



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 118969964 B

(45) 授权公告日 2025. 06. 24

(21) 申请号 202411449883.4

H01M 4/62 (2006.01)

(22) 申请日 2024.10.17

H01M 10/42 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 118969964 A

(43) 申请公布日 2024.11.15

(73) 专利权人 中创新航科技集团股份有限公司

地址 213222 江苏省常州市金坛区江大
道1号

(72) 发明人 单旭意 黎重重 张潇阳

(74) 专利代理机构 北京三聚阳光知识产权代理
有限公司 11250

专利代理师 龙丽林

(51) Int. Cl.

H01M 4/136 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 115231543 A, 2022.10.25

黄巧英. 双离子共掺杂和碳包覆LiMnPO₄材料结构与电化学性能的研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑》.2017, (第2期), 第B020-230页.

审查员 邱翠波

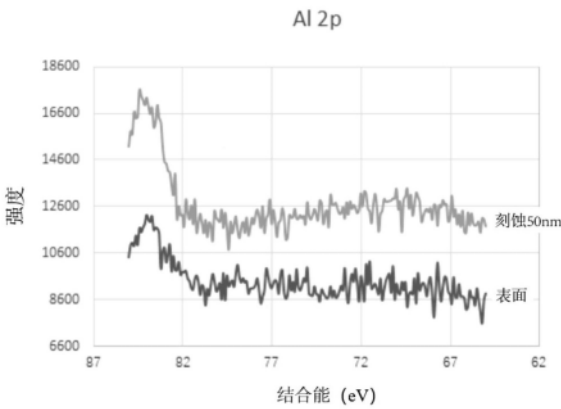
权利要求书1页 说明书14页 附图1页

(54) 发明名称

一种正极极片、二次电池及用电装置

(57) 摘要

本发明涉及电化学技术领域,具体公开了一种正极极片、二次电池及用电装置。本发明正极极片 的正极活性材料包括含锰的磷酸盐材料;所述正极极片满足如下关系式: $0.08 \leq (A \times H) / I_{Al} \leq 27$;其中,A为正极活性材料中锰含量;H为正极极片浸渍于混合溶液中的氢离子含量增长率; I_{Al} 以不同深度对正极极片进行XPS分析时,在XPS图中铝元素特征峰的峰强度之差。本发明通过综合控制正极活性材料中锰元素含量、正极极片的氢离子增长特性以及极片不同深度的Al峰峰强度,极大地改善了含有该正极极片的二次电池的产气问题,并且电池在循环后内阻增长率低。



1. 一种正极极片, 包括正极集流体和设置于所述正极集流体至少一个表面的正极活性材料层, 所述正极活性材料层包括正极活性材料, 其特征在于, 所述正极活性材料包括磷酸锰铁锂类材料, 磷酸锰铁锂类材料为单颗粒, 磷酸锰铁锂类材料的颗粒平均粒径为30 ~ 400nm;

所述正极极片满足如下关系式:

$$0.08 \leq (A \times H) / I_{Al} \leq 27;$$

其中, A为正极活性材料中锰元素占过渡金属元素的摩尔含量, 单位为mol%, 所述A的范围是50 ~ 95mol%;

H为正极极片在60℃条件下于混合溶液中浸渍 T_1 h到 T_2 h的氢离子含量增长率, $T_2 - T_1 = 72$, $T_1 > 0$; 所述混合溶液含有有机溶剂和锂盐, H的单位为%, 所述H的范围是12 ~ 42%;

$I_{Al} = I_2 - I_1$, 所述 I_1 为对正极极片的表面进行XPS分析时, XPS图中铝元素特征峰的峰强度; 所述 I_2 为以刻蚀深度50nm对正极极片进行刻蚀处理后再进行XPS分析, XPS图中铝元素特征峰的峰强度; I_1 、 I_2 以及 I_{Al} 的单位均为counts/s; 所述 I_1 的范围为1302 ~ 12202counts/s。

2. 根据权利要求1所述正极极片, 其特征在于, 所述正极极片满足如下关系式: $0.16 \leq (A \times H) / I_{Al} \leq 4.5$ 。

3. 根据权利要求1或2所述正极极片, 其特征在于, 所述A的范围是55 ~ 85mol%。

4. 根据权利要求1或2所述正极极片, 其特征在于, 所述H的范围是15 ~ 35%。

5. 根据权利要求1或2所述正极极片, 其特征在于, 所述 I_{Al} 的范围是100 ~ 9000counts/s。

6. 根据权利要求5所述正极极片, 其特征在于, 所述 I_{Al} 的范围是600 ~ 7000counts/s。

7. 根据权利要求1所述正极极片, 其特征在于, 所述混合溶液包括碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯和高氯酸锂, 其中碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯的体积比为3:7, 高氯酸锂在混合溶液中的摩尔浓度为1mol/L。

8. 一种二次电池, 包括正极极片、负极极片和电解液, 其特征在于, 所述正极极片为权利要求1 ~ 7任一项所述正极极片。

9. 一种用电装置, 其特征在于, 包括如权利要求8所述二次电池。

一种正极极片、二次电池及用电装置

技术领域

[0001] 本发明涉及电池技术领域,具体涉及一种正极极片、二次电池及用电装置。

背景技术

[0002] 磷酸锰铁锂 (LMFP) 正极材料因其较高的能量密度,在电动汽车和便携式电子设备领域受到广泛关注。相较于磷酸铁锂 (LFP),LMFP通过引入锰元素,提高了电池的理论能量密度,使得电池具有更长的续航能力。

[0003] 然而,锰含量的增加带来了锰溶出问题,尤其是在高温环境下,锰离子的溶出可能加剧。锰溶出不仅导致电池内部产生气体,增加了电池膨胀的风险,而且还会形成沉积物,这些沉积物在电池内部形成,增加了电池的内阻,降低了电池的充放电效率和寿命。

[0004] 因此,需要提供一种改善产气问题和降低内阻的正极极片。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术存在的不足之处而提供一种正极极片、二次电池及用电装置,通过综合控制正极活性材料中锰元素含量、正极极片的氢离子增长特性以及极片不同深度的Al峰峰强度,极大地改善了含有该正极极片的二次电池的产气问题,并且电池在循环后内阻增长率低。

[0006] 为实现上述目的,在本发明的第一方面,本发明提供一种正极极片,包括正极集流体和设置于所述正极集流体至少一个表面的正极活性材料层,所述正极活性材料层包括正极活性材料,所述正极活性材料包括含锰的磷酸盐材料;

[0007] 所述正极极片满足如下关系式:

[0008] $0.08 \leq (A \times h) / I_{Al} \leq 27$;

[0009] 其中,A为正极活性材料中锰元素占过渡金属元素的摩尔含量,单位为mol%;

[0010] H为正极极片在60℃条件下于混合溶液中浸渍 T_1 h到 T_2 h的氢离子含量增长率, $T_2 - T_1 = 72$, $T_1 > 0$;所述混合溶液含有有机溶剂和锂盐,H的单位为%;

[0011] $I_{Al} = I_2 - I_1$,所述 I_1 为对正极极片的表面进行X射线光电子能谱(XPS)分析时,XPS图中铝元素特征峰的峰强度;所述 I_2 为以刻蚀深度50nm对正极极片进行刻蚀处理后再进行XPS分析,XPS图中铝元素特征峰的峰强度; I_1 、 I_2 以及 I_{Al} 的单位均为counts/s。

[0012] 作为本发明的优选实施方案,所述正极极片满足如下关系式: $0.16 \leq (A \times h) / I_{Al} \leq 4.5$ 。

[0013] 作为本发明的优选实施方案,所述A的范围是50~95mol%。

[0014] 作为本发明的进一步优选实施方案,所述A的范围是55~85mol%。

[0015] 作为本发明的优选实施方案,所述H的范围是12~42%。

[0016] 作为本发明的进一步优选实施方案,所述H的范围是15~35%。

[0017] 作为本发明的优选实施方案,所述 I_{Al} 的范围是100~9000 counts/s。

[0018] 作为本发明的进一步优选实施方案,所述 I_{Al} 的范围是600~7000 counts/s。

- [0019] 作为本发明的优选实施方案,所述 I_1 的范围为100~12800 counts/s。
- [0020] 作为本发明的优选实施方案,所述正极活性材料包括磷酸锰铁锂类材料。
- [0021] 作为本发明的优选实施方案,所述磷酸锰铁锂类材料的颗粒平均粒径30~400nm。
- [0022] 作为本发明的优选实施方案,所述混合溶液包括碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯和高氯酸锂,其中碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯的体积比为3:7,高氯酸锂在混合溶液中的摩尔浓度为1mol/L。
- [0023] 在本发明的第二方面,本发明提供了一种二次电池,包括正极极片、负极极片和电解液,所述正极极片为上述正极极片。
- [0024] 在本发明的第三方面,本发明提供了一种用电装置,包括上述二次电池。
- [0025] 本发明的有益效果在于:
- [0026] 本发明开发了一种正极极片、二次电池及用电装置。通过综合控制正极活性材料中锰元素含量、正极极片的氢离子增长特性以及极片不同深度的Al峰强度,极大地改善了含有该正极极片的二次电池的产气问题,并且电池在循环后内阻增长率低。

附图说明

- [0027] 图1为实施例6的正极极片的XPS图。

具体实施方式

- [0028] 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,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。
- [0029] 本发明中,以开放式描述的技术特征中,包括所列举特征组成的封闭式技术方案,也包括包含所列举特征的开放式技术方案。
- [0030] 本发明中,涉及到数值区间,如无特别说明,上述数值区间内视为连续,且包括该范围的最小值及最大值,以及这种最小值与最大值之间的每一个值。进一步地,当范围是指整数时,包括该范围的最小值与最大值之间的每一个整数。此外,当提供多个范围描述特征或特性时,可以合并该范围。换言之,除非另有指明,否则本文中所公开之所有范围应理解为包括其中所归入的任何及所有的子范围。
- [0031] 在本发明中,具体的分散、搅拌处理方式没有特别限制。
- [0032] 本发明所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规产品。
- [0033] 正极极片
- [0034] 本发明实施例提供了一种正极极片,包括正极集流体和设置于所述正极集流体至少一个表面的正极活性材料层,所述正极活性材料层包括正极活性材料,所述正极活性材料包括含锰的磷酸盐材料;
- [0035] 所述正极极片满足如下关系式:
- [0036] $0.08 \leq (A \times H) / I_{Al} \leq 27$;
- [0037] 其中,A为正极活性材料中锰元素占过渡金属元素的摩尔含量,单位为mol%;
- [0038] H为正极极片在60℃条件下于混合溶液中浸渍 T_1 h到 T_2 h的氢离子含量增长率, T_2 -

$T_1=72, T_1>0$;所述混合溶液含有有机溶剂和锂盐, H 的单位为%;

[0039] $I_{A1} = I_2 - I_1$, 所述 I_1 为对正极极片的表面进行XPS分析时, XPS图中铝元素特征峰的峰强度; 所述 I_2 为以刻蚀深度50nm对正极极片进行刻蚀处理后再进行XPS分析, XPS图中铝元素特征峰的峰强度; I_1 、 I_2 以及 I_{A1} 的单位均为counts/s。

[0040] 本发明通过综合控制正极活性材料中锰元素含量、正极极片的氢离子增长率以及正极极片不同深度下的A1峰强度, 极大地改善了含有该正极极片的二次电池的产气问题, 并且电池在循环后内阻增长率低。

[0041] 本发明研究发现, 正极极片中含有一定量的铝元素(A1), 有助于改善电池内部产气现象。在电池的首次充电过程中, 正极极片中的A1会比锰元素(Mn) 更早参与化学反应, 促进正极极片的表面形成固体电解质界面膜(CEI膜)。CEI膜的快速形成, 可以在锰溶出之前就有效保护正极, 从而极大地减少了正极活性材料与电解液之间的副反应, 减少了电池内部气体的产生。然而, 在正极极片表层(主要是CEI膜)中A1的含量不宜过高。位于正极极片表层中的A1可能会溶出到负极极片, 参与负极固体电解质界面膜(SEI膜)的形成, A1含量过高时有可能导致负极SEI膜的膜阻抗增加, 进而使得电池内阻增大。

[0042] 在XPS分析中, 元素的特征峰位置主要是通过结合能来判断的, 特征峰的位置一般与元素种类、价态、结构以及测试环境相关。对于本发明的正极极片, 铝元素特征峰一般在XPS图中结合能为60~90eV中出现。XPS图中铝元素特征峰的峰强度能够体现A1在该位置的相对含量。 I_{A1} 为对正极极片在不同刻蚀深度下A1峰的峰强度之差, 本发明通过调节 I_{A1} 的大小, 也就是控制A1在正极极片不同深度位置的含量分布, 从而在改善电池产气现象的情况下, 也使得电池保持较低的内阻。

[0043] H 为正极极片在含有高氯酸锂的混合溶液中浸渍的氢离子含量增长率。正极极片浸渍于含有锂盐的混合溶液中, 正极活性材料与混合溶液发生界面反应, 会生成氢离子。在浸渍过程中氢离子含量增长率越大, 说明界面反应程度越高。正极活性材料的颗粒钝化程度是影响上述反应程度的重要因素, 因此, 本发明中的氢离子增长率一定程度上反应了正极活性材料的颗粒钝化程度。通过控制 H 值的大小, 调节钝化程度, 利用钝化作用降低正极活性材料的氧化性, 能够实现对正极极片的保护, 减少锰溶出, 改善电池产气情况, 也降低电池的内阻。但是 H 值也不宜过低, H 值过低可能意味着钝化过剩, 导致正极极片内部的电子传输受阻, 电池的内阻变大。

[0044] H 值的大小与多种因素相关, 如正极活性材料的颗粒结构、颗粒包覆情况, 电池电解液的添加剂组成, 以及正极活性材料的掺杂元素及含量。也就是说, 正极极片中A1和Mn的含量均会对 H 值的大小产生影响。因此, 本发明综合控制正极活性材料中锰元素含量、正极极片的氢离子增长率以及正极极片不同深度下的A1峰强度, 通过控制其满足 $0.08 \leq (A \times H) / I_{A1} \leq 27$, 改善了含有该正极极片的二次电池的产气问题, 并且电池在循环后内阻增长率低。

[0045] 当 $(A \times H) / I_{A1}$ 的值过小, 低于0.08时, 可能存在钝化过剩或正极极片表层中的铝元素含量过高的情况, 导致电池内阻增长率过高; 当 $(A \times H) / I_{A1}$ 的值过高, 大于27时, 可能导致电池产气严重, 并且内阻增长率也较高。

[0046] 示例性的, 在本发明中, $(A \times H) / I_{A1}$ 的值可以为0.08、0.10、0.15、0.20、0.50、1.0、2.0、5.0、10.0、15.0、20.0、25.0、25.5、26.0、26.5、26.8、26.85、26.90、26.95、27.0, 也可以

是上述任意两个数值形成的区间范围。

[0047] 在其中一个实施方式中,所述正极极片满足如下关系式: $0.16 \leq (A \times h) / I_{A1} \leq 4.5$ 。

[0048] 本发明进一步研究发现,正极极片在上述优选范围内时,电池的产气情况和内阻增长率综合更优。

[0049] 在其中一个实施方式中,所述A的范围是50~95mol%,例如所述A可以为50mol%、55mol%、60mol%、70mol%、80mol%、90mol%、95mol%。

[0050] 在其中一个优选实施方式中,所述A的范围是55~85mol%。

[0051] 在本发明中,优选锰元素含量较高的正极活性材料,有助于电池具有更优的能量密度。但A值不宜过高,A值过高一方面会导致锰溶出的可能性加剧,另一方面还会影响正极的钝化效果,劣化电池产气情况,也会使得电池内阻增高。

[0052] 关于A的检测方法,本发明不做限定,本领域技术人员可以根据常规技术手段,如ICP测试,对磷酸盐类材料中锰元素的摩尔含量进行检测。

[0053] 示例性的,A可以采用如下方法进行检测:

[0054] 拆解空电状态下的电池,得到正极极片,经处理后得到正极活性材料粉末,通过ICP测试,得到正极活性材料中锰元素占过渡金属元素的摩尔含量。

[0055] 在其中一个实施方式中,所述H的范围是12~42%,例如所述H可以为12%、15%、18%、25%、30%、35%、38%、40%、42%。

[0056] 在其中一个优选实施方式中,所述H的范围是15~35%。

[0057] H值的大小体现了正极活性材料的钝化程度,受多种因素影响,如正极活性材料的颗粒结构、颗粒粒径、包覆层厚度、包覆完整度、包覆量大小等;电池电解液的添加剂组成,是否含有促进成膜钝化添加剂;正极活性材料体相中的掺杂元素及含量等。H值在上述优选的范围内,说明正极活性材料的钝化效果适宜,既能有效改善电池的产气情况,又不会导致电池内阻增加过多。

[0058] 在其中一个实施方式中,所述混合溶液包括碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)和高氯酸锂,其中碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯的体积比为3:7,高氯酸锂在混合溶液中的摩尔浓度为1mol/L。

[0059] 采用上述的混合溶液时,正极极片浸渍于混合溶液中,锂盐和溶剂(EC、EMC)反应形成溶剂化结构,促进溶剂与正极活性材料发生界面反应,溶剂反应脱氢产生氢离子,随着浸渍时间的延长,混合溶液中氢离子含量增长。高氯酸锂作为性质较为稳定的锂盐,有助于H值的检测更精准。

[0060] 示例性的,H可以采用如下方法进行检测:

[0061] 拆解满充状态下的电池,得到满充状态下的正极极片,经80℃干燥处理4h后,得到正极极片,将正极极片剪裁为7cm×7cm的待测极片;

[0062] 在60℃测试温度下,将待测极片浸渍于20ml混合溶液中,混合溶液由碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯和高氯酸锂组成,其中碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯的体积比为3:7,高氯酸锂在混合溶液中的摩尔浓度为1mol/L;

[0063] 待测极片在混合溶液中浸渍48h时,检测混合溶液中的氢离子含量,记作 H_1 ppm;待测极片在混合溶液中再继续浸渍72h时,再次检测混合溶液中的氢离子含量,记为 H_2 ppm;

[0064] 其中氢离子含量可以用酸碱滴定法进行测试;

[0065] 计算正积极片浸渍于含有高氯酸的混合溶液中的氢离子含量增长率 $H = (H_2 - H_1) / H_1 \times 100\%$ 。待测极片在混合溶液中浸渍48h时的氢离子含量作为初始氢离子含量,是考虑到混合溶液与正积极片充分浸润的过程。

[0066] 在其中一个实施方式中,所述 I_{Al} 的范围是100~9000counts/s,例如所述 I_{Al} 可以为100 counts/s、200counts/s、500 counts/s、1000counts/s、3000counts/s、5000counts/s、8000counts/s、8500counts/s、9000counts/s。

[0067] 在其中一个优选实施方式中,所述 I_{Al} 的范围是600~7000 counts/s。

[0068] 在其中一个实施方式中,所述 I_1 的范围为100~12800counts/s。

[0069] I_{Al} 的值大于0,表示Al更多地存在于正极活性材料层中,而非CEI膜层中。当 I_{Al} 在上述优选范围内时,Al的分布情况更加适宜,正积极片中间位置(刻蚀深度50nm)的正极活性材料层中存在足够量的铝元素,有助于电池产气情况的有效改善,且正积极片表层(刻蚀深度0nm)中铝元素含量低,避免了电池内阻的劣化。

[0070] 由于 I_1 、 I_2 均不可能为负数,可以推断 I_{Al} 的值过低时,意味着 I_2 的值很小(I_1 的值相对更小),或 I_1 、 I_2 的值非常接近。 I_1 、 I_2 的值过小,表示正积极片中Al的含量较低,对电池产气问题的改善不够明显; I_1 、 I_2 的值非常接近,表示正积极片中间位置与表层位置的Al含量差值过小,可能导致电池内阻较高。当 I_{Al} 的值高于9000counts/s,意味着正积极片中间位置Al的含量(也就是 I_2)不低于9000 counts/s,正积极片整体Al含量过高,可能导致电池在循环过程中的内阻增加率较大。

[0071] I_{Al} 的值可以通过在正极活性材料制备过程中加入掺杂元素,或在正积极片的制备过程中加入铝元素进行控制。

[0072] 示例性的, I_{Al} 可以采用如下方法进行检测:

[0073] 拆解电池,得到正积极片,将正积极片进行干燥处理,得到待测极片;在待测极片的表面和刻蚀深度50nm的条件下分别进行XPS分析,得到铝元素特征峰的峰强度之差。

[0074] 在其中一个实施方式中,所述正极活性材料包括磷酸锰铁锂类材料。

[0075] 所述磷酸锰铁锂类材料包括磷酸锰铁锂(LMFP)、含有掺杂元素的磷酸锰铁锂、含有包覆层的磷酸锰铁锂中的至少一种。

[0076] 在其中一个实施方式中,所述磷酸锰铁锂类材料的颗粒平均粒径为30~400nm。

[0077] 磷酸锰铁锂类材料可以为单颗粒或由一次颗粒组成的团聚体。当磷酸锰铁锂类材料为单颗粒,磷酸锰铁锂类材料的颗粒平均粒径是指单颗粒的平均粒径;当磷酸锰铁锂类材料为团聚体,磷酸锰铁锂类材料的颗粒平均粒径是指一次颗粒的平均粒径。

[0078] 所述掺杂元素可以为铝元素。

[0079] 所述包覆层包覆于LMFP颗粒的表面,所述包覆层可以为碳层。

[0080] 本发明中,对于LMFP的制备方法不做限定,本领域技术人员可以根据常规技术手段,制备得到LMFP。

[0081] 示例性的,LMFP的制备方法可以包括如下步骤:

[0082] 将锰源、铁源、磷源、锂源按一定摩尔比混合,并进行研磨;

[0083] 将上述研磨后的产物经喷雾干燥处理后,在氧气浓度小于150ppm的氛围下进行烧结,得到LMFP。

[0084] 根据需要,在制备LMFP时可以进行多次研磨-喷雾干燥-烧结的过程。如,可以将锰源、铁源、磷源、锂源混合后,进行一次研磨、经一次喷雾干燥处理后,在氧气浓度小于150ppm的氛围下进行一次烧结;再将一次烧结的产物进行二次研磨、经二次喷雾干燥处理后,在氧气浓度小于150ppm的氛围下进行二次烧结;再经后处理,得到LMFP。

[0085] 所述锂源可以包括氢氧化锂、碳酸锂、硝酸锂、草酸锂、磷酸二氢锂、柠檬酸锂或醋酸锂中的至少一种。

[0086] 所述磷源可以包括磷酸氢二铵、磷酸二氢锂、磷酸铵或磷酸锂中的至少一种。

[0087] 所述铁源可以包括草酸二亚铁、氢氧化铁、氢氧化亚铁、磷酸铁、磷酸亚铁、醋酸铁、醋酸亚铁、碳酸铁、碳酸亚铁、三氧化二铁、四氧化三铁或草酸铁中的至少一种。

[0088] 所述锰源可以包括碳酸锰、硫酸锰、硝酸锰、氯化锰、草酸锰或醋酸锰的至少一种。

[0089] 可以选用磷酸锰铁同时充当锰源、铁源和磷源;选用磷酸铁同时充当铁源和磷源。

[0090] 当LMFP中还含有掺杂元素时,可以称量一定量的掺杂元素来源,并与锰源、铁源、磷源、锂源共同混合,进行球磨。

[0091] 当所述掺杂元素为铝元素时,所述掺杂元素来源为铝源。所述铝源可以包括铝的甲酸盐、铝的乙酸盐、铝的羟乙酸盐、铝的乳酸盐、铝的酒石酸盐、铝的草酸盐、铝的磷酸盐、铝的磷酸氢盐、铝的磷酸二氢盐、铝的碳酸盐、铝的氧化物、铝的氢氧化物、铝的氟化物、铝的氯化物、铝的硝酸盐、铝的硫酸盐、铝的溴化物中的至少一种。

[0092] 当LMFP还含有包覆层时,可以称量一定量的包覆层原料,并与锰源、铁源、磷源、锂源共同混合,进行球磨。

[0093] 当所述包覆层为碳层时,所述包覆层原料为碳源。所述碳源可以包括葡萄糖、蔗糖、聚乙二醇中的至少一种。

[0094] 在其中一个实施方式中,所述正极活性材料还包括磷酸铁锂、镍钴锰酸锂中的至少一种。

[0095] 当磷酸锰铁锂材料与其他种类的正极材料(如磷酸铁锂或镍钴锰酸锂)复配作为正极活性材料时,当正极极片满足 $0.08 \leq (A \times H) / I_{A1} \leq 27$ 时,使用该正极极片的二次电池均具有较少的产气量和较低的循环内阻增长率。

[0096] 除了上述正极活性材料之外,正极活性物质层还可以包含导电剂、粘结剂。

[0097] 所述导电剂只要具有合适的电子传导性而在电池中不引起不利的化学变化即可,在本发明中对导电剂的种类不做特别限制。具体的,导电剂可以采用碳纳米管、炭黑或石墨烯中的至少一种。

[0098] 所述粘结剂用于改善正极活性材料颗粒之间的粘附性和正极活性材料与集流体之间的粘附性,在本发明中粘结剂可以为电池领域的常规选择。具体的,导电剂可以采用聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚乙烯醇(PVA)、丁苯橡胶(SBR)、聚丙烯腈(PAN)、聚酰亚胺(PI)、聚丙烯酸(PAA)、聚丙烯酸酯、聚烯烃、羧甲基纤维素钠(CMC)或海藻酸钠中的至少一种。

[0099] 本发明对正极集流体没有特别限制,只要其具有导电性而不会在电池中造成不利的化学变化即可,并且可以使用例如:不锈钢、铝、镍、钛、烧制碳;或经碳、镍、钛、银等中的一种表面处理过的铝或不锈钢。

[0100] 本发明在,正极极片可以按照本领域常规方法制备。例如将正极活性材料、导电剂

及粘结剂分散于溶剂中,形成均匀的正极浆料,将正极浆料涂覆在正极集流体上,经烘干、辊压等工序后,得到正积极片。

[0101] 二次电池

[0102] 本发明一实施方式提供了一种二次电池,包含上述所述的正积极片。

[0103] 除了正积极片外,所述电化学装置还包括负极极片、隔膜和电解液。

[0104] 所述负极极片包括负极集流体和设置于所述负极集流体至少一个表面的负极活性材料层,所述负极活性材料层包括负极活性材料。对于负极活性材料,本发明实施例对负极活性材料的种类不做具体地限制,可以根据实际需求进行选择。作为示例,负极活性材料可以是天然石墨、人造石墨、中间相微碳球(MCMB)、硬碳、软碳、硅、硅-碳复合物。

[0105] 所述隔膜位于正积极片和负极极片之间,用于间隔正积极片和负极极片,防止正积极片和负极极片接触短路。所述隔膜可以是本领域各种适用于电化学储能装置隔离膜的材料。具体的,所述隔膜包括聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯、芳纶、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、聚酰亚胺、聚酰胺、聚酯、天然纤维中的至少一种。

[0106] 本发明的电解液可以是本领域各种适用于电化学储能装置的电解液。所述电解液包括电解质和溶剂,所述电解质通常可以包括锂盐。

[0107] 具体的,所述锂盐包括六氟磷酸锂(LiPF_6)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、高氯酸锂(LiClO_4)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)、双三氟甲磺酰亚胺锂(LiTFSI)、三氟甲磺酸锂(LiTFS)、二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)、二草酸硼酸锂(LiBOB)、二氟磷酸锂(LiPO_2F_2)、二氟二草酸磷酸锂(LiDFOP)及四氟草酸磷酸锂(LiTFOP)中的至少一种。所述电解质在电解液中的浓度可以为 $0.5\sim 5\text{mol/L}$ 。

[0108] 具体的,所述溶剂包括碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸乙丙酯(EPC)、碳酸亚丁酯(BC)、氟代碳酸亚乙酯(FEC)、甲酸甲酯(MF)、乙酸甲酯(MA)、乙酸乙酯(EA)、乙酸丙酯(PA)、丙酸甲酯(MP)、丙酸乙酯(EP)、丙酸丙酯(PP)、丁酸甲酯(MB)、丁酸乙酯(EB)、1,4-丁内酯(GBL)、环丁砜(SF)、二甲砜(MSM)、甲乙砜(EMS)及二乙砜(ESE)中的至少一种。

[0109] 用电装置

[0110] 本发明一实施方式提供了一种用电装置,包含上述所述的二次电池。

[0111] 所述用电装置作为所述用电装置的供电电源。

[0112] 所述用电装置是指任意的可以利用电能并将其转换为机械能、热能、光能等其它一种或多种形成能量的设备,例如电动机、电热机、电光源等。具体的,可以是包括但不限于移动设备、电动车辆、电气列车、船舶及卫星、储能系统等,移动设备可以为手机、笔记本电脑、无人机、扫地机器人、电子烟等;电动车辆可以为纯电动车、混合动力电动车、插电式混合动力电动车、电动自行车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车等。

[0113] 下面以具体实施例进一步阐述本发明:

[0114] 实施例1

[0115] 本实施例提供一种锂离子电池,具体制备方法如下:

[0116] (1) 正积极片的制备

[0117] S1.按照摩尔比 $n(\text{Li}):n(\text{Mn}+\text{Fe}):n(\text{P})=1:1:1$,且 $n(\text{Mn}):n(\text{Fe})=75:25$,准确称量 Mn_3O_4 、 FePO_4 、 LiH_2PO_4 进行混合,得到混合料;

[0118] 再称量碳源(75wt.%葡萄糖和25wt.%聚乙二醇),以及铝源(Al_2O_3),添加至混合料中共同进行第一次球磨、第一次喷雾、第一次烧结,得到一烧前驱体;

[0119] 其中:按照摩尔比 $n(\text{Al})/n(\text{Mn})=6000 \text{ ppm}$ 称量铝源;

[0120] 其中:按照混合料重量的5wt.%称量碳源;

[0121] 第一次球磨的条件为:500rpm,25℃,22h;

[0122] 第一次喷雾的条件为:喷雾压力0.65MPa;

[0123] 第一次烧结的条件为:500℃,10h;

[0124] S2.再称量一定量的碳源(75wt.%葡萄糖和25wt.%聚乙二醇),与一烧前驱体混合,共同进行第二次球磨、第二次喷雾、第二次烧结,再经过粉碎、过筛、去除杂质得到颗粒平均粒径为85.2nm的磷酸锰铁锂材料(表面包覆有碳材料层的磷酸锰铁锂),磷酸锰铁锂材料即为正极活性材料;

[0125] 其中:调节碳源的量,控制磷酸锰铁锂的碳包覆量(碳材料占磷酸锰铁锂材料的质量比)为2.8wt.%;

[0126] 第二次球磨的条件为:500 rpm,25℃,22h;

[0127] 第二次喷雾的条件为:喷雾压力0.65MPa;

[0128] 第二次烧结的条件为:600℃,10h。

[0129] S3.将正极活性材料与粘结剂(PVDF)、导电剂(SP)按照96:3:1的质量比混合,分散在NMP中得到正极浆料,随后,将混合好的正极浆料均匀涂布在铝箔上,在100℃真空炉中烘干,进行辊压、裁切,再烘烤,得到正积极片。

[0130] (2)负积极片的制备

[0131] 将负极活性材料(人造石墨)、导电剂(SP)、粘结剂(羧甲基纤维素,CMC)按照92:4:4的质量比混合,分散在去离子水中,得到负极浆料,将负极浆料均匀涂敷于负极集流体(铜箔)上,将涂有负极浆料的负极集流体转移至烘箱内真空环境100℃烘干,进行辊压、裁切,再烘烤,得到负积极片。

[0132] (3)电解液的制备

[0133] 将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)按照体积比1:1:1比例混合得到有机溶剂,接着将充分干燥的锂盐 LiPF_6 溶于混合后的有机溶剂中,配置成浓度为1mol/L的电解液。

[0134] (4)隔膜的制备

[0135] 采用聚乙烯(PE)隔膜。

[0136] (5)电池的制备

[0137] 将上述准备的正积极片、隔膜、负积极片通过卷绕得到未注液的裸电芯;将裸电芯置于外包装箔中,将上述制备好的电解液注入到干燥后的裸电芯中,经过真空封装、静置、化成、整形、分选等工序,得到锂离子电池。

[0138] 实施例2~9、实施例11~18和对比例1、2

[0139] 实施例2~9、实施例11~18和对比例1、2分别提供一种锂离子电池,具体制备方法与实施例1类似,区别在于,在正积极片的制备中:

[0140] S1中 $n(\text{Mn}):n(\text{Fe})、n(\text{Al})/n(\text{Mn})$ 的值见表1所示;

[0141] 第一次球磨的时间见表1所示;

[0142] S2中,经过粉碎、过筛,调节磷酸锰铁锂材料的颗粒平均粒径满足表1所示;调节碳源的量,控制磷酸锰铁锂材料的碳包覆量满足表1所示;第二次球磨的时间见表1所示;

[0143] 对于实施例3,步骤S2还有如下区别:得到磷酸锰铁锂材料后,将磷酸锰铁锂材料与磷酸铁锂按照质量比8:2混合,即为正极活性材料;

[0144] 对于实施例15,步骤S2还有如下区别:得到磷酸锰铁锂材料后,将磷酸锰铁锂材料与三元材料($\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$)按照质量比2:8混合,即为正极活性材料;

[0145] 对于实施例16,步骤S2还有如下区别:得到磷酸锰铁锂材料后,将磷酸锰铁锂材料与三元材料($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$)按照质量比2:8混合,即为正极活性材料。

[0146] 实施例10

[0147] 实施例10提供一种锂离子电池,具体制备方法与实施例1类似,区别在于,在正极极片的制备中按照如下方法:

[0148] 按照摩尔比 $n(\text{Li}):n(\text{Mn}+\text{Fe}):n(\text{P})=1:1:1$,且 $n(\text{Mn}):n(\text{Fe})=56:44$,准确称量 Mn_3O_4 、 FePO_4 、 LiH_2PO_4 进行混合,得到混合料;

[0149] 再称量碳源(75wt.%葡萄糖和25wt.%聚乙二醇),以及铝源(Al_2O_3),添加至混合料中共同进行第一次球磨、第一次喷雾、第一次烧结,得到颗粒平均粒径为210 nm的磷酸锰铁锂材料(表面包覆有碳材料层的磷酸锰铁锂);(不进行多次球磨或多次烧结),该磷酸锰铁锂材料即为正极活性材料;

[0150] 其中:按照摩尔比 $n(\text{Al})/n(\text{Mn})=7600$ ppm称量铝源;

[0151] 调节碳源的量,控制磷酸锰铁锂的碳包覆量(碳材料占磷酸锰铁锂材料的质量比)为2.0 wt.%;

[0152] 第一次球磨的条件为:500rpm,25℃,24h;

[0153] 第一次喷雾的条件为:喷雾压力0.65MPa;

[0154] 第一次烧结的条件为:600℃,10h;

[0155] 然后将正极活性材料与粘结剂(PVDF)、导电剂(SP)按照96:3:1的质量比混合,分散在NMP中得到正极浆料,随后,将混合好的正极浆料均匀涂布在铝箔上,在100℃真空炉中烘干,进行辊压、裁切,再烘烤,得到正极极片。

[0156] 对比例3

[0157] 对比例3提供一种锂离子电池,具体制备方法与实施例1类似,区别在于,在正极极片的制备中:

[0158] S1中,不添加铝源, $n(\text{Mn}):n(\text{Fe})$ 的值见表1所示;第一次球磨的时间见表1所示;

[0159] S2中,经过粉碎、过筛,调节磷酸锰铁锂材料的颗粒平均粒径满足表1所示;调节碳源的量,控制正极活性材料的碳包覆量满足表1所示;第二次球磨的时间见表1所示;

[0160] S3为如下步骤:

[0161] S3.将正极活性材料与粘结剂(PVDF)、导电剂(SP)按照96:3:1的质量比混合,分散在NMP中,得到第一正极浆料;向第一正极浆料中添加1.2 wt.%的 Al_2O_3 ,得到第二正极浆料;

[0162] 将第二正极浆料均匀涂布在铝箔上,在100℃真空炉中烘干,进行辊压、裁切,再烘烤,得到正极极片。

[0163] 磷酸锰铁锂材料的碳包覆量通过如下方法测定:

[0164] 样品经电子天平称量后进入燃烧反应池,在氧气充足的条件下,由高频炉高温加

热燃烧,使碳氧化成二氧化碳,该气体经过滤和干燥处理后,进入相对应的吸收池,对相应的红外辐射光谱(二氧化碳4200nm) 进行吸收,再由探测器转化成相应的电信号。此信号由计算机采集,经线性校正后转换成与二氧化碳成正比的数值,然后把整个分析过程的数值累加,分析结束后,在计算机中将此累加值除以称量值,再乘以校正系数,即可得到样品中碳的质量分数,即为碳包覆量(单位wt.%)。

[0165] 表1

[0166]

	n(Mn):n(F e)	n(Al)/n(M n)	第一次球 磨时间 (h)	第二次球 磨时间 (h)	碳包覆量 (%)	颗粒平均 粒径 (nm)
实施例1	75:25	6000ppm	22	22	2.8	85.2
实施例2	85:15	4500 ppm	28	28	3	61.1
实施例3	75:25	3200 ppm	14	14	1.3	182.5
实施例4	75:25	6500 ppm	24	24	3.3	75.4
实施例5	80:20	500 ppm	12	14	2	203.3
实施例6	56:44	4900 ppm	16	16	1.9	160.7
实施例7	52:48	9500 ppm	10	10	0.9	242.9
实施例8	65:35	560 ppm	17	17	1.5	141.2
实施例9	88:12	400 ppm	32	32	2.8	62
实施例1 0	56:44	7600 ppm	24	/	2	210
实施例1 1	85:15	700 ppm	34	34	2.1	65.5
实施例1 2	95:5	240 ppm	48	48	2.8	51.3
实施例1 3	91:9	350 ppm	48	48	1.9	50.4
实施例1 4	50:50	8500 ppm	8	8	2	281.6
实施例1 5	75:25	2900 ppm	7	7	1.2	296.4
实施例1 6	75:25	3700 ppm	4	4	1.1	401.8
实施例1 7	55:45	13200 ppm	31	31	1.4	60.5
实施例1 8	85:15	120 ppm	11	11	3.2	220.1
对比例1	95:5	280 ppm	60	60	1.9	40.5

对比例2	50:50	12000 ppm	13	13	2.1	217.7
对比例3	75:25	/	34	34	2.2	58.7

[0167] 对上述实施例和对比例所制备的锂离子电池中正极极片的A、h和 I_{Al} 进行检测,检测方法如下,测试结果见表2。

[0168] 检测方法:

[0169] A:拆解空电状态下的锂离子电池,得到正极极片,正极极片经80℃干燥4h后,放置于400℃烧结炉中烧结4h,使用陶瓷刀刮下正极活性材料粉末;

[0170] 精确称量0.5g正极活性材料粉末,分散于20ml水中,再加入10ml硝酸,混合均匀后进行加热处理,正极活性材料粉末溶解后,将物料用水定容至100mL,得到待测溶液;

[0171] 对待测溶液进行ICP测试,ICP测试条件:选定元素检测光谱波长(Mn波长257.61nm),根据样品的特性和要检测的元素,设置合适的ICP仪器工作条件,包括气体流量0.5L/min,功率1150W;通过ICP测试其中元素的Mn含量,得到正极活性材料中锰元素占过渡金属元素的摩尔含量,即为A的值,单位为mol%。

[0172] H:将锂离子电池先以0.33C倍率放电;然后以0.33C倍率充电至4.25V截止电压,截止电流0.05C,电池达到100%SOC,即满充状态;拆解满充状态下的电池,得到满充状态下的正极极片,经80℃干燥处理4h后,得到正极极片,将正极极片剪裁为7cm×7cm的待测极片;

[0173] 在60℃条件下,将待测极片浸渍于20ml混合溶液中,混合溶液由碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯和高氯酸组成,其中碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯的体积比为3:7,高氯酸锂在混合溶液中的摩尔浓度为1mol/L;

[0174] 待测极片在混合溶液中浸渍48h时,检测混合溶液中的氢离子含量,记作 H_1 ppm;待测极片在混合溶液中继续再浸渍72h时,再次检测混合溶液中的氢离子含量,记为 H_2 ppm;

[0175] 混合溶液中的氢离子含量(H_1 、 H_2)通过如下方法检测:

[0176] 将三乙胺和碳酸甲乙酯(EMC)配置成0.05mol/L三乙胺滴定液;取浸渍正极极片的混合溶液作为待测溶液,向其加入10~30滴甲基红作为指示剂,将三乙胺滴定液滴入含有甲基红的待测溶液中,记录待测溶液变成橙色时记录三乙胺滴定液的用量;然后根据公式得到氢离子含量:

[0177] 氢离子含量= $M \times V \times 20010 / m$,氢离子含量的单位为ppm;

[0178] 式中:M为三乙胺滴定液浓度,单位mol/L,

[0179] V为三乙胺消耗的滴定液体积,单位mL,

[0180] m为待测溶液的质量,单位为g,

[0181] $20010 = 20.01 \times 10^3$,20.01是HF的分子质量,满充的正极极片中含有电解液组分 $LiPF_6$,正极活性材料与EC、EMC反应脱氢,并在 $LiPF_6$ 的存在下产生HF,通过HF的量表示氢离子。

[0182] 计算正极极片浸渍于含有高氯酸的混合溶液中的氢离子含量增长率 $H = (H_2 - H_1) / H_1 \times 100\%$ 。

[0183] I_{Al} :拆解电池,得到正极极片,将正极极片在80℃干燥处理4h后,得到待测极片;

[0184] 对待测极片的表面进行XPS分析,得到的XPS图中铝元素特征峰的峰强度为 I_1 counts/s;

[0185] 以刻蚀深度50nm对待测极片进行刻蚀处理后,再进行XPS分析,得到的XPS图中铝元素特征峰的峰强度为 I_2 counts/s;

[0186] 其中XPS分析的条件为:采用120W单色化Al K α X射线源;能量分辨率小于等于0.48 eV;测试光束光斑400微米,根据待测元素,仪器自动补充测试通能范围;刻蚀处理的条件为:采用Ar离子进行刻蚀,通过调节刻蚀速率或刻蚀时间等,控制刻蚀深度为50nm;

[0187] XPS分析的测试结束后,仪器会自动给出测试结果,即可读出 I_1 和 I_2 ;

[0188] 计算得到 $I_{Al} = I_2 - I_1$, I_1 、 I_2 和 I_{Al} 的单位均为counts/s。

[0189] 图1为实施例6的正极极片的XPS图,其中靠下的线为对待测极片的表面进行XPS分析,得到的XPS图谱;靠上的线为以刻蚀深度50nm对待测极片进行刻蚀处理后,再进行XPS分析,得到的XPS图谱。在图1中,铝元素特征峰的位置在结合能 84 ± 1 eV处。

[0190] 表2

[0191]

	A (mol%)	H (%))	I_1 (counts/s)	I_2 (counts/s)	I_{Al} (counts/s)	$(A \times H) / I_{Al}$
实施例1	75	25	12110	18610	6500	0.288
实施例2	85	16.5	12121	15989	3868	0.363
实施例3	60	20	1205	4205	3000	0.400
实施例4	75	15.2	12183	19068	6885	0.166
实施例5	65	34	12400	13005	605	3.653
实施例6	56	29	12202	17606	5404	0.301
实施例7	50	41.8	2201	10801	8600	0.243
实施例8	65	13	1300	1945	645	1.310
实施例9	88	15.5	104	419	315	4.330
实施例10	56	15.8	12752	19748	6996	0.126
实施例11	85	35	121	736	615	4.837
实施例12	95	30.2	130	239	109	26.321
实施例13	91	39.6	152	395	243	14.830
实施例14	58	12	12003	19118	7115	0.098
实施例15	31	15.1	1001	4301	3300	0.142
实施例16	23	12.4	1302	3302	2000	0.143
实施例17	55	45	1255	17055	15800	0.157
实施例18	85	8	11303	11368	65	10.462
对比例1	95	41.8	22	127	105	37.819
对比例2	50	12.1	1211	10181	8970	0.067
对比例3	75	42.5	140	212	72	44.271

[0192] 对上述实施例和对比例所制备的正极极片的产气性能,以及实施例和对比例所制

备的锂离子电池的内阻 (DCR) 增长率进行测试,具体测试方法如下,测试结果见表3。

[0193] (1)产气性能:

[0194] 将各实施例和对比例的正极极片、隔膜、负极极片通过辊切、装配、干燥、注液工序制备得到软包电池;

[0195] 将特制容器、电子称、软包电池一支、导线、支架以及化成装置安装好,往特制容器中注入水,直到特制容器开口处有水溢出,并使软包电池完全浸没在水中;

[0196] 等待溢液停止时,将电子称归零;进行化成(化成工序:0.02C充电至2.4V,静置10min后,0.02C放电至2V,再静置10min,如此重复三次,再0.02C充电至3.5V,静置10min后,0.1C充电至4.25V),化成过程中软包电池内部产气使电池的体积不断膨胀,使特制容器中的液体不断溢出,从而电子称的示数同时出现变化,水溢出的体积也即是产生气体的体积;

[0197] 待化成完毕,根据电子秤的示数读数即为失液质量,水的密度为已知;则产气量=失液质量/水的密度,单位为毫升(ml);

[0198] 软包电池经定容测试(以1/3C倍率恒流充电至4.25V,恒压充电至电流小于0.05C,进行3次以上工步,记录电池的容量,得到软包电池的实际容量(单位为Ah);

[0199] 通过电池的单位容量产气量评价正极极片的产气性能,单位容量产气量=产气量/实际容量(单位为:ml/Ah)。

[0200] (2)DCR增长率:

[0201] 将锂离子电池进行定容,以0.33C满充至4.25V,恒压截止电流0.05C,0.33C放电调荷50%SOC,静置2h,然后在50%SOC下1C放电,测量初始电池内阻,得到DCR₁;

[0202] 将锂离子电池放置于55℃恒温箱,将锂离子电池以0.33C恒流放空,然后在恒温箱中,以充放电测试倍率1C/1C,循环电压范围2.5-4.25V的条件,进行循环,共进行300圈;

[0203] 循环300圈后,以0.33C放电调荷50%SOC,静置2h,然后在50%SOC下1C放电,测试循环后的电池内阻,得到DCR₂;

[0204] 其中电池内阻测试方法:取静置最后一秒的电压为V0,18s放电完的电压为V1,放电过程中的电流为I,DCR=(V0-V1)/I;

[0205] 计算DCR增长率=(DCR₂-DCR₁)/DCR₁×100%。

[0206] 表3

	单位容量产气量 (ml/Ah)	DCR增长率 (%)
实施例1	4.5	23
实施例2	4.8	26
实施例3	4.9	26
实施例4	6.2	26
实施例5	4.6	35
实施例6	5.5	32
实施例7	4.2	52
实施例8	8	35
实施例9	9.8	48
实施例10	5.2	40
实施例11	12.4	46
实施例12	24.1	55
实施例13	22	52
实施例14	4.8	52
实施例15	4	52
实施例16	4.1	54
实施例17	4.8	65
实施例18	6.8	58
对比例1	32.7	95
对比例2	5.8	75
对比例3	9	86

[0207] 根据表3的测试结果,使用本发明各实施例所制备的正极极片的锂离子电池,均具有优异的产气性能(单位容量产气量 $\leq 24.1\text{ml/Ah}$),且锂离子电池在循环后内阻增长率低(DCR增长率 $\leq 65\%$)

[0209] 根据实施例1~6以及实施例10~11可以看出,当正极极片进一步满足 $0.16 \leq (A \times H) / I_{A1} \leq 4.5$ 时,电池的综合性能更优,产气相对更低,且内阻增长相对更少。

[0210] 由对比例1~3可以看出,当正极极片超出本发明技术方案,不满足 $0.08 \leq (A \times H) / I_{A1} \leq 27$ 时,使用该正极极片的锂离子电池难以兼顾良好的产气性能和较低的内阻增长率。

[0211] 最后应当说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对本发明保护范围的限制,尽管参照较佳实施例对本发明作了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的实质和范围。

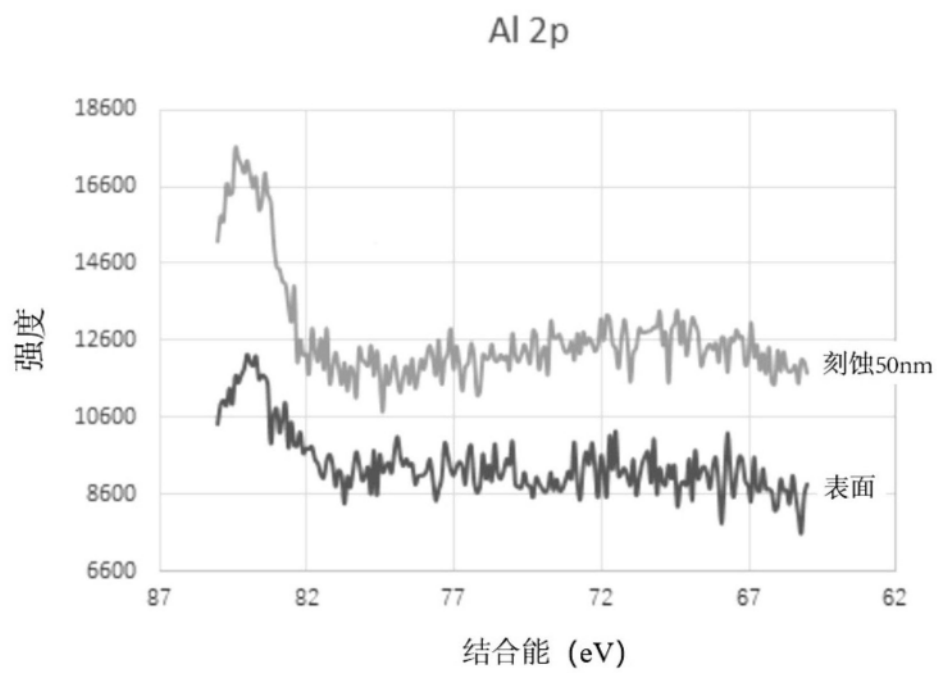


图1