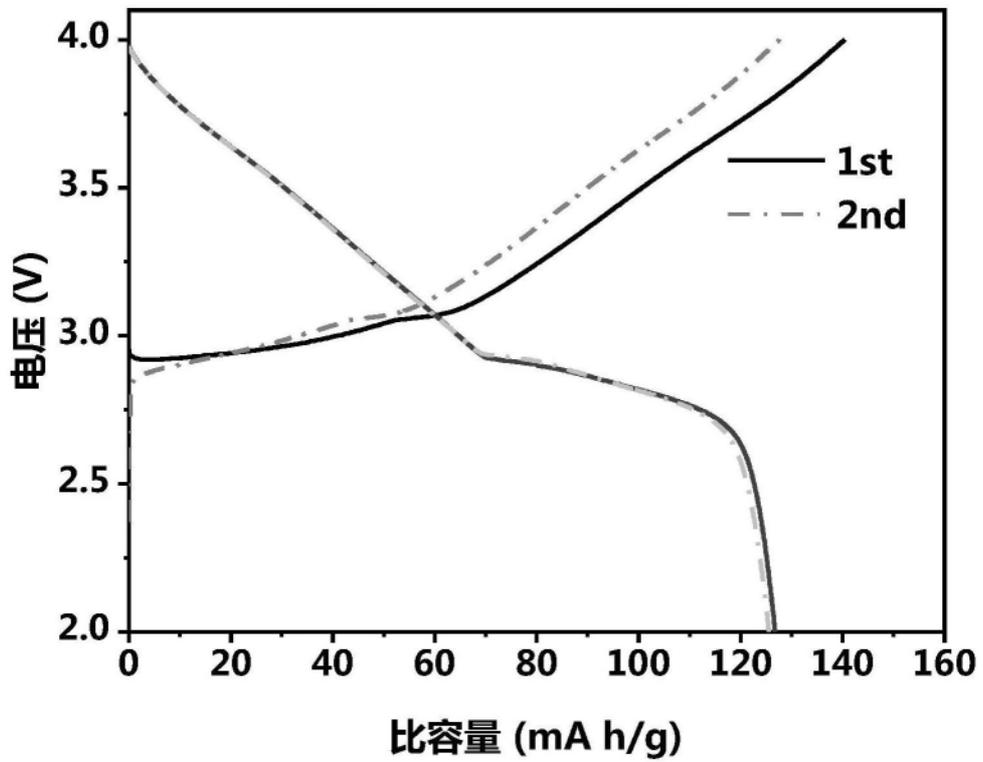


图12

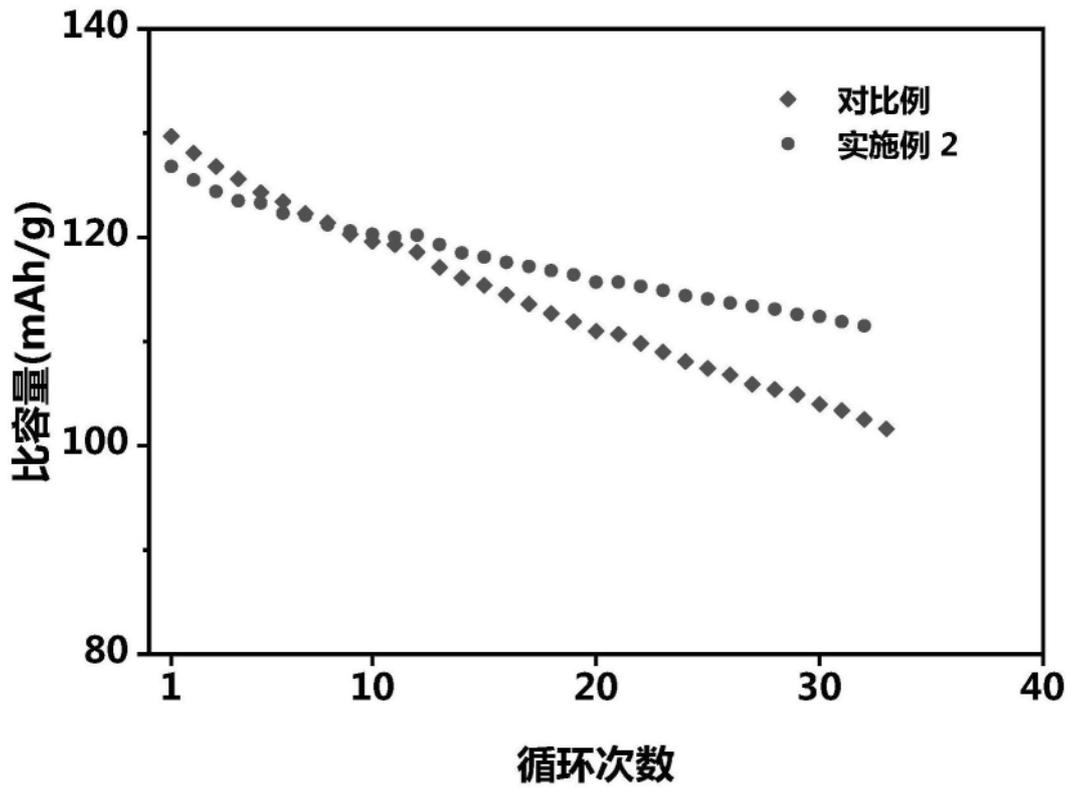


图13

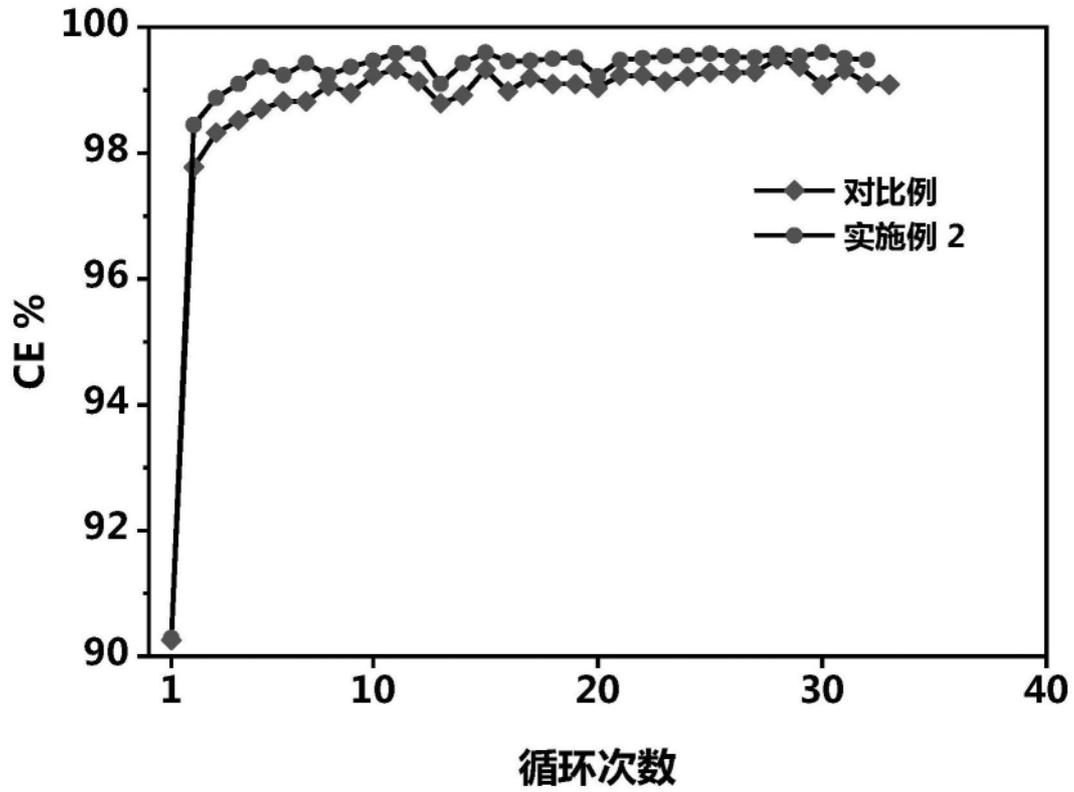


图14

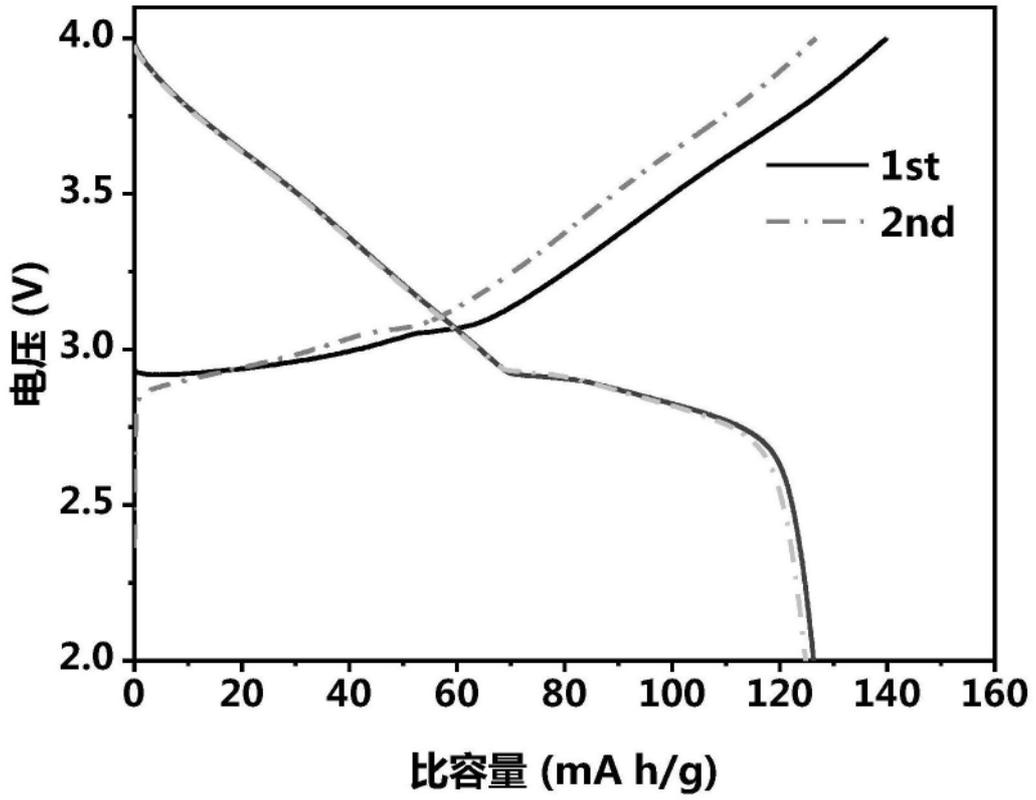


图15

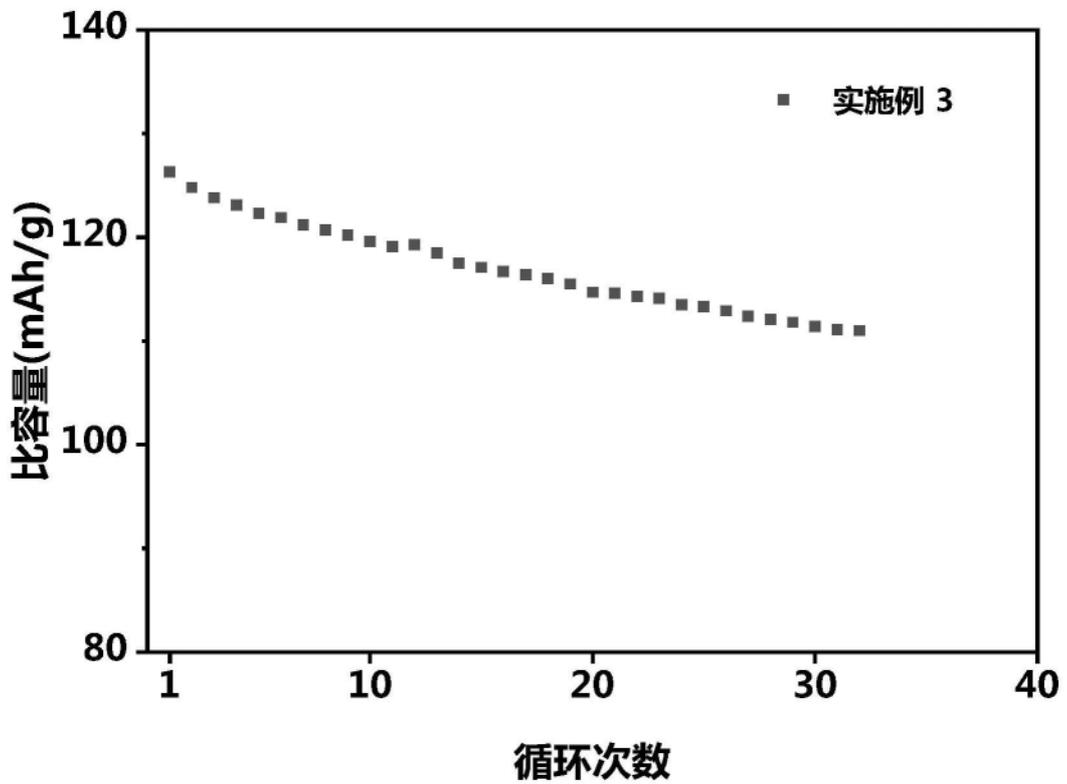


图16