



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103771412 A

(43) 申请公布日 2014. 05. 07

(21) 申请号 201310484819. 5

(22) 申请日 2013. 10. 16

(30) 优先权数据

13/654, 779 2012. 10. 18 US

(71) 申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 K·P·加德卡里 刘佳

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
31100

代理人 项丹

(51) Int. Cl.

C01B 31/12(2006. 01)

H01G 11/32(2013. 01)

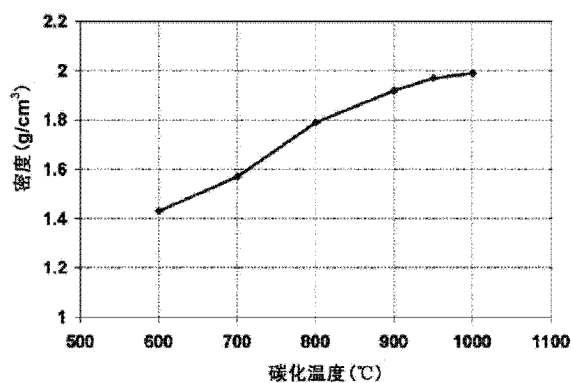
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

无定形活性碳材料及其生产方法

(57) 摘要

本发明涉及无定形活性碳材料及其生产方法。用于生产无定形活性碳的方法包括：将碳前体加热至足以形成部分致密的无定形碳的温度，使得所述部分致密的无定形碳活化，以生产无定形活性碳。为了促进无定形碳的高效活化，对碳化进行控制，以生产无定形碳材料，所述无定形碳材料在活化之前的密度是无定形碳的最大密度的85-99%。



1. 一种生产无定形活性碳的方法,所述方法包括:
提供碳前体;
将碳前体加热至足以形成部分致密的无定形碳的温度;以及
使所述部分致密的无定形碳活化,以生产无定形活性碳,其中,所述部分致密的无定形碳在活化之前的密度是无定形碳的最大密度的 85-99%。
2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述碳前体选自:小麦粉、胡桃粉、玉米粉、玉米淀粉、大米粉、马铃薯粉、甜菜、粟、大豆、大麦和棉花。
3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述无定形碳在活化之前的密度大于无定形碳的最大密度的 88%。
4. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述无定形碳在活化之前的密度小于无定形碳的最大密度的 98%。
5. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述无定形碳在活化之前的密度为无定形碳的最大密度的 88%-98% 之间。
6. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,将碳前体加热至 800℃ -950℃ 的温度。
7. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,将碳前体加热至 900℃ -950℃ 的温度。
8. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述无定形碳在活化之前的密度为 1.75g/cm³-2.1g/cm³。
9. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述活化包括:
将无定形碳与无机化合物混合,形成混合物;
将所述混合物加热至 300℃ -1000℃ 的温度,以形成预活化的碳;以及
从所述预活化的碳去除无机化合物,以形成无定形活性碳。
10. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述无机化合物选自:碱金属氢氧化物、碱金属氯化物、磷酸、氯化钙和氯化锌。
11. 如权利要求 9 所述的方法,其特征在于,去除无机化合物的步骤包括在溶剂中对所述预活化的碳材料进行冲洗。
12. 如权利要求 11 所述的方法,其特征在于,所述溶剂是水。
13. 根据权利要求 1 所述的方法制备的无定形活性碳。
14. 一种具有至少一个电极的电化学双层电容器(EDLC),其中,所述至少一个电极包含根据权利要求 1 所述的方法生产的无定形活性碳材料。

无定形活性碳材料及其生产方法

[0001] 相关申请交叉参考

[0002] 本申请根据 35U. S. C. § 120, 要求 2012 年 10 月 18 日提交的美国申请系列第 13/654, 779 号的优先权, 本文以该申请为基础并将其全文通过引用结合于此。

技术背景

[0003] 领域

[0004] 本发明涉及用于形成无定形活性碳的方法, 在某些实施方式中, 涉及含此类无定形活性碳的碳基电极。本发明还涉及包括碳基电极的高能量密度储能装置。

技术背景

[0005] 电能储存可用于许多应用, 例如电动车 / 混合动力车、便携式电子器件和其他能源系统。各种类型的电池已经被用于许多电能储存应用。电化学双层电容器 (EDLC), 也被称为超级电容器或超电容器, 已经被用作电池的替代品, 特别是在需要高功率和长循环寿命的应用中。EDLC 中能量的储存是通过将电化学双电层中的电荷分离并储存在固体表面和电介质之间的界面上来实现的。活性炭材料, 有时也称作活性碳或者纳米多孔碳, 是 EDLC 中最广泛使用的材料, 这是由于它们较大的表面积、良好的导电率和离子导电率、优异的化学稳定性以及低成本。因此, 需要一种具有改善的电化学性质的活性炭材料。

发明内容

[0006] 本发明的概念通常可适用于无定形活性碳材料。根据一个实施方式, 用于生产无定形活性碳的方法包括: 提供碳前体, 将碳前体加热至足以形成部分致密的无定形碳的温度, 并使得所述部分致密的无定形碳活化, 以生产无定形活性碳。在活化之前, 部分致密的无定形碳的密度是无定形碳的最大密度的 85-99%。在一些实施方式中, 无定形碳在活化之前的密度大于最大密度的 88%, 但是小于最大密度的 98%。可以通过将碳前体加热至 800-950°C 的温度来形成此类部分致密的无定形碳。所述部分致密的无定形碳的示例性密度为 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ - $2.1\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0007] 根据本发明的其他实施方式, 电化学双层电容器 (EDLC) 包括至少一个碳基电极, 其中所述电极包含本发明的无定形活性碳材料。

[0008] 附图简要说明

[0009] 当结合以下附图阅读下面对本发明的具体实施方式的详细描述时, 可对其形成最好的理解, 附图中相同的结构用相同的附图标记表示, 其中:

[0010] 图 1 显示了碳前体的随温度变化的密度曲线;

[0011] 图 2 显示了由图 1 的无定形碳化材料生产的无定形活性碳的随温度变化的比电容曲线;

[0012] 图 3 显示包括至少一个具有本文所述的无定形活性碳的碳基电极的纽扣电池超级电容器;

[0013] 图 4 显示了碳前体的随温度变化的密度曲线的实验结果 ;以及

[0014] 图 5 显示了由图 4 的无定形碳生产的无定形活性碳的随温度变化的比电容曲线的实验结果。

具体实施方式

[0015] 根据一个或多个实施方式,用于生产无定形活性碳的方法包括:将碳前体加热至足以形成部分致密的无定形碳的温度,然后使得所述部分致密的无定形碳活化,以生产无定形活性碳。作为碳化的结果,所述部分致密的无定形碳的密度是无定形碳材料的最大密度的 85-99%。本文所用的碳的最大密度定义为在 1000℃ 的氮气热处理 2 小时之后测得的密度。可以通过将碳前体在碳化温度下加热一段特定的时间来进行碳前体的碳化。

[0016] 在各个实施方式中,碳前体源自可食用的谷物,例如小麦粉、胡桃粉、玉米粉、玉米淀粉、大米粉和马铃薯粉。其他的碳前体材料包括甜菜、粟、大豆、大麦和棉花。碳前体材料可以源自作物或植物,所述作物或植物可以是转基因的,也可以不是转基因的。

[0017] 一种示例性的碳前体材料是小麦粉。小麦粉是通过将麦粒进行碾磨而获得的,所述麦粒是小麦植物的种子。麦粒包括三个主要部分:胚乳、胚芽和麸皮。全麦粉包括麦粒的全部三个部分,而白面粉则仅由胚乳碾磨获得。

[0018] 从组成上来说,小麦粉主要包含淀粉,但也天然地存在其他组分。小麦粉中的主要组分如下(近似百分数列于括号中):淀粉(68-76%)、蛋白质(6-18%)、水分(11-14%)、胶质(2-3%)、脂类(1-1.5%)、灰分(<0.5%)和糖(<0.5%)。

[0019] 淀粉构成小麦粉的主体。即使在被认为淀粉含量“低”的面包粉中,淀粉的含量也超过其他所有组分含量的总和。淀粉通常以小颗粒或细粒的形式存在于面粉中。大块的蛋白质将淀粉细粒结合在一起,将其原位保持在胚乳之内。构成谷蛋白的蛋白质,即麦谷蛋白和麦醇溶蛋白,通常约占胚乳中的蛋白质的 80%。小麦粉中的其他蛋白质包括酶,例如淀粉酶、蛋白酶和脂肪酶。面粉中除了淀粉以外的其他碳水化合物包括胶质,特别是戊聚糖胶。戊聚糖胶是可溶性膳食纤维的来源。脂质包括油和乳化剂,灰分包括无机物质(矿物质),该无机物质可以包含铁、铜、钾、钠和锌。

[0020] 通常,可以通过在有效温度加热有效的持续时间来将碳前体转变成无定形碳。碳化温度通常会在约 600℃ -1000℃ 之间变化,例如约 600、700、800、850、900、925、950、975 或者 1000℃,包括上述任意温度之间的任意温度范围。

[0021] 碳前体会具有随温度变化的密度曲线,例如如图 1 所示。碳前体的随温度变化的密度曲线代表由碳前体生产的产物无定形碳的密度与碳化温度的关系。

[0022] 参考图 1 所示,显示了碳前体的随温度变化的密度曲线 102,其中,纵轴 110 对应由碳前体生产的无定形碳的密度,横轴 112 对应用于将碳前体转变为无定形碳的碳化温度。所述随温度变化的密度曲线 102 可具有对应由碳前体生产的碳的最大密度的渐近线 104。例如,主要含碳的材料渐近线会在大约是 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$,约为石墨的密度。

[0023] 现参考图 1 和 2,可确定随温度变化的密度曲线 102 上的预渐近比电容击穿点 106。为了限定和描述本发明的观念的目的,应注意的是,随温度变化的密度曲线 102 上的预渐近比电容击穿点 106 是这样的一个点,超过该点之后,由碳前体材料生产的产物无定形活性碳材料的比电容随着碳化温度的增加而发生下降。

[0024] 图2显示了由图1的相同无定形碳化材料生产的无定形活性碳材料的随温度变化的比电容曲线202。纵轴210对应于无定形活性碳材料的比电容,横轴212对应于将碳前体材料转变为无定形碳化材料的碳化温度。图1中的碳前体材料的预渐进比电容击穿点106可定义为随着碳化温度的增加,比电容的相应下降。在图1中,确定了最大有效碳化温度 T_1 。

[0025] 无需随温度变化的比电容曲线202即可确定预渐进比电容击穿点106。例如,可以通过如下可测量的物理性质来确定预渐进比电容击穿点106,例如但不限于:无定形活性碳材料的密度或者用于形成无定形活性碳的碳化温度。

[0026] 在一些实施方式中,所述预渐进比电容击穿点106可确定为对应随温度变化的密度曲线102上的指定碳化温度的点。例如,预渐进比电容击穿点106可确定为随温度变化的密度曲线102上的对应约800℃-950℃之间,例如约800℃、850℃、875℃、900℃、925℃或950℃,或者任意上述温度之间的任意温度范围的点。例如,所述预渐进比电容击穿点106可确定为对应随温度变化的密度曲线102上约900℃-950℃之间的温度的点。

[0027] 在其他一些实施方式中,所述预渐进比电容击穿点106可确定为随温度变化的密度曲线102上的对应由碳前体生产的无定形碳的指定密度的点。在一个例子中,所述预渐进比电容击穿点106可确定为随温度变化的密度曲线102上的对应约1.75g/cm³-2.1g/cm³之间,例如约1.75、1.8、1.85、1.9、1.95、2.0、2.05或2.1g/cm³,或者上述任意密度值之间的任意密度范围的无定形碳的密度的点。又例如,所述预渐进比电容击穿点106可确定为对应随温度变化的密度曲线102上约1.8-2.0g/cm³或者约2.0-2.1g/cm³之间的密度的点。在另一个例子中,所述预渐进比电容击穿点106可确定为随温度变化的密度曲线102上的对应约1.79-1.97g/cm³的无定形碳的密度的点。

[0028] 在其他实施方式中,所述预渐进比电容击穿点106可确定为随温度变化的密度曲线102上的对应相对于无定形碳材料的最大密度的无定形碳的密度的点。例如,所述预渐进比电容击穿点106可以对应密度为最大密度的85%-99%的无定形碳。例如,所述预渐进比电容击穿点106可确定为随温度变化的密度曲线102上的对应密度为最大密度的85、86、87、88、89、90、91、92、93、94、95、96、97、98或99%的无定形碳的点。

[0029] 应理解的是,所述预渐进比电容击穿点106可以确定为随温度变化的密度曲线102上的对应由无定形碳材料生产的无定形活性碳材料的比电容开始下降的点。可以在随温度变化的比电容曲线上找到对应比电容下降的碳化温度,例如如图2所示。该确定方法步骤与限定预渐进比电容击穿点106是一致的,但是在这种情况下不是理论值,而是测量值。

[0030] 可确定随温度变化的密度曲线102上的对应预渐进比电容击穿点106的目标碳化温度。所述目标碳化温度可以是随温度变化的密度曲线102上的温度 T_1 或者小于 T_1 的温度值。

[0031] 在一个实施方式中,可以通过在 T_1 - T_0 的温度下,将碳前体加热一段足以形成无定形碳材料的时间来形成无定形碳,其中, T_0 等于0、5、10、50、100或200℃。例如,可以在比预渐进比电容击穿点低50℃或100℃的目标温度下加热碳前体材料。通过将碳化温度限定为最高至对应预渐进比电容击穿点的温度,可以形成具有高比电容的活性碳。通过控制碳化,可以生产能够活化的部分致密的无定形碳。在过低的碳化温度生产的无定形碳会含有

来自碳前体的残留官能团或部分,它们会对活化过程和 / 或所得活性碳的性质造成负面影响,而在过高的碳化温度生产的无定形碳会是刚性致密结构,其是耐活化的。

[0032] 足以形成无定形碳材料的时间会发生变化,不同的实施方式会具有变化的加热和冷却速率。例如,碳化加热时间可以约为 30 分钟,或者 1、2、4 或者甚至 8 小时。可以在气体(例如但不限于 N_2 、Ar 和 / 或 He)存在的情况下进行碳化。在一个实施方式中,通过如下方法生产无定形碳化材料:以 150°C / 小时的加热速率将碳前体加热至约为 T_1 的温度,持续约 2 小时,然后通过自然冷却将所得碳材料的温度下降至室温。

[0033] 在碳化之后但是活化之前,可以对无定形碳材料进行进一步加工,例如可以将无定形碳材料研磨或碾磨成细粉末。在一个实施方式中,可以将无定形碳加工至小于 20 微米,例如约 2-15 微米或者约 5-10 微米,例如约 5 微米的平均粒度。

[0034] 可采用化学活化方法来形成无定形活性碳。无定形碳的活化通常可包括:将无定形碳与无机化合物混合以形成混合物,加热混合物以促进无机化合物与无定形碳之间的反应和 / 或将无机化合物结合入无定形碳中,以及从经渗透的碳去除无机化合物。在加热之前,可以将混合物老化一段时间,该时间实现无机化合物结合入无定形碳的结构中,即老化 0.5、1、2、4、8 小时或更长的时间(例如 0.5-8 小时)。可以在约 600°C - 900°C 的温度(例如 600°C 、 650°C 、 700°C 、 750°C 、 800°C 、 850°C 或 900°C)对经过可任选老化的混合物加热预定的时间(例如 0.5、1、2、4、8 小时或更长的时间),然后进行冷却。

[0035] 无机化合物可包括碱金属氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐或氯化物(例如 NaOH、KOH、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $NaHCO_3$ 、 $KHCO_3$ 、NaCl、KCl)、磷酸或者其他合适的盐,例如 $CaCl_2$ 或 $ZnCl_2$ 。

[0036] 无定形碳和无机化合物可以任意合适的比例混合。以重量百分数表示,无定形碳与无机化合物的比例可以约为 10:1 至 1:10。非限制性的示例性比例包括 9:1、8:1、7:1、6:1、5:1、4:1、3:1、2:1、1:1、1:2、1:3、1:4、1:5、1:6、1:7、1:8 和 1:9。

[0037] 在混合、加热和冷却作用之后,可以在溶剂中对包括结合入其中的无机化合物的碳材料进行冲洗,从而除去所述无机化合物。一种优选的用来提取无机化合物的溶剂是水。任选地,所述提取溶剂可以包括酸。一种用来除去无机化合物的方法包括依次用水和酸冲洗碳。另一种用来除去无机化合物的方法包括用水性酸混合物(例如酸和水的混合物)冲洗所述碳。在提取过程中使用的酸可以包括盐酸、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 和 / 或其他酸。提取无机化合物的过程形成了多孔活性碳材料,孔由之前被无机化合物填充的体积限定。本发明还涉及根据上述任意一种方法制备的多孔活性碳材料。

[0038] 在活化之后,可以通过如下方式对活性碳材料进行进一步处理:在约 300°C - 1000°C 的温度范围内,在炉(可用惰性气体(例如 N_2 、Ar、He 等)、还原性气体(例如 H_2)或者气体混合物对其进行吹扫)中加热。不希望受到理论的限制,相信通过从活性碳表面去除含氧官能团,活化后的加热步骤可用于降低活性碳中的氧含量。

[0039] 在各个例子中,在用氮气吹扫过的甌式炉中碳化小麦粉。对于各个样品,以 150°C / 小时的升温速率将炉温从室温增加到碳化温度,在该碳化温度保持 2 小时,然后自然冷却至 70°C 。如下文的数据所记录,各个样品的碳化温度为 600°C 、 700°C 、 800°C 、 900°C 、 950°C 和 1000°C 。从炉中取出碳,并研磨至平均 (d_{50}) 粒度约为 5 微米的细粉末。

[0040] 碳粉末与 KOH 粉末(西格玛-艾尔德里奇公司 (Sigma-Aldrich) Cat. No. 06103)以 1:2.2 (w/w) 的比例混合。碳-KOH 混合物在用氮气吹扫过的甌式炉中活化。对于活化步骤,

炉温以 150℃ / 小时的升温速率从室温增加到 750℃, 在 750℃ 保持 2 小时, 然后自然冷却至 100℃。在活化循环之后, 通过经由水浴鼓泡 N_2 气体将水蒸气引入炉中, 持续 3 小时, 然后将炉自然冷却至 70℃。

[0041] 依次用去离子水、HCl 水溶液和去离子水清洗并过滤所得碳材料, 直至滤出液为 pH 中性。然后在用合成气体 (N_2 中的 1% H_2) 吹扫过的甌式炉中加热所生产的活性炭。对于活化后的热处理, 炉温以 150℃ / 小时的升温速率从室温增加到 675℃, 在 675℃ 保持 2 小时, 然后自然冷却至室温。

[0042] 本发明还涉及电化学装置, 例如电化学双层电容器 (EDLC), 所述电化学双层电容器 (EDLC) 包括至少一个含有本文所述的无定形活性炭材料的碳基电极。

[0043] 通常, 超级电容器可以具有胶状辊设计、棱柱设计、蜂窝体设计或者其他合适的构型。可以根据本发明制造的碳基电极结合入碳-碳超级电容器中, 或者结合入混合型超级电容器中。在碳-碳超级电容器中, 两个电极都是碳基电极。在混合型超级电容器中, 一个电极是碳基电极, 另一个电极是假电容性材料, 例如氧化铅、氧化钨、氢氧化镍或者另外的材料, 例如导电性聚合物 (例如对全氟苯基-噻吩)。

[0044] 在一种典型的双电层电容器 (EDLC) 中, 一对碳基电极被多孔隔膜分隔, 液体有机或无机电解质渗透通过电极 / 隔膜 / 电极层叠件。所述电极包含活性炭, 所述活性炭粉末与其他的添加剂 (例如粘结剂) 混合, 压缩成薄片, 叠置在导电的金属集流体背衬件上。

[0045] 在使用过程中, 可通过在相对的电极上累积的储存电荷形成双电层。储存在双电层中的电荷的量影响电容器的可实现的能量密度以及功率密度。

[0046] 根据另一个实施方式, 电化学电池包括第一电极 (包含无定形活性炭材料), 多孔分隔器, 以及一对导电性基材, 其中所述多孔分隔器设置在所述第一电极和第二电极之间, 所述第一电极和第二电极各自与相应的导电性基材电接触。

[0047] 超级电容器的性能 (能量密度和功率密度) 在很大程度上取决于构成电极的活性炭材料的性质。无定形活性炭的性质又可以通过评价碳原子的结构有序性, 活性炭的孔隙率和孔径分布, 含氮量, 含氧量和其他杂质的含量, 以及无定形活性炭结合入碳基电极时的电性质来测量。相对电性质包括面积比电阻和体积电容。

[0048] 参见图 3, 可以使用从电极材料的片材冲孔得到碳电极 532、534, 形成用于评价活性炭的电性质的纽扣电池电容器 500。可以在相同的碳电极 532、534 之间设置分隔器 540, 所述两个碳电极继而夹在两个导电的涂覆碳的铝集电器 512、514 之间。可以在碳电极 532、534 周围形成热固性聚合物环 522、524, 从而密封所述电池 500, 在电池中填充有机电解质, 例如 1.5M 的四氟硼酸四乙基铵 (TEA-TFB) 乙腈溶液。

[0049] 根据本发明, 采用纽扣电池评价无定形活性炭的 EDLC 性能。通过以 85:5:10 的重量比掺混无定形活性炭、炭黑 (黑珍珠 2000 (Black Pearl 2000)), 作为导电添加剂) 和 PTFE (作为粘结剂), 并将混合物辊入自立式膜, 切割成圆形电极来制造电极。

[0050] 通过依次堆叠如下组件 (全都采用冲孔机切割成 5/8" 的直径) 来组装纽扣电池: 集电器 #1 (Pt 箔) / 碳基电极 #1 / 分隔器 (纤维素纸) / 碳基电极 #2 (与电极 #1 相同) / 集电器 #2 (与集电器 #1 相同)。

[0051] 在组装之前, 将碳基电极和分隔器预浸泡在电解质溶液 (1.5M 的四氟硼酸四乙基铵的乙腈溶液) 中。在堆叠上放置碳电极 #2 之后且在放置集电器 #2 之前, 向电池中加入额

外的电解质溶液液滴。最后,通过在堆叠周围加热热固密封剂来密封电池。

[0052] 采用静电放电以 20mA 的恒定放电电流从 2.7V 开始放电,来评价纽扣电池。从放电曲线(电势与时间),可以采用下式,通过对放电曲线下方的面积进行数值积分(即“积分能量法”)来计算实际能量(单位:瓦特·秒):

[0053]

$$\text{能量} = I_{\text{放电}} * \int_{V_1}^{V_2} V dt$$

[0054] 其中, $I_{\text{放电}}$ 是放电电流(恒定), V_1 和 V_2 分别是起始电势和最终电势。然后从能量计算装置的电容($C_{\text{装置}}$, 单位:法拉),如下:

[0055]

$$C_{\text{装置}} = \frac{2 \times I_{\text{放电}} \times \int_{V_1}^{V_2} V dt}{(V_1^2 - V_2^2)}$$

[0056] 然后用装置电容除以两个电极中的总电极体积(体积, $C_{\text{sp,v}}$, F/cm^3)或者总碳重量(重量, $C_{\text{sp,m}}$, F/g),乘以因子 4 来计算比电容。制造了 4 个纽扣电池,对每个碳样品进行测量并记录平均值。

[0057] 实验结果总结在表 1 中。从实验数据得到随温度变化的密度曲线(图 4)和随温度变化的比电容曲线(图 5)。数据揭示了对应约 900–950°C 之间的碳化温度的预渐近比电容击穿点。

[0058] 表 1:无定形活性碳的纽扣电池数据

[0059]

	碳化温度 [°C]	碳化之后的 碳密度 [g/cm ³]	碳密度, 最大密度 的%	标准化的 KOH 用 量	$C_{\text{sp,m}}$ [F/g]	$C_{\text{sp,v}}$ [F/cm ³]	含氧 量[重 量%]
1	600	1.43	71%	1.21	155	85	1.7
2	700	1.57	78%	1.06	155	89	1.4
3	800	1.79	90%	1	151	90	1.4
4	900	1.92	96%	0.97	140	92	1.5
5	950	1.97	98%	0.97	133	94	1.5
6	1000	1.99	100%	0.91	103	77	1.6

[0060] 如本文所用,单数形式的“一个”、“一种”和“该”包括复数指代对象,除非文中另有明确说明。因此,例如,当提到一种“碱金属氧化物”时,它包括两种或更多种此类“碱金属氧化物”的例子,除非文本中另有明确说明。

[0061] 在本文中,范围可以表示为自“约”一个具体值始,和 / 或至“约”另一个具体值止。表述这样的范围时,其例子包括自一个具体值始和 / 或至另一个具体值止。类似地,当使用

先行词“约”表示数值为近似值时，应理解，具体数值构成另一个方面。应当进一步理解，各范围的终点与另一终点相关和无关时，都是有意义的。

[0062] 除非另有明确说明，否则，不应将本文所述的任何方法解释为必须按照特定的顺序进行其步骤。因此，当方法权利要求实际上没有陈述其步骤应遵循的顺序的时候，或者当权利要求或说明书中没有另外具体说明所述步骤应限于特定顺序的时候，不应推断出任何特定顺序。

[0063] 还要注意本文关于将本发明的部件“构造成”或“使其适于”以特定的方式起作用的描述。关于这方面，将这样一个部件“构造成”或“使其适于”体现特定的性质，或者以特定的方式起作用，这样的描述是结构性的描述，而不是对预定应用的描述。更具体来说，本文所述的将部件“构造成”或“使其适于”的方式表示该部件现有的物理条件，因此可以将其看作该部件的结构特征的限定性描述。

[0064] 虽然会用过渡语“包括”来公开特定实施方式的各种特征、元素或步骤，但是应理解的是，这暗示了包括可采用过渡语“由……构成”、“基本由……构成”描述在内的替代实施方式。因此，例如，所示的包括玻璃材料的玻璃基材的替代实施方式包括了由玻璃材料构成的玻璃基材的实施方式以及基本由玻璃材料构成的玻璃基材的实施方式。

[0065] 对本领域技术人员显而易见的是，可以在不偏离本发明的精神和范围的情况下对本发明作出各种修改和变化。因为本领域技术人员可以结合本发明的精神和实质，对所述的实施方式进行各种改良组合、子项组合和变化，应认为本发明包括所附权利要求书范围内的全部内容及其等同内容。

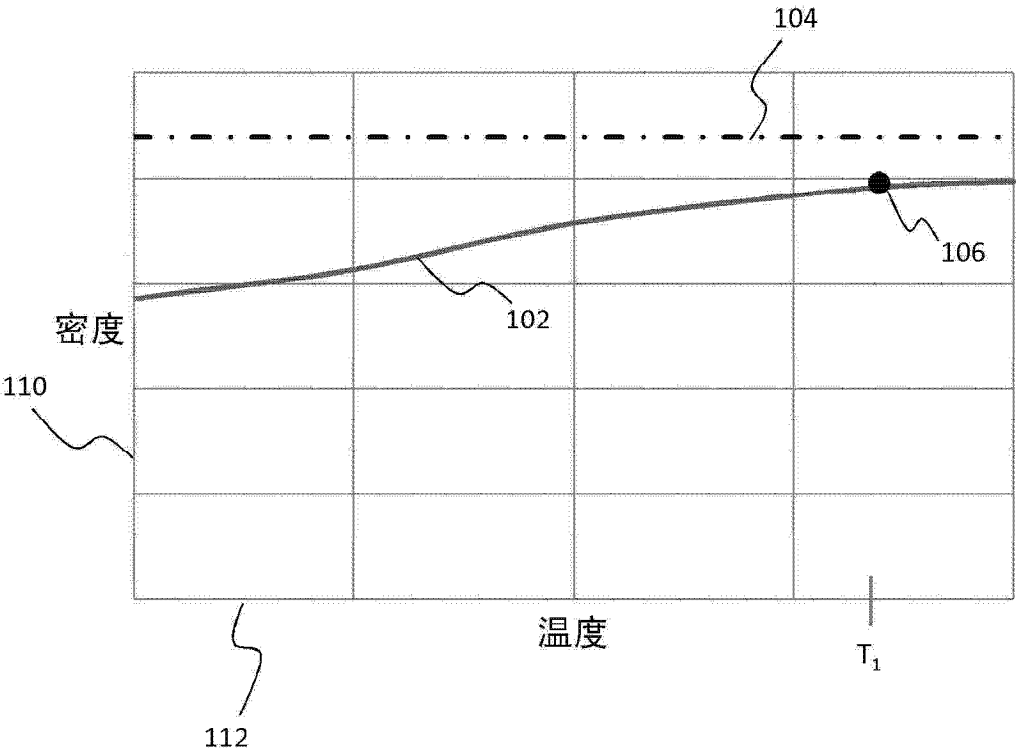


图 1

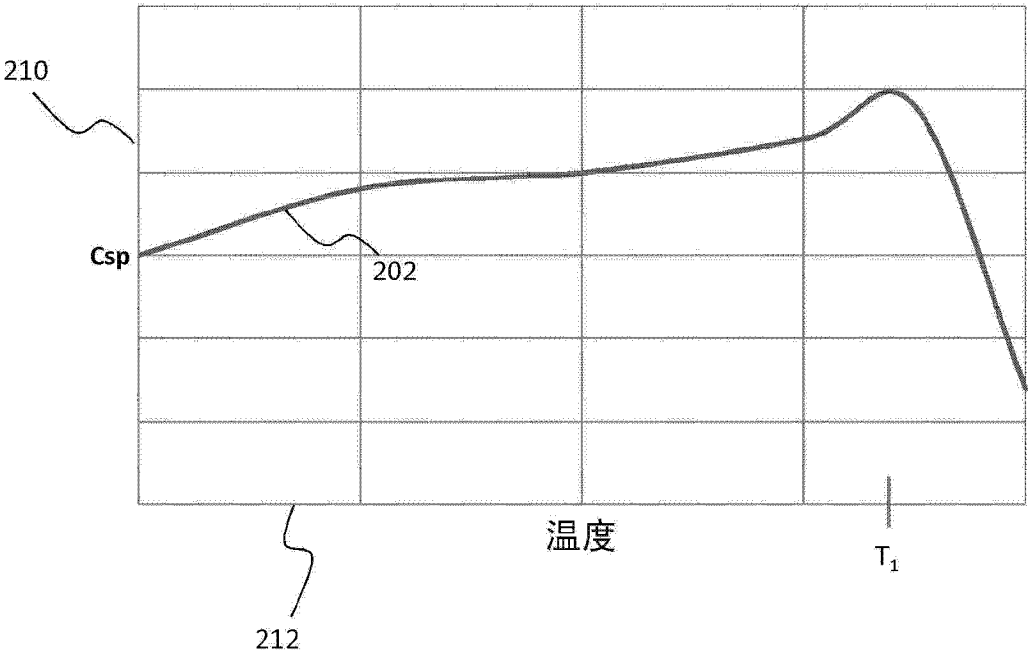


图 2

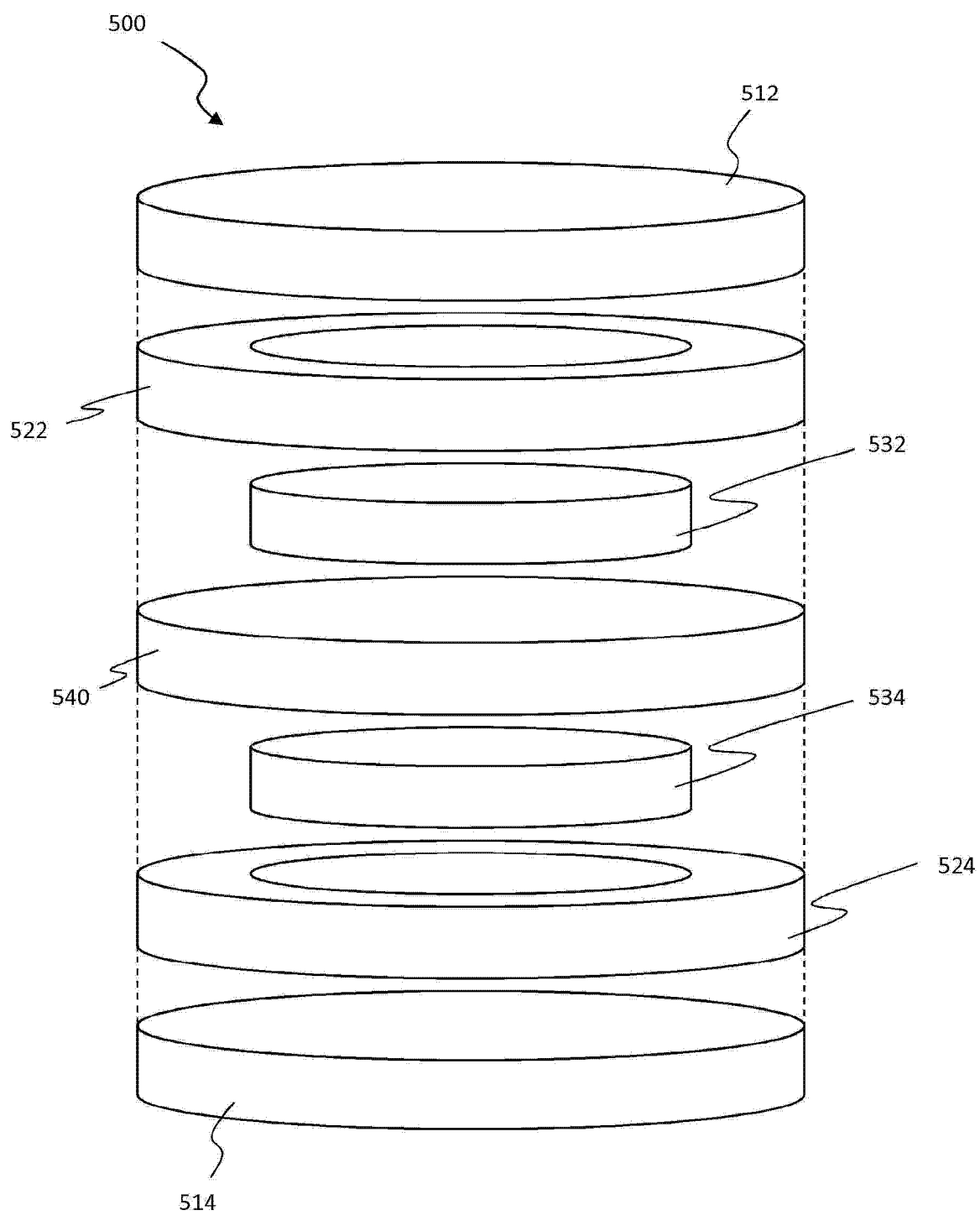


图 3

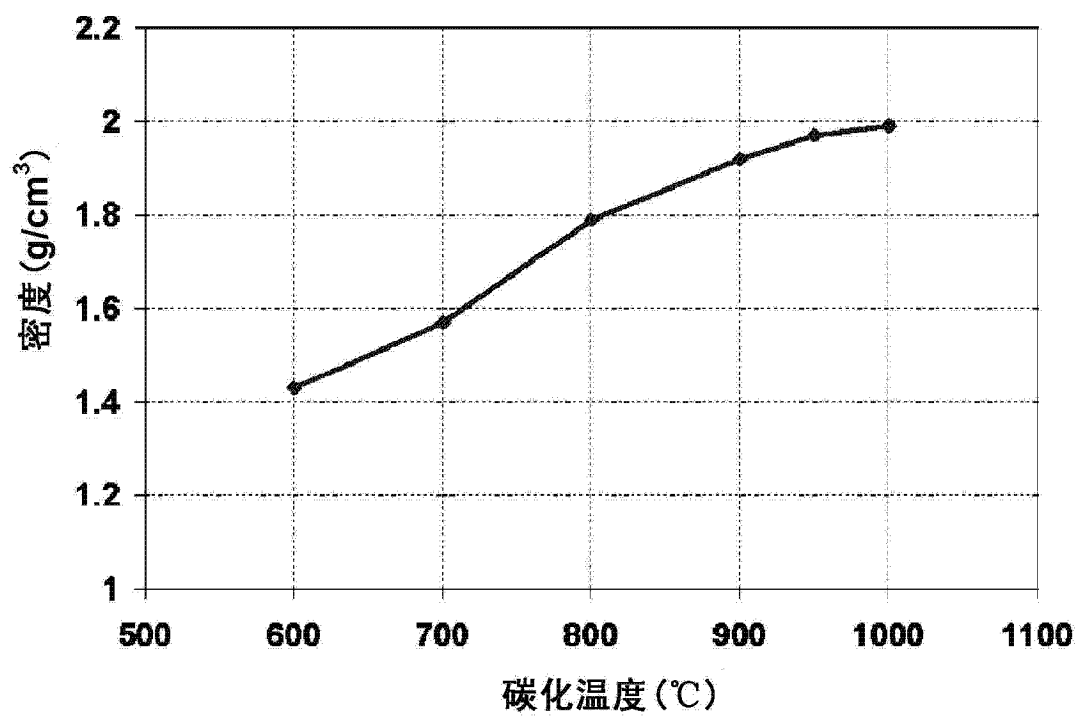


图 4

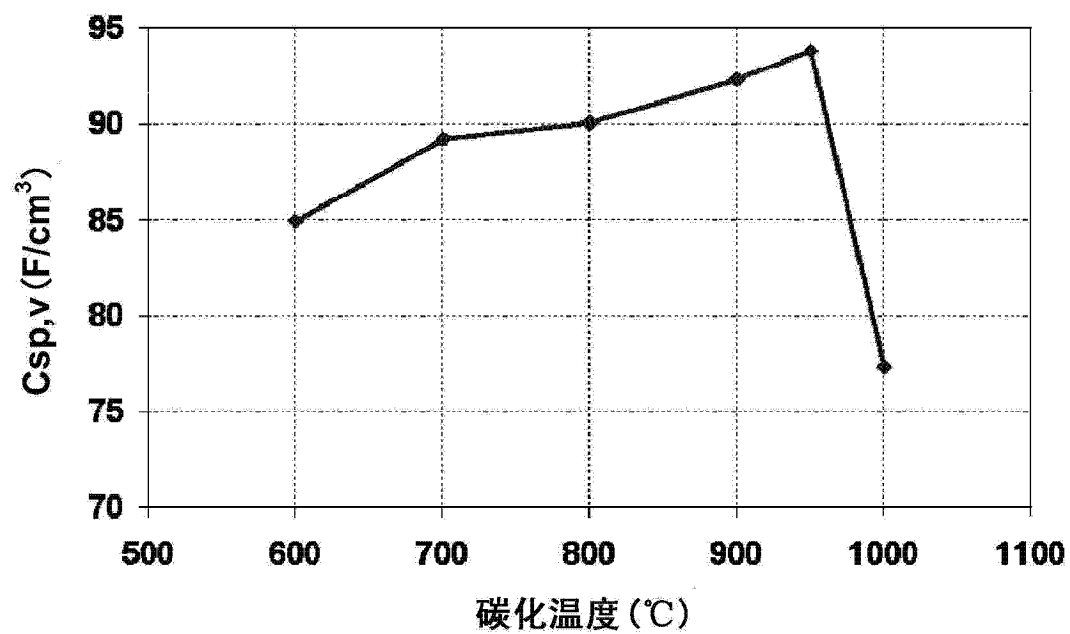


图 5