

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 10/28

H01M 10/30

H01M 2/16 H01M 4/24

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95104399.4

[45] 授权公告日 2001 年 11 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1075671C

[22] 申请日 1995.4.14

[21] 申请号 95104399.4

[30] 优先权

[32]1994.4.15 [33]JP [31]077162/1994

[32]1995.1.18 [33]JP [31]005747/1995

[73] 专利权人 株式会社东芝

地址 日本川崎市

共同专利权人 东芝电池株式会社

[72] 发明人 林田浩孝 寺冈浩仁

小野伴幸 添田毅

[56] 参考文献

EP0450449A1 1991.10.9 D01F8/06

EP0563773A1 1993.10.6 H01M2/16

JP03059957A 1991.3.14 H01M2/16

JP03295177A 1991.12.26 H01M2/16

审查员 刘玉华

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

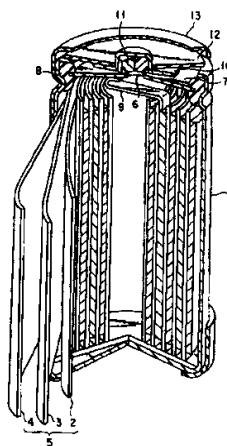
代理人 陈季壮

权利要求书 4 页 说明书 29 页 附图页数 4 页

[54] 发明名称 镍氢二次电池及其制备方法

[57] 摘要

镍氢二次电池,其寿命长,高温蓄电自放电性改善,充电过度时抑制内压增加。它包括外壳(1),装在外壳(1)中并含氧化镍和聚合物粘合剂的糊型正电极(2),装在外壳(1)中并含吸氢合金和聚合物粘合剂的糊型负电极(4),插到正、负电极间的隔片(3),和外壳(1)中的碱电解液。隔片(7)由含聚烯烃合成树脂纤维的片材构成,有亲水性第一表面和带亲水和疏水部分第二表面,隔片(3)插在正负电极间,第二表面面对负电极(4)。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种镍氢二次电池，它包括：

电池外壳（1），

装在该外壳（1）中并含有氢氧化镍和聚合物粘合剂的糊型正电极（2），

装在外壳（1）中并含有吸氢合金和聚合物粘合剂的糊型负电极（4），

以插入正电极（2）和负电极（4）之间的方式装在该外壳（1）中的隔片（3）；和

装在外壳（1）中的碱电解液；

其中隔片（3）由一种包含基于聚烯烃合成树脂纤维并具有第一和第二表面彼此反向的片材构成，

隔片（3）的第一表面具有亲水部分和疏水部分，以第一表面的面积为基准，疏水部分的面积比为 0-10%，隔片的第二表面积具有亲水部分和疏水部分，以第二表面的面积为基准，疏水部分的面积比为 2-25%，且第二表面上的亲水部分的面积比高于第一表面上的；以及

该隔片（3）以其第二表面面朝负电极（4）的方式放在正电极（2）和负电极（4）之间。

2. 按照权利要求 1 的二次电池，其特征在于吸氢合金由式 $LmNi_xMnyAz$ 表示，其中 Lm 表示高镧稀土金属混合物， A 表示至少一种选自 Al 和 Co 的元素， X 、 Y 和 Z 为满足式 $4.8 < X+Y+Z < 5.4$ 的数。

3. 按照权利要求 1 的二次电池, 其特征在于, 聚烯烃合成树脂纤维为聚乙烯纤维和/或聚丙烯纤维。

4. 按照权利要求 1 的二次电池, 其特征在于聚烯烃合成树脂纤维是包括由聚烯烃纤维组成的芯材, 芯材上包覆另一聚烯烃组成的壳材的芯-壳型复合纤维。

5. 按照权利要求 1 的二次电池, 其特征在于隔片的亲水部分由含一种亲水基的乙烯基单体接枝共聚合反应制成。

6. 按照权利要求 5 的二次电池, 其特征在于构成该隔片亲水部分的该乙烯基单体的接枝共聚合比为 0.2 比 2.0meq/g, 它是借助于用滴定法测定的钾离子交换容量测量的。

7. 按照权利要求 5 的二次电池, 其特征在于含亲水基的乙烯基单体为丙烯酸单体。

8. 按照权利要求 1 的二次电池, 其特征在于第一表面疏水部分与第一表面总面积的面积比为 10% 或更小, 第一表面疏水部分面积比第二表面疏水部分面积小。

9. 按照权利要求 1 的二次电池, 其特征在于第二表面疏水部分与第二表面总面积的面积比为 8-20%。

10. 按照权利要求 1 的二次电池, 其中隔片 (3) 具有多个在第一表面上形成的低陷部分和在一相应于第一表面上的低陷部分的第二表面的那些部分上形成的膜部分, 第二表面上的疏水部分构成膜部分, 且第一和第二表面上的亲水部分是通过接枝共聚具有亲水基的乙烯基单体形成的。

11. 一种生产镍氢二次电池的方法, 其中该电池包括电池外壳 (1), 装在该电池外壳 (1) 中并含有氢氧化镍和聚合物粘合剂

的糊型正电极(2)，装在外壳(1)中并含有吸氢合金和聚合物粘合剂的糊型负电极(4)，以装在正电极(2)和负电极(4)之间的方式装在该外壳(1)中的隔片(3)，和装在外壳(1)中的碱电解液；其中隔片由下面步骤形成：

浮雕含有基于聚烯烃合成树脂纤维的片材的第一表面，因此形成浮雕的膜部分；将该片材浸入含带亲水基的乙烯基单体的溶液中以便该溶液附着在第一表面和与第一表面相反的第二表面上，浮雕部分除外；将能束辐射到片材上，因此接枝聚合附着到片材上的乙烯基单体；

隔片(3)以其第二表面面对负电极(4)的方式插在正电极(2)和负电极(4)之间。

12. 按照权利要求 11 的方法，其特征在于片材是一种聚丙烯形成的无纺织物。

13. 按照权利要求 11 的方法，其特征在于吸氧合金由式 $L_m-NixMnyAz$ 表示，其中 L_m 表示高镧稀土金属混合物，A 表示至少一种选自 Al 和 Co 的元素，X、Y 和 Z 为满足式 $4.8 < X+Y+Z < 5.4$ 的数。

14. 按照权利要求 11 的方法，其特征在于聚烯烃合成树脂纤维是聚乙烯纤维和/或聚丙烯纤维。

15. 按照权利要求 11 的方法，其特征在于聚烯烃基合成树脂纤维是包括一种由聚烯烃纤维组成的芯材和芯材上包覆由另一种聚烯烃组成的壳材的芯壳型复合纤维。

16. 按照权利要求 11 的方法，其特征在于以片材第一表面占第一表面的总面积 2 - 25% 的比率进行浮雕处理。

17. 按照权利要求 11 的方法, 其特征在于含亲水基的乙烯基单体作为丙烯酸单体。

18. 按照权利要求 11 的方法, 其特征在于构成隔片亲水部分的乙烯基单体接枝共聚合比为 0.2: 2.0meq/g, 它是借助于用滴定法测定的钾离子交换容量测量的。

19. 按照权利要求 11 的方法, 其特征在于第一表面疏水部分与第一表面总面积的面积比为 10% 或更低, 第一表面疏水部分面积比第二表面疏水部分面积小。

说明书

镍氢二次电池及其制备方法

本发明涉及镍氢二次电池及其制备方法,具体地讲,涉及其中在糊型正电极和糊型负电极之间插入的隔片的结构得到改善的镍氢二次电池及其制备方法。

传统上已知的镍氢二次电池具有这样的结构,其中在电池外壳中装有一组包括含氢氧化镍和聚合物粘合剂(如羧甲基纤维素或聚四氟乙烯)的糊型正电极、含吸氢合金和聚合物粘合剂(如羧甲基纤维素或聚四氟乙烯)的糊型负电极的电极和在这些电极之间插入的隔片,连同碱电解液。这种镍氢二次电池就电压来说,可以与包括含镉化合物替代上述吸氢合金的负电极的镍镉二次电池互换使用,而且与镍镉二次电池相比,其容量更高,性能优异。

不过,由于镍氢二次电池的结构基本上与镍镉二次电池的相同,在高温条件下,充电状态下的镍氢二次电池的蓄电将带来自放电的问题,这与镍镉二次电池的情况相同。

这种镍镉二次电池在高温蓄电过程中自放电被认为是由两个因素造成的,即:(a)因隔片氧化破坏产生的杂质(如硝酸根离子,亚硝

酸根离子或氨)造成的正电极充电形成的产物氢氧化氧镍(NiOOH)的还原反应;(b) NiOOH 的自分解反应。由于与上述 NiOOH 的还原反应相比, NiOOH 的自分解反应(b)不算活泼,则镍氢高温蓄电过程中自放电反应被认为主要归因于 NiOOH 的还原反应(a),而不是 NiOOH 的自分解反应。

当包括常用于镍镉二次电池的亲水性聚酰胺纤维的无纺织物用作隔片时,这种隔片的氧化破坏问题变得更为突出。这是因为由聚酰胺合成树脂纤维的氧化分解产生的杂质如硝酸根离子使正电极的 NiOOH 还原,从而促进了自放电反应。

由于这种原因,提出一种耐氧化性优良但本身为疏水性的聚烯烃纤维,在经处理使聚烯烃纤维变性成亲水性纤维之后用作隔片。

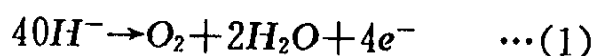
同时,在镍氢二次电池中,与镍镉二次电池相反,吸氢合金用作负电极,从而与镍镉二次电池相比,取得了较高容量。这种负电极中的吸氢合金依环境温度和压力的不同,能吸附和脱附氢气。吸氢合金的这种可逆氢气吸附和脱附性被用于镍氢二次电池,以这种方式在电池外壳中借助于电化学方法(不是利用温度和压力)进行氢气吸附和脱附,从而实现具有比镍镉二次电池更高容量的二次电池的生产。给定温度下的平衡压力和吸氢合金中的吸氢能力取决于吸氢合金的组成。虽然平衡压力和吸氢合金中的吸氢能力根据上述吸氢合金的组成或多或少可以变化,但一般趋势是提高温度时,平衡压力按比例递增,且吸氢能力下降。所以,当降低合金的吸氢能力时,造

成吸氢合金不再吸持的过量氢气释放到电池外壳内。

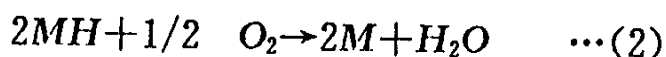
在装有含上述性质的吸氢合金的负电极的镍氢二次电池中，当其高温蓄电时，其平衡压增加，使得合金的吸氢能力下降，由此造成氢气释放，释放的氢气充满电池外壳内。就镍镉二次电池而言，不可能有这种现象。由于释放的氢气以高浓度保持在电池外壳内，造成构成正电极的氢氧化氧镍的还原反应。因此，为了解决在镍氢二次电池中高温蓄电过程中自放电的问题，必须避免上述两个因素，即：(a)因隔片氧化破坏产生杂质造成的正电极充电形成的产物氢氧化氧镍(NiOOH)还原反应，和(b)NiOOH自分解反应，以及避免另一因素(c)镍镉二次电池不可能出现的现象，即：在其高温蓄电过程中由吸氢合金必然释放的氢气还原氢氧化氧镍(NiOOH)的反应。

为了解决这些问题，必须找出了一些办法，以防止由含吸氢合金的负电极在其高温蓄电过程中必然会放出的氢气到达糊型正电极。

另外，由于镍氢二次电池是就象镍镉二次电池那样的二次电池。在过度充电的情况下还由正电极按照以下化学式产生氧气。



由此产生的氧气穿过隔片，并按照以下化学式(2)和(3)在吸氢合金的表面处被消耗。



这些负电极的吸氧反应(2)和(3)会发生在三相边界处，即：负

电极、负电极表面上的电解液和氧气的界面。所以,为控制电池的内压增大,在负电极的表面上创立一个合适的三相边界是非常重要的。不过,就含有聚合物粘合剂以及吸氢合金的糊型负电荷电极而言,由于聚合物粘合剂是高度吸水的,因此创立这种合适的三相边界非常困难。

因此,已提出通过共同使用一种防水材料如聚四氟乙烯作为粘合剂或通过用防水溶液如聚四氟乙烯芯浮液涂覆负电极的表面来生产负电极。尽管如此,用这些措施在负电极上形成防水表面存在若干问题。第一个问题是由于采用上述措施很难获得负电极表面上的足够的防水度,电池的内压增大。第二个问题是不利于获得高容量镍氢二次电池。也就是说,如果在镍氢二次电池中需要实现高容量,则在糊型正电极中活性物质的量必须增大,同时,含吸氢合金的糊型负电极的容量必须随糊型电极的容量增大而按比例增大,以避免对在过度充电情况下的气体吸附和循环寿命的任何不利影响。不过,由于加入防水材料如聚四氟乙烯反过来造成负电极中吸氢合金的比例相应降低,所以牺牲了镍氢二次电池的容量增大。第三个问题是由于防水性有关规定,生产方法很复杂。所以,对于镍氢二次电池,要求确保隔片透气性优良,产生足够的三相边界度,而不破坏电池的高容量性。

如上所述,为了抑制镍氢二次电池中的自放电性,必须采取一些措施来防止由含吸氢合金的负电极在其高温蓄电过程中必然会产生

的氢气到达糊型正电极。另一方面,为了抑制在过度充电的情况下电池内压的增大而不使容量降低,对于镍氢二次电池,要求确保隔片优良的透气性和在整个负电极表面产生均匀和足够量的三相界面。由于在抑制二次电池高温蓄电过程中自放电和抑制在过度充电的情况下内压增大之间存在许多矛盾问题,很难实现这两种抑制作用。

因此,本发明的目的是提供一种镍氢二次电池,其寿命长、高温蓄电自放电性得到改进且能抑制在过度充电情况下内压的增大。

本发明的另一目的是提供一种制造具有上述优良特性的镍氢二次电池的方法。

也就是说,按照本发明,提供了一种镍氢二次电池,它包括:

电池外壳,

装在该电池外壳中并含有氧化镍和聚合物粘合剂的糊型正电极,

装在该电池外壳中并含有吸氢合金和聚合物粘合剂的糊型负电极,

装在电池外壳中插在正电极和负电极之间的隔片,以及
装在电池外壳中的碱电解液;

其中所述隔片由含有基于聚烯烃的合成树脂纤维的片材制成并具有亲水性第一表面和与第一表面反相的第二表面,这种片材具有亲水部分和疏水部分,隔片插在正电极和负电极之间,第二表面面朝负电极。

按照本发明,还提供了一种制造镍氢二次电池的方法,所述二次电池包括电池外壳、装在电池外壳中并含有氧化镍和聚合物粘合剂的糊型正电极、装在电池外壳内并含有吸氢合金和聚合物粘合剂的糊型负电极、装在电池外壳内插在正电极和负电极之间的方式的隔片以及装在电池外壳内的碱电解液;其中隔片的制法如下:

对含有基于聚烯烃的合成树脂纤维的片材的第一表面进行浮雕以形成浮雕的膜部分;将该片材浸入含有一种带亲水基的乙烯基单体的溶液中以使溶液附着到第一表面和与第一表面反相的第二表面(浮雕膜部分除外);以及将能束照射到片材上,由此将乙烯基单体的接枝聚合到片材上。

将隔片插在正电极和负电极之间,第二表面面朝负电极。

本发明的另外的目的和优点将在以下说明书中给出,一部分可由说明书获悉,或通过实施本发明了解到。借助于所附权利要求书中特别指出的手段和结合体可实现和获得本发明的目的和优点。

插入并构成说明书一部分的附图示意说明了本发明优选实施方案,连同以上给出的概括性说明以及下面给出的优选实施方案的详细说明,起着说明本发明原理的作用。

图1是部分剖面透视图,说明了本发明一个实施方案的镍氢二次电池;

图2是平面图,说明了本发明隔片的制造步骤;

图3是沿图2中线Ⅲ—Ⅲ剖的隔片截面图;

图 4 是图 2 所示的隔片的放大平面图；

图 5 是本发明实施例 1—6 和对比例 1 和 2 中蓄电天数和残余容量比之间的关系曲线；

图 6 是用于测定本发明实施例 1—6 和对比例 1 中的镍氢二次电池的内压的设备剖面图；和

图 7 是说明本发明实施例 1—6 和对比例 1 中镍氢二次电池的放电容量比和循环数比之间的关系图。

以下参考图 1 所示的镍氢二次电池进一步说明本发明。

参考图 1。封端的圆筒形外壳 1 内装有通过旋绕由糊型正电极 2、隔片 3 和糊型正电极 4 构成的多层体制造的电极组 5。糊型负电极 4 设置在电极组 5 的最外边以便电接触圆筒型外壳 1。圆筒形外壳 1 还充满了碱电解液。由中心具有孔 6 的盘制成的密封板 7 设置在圆筒形外壳 1 的上开孔上。环形绝缘密封垫 8 放在密封板 7 外边和圆筒形外壳 1 的孔内壁表面之间。圆筒外壳 1 开孔的边缘部分内部填缝，以便第一密封板 7 借助于密封垫 8 牢牢固定到圆筒外壳 1 上。正电极引线 (*positive lead*) 9 一端与正电极 2 连接，另一端与密封板 7 的下表面连接。帽形正电极终端装在密封板 7 上盖住开孔 6。橡胶安全阀 11 设置在由密封板 7 和正电极终端 10 包围的空间以此封住开孔 6。由具有开孔的绝缘盘制成的支撑板 12 设置在正电极终端 10 上，由此正电极终端 10 的突出部分突向支撑板 12 的开孔。设置封管 13 以盖住支撑板 12 的全部外壁、圆柱形外壳 1 的侧壁和圆筒

形外壳 1 的外壁。

下面说明糊型正电极 2、隔片 3、糊型负电极 4 和电解液的详细情况。

(1) 糊型正电极 2

通过将导体材料加到活性材料(即,氢氧化镍粉)中,并将所得混合物与聚合物粘合剂和水一起捏和制成糊状物,然后塞入导体基料中,干燥后模塑成预定形状来制造这种糊型正电极 2。

作为导体材料,可使用氧化钴或氢氧化钴。

聚合物粘合剂的例子有羧甲基纤维素、甲基纤维素、聚丙烯酸钠和聚四氟乙烯。

导体基料的例子有由镍、不锈钢或镍金属化金属制成的网状、海绵状、纤维状和毡状多孔体。

(2) 糊型负电极 4

通过将导体材料加到吸氢合金粉中,并将所得混合物与聚合物粘合剂和水一起捏和制成糊状物,然后塞入导体基料中,干燥后模塑成预定形状来制造这种糊型负电极 4。

对于吸氢合金没有特别限制,只要能吸收电解液中电化学产生的氢气和在放电时易释放由此吸收的氢气,任何材料均可使用。吸氢合金的例子有 $LaNi_5$, $MmNi_5$ (Mn : 稀土金属混合物), $LmNi_5$ (Lm : 富铜稀土金属混合物), 多元素系统(其中一部分上述化合物的 Ni 被一种例如 $Al, Mn, Co, Ti, Cu, Zn, Zr, Cr$ 和 B 的元素取

代),或 $TiNi$ 合金或 $TiFe$ 基合金。具体地说,优选其组成由式 $Lm-NixMnyAz$ 表示的吸氢合金,其中 Lm 代表富镧稀土金属混合物, A 代表选自 Al 和 Co 的至少一种元素, x,y 和 z 是满足关系式 $4.8 < x + y + z < 5.4$ 的数,因为通过阻止在充/放电循环中发生的晶粒大小的降低,充/放电循环寿命得到改进。

至于聚合物粘合剂,可以使用用于正电极 2 的相同材料。

对于导体材料,可使用例如炭黑。

导体基料的例子有二维基料,如冲孔金属、网形铁、多孔铜板和镍网,以及三维基料,如毡状金属多孔体和海绵状金属基料。

(3) 隔片 3

隔片 3 是由含基于聚烯烃的合成树脂纤维的片材制成,具有亲水第一表面,和位置与第一表面相反的第二表面,第二表面具有亲水部分和疏水部分。隔片 3 插在正电极 2 和负电极 4 之间,第二表面面朝负电极 4。

基于聚烯烃的合成树脂纤维的例子是聚烯烃的单纤维、芯-壳型复合纤维(包括由聚烯烃纤维构成的芯材,芯材上包覆一层由另一种聚烯烃构成的壳材)以及具有分配结构的复合纤维(其中种类不同的聚烯烃纤维连在一起成环形)。这种情况下使用的聚烯烃的例子是聚乙烯和聚丙烯。

至于含基于聚烯烃的合成树脂纤维片材,可以使用由上述聚烯烃纤维制成的无纺织物或机织织物或由无纺织物和机织织物构成的

复合片材。无纺织物可以利用干成网法、湿成网法、纺粘法或熔喷法制造。其中,从细纤维构成的无纺织物(它能有效地防止正电极和负电极之间的短路)的生产能力考虑,优选纺粘法和熔喷法。具体地说,从防止正电极和负电极之间的短路考虑,优选由平均纤径 $0.1-15\mu\text{m}$ 的聚烯烃纤维构成的无纺织物。

最好通过在片材的表面上接枝聚合具有预先接上亲水基团的乙烯基单体形成隔片的亲水部分。具有亲水基团的乙烯基单体的例子是丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸或甲基丙烯酸酯、乙烯基吡啶、乙烯基吡咯烷酮、磺酸苯乙烯酯、苯乙烯、具有能通过和酸或碱反应成盐的官能团或在接枝聚合后能通过水解成盐的官能团的其它化合物。在这些乙烯基单体中,最优选丙烯酸。

根据利用由以下说明的滴定法测得的钾离子交换容量测定,在片材上形成亲水部分的乙烯基单体的接枝共聚比最好为 $0.2-2.0\text{meq/g}$ (毫克当量/克),如果离子交换容量低于 0.2meq/g ,则隔片3的亲水部分处的接枝聚合比变得太低,以致可能降低隔片的液体保持性。另一方面,如果离子交换容量超过 2.0meq/g ,在配有隔片的镍氢二次电池中大量电流放电的情况下,可能会降低操作电压。

滴定法

首先,将 $0.5-1\text{g}$ 样品(例如,已经过丙烯酸接枝聚合的聚烯烃无纺织物)放入 100ml 聚乙烯广口烧瓶中,往瓶中加 100ml 1N HCl 液。样品完全沉入溶液中之后,如果样品仍漂在溶液表面上,则

在 60℃ 保温的恒温箱中,将所得混合物静置 1 小时。之后,将样品转移到含 200ml 离子交换水的烧杯中,然后用玻璃棒搅拌清洗样品,同时更换离子交换的水,直至洗液的 pH 变成 6—7。清洗完成之后,从样品中除掉水,样品撒在不锈钢盘的表面上,然后在 100℃ 保温的干燥箱中干燥 1 小时。样品干燥后,将样品称重(精确到 0.1mg),然后放入 100ml 聚乙烯广口瓶中,再往里加 110g±0.01g 的 0.01N KOH。另一方面,将 110g±0.01g 的 0.01N KOH 空白样品投入 100ml 聚乙烯广口瓶中。之后,将这些瓶子置于温度保持在 60℃ 的恒温箱中 2 小时,同时每 30 分钟轻微搅拌这些瓶中的溶液。随后,轻微摇动瓶子,再将样品从瓶中取出,冷却到室温。

冷却之后,将 100g 各样品转移到 200ml 锥形烧杯中测定样品(精确度 0.01g)。用酚酞作指示剂,并且 0.1N HCl 溶液对样品进行中和滴定。空白样品溶液也用同样方式处理,并用 0.1N HCl 溶液进行中和滴定。通过这种滴定,按照下式计算钾离子交换容量:

$$I. E. C. = [T_2 \times (S_1/S_2) - T_1] / W_1 \times (E_1/S_1) \times 0.1 \times F$$

其中

I. E. C. : 钾离子交换度 (meq/g)

T_1 : 样品溶液 (ml) 滴定所需的 0.1N HCl 溶液的量 (ml)

T_2 : 空白样品溶液 (ml) 滴定所需的 0.1N HCl 溶液的量 (ml)

S_1 : 取出的样品液重量 (g)

S_2 : 取出的空白样品液重量 (g)

W_1 : 样品液干燥后的重量(g)

E_1 : 加入的 0.01N KOH 溶液的重量

F : 0.1N HCl 溶液的系数

通过对片材进行处理(其中具有亲水基团的乙烯基单体的接枝聚合受阻),例如片材的浮雕处理,使片材部分成膜,由此形成隔片的疏水部分。浮雕的形状不限于任何特定形状,而可以是环形、角形(如方形)或带形。隔片的疏水部分也可通过将由粗聚烯烃纤维构成的机织织物层压到无纺织物、织物或复合片材上而制成。

在隔片的第二表面中疏水部分的面积比最好为 2—25%。如果面积比低于 2%,则可能很难控制在过度充电的情况下配有隔片的二次电池的内压增大。另一方面,如果面积比超过 25%,在配有隔片的镍氢二次电池中大量电流放电的情况下,可能降低操作电压。疏水部分的面积比更优选 8—20%。

在隔片 3 的第一表面中,疏水部分的面积比可以是 10%或以下。如果在隔片的第一表面上形成疏水部分,则疏水部分的面积比应低于隔片 的第一表面的面积比。当具有上述结构的隔片以其第二表面面朝负电极(即,其第一表面面朝正电极)的方式插在糊型正电极和糊型负电极之间时,可以在隔片的正电极一侧(第一表面)而不是负电极一侧上保留更大量的碱电解液。结果,在正电极的表面上形成足够量的电场液膜,由此因电场液膜的干扰作用,可以防止负电极产生的氢气穿过隔片进入正电极,因此即使装有正电极、隔片

和负电极的镍氢二次电池在高温环境下蓄电,也抑制了自放电作用。

隔片的厚度最好控制在 $0.15\text{mm}-0.3\text{mm}$ 。

隔片 3 的单位面积重最好为 $30\text{g}/\text{m}^2-70\text{g}/\text{m}^2$ 。如果隔片 3 的单位面积重低于 $30\text{g}/\text{m}^2$,则隔片 3 的强度可能不希望地下降。另一方面,如果隔片 3 的单位面积重超过 $70\text{g}/\text{m}^2$,则电池的容量可能会降低。隔片 3 的单位面积重的更优选范围是 $40\text{g}/\text{m}^2-60\text{g}/\text{m}^2$ 。

举例来说,可通过以下方法(1)和(2)制造隔片 3。

(1)首先,如图 2—4 所示,在取自第一表面 22 和第二表面 23 的一个表面,即含有聚烯烃合成树脂纤维的片材 21(如无纺织物)的第一表面 22 上选择性地地进行浮雕处理。用这种浮雕处理,在片材 21 上形成多个圆形凹下部分 24,同时,凹下部分 24 的底部转化成膜状部分 25(膜部分)。同时,相应于凹入部分 24 的一部分第二表面 23 也转化成膜状部分。

然后,将片材浸入含有带亲水基团的乙烯基单体的溶液中,然后从溶液中取出。在这种处理中,相应于膜部分 25 的第一和第二表面部分均防止了被该溶液涂覆,因为这些部分变成了如图 3 所示的膜 25。不包括相应于膜部分 25 的第一和第二表面部分的无纺织物的第一和第二表面 22 和 23 的表面部分用该溶液粘合。在此情况下,由于膜 25 的凹入部分 24 可充满溶液,则凹入部分 24 的整个表面与溶液接触。

然后,将能束辐射到片材上,由此在粘上溶液的部分处造成乙烯

基单体的接枝聚合。采用这种聚合处理,通过乙烯基单体的接枝聚合,片材第一表面的整个表面变成亲水性,而在第二表面中,相应于凹入部分 24 的底部的膜部分防止了被溶液粘上,而不为这种膜部分的其它部分粘上溶液,从而只有膜部分保持疏水性,而其它部分为亲水性。

采用这些方法,形成了含聚烯烃树脂纤维的片材,同时得到第一表面为亲水性、第二表面具有疏水部分和亲水部分的隔片。

片材第一表面上的浮雕处理可采用一种设备进行,该设备包括一对平行辊,各辊调节成彼此反向旋转,即:第一辊具有光滑的表面,而第二辊具有多个针状突出部分。在该设备的操作中,例如将这些辊加热到 120—180℃并使片材被迫通过这两个辊之间的间隙以加压和热熔融片材的聚烯烃合成树脂纤维,从而形成浮雕图案。在第二辊表面上形成的凸出部分的形状不限于针状,可以采用任何其它形状,如方形或平行四边形的形状。

作为能束,可使用紫外线、电子束、X—射线和其它电离辐射。

(2)通过在由聚烯烃合成树脂纤维构成的无纺织物的一个表面上叠合和固着由粗的聚烯烃合成树脂纤维构成的大网状织物来制备片材。在这种片材中,未固着织物的表面定义为第一表面,固着织物的表面定义为第二表面。将这种片材浸入含有带亲水基团的乙烯基单体的溶液中,然后从溶液中取出。在这种处理中,固着了粗纤维织物的第二表面部分防止了被溶液涂上。不过,通过构成第二表面的

织物网露出的无纺织物的一部分及由无纺织物组成的第一表面粘上了溶液。

然后,将能束辐射到片材上,在粘有溶液的部分处造成乙烯基单体的接枝聚合反应。用这种聚合处理,通过乙烯基单体的接枝聚合,片材的第一表面的整个表面呈亲水性。另一方面,一部分由第二表面构成的织物网露出的无纺织物粘上溶液,只有露出部分通过接枝聚合成为亲水性。也就是说,在第二表面中,由机织织物形成的部分仍为疏水性,另一部分为亲水性。

用这些方法,形成了含聚烯烃合成树脂纤维的片材,同时,得到了第一表面为亲水性、第二表面具有疏水部分和亲水部分的隔片。

(4) 碱电解液

碱电解液的例子是氢氧化钠(NaOH)和氢氧化锂(LiOH)的混合溶液,氢氧化钾(KOH)和 LiOH 的混合溶液以及 NaOH 、 KOH 和 LiOH 的混合溶液。

在图 1 所示的实施方案中,隔片 3 插在正电极和负电极 2,4 之间,所得结构旋绕并装在底部圆筒形外壳 1 中。不过,本发明的镍氢二次电极并不限于这种构型。也可以以矩形构造镍氢二次电池,它适用于容纳由多个叠层构成的组件,各个叠层由正电极、负电极和在正电极和负电极之间设置的隔片构成。隔片具有亲水的第一表面和与第一表面反向的第二表面,第二表面并具有亲水部分和疏水部分。隔片插在正电极和负电极之间,第二表面面朝负电极。

如上所述，本发明的镍氢二次电池包括：电池外壳，装在电池外壳内并含有氧化镍和聚合物粘合剂的糊型正电极，装在电池外壳内并含有吸氧合金和聚合物粘合剂的糊型负电极，装在电池外壳中并插在正电极和负电极之间的隔片，以及装在外壳中的碱性电解液；其中隔片由含有基于聚烯烃的合成树脂纤维的片材制成，并具有亲水的第一表面和与其反向的第二表面，第二表面具有亲水部分和疏水部分，隔片插在正电极和负电极之间，第二表面面朝负电极。

采用这种构型，可以在与具有亲水部分和疏水部分的隔片第二表面接触的负电极表面上产生三相边界。结果，在负电极中在过度充电过程中产生的氧气消耗率显著增大，从而极大地降低了电池的内压。而且，由于反向充电情况下正电极产生的氢气吸附速率可以通过因此产生的三相界面作用而明显增大，所以在这种反向充电情况下降低电池内压成为可能。

当上述结构的隔片以其第一表面面对正电极的方式插入糊型正电极和糊型负电极之间时，可以在隔片正电极一侧（第一表面）保留大量的碱性电解液，而不是在负电极一侧。结果，在正电极表面可形成足量的电场液膜，因此，由于电场液膜间的相互作用，可以防止负电极产生的氢气经过隔片进入正电极，因而抑制自放电。

因此，如果隔片以这种方式构造，根据本发明，对于往正电极一侧增大的方式的二次电池，疏水部分能够配置在负电极一侧。因此，可以提供一种极好的二次电池，它能在二次电池高温蓄电过程中

抑制自放电,同时在过度充电情况下能抑制内压增加。

此外,根据本发明的镍氢二次电池,可以保留电解液较长一段时间,从而控制由于电解液减少而引起的内阻增加。

由于用于本发明的隔片具有由含亲水基团的乙烯基单体接枝共聚合而形成的亲水部分,接枝共聚合比率控制在 $0.2-2.0\text{meq/g}$ (每克毫克当量)(借助于上述滴定测定的钾离子交换容量来测量),所以可以改善电解液的保留值,并因此得到足以降低内阻的镍氢二次电池。

根据本发明,可以很容易地制备由含有基于聚烯烃合成树脂纤维的片材构成并且第一表面亲水而第二表面有亲水和疏水部分的隔片,该隔片是由包括下面步骤的方法制成的:浮雕含基于聚烯烃合成树脂纤维的片材的第一表面,因此形成浮雕的膜部分;将这种片材浸入含带有亲水基的乙烯基单体的溶液中,以便该溶液附着到第一表面和与第一表面相反的第二表面,只是浮雕膜部分除外;以及将能束辐射到片材上,因此接枝共聚合这种附着到片材上的乙烯基单体。

由于隔片以第二表面面对负电极的方式装在糊型正电极和糊型负电极之间,因此可以生产一种镍氢二次电池,它能在二次电池高温蓄电过程中抑制自放电并且同时在抑制过度充电情况下内压增加及由于电解液减少而引起的内阻增大。

参考优选实施例和附图进一步解释本发明。

实施例 1

(糊型负电极的制备)

使用市场可得到的富镧稀土金属混合物 Lm, Ni, Co, Mn 和 Al , 并使用高频加热炉, 制备组成为 $LmNi_{4.0}Co_{0.4}Mn_{0.3}Al_{0.3}$ 的吸氢合金。然后用机械方法精细粉碎这种吸氢合金, 通过 200 目筛子筛分这种粉碎料。100 份重这样筛分的吸氢合金与 0.5 份重的聚丙烯酸钠, 0.125 份重的羧甲基纤维素 (CMC), 2.5 份重的聚四氟乙烯分散液 (比重: 1.5, 固体含量: 60wt%), 1.0 份重的炭末 (一种导电材料) 和 50 份重的水混合, 从而制成一种糊状物。这种糊状物涂到一种冲孔的金属上, 干燥后, 压模形成糊型负电极。

(糊型正电极的制备)

向 90 份重的氢氧化镍粉末和 10 份重的氧化钴粉末的混合物中加入 0.3 份重的羧甲基纤维素 (CMC) 和 0.5 份重 (按固体测量) 的聚四氟乙烯分散体 (比重: 1.5, 固体含量: 60wt%), 再向所得混合物中加入 45 份重的软化水, 捏和这种混合物, 制备一种糊状物。然后将这种糊状物装入镀镍纤维基料中, 再将同样糊状物涂到基料的两个表面。干燥后, 辊压基料, 得到一种糊型正电极。

(隔片的制备)

按照一种纺粘法, 通过加工聚丙烯树脂制备平均纤维直径为 $10\mu m$, 单位面积重量为 $50g/m^2$ 和厚度为 $0.20mm$ 的无纺织物。然后, 使用一种包括一对平行辊的设备 (其中每个辊适合以彼此相反方向旋转, 即第一个辊具有光滑表面, 第二个辊有许多针状突起物

并加热到 130℃) 强行使无纺织物通过这些辊之间的间隙, 以使其受压和热熔融, 因此形成浮雕图案。结果, 在无纺织物上形成许多圆形凹坑, 同时在圆形凹坑底部(被浮雕的表面) 形成许多的膜状部分(膜部分)。同时, 相应于浮雕表面的第二表面部分变成膜。以无纺织物第二表面的总面积计, 膜部分的面积比为 16%。此后, 无纺织物浸入一种丙烯酸水溶液中, 然后受紫外线辐射, 因此接枝聚合丙烯酸单体。洗涤所得的无纺织物以便除去未反应的丙烯酸, 然后干燥, 从而得到隔片。

隔片浮雕的第一表面完全是亲水性的。除隔片第二表面膜部分外, 全部区域都是亲水性的, 第二表面的膜部分保持为疏水性。即, 在隔片的第二表面上形成亲水部分和疏水部分(面积比为: 16%)。当用滴定法测量隔片亲水部分以测定丙烯酸单体接枝共聚合比时, 实测钾离子交换容量为 0.8 meq/g。

这种隔片以其含有亲水部分和疏水部分的第二表面面对负电极的方式置放在正电极和负电极之间, 所得的复合体旋绕成电极组。这种电极组和包括 7N KOH 和 1N LiOH 的电解液装在封端的圆筒外壳内来生产图 1 所示的 AA 尺寸的圆筒镍氢二次电池。

实施例 2

按照熔喷法, 通过加工聚丙烯树脂制备平均纤维直径为 1 μ m、厚度为 0.2mm 的无纺织物。然后, 按照与实施例 1 中相同的方式, 浮雕无纺织物, 然后将其浸入丙烯酸水溶液中。用紫外线辐射湿无纺

织物,因此接枝聚合丙烯酸单体。结果,得到第一表面完全亲水性、第二表面含有亲水部分和疏水部分的隔片。

当用滴定法测量隔片亲水部分以测定丙烯酸单体的接枝共聚比时,实测钾离子交换容量为 0.8meq/g 。

这种隔片以其第二表面面对负电极的方式置入与实施例中所用结构相同的正电极和负电极之间,所得的复合体旋绕成电极组。这种电极组 和与实施例 1 中所用组成相同的电解液放在封端的圆筒外壳中以产生图 1 所示的 AA 尺寸的圆筒形镍氢二次电池。

实施例 3

通过聚丙烯树脂与丁烯共聚合制备比聚丙烯树脂更低熔点的纤维。50%重的这种纤维和 50%重的聚丙烯树脂纤维混合在一起,并通过湿成网法制成非织布,因此得到厚度为 0.2mm 的无纺织物。然后,按照与实施例 1 中相同的方式,浮雕无纺织物,然后将其浸入丙烯酸水溶液中。用紫外线辐射湿无纺织物,因此接枝聚合丙烯酸单体。结果,得到第一表面完全亲水性、第二表面含有亲水部分和疏水部分的隔片。

当用滴定法测量隔片亲水部分以测定丙烯酸单体的接枝共聚比时,实测钾离子交换容量为 0.8meq/g 。

这种隔片以其第二表面面对负电极的方式置入与实施例中所用结构相同的正电极和负电极之间,所得的复合体旋绕成电极组。这种电极组和与实施例 1 中所用组成相同的电解液放在封端的圆筒外

壳中以产生图 1 所示的 AA 尺寸的圆筒形镍氢二次电池。

实施例 4

通过将按实施例 2 中熔喷法生产的无纺织物与按照实施例 3 中的湿成网法生产的无纺织物叠在一起制备厚度为 0.2mm 的非织布。然后,按照与实施例 1 中相同的方式,浮雕无纺织物,然后将其浸入丙烯酸水溶液中。用紫外线辐射湿无纺织物,因此接枝聚合丙烯酸单体。结果,得到第一表面完全亲水性、第二表面含有亲水部分和疏水部分的隔片。在这种浮雕法中,从按照湿成网法制备的无纺织物侧面进行浮雕。

当用滴定法测量隔片亲水部分以测定丙烯酸单体的接枝共聚合比时,实测钾离子交换容量为 0.8meq/g。

这种隔片以其第二表面面对负电极的方式置入与实施例中所用结构相同的正电极和负电极之间,所得的复合体旋绕成电极组。这种电极组和与实施例 1 中所用组成相同的电解液放在封端的圆筒外壳中以产生图 1 所示的 AA 尺寸的圆筒形镍氢二次电池。

实施例 5

用熔喷法制备平均纤维直径为 $1\mu\text{m}$ 、单位面积重为 $35\text{g}/\text{m}^2$ 的无纺织物。另一方面,通过针织聚丙烯纤维制备单位面积为 $15\text{g}/\text{m}^2$ 、直角部分区域宽度为 $500\mu\text{m}$ 的另一种机织织物。然后,上述无纺织物叠在上面制备的机织织物上,以便熔融胶合它们,因此得到单位面积重为 $50\text{g}/\text{m}^2$ 的复合片。

复合片浸入丙烯酸水溶液中后,用紫外线照射湿复合片,因此接枝聚合丙烯酸单体。结果,得到第一表面由无纺织物构成且完全亲水性,第二表面含有由开口网眼露出的无纺织物构成的亲水部分和由机织物构成的疏水部分的隔片。

当用滴定法测量隔片亲水部分以测定丙烯酸单体的接枝共聚合比时,实测钾离子交换容量为 0.8meq/g 。

这种隔片以其第二表面面对负电极的方式置入与实施例中所用结构相同的正电极和负电极之间,所得的复合体施绕成电极组合件。这种电极组合件和与实施例1中所用组成相同的电解液放在封端的圆筒外壳中以产生图1所示的AA尺寸的圆筒形镍氢二次电池。

实施例6

制备包括由聚丙烯纤维组成的芯材、芯材上包覆由聚乙烯组成的壳材的芯—壳型复合纤维。这种复合纤维以50:50的比率与平均直径为 $10\mu\text{m}$ 的聚丙烯混合,用湿成网法将所得混合物制成无纺织物。然后,按照与实施例1中相同的方式,浮雕无纺织物,然后将其浸入丙烯酸水溶液中。用紫外线辐射湿无纺织物,因此接枝聚合丙烯酸单体。结果,得到第一表面完全亲水性、第二表面含有亲水部分和疏水部分的隔片。

当用滴定法测量隔片亲水部分以测定丙烯酸单体的接枝共聚合比时,实测钾离子交换容量为 0.8meq/g 。

这种隔片以其第二表面面对负电极的方式置入与实施例中所用结构相同的正电极和负电极之间，所得的复合体旋绕成电极组。这种电极组和与实施例 1 中所用组成相同的电解液放在封端的圆筒外壳中以产生图 1 所示的 AA 尺寸的圆筒形镍氢二次电池。

对比例 1

制备包括由聚丙烯纤维组成的芯材，芯材上包覆由聚乙烯构成的壳材且平均直径为 $15\mu\text{m}$ 的芯—壳型复合纤维。另一方面，制备包括由聚丙烯纤维组成的芯材，芯材上包覆由乙烯—乙醇共聚物构成壳材且平均直径为 $15\mu\text{m}$ 的芯—壳型复合纤维。这些复合纤维混合在一起，用干成网法处理所得混合物，形成由单位面积重为 $50\text{g}/\text{m}^2$ 和厚度为 0.20mm 的无纺织物组成的隔片。

这种隔片置入与实施例中所用结构相同的正电极和负电极之间，所得的复合体旋绕成电极组。这种电极组和与实施例 1 中所用组成相同的电解液放在封端的圆筒外壳中以产生图 1 所示的 AA 尺寸的圆筒形镍氢二次电池。

对比例 2

制备包括由聚丙烯纤维组成的芯材，芯材上包覆由聚乙烯构成的壳材且平均直径为 $15\mu\text{m}$ 的芯—壳型复合纤维。这种复合纤维以 50 : 50 的比率与平均直径为 $10\mu\text{m}$ 的聚丙烯纤维混合，用湿成网法处理所得的混合物，形成单位面积重为 $50\text{g}/\text{m}^2$ ，厚度为 0.2mm 的无纺织物。这种无纺织物插到两个聚乙烯膜之间，在无纺织物两侧

进行热封处理,形成平均直径为 1mm 的圆形点阵形式的热封部位。圆形热封部位与无纺织物的面积比为 16%。然后,按照与实施例 1 中相同的方式,无纺织物浸入丙烯酸水溶液中,然后用紫外线照射,因此接枝聚合附着到预料为圆形热封部位的无纺织物上的丙烯酸单体。此后,除去聚乙烯膜,得到隔片。这种隔片在其两个表面含有亲水部分和疏水部分,亲水部分与疏水部分的面积比为 84:16。

当用滴定法测量隔片亲水部分以测定丙烯酸单体的接枝共聚合比时,实测钾离子交换容量为 0.8meq/g。

这种隔片置入与实施例中所用结构相同的正电极和负电极之间,所得的复合体旋绕成电极组。这种电极组和与实施例 1 中所用组成相同的电解液放在封端的圆筒外壳中以生产图 1 所示的 AA 尺寸的圆筒形镍氢二次电池。

实施例 1 到 6 和对比例 1 和 2 中得到的这些二次电池进行充电/放电三次循环,其中每个电池用电量为 1.0CmA 充电到 150% 的深度,用 1.0CmA/1.0V 的断流放电,随后,用 1CmA 电流把各个电池充电到 150% 深度后,让它们在 45°C 恒温室保持 14 天。然后,用 1CmA 电流使各个电池放电,直到其电压降到 1.0V,然后测量每个电池的放电容量(残余容量)。接下面等式计算残余容量比:

$$\text{残余容量比}(\%) = (C_R / C_0) \times 100$$

其中 C_0 表示在用 1CmA 电流将电池充电到 150% 深度之后,在储放在 45°C 恒温室 14 天前用 1CmA 电流对电池放电而使电压降

低到 1.0V 的所测量的放电容量； C_R 表示电池直接储在约 45°C 恒温室中 14 天后所测量的放电容量。

贮存时间与从上面等式计算的残余容量比之间关系示于图 5。从图 5 看出，在高温存放条件下实施例 1—6 的二次电池自放电性能优于对比例中的二次电池。这可能归因于下面事实：实施例 1—6 中使用的隔片以其第一表面完全亲水性且该亲水性的第一表面面对正电极的方式构造，所以在正电极表面形成电解液膜，因此在高温贮存过程中防止了含有吸氢合金的糊型负电极产生的氢气达到正电极。因此，可有效地抑制由于在正电极氢存在所引起的任何还原反应，因此在高温存放过程中改善了自放电性能。

对比例 2 的二次电池有一隔片，它在其两个表面具有亲水部分和疏水部分。隔片表面上的疏水部分面积相同。负电极产生的氢气到达正电极之前通过隔片的疏水部分。氢气在正电极引起还原反应，增加自放电作用。

下面测量实施例 1—6 和对比例 1 中得到的二次电池的内压。通过将实施例 1—6 和对比例 1 中得到的二次电池分别放在图 6 所示压力测量设备的测量室中进行内压测量。

即，压力测量设备具有包括丙烯酸树脂的外壳主体 31 和盖帽 32 的电池外壳。在外壳主体 31 的中心部分形成一个宽度和高度与 AA 尺寸电池相同的空间 33。在空间 33 中放置二次电池 C。二次电池 C 没有密封板。盖帽 32 安装在壳主体 31 的顶部，并借助于螺栓

36 和螺母 37 通过衬垫 34 和 O 形环 35 气密地固定在其上。在这个盖帽 32 上连有测压装置 38。通过衬垫 34 和 O 形环 35 之间的空间从外壳主体 31 中取出分别从负电极和正电极伸出的负电极引线 39 和正电极引线 40。

当用 0.5CmA 的电流充电达 480% 的深度时，用这种压力测量设备测量实施例 1—6 和对比例 1 中得到的二次电池的最大电池内压。结果表示在下表 1 中。

表 1

	最大电池内压
实施例 1	4.8 kg/cm ²
实施例 2	5.3 kg/cm ²
实施例 3	4.2 kg/cm ²
实施例 4	5.4 kg/cm ²
实施例 5	5.5 kg/cm ²
实施例 6	4.3 kg/cm ²
对比例 1	12.8 kg/cm ²

从表 1 看出,在过度充电情况下,在抑制内压增加方面实施例 1—6 的二次电池比对比例 1 的二次电池更有效。这可能归因于下面事实:实施例 1—6 中使用的隔片以其第一表面完全亲水性,第二表面有亲水部分和疏水部分并且第二表面对负电极的方式构造,所以在负电极表面可以分布足量的三相界面,该三相界面提供了消耗充电过度过程中产生的氧气的反应部位。已证实,这种改进特性不仅对充电过度情况下有效,而且对也产生氢气反向充电情况也有效。

实施例 1—6 和对比例 1 中得到的二次电池重复进行充电/放电循环,其中用 $1.0CmA$ 的电量充电到 150% 的深度,用 $1.0CmA/1.0V$ 的断流放电。在每次循环中,通过测量用 $1.0CmA$ 的电流放电引起的电池电压降低到 $1.0V$ 所需的时间来计算每个电池的放电容量。

充电/放电循环性的试验结果示于图 7 中。通过设定实施例 1 的第一次循环的放电容量为 100 来指示表示图 7 纵坐标轴的放电容量,据此,给出实施例 1—6 和对比例 1 的其它循环的放电容量。通过将放电容量降低到实施例 1 的第一次循环的放电容量的 80% 的循环数定为 100 来指示表示图 7 横坐标轴循环周期数比率,据此,给出实施例 1—6 和对比例 1 的循环数。

从图 7 看出,本发明实施例 1—6 二次电池的充电/放电循环寿命比对比例 1 二次电池的长。这可能归因于下面事实:实施例 1—6

所用的隔片以其第一表面通过接枝共聚合丙烯酸单体而完成亲水性的方式构造，因此使电解质极好地保留很长一段时间并且抑制电池内阻增加成为可能。

如上所述，根据本发明可以提供一种镍氢二次电池和生产镍氢二次电池的方法，其中保证该电池有长的寿命，同时，可能在高温存放中改善自放电性能，并在过度充电情况下抑制该电池内压的增加。

本技术领域的熟练人员将很容易想到其它的优点和修改。因此，本发明在很广的方面不限于这里所述和表示的具体描述，代表性装置，和举例说明的实施例。因此，在不脱离所附权利要求及其等同物所定义的本发明一般概念的精神和范围条件下本发明可以做各种改变。

说明书附图

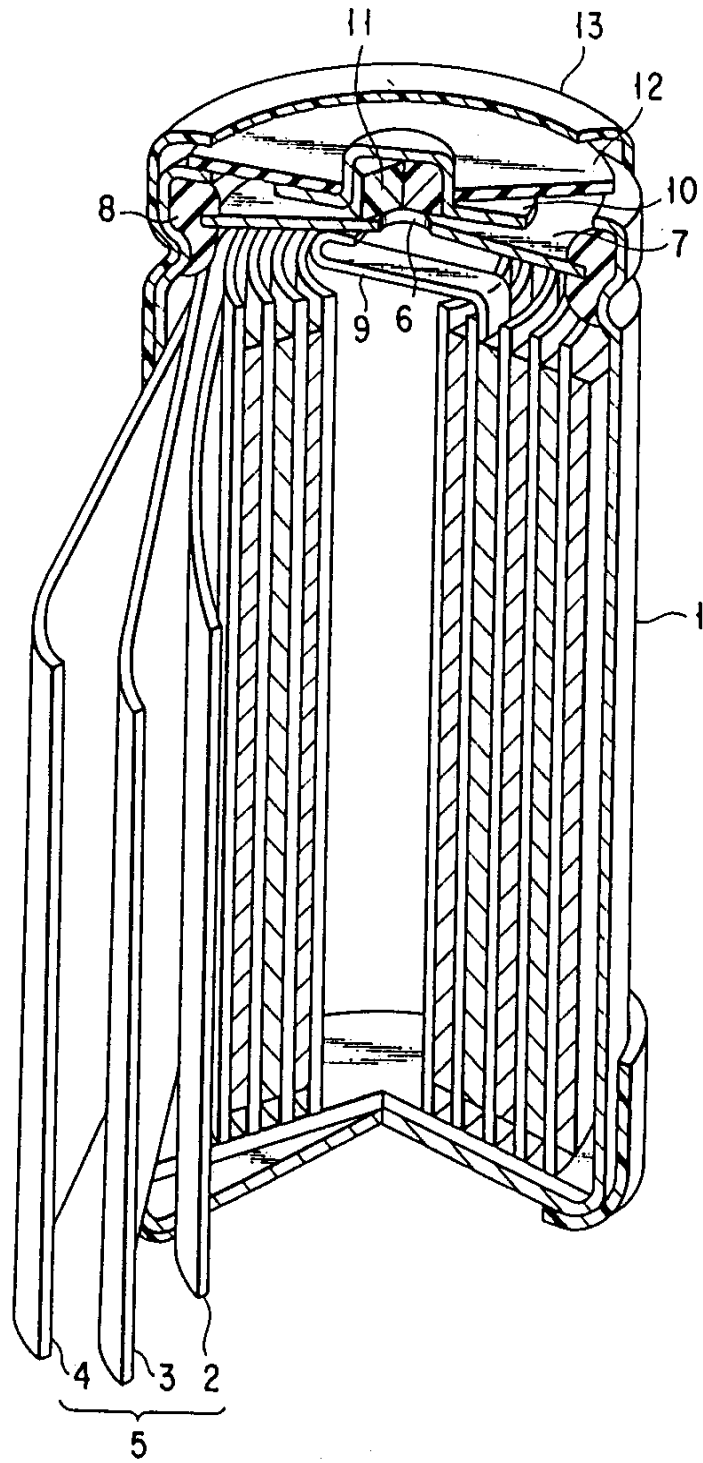


图 1

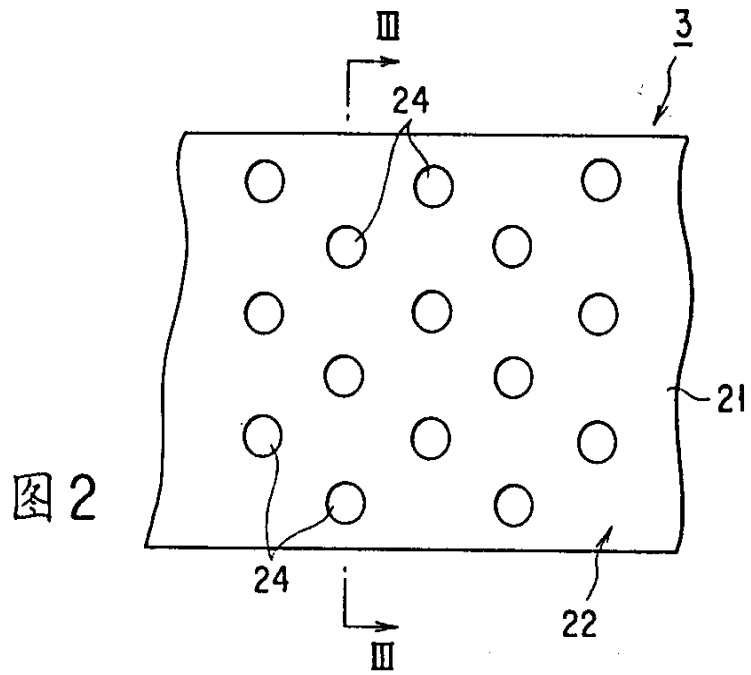


图 2

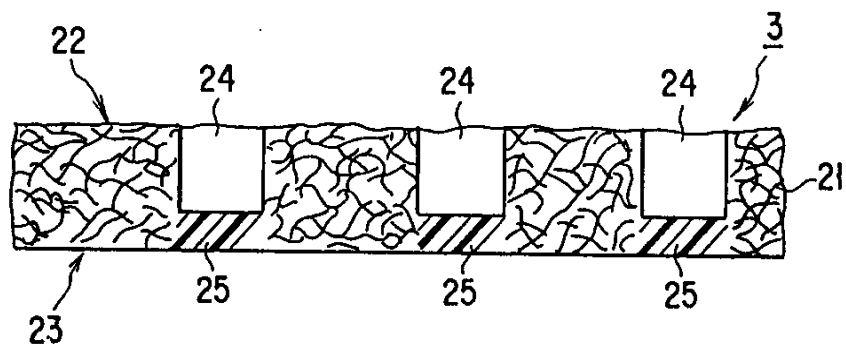


图 3

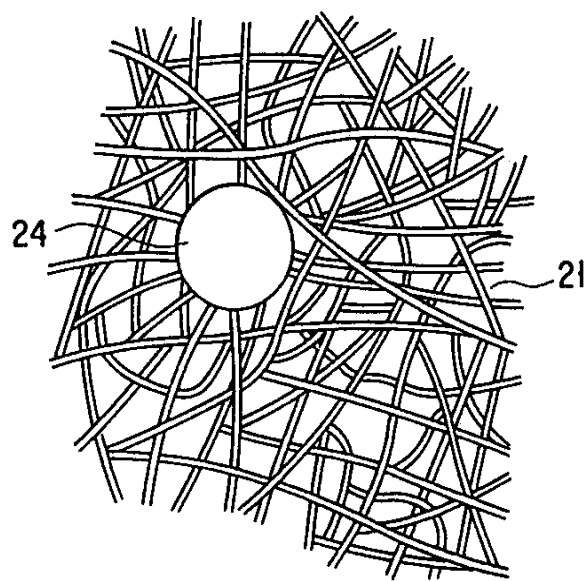


图 4

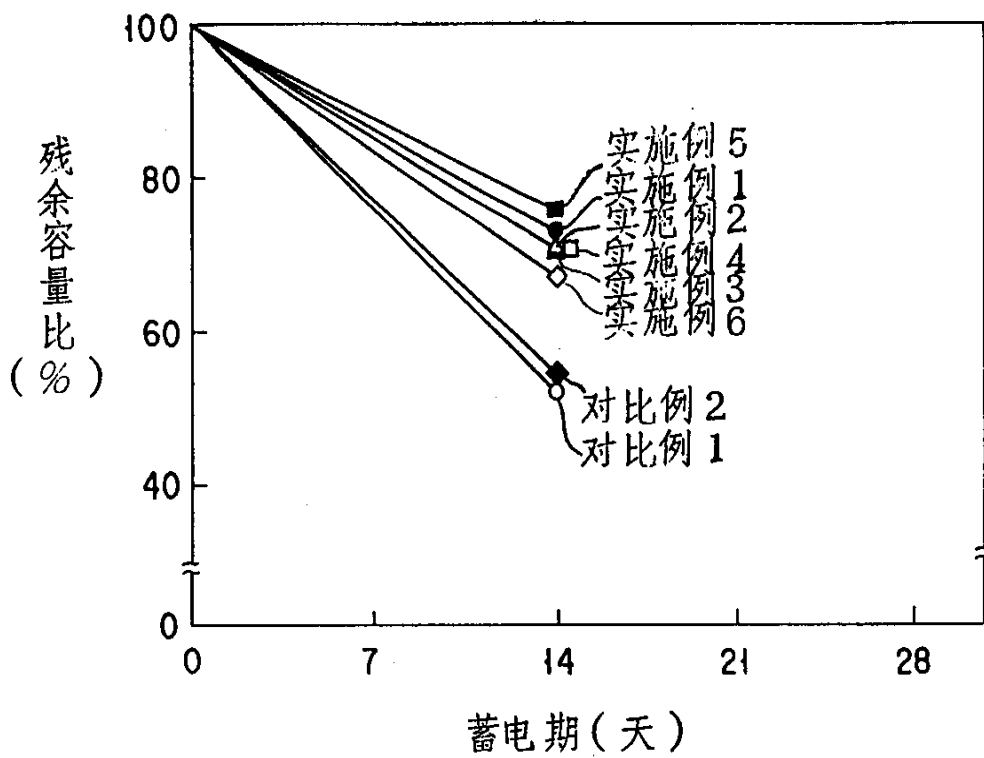


图5

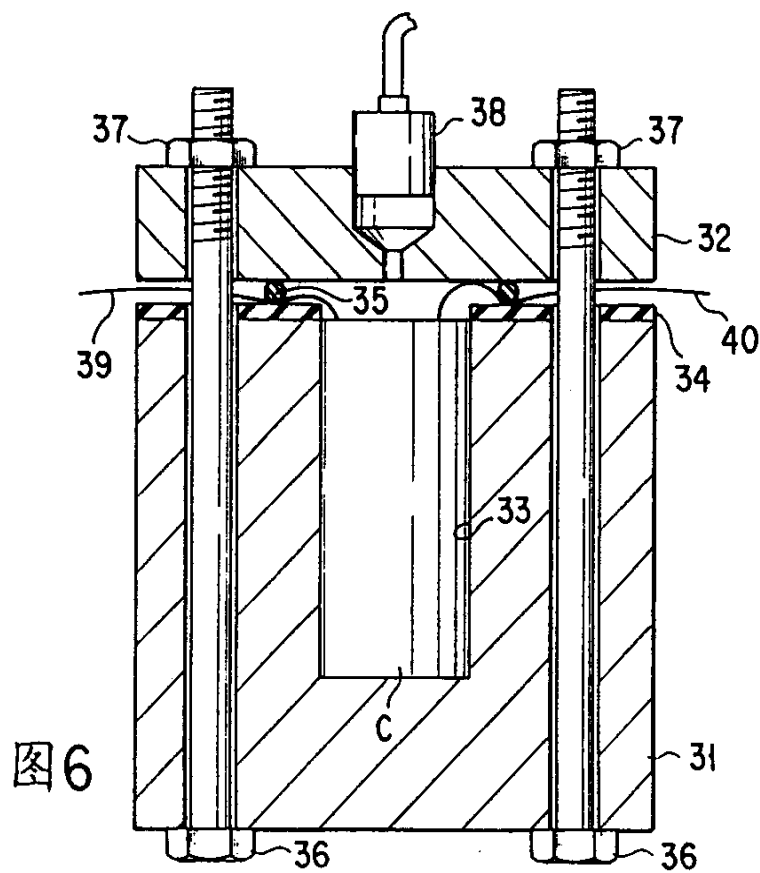


图6

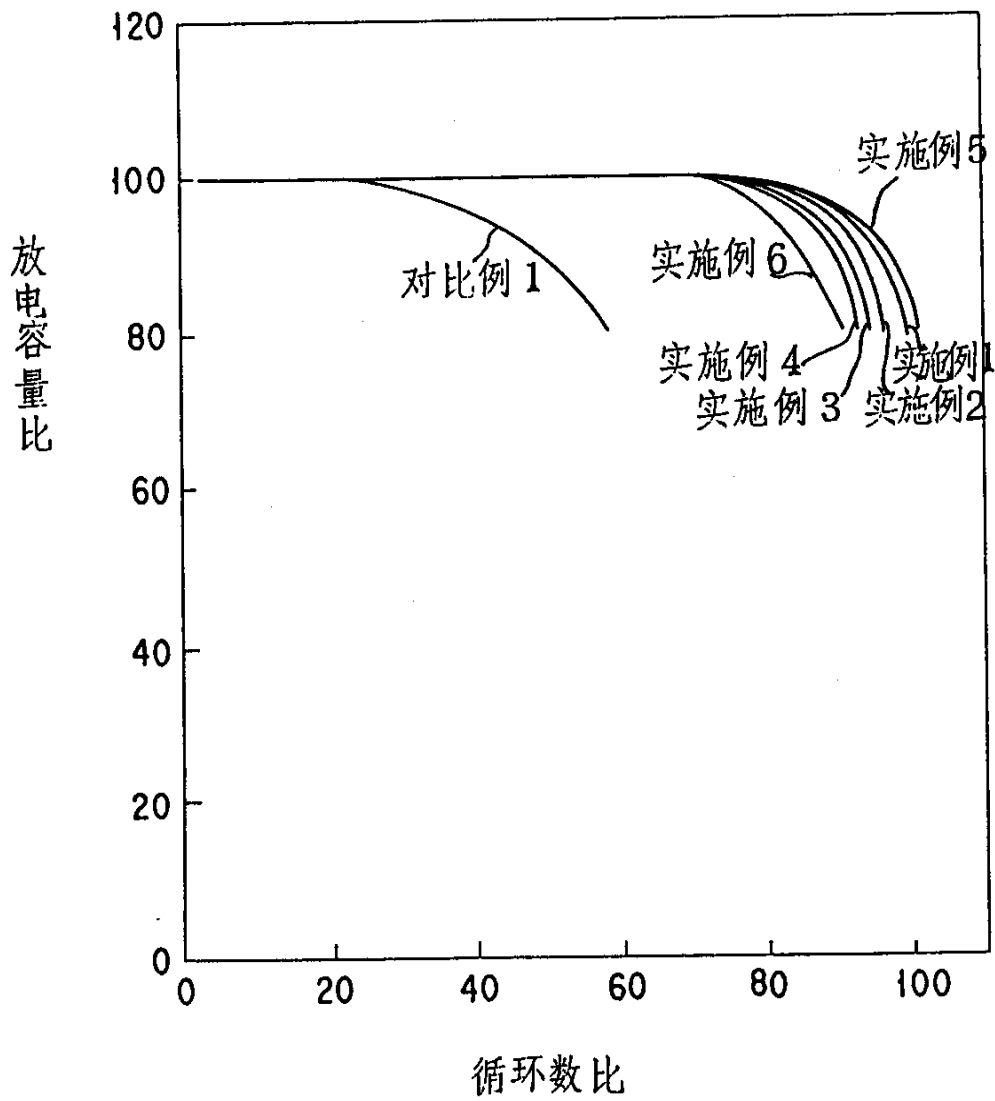


图 7