



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115312783 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 08

(21) 申请号 202211237951.1

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2022.10.11

H01M 4/02 (2006.01)

(71) 申请人 湖南美特新材料科技有限公司

地址 410000 湖南省长沙市望城经济技术
开发区腾飞路二段568号

(72) 发明人 米成 朱贤徐 涂文 陈漾

李益波 朱果 徐航民

(74) 专利代理机构 长沙轩荣专利代理有限公司

43235

专利代理师 姚兴

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

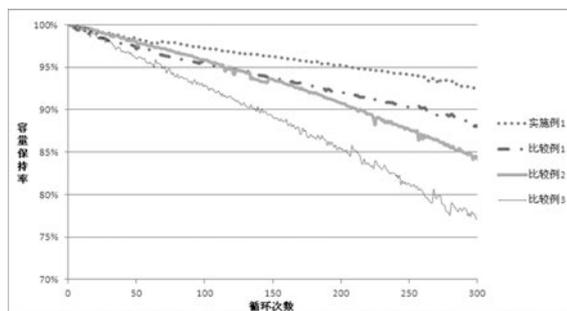
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种锂离子电池正极材料的包覆方法

(57) 摘要

本发明提供了一种锂离子电池正极材料的包覆方法,本发明以正极材料为基体,先利用双电层原理进行微量元素(铝、镁、钛、锆、钇、铌)的首层包覆,再利用高效混料进行大量元素(钴、锰、镍)的二层包覆,两次包覆互相补充,相得益彰,极大的提升正极材料的高温储存性能以及高温循环性能,同时相比其它包覆手段,本发明在克容量、充放电效率、放电平台都极具优势。



1. 一种锂离子电池正极材料的包覆方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1、将正极材料基体进行微量元素的液相包覆;所述微量元素占正极材料基体总量的0.02%-0.2%;

S2、将上述液相包覆后的正极材料基体进行大量元素、大量元素氧化物和/或大量元素氢氧化物的固相包覆,所述大量元素为镍、钴、锰中的至少一种;所述大量元素占正极材料基体总量的1%-8%;

S3、将上述固相包覆的正极材料基体烧结,获得锂离子电池正极材料。

2. 根据权利要求1所述的包覆方法,其特征在于,所述正极材料基体为钴酸锂、镍钴锰酸锂、锰酸锂、镍钴铝中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的包覆方法,其特征在于,所述步骤S1中具体包括如下步骤:

S1.1 取可溶性铝盐和/或镁盐溶于水中配制成0.1-5 mol/L的铝盐和/或镁盐溶液,调节pH至3~5,获得混合溶液;

S1.2 在正极材料基体中加入15~100%去离子水,高速搅拌5-20分钟,再加入雾化后的所述混合溶液,搅拌5-10分钟,加入金属氧化物或金属氢氧化物,搅拌5-10分钟,压滤、烘干;所述金属为纳米钛、锆、钇、铈中的任一种。

4. 根据权利要求3所述的包覆方法,其特征在于,所述步骤S1.1中可溶性铝盐为硝酸铝、硫酸铝或氯化铝;可溶性镁盐为硝酸镁、硫酸镁或氯化镁;所述铝占正极材料基体总量的0.03%-0.2%,镁占正极材料基体总量的0.02%-0.2%。

5. 根据权利要求3所述的包覆方法,其特征在于,所述步骤S1.2中钛占正极材料基体总量的0.02-0.2%,锆、钇、铈占正极材料基体总量的0.02%-0.2%。

6. 根据权利要求1所述的包覆方法,其特征在于,所述步骤S2中大量元素氧化物为四氧化三钴、氧化钴、一氧化锰、二氧化锰、四氧化三锰、一氧化镍、氧化镍;大量元素氢氧化物为氢氧化亚钴、氢氧化镍。

7. 根据权利要求1所述的包覆方法,其特征在于,所述步骤S2中固相包覆通过高效混料实现;所述大量元素占正极材料基体总量的2%-6%,高效混料时间15-60分钟。

8. 根据权利要求1所述的包覆方法,其特征在于,所述步骤S3中烧结温度为600℃-950℃,烧结时间为6-15小时。

一种锂离子电池正极材料的包覆方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池领域,特别涉及一种锂离子电池正极材料的包覆方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池作为一种新型绿色储能器件,以其优越的性能,在二次电池领域占有举足轻重的地位。随着5G手机市场普及及小型电动工具的迅速发展,对锂离子电池的能量密度和安全性能提出了更高的要求。苹果以及国内的高端消费类电子产品的锂离子电池已经更新换代成为充电截止电压为4.4V、4.45V乃至4.48V的高电压电芯。随着充电截止电压的增加,电池的能量密度有了明显的提升,与此同时由于充电截止电压的提升导致了正极材料表面活性的提升,从而给电池带来了不小的安全隐患。

[0003] 针对高电压条件下正极材料表面化学活性过强的问题,正极材料厂家均采用表面包覆进行改性,由于包覆手段、包覆元素的多元化,导致了正极材料各方面性能存在显著差异。比如,现有正极材料包覆不均匀导致的过渡金属溶解引起的电化学性能不稳定、高温下的副反应增多,以及单一包覆后的物理屏障导致的克容量低、充放电效率低等不良反应。

[0004] 尤其钴酸锂、镍钴锰酸锂、锰酸锂、镍酸锂正极材料在充电过程中,锂离子会从对应的结构中脱出,当充电电压大于4.20V时,会使得表面高价态的过渡金属元素变多,活性变强,普遍采用的干法包覆手段虽然能够部分解决表面活性问题——稳定其表面结构,但若用微量元素包覆,其包覆的效果和稳定性达不到要求,若增大微量元素的包覆量,则势必影响正极材料的克容量和充放电效率。CN109037639A 一种包覆镍元素掺杂锰酸锂复合材料的制备方法中硝酸铝溶液为强酸性溶液,直接加入后会导致局部酸性过强引起正极材料表面镍、锰元素的溶解,影响材料的稳定性、安全性。

发明内容

[0005] 针对背景技术中存在的不足,本发明提供了一种锂离子电池正极材料的包覆方法。

[0006] 为了达到上述目的,本发明拟以目前主流正极材料为基体,先利用双电层原理进行微量元素首层包覆,再利用高效混料进行大量元素的二层包覆,两次包覆互为补充,极大地提升了正极材料的高温储存性能以及高温循环性能,相比其它包覆手段,本发明在克容量、充放电效率、放电平台都获得较大进步。

[0007] 本发明的实施例提供了一种锂离子电池正极材料的包覆方法,包括如下步骤:

S1、将正极材料基体进行微量元素的液相包覆;所述微量元素占正极材料基体总量的0.02%-0.2%;

S2、将上述液相包覆后的正极材料基体进行大量元素、大量元素氧化物和/或大量元素氢氧化物的固相包覆,所述大量元素为镍、钴、锰中的至少一种;所述大量元素占正极材料基体总量的1%-8%;

S3、将上述固相包覆的正极材料基体烧结,获得金属复合包覆的锂离子电池正极

材料。

[0008] 进一步的,所述正极材料基体为钴酸锂、镍钴锰酸锂、锰酸锂、镍钴铝中的一种或几种。

[0009] 进一步的,所述步骤S1中具体包括如下步骤:

S1.1 取可溶性铝盐和/或镁盐溶于水中配制成0.1-5 mol/L的铝盐和/或镁盐溶液,调节pH至3~5,获得混合溶液;

S1.2在正极材料基体中加入15~100%去离子水,高速搅拌5-20分钟,再加入雾化后的所述混合溶液,搅拌5-10分钟,加入金属氧化物或金属氢氧化物,搅拌5-10分钟,压滤、烘干;所述金属为纳米钛、锆、钇、铌中的任一种。

[0010] 更进一步的,所述步骤S1.1中可溶性铝盐为硝酸铝、硫酸铝或氯化铝;可溶性镁盐为硝酸镁、硫酸镁或氯化镁;所述铝占正极材料基体总量的0.03%-0.2%,镁占正极材料基体总量的0.02%-0.2%。

[0011] 更进一步的,所述步骤S1.2中钛占正极材料基体总量的0.02-0.2%,锆、钇、铌占正极材料基体总量的0.02%-0.2%。

[0012] 进一步的,所述步骤S2中大量元素氧化物为四氧化三钴、氧化钴、一氧化锰、二氧化锰、四氧化三锰、一氧化镍、氧化镍;大量元素氢氧化物为氢氧化亚钴、氢氧化镍。

[0013] 进一步的,所述步骤S2中固相包覆通过高效混料实现;所述大量元素占正极材料基体总量的2%-6%,高效混料时间15-60分钟。

[0014] 进一步的,所述步骤S3中烧结温度为600℃-950℃,烧结时间为6-15小时。

[0015] 本发明采用铝、镁、钛、锆进行首层包覆,再结合钴、镍、锰类氧化物及氢氧化物二层包覆。第一层包覆的含量往往偏少,要使得每个正极材料基体粒子都能有所覆盖,本发明的双电层包覆方法能确保其均匀性,具有独有优势。此外,首层致密包覆将导致其锂离子迁移受到一定程度的影响,我们再结合第二层包覆,在表面形成多孔介质,加上钴、镍、锰氧化物本身具有一定储锂能力,二层包覆后的正极材料具有更好的充放电效率,更高的克容量。

[0016] 本发明是先配置一定浓度的硝酸铝溶液,然后再滴加氨水调节pH值至有少量絮状沉淀物氢氧化铝胶体产生,主要有两方面优势:1、硝酸铝溶液为强酸性溶液,氨水调节pH值后避免了对正极材料中钴、锰元素溶解所导致材料稳定性的影响;2、调节pH后的氢氧化铝胶体是通过水分子中羟基连结而成的大分子长链结构,有利于更均匀的实现对正极材料的包覆。

[0017] 本发明的上述方案有如下的有益效果:

由于铝、镁、钛、锆、钇、铌的致密包覆,尤其铝类惰性元素的参与会严重影响正极材料克容量及效率的发挥,因此第二次钴、镍、锰类元素的包覆就显得尤为重要了,同时随着充电电压的提升,表面富钴、镍、锰具有稳定复合材料结构的作用,同时Li⁺在该层中也具有很高的扩散系数,有利于提升材料表面Li⁺脱出/嵌入速率,减弱电池在充放电过程中的极化,提高电池放电平台及克容量。

附图说明

[0018] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施

例,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的附图。

[0019] 图1是本发明实施例1与比较例1~3制备获得的锂离子电池正极材料循环对比图;

图2是本发明实施例1与比较例1~3制备获得的锂离子电池正极材料5C/0.5C放电效率对比图。

具体实施方式

[0020] 为使本发明要解决的技术问题、技术方案和优点更加清楚,下面将结合附图及具体实施例进行详细描述。

[0021] 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。

[0022] 除非另有特别说明,本发明中用到的各种原材料、试剂、仪器和设备等均可通过市场购买得到或者可通过现有方法制备得到。

[0023] 本发明的上述方案主要是针对钴酸锂、镍钴锰酸锂、锰酸锂、镍酸锂的一次烧结完毕并制粉后的基体。上述正极材料充电过程中,锂离子从对应的结构中脱出,当充电电压大于4.20V时,使得表面高价态的过渡金属元素变得更多,活性更强,因此我们不得不采取合适的包覆手段稳定其表面结构。出于生产成本及工艺难度目前普遍采用干法包覆,虽然能够部分解决表面活性问题,但是如果是微量元素包覆,显然包覆的效果及稳定性达不到要求,如果增大包覆量,那么势必会影响材料的克容量及充放电效率。基于上述原因,本发明利用双电层原理,即给微量包覆元素通过pH控制附正电荷,然后和表层带负电的正极材料(基体),相互混合并高速搅拌,让微量元素有效、有序的通过氢氧化物的形式附着在基体上,从而实现的微量元素的分子级的全面包覆。

[0024] 本发明的实施例提供了一种锂离子电池正极材料的包覆方法,包括如下步骤:

S1、将正极材料基体进行微量元素的液相包覆;所述微量元素占正极材料基体总量的0.02%-0.2%;

S2、将上述液相包覆后的正极材料基体进行大量元素、大量元素氧化物和/或大量元素氢氧化物的固相包覆,所述大量元素为镍、钴、锰中的至少一种;所述大量元素占正极材料基体总量的1%-8%;

S3、将上述固相包覆的正极材料基体烧结,获得金属复合包覆的锂离子电池正极材料。

[0025] 进一步的,所述正极材料基体为钴酸锂、镍钴锰酸锂、锰酸锂、镍钴铝中的一种或几种。

[0026] 进一步的,所述步骤S1中具体包括如下步骤:

S1.1 取可溶性铝盐和/或镁盐溶于水中配制成0.1-5 mol/L的铝盐和/或镁盐溶液,调节pH至3~5,获得混合溶液;

S1.2在正极材料基体中加入15~100%去离子水,高速搅拌5-20分钟,再加入雾化后的所述混合溶液,搅拌5-10分钟,加入金属氧化物或金属氢氧化物,搅拌5-10分钟,压滤、烘干;所述金属为纳米钛、锆、钇、铈中的任一种。

[0027] 更进一步的,所述步骤S1.1中可溶性铝盐为硝酸铝、硫酸铝或氯化铝;可溶性镁盐为硝酸镁、硫酸镁或氯化镁;所述铝占正极材料基体总量的0.03%-0.2%,镁占正极材料基体总量的0.02%-0.2%。

[0028] 更进一步的,所述步骤S1.2中钛占正极材料基体总量的0.02-0.2%,锆、钇、铌占正极材料基体总量的0.02%-0.2%。

[0029] 进一步的,所述步骤S2中大量元素氧化物为四氧化三钴、氧化钴、一氧化锰、二氧化锰、四氧化三锰、一氧化镍、氧化镍;大量元素氢氧化物为氢氧化亚钴、氢氧化镍。

[0030] 进一步的,所述步骤S2中固相包覆通过高效混料实现;所述大量元素占正极材料基体总量的2%-6%,高效混料时间15-60分钟。

[0031] 进一步的,所述步骤S3中烧结温度为600℃-950℃,烧结时间为6-15小时。

[0032] 以下结合具体实施例,对本发明做进一步说明,但本发明的实施方式并不限于此。

[0033] 实验将采用 CR2016 型扣式电池和 355071 型软包装锂离子电池研究本发明所述正极材料的电化学性能。

[0034] 正极采用 NMP 作为溶剂,按活性物质:超导炭黑 (SP) :聚偏氟乙烯 (PVDF) = 94:3:3 (质量比) 配制成固含量为68%的浆料通过拉浆机均匀涂覆于 Al 箔上,然后真空干燥24h。

[0035] 负极采用去离子水作为溶剂,按石墨:超导炭黑 (SP) :丁苯橡胶 (SBR) :羧甲基纤维素钠 (CMC) 的质量比为 94 : 2 : 2 : 2 配制成固含量为48%的浆料,均匀涂覆于 Cu箔上,然后真空干燥24h。

[0036] 电解液为 1mol/L 的 LiPF_6 溶液,溶剂为碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二乙酯 (DEC) 和碳酸甲乙酯 (EMC) 的混合溶剂,三者的体积比为 1 : 1 : 1。

[0037] 扣式电池的负极使用锂片,正极使用本发明所述的极片。在氩气保护的手套箱内将正极、负极、电解液、隔膜与电池壳组装成扣式电池。

[0038] 355071型软包装电池,经过入壳、顶侧封、注液、化成、成型、检测等。

[0039] 1C充电模式:用1C充电电流充电至4.50V,截止电流:0.02C

1C放电模式:用1C放电电流放电至3.0V

分容测试:在25℃条件下,用1C充电电流充电至4.50V,截止电流:0.02C,用0.5C放电电流放电至3.0V,记录其放电容量。

[0040] 电池85℃ /4h 高温存储测试时将电池以1C充电模式充满电,搁置5分钟,用1C放电模式放电,记录初始容量。然后以1C充电模式充满电,在85℃条件下储存4h,储存后以1C放电模式放电,并记录电池的剩余容量,最后以1C充放电电流循环三次,以最大的1次容量计算容量恢复率。

[0041] 需要记录储存前后的电压、内阻、厚度。

[0042] 高温存储厚度膨胀率= (存储后厚度 - 存储前厚度) / 存储前厚度 ×100%。

[0043] 实施例1

S1.1 将 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解在水中,调节pH至4.5,至溶液中出现少量絮状物。制备氢氧化铝胶体,使其带负电荷。

[0044] S1.2 再将掺杂Mg、Ti、Zr元素的 LiCoO_2 基体,按基体固含量质量20%加入去离子水,高速搅拌5分钟(对钴酸锂进行分散,方便氢氧化铝包覆),加入上述调节好pH的溶液,控

制铝元素含量为基体总量的0.1%，搅拌5分钟进行铝的湿法包覆，继续加入基体含量的0.04%纳米TiO₂，搅拌5分钟，抽滤并进行150℃烘干10h，即得到一次Al、Ti包覆基体。即湿法包覆。

[0045] S2、按每100kg一次包覆基体加4kg氢氧化亚钴通过高效混料进行二次包覆(固相包覆)，二次包覆后的基体入炉920℃高温烧结8h，即得包覆后的产品。

[0046] 实施例2

S1.1 将Mg(NO₃)₂溶解在水中，调节pH至5.0，至溶液中出现少量絮状物。

[0047] S1.2 再将掺杂Al、Ti、Zr元素的LiCoO₂基体，按基体固含量20%加入去离子水，高速搅拌5分钟，加入上述调节好pH的包覆溶液，控制铝元素含量为基体总量的0.1%，搅拌5分钟，继续加入基体含量的0.04%纳米ZrO₂，搅拌5分钟，抽滤并进行150℃烘干10h，即得到一次Mg、Zr包覆基体。

[0048] S2 按每100kg一次包覆基体加5kg氢氧化亚钴通过高效混料进行二次包覆，二次包覆后的基体入炉900℃高温烧结8h，即得包覆后的产品。

[0049] 实施例3

S1.1 将Al(NO₃)₃·9H₂O溶解在水中，调节pH至4.5，至溶液中出现少量絮状物。

[0050] S1.2 再将掺杂Mg、Zr元素的LiMn₂O₄基体，按基体固含量20%加入去离子水，高速搅拌5分钟，加入上述调节好pH的包覆溶液，控制铝元素含量为基体总量的0.2%，搅拌5分钟，继续加入基体含量的0.04%纳米TiO₂，搅拌5分钟，抽滤并进行150℃烘干10h，即得到一次Al、Ti包覆基体。

[0051] S2 按每100kg一次包覆基体加3kg氧化锰通过高效混料进行二次包覆，二次包覆后的基体入炉700℃高温烧结8h，即得包覆后的产品。

[0052] 实施例4

S1.1 将Mg(NO₃)₂溶解在水中，调节pH至5.0，至溶液中出现少量絮状物。

[0053] S1.2 再将掺杂Al、Zr元素的LiMn₂O₄基体，按基体固含量20%加入去离子水，高速搅拌5分钟，加入上述调节好pH的包覆溶液，控制镁元素含量为基体总量的0.1%，搅拌5分钟，继续加入基体含量的0.06%纳米ZrO₂，搅拌5分钟，抽滤并进行150℃烘干10h，即得到一次Mg、Zr包覆基体。

[0054] S2 按每100kg一次包覆基体加3kg氧化锰通过高效混料进行二次包覆，二次包覆后的基体入炉700℃高温烧结8h，即得包覆后的产品。

[0055] 实施例5

S1.1 将Al(NO₃)₃·9H₂O溶解在水中，调节pH至4.5，至溶液中出现少量絮状物。

[0056] S1.2 再将掺杂Zr元素的LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂基体，按基体固含量20%加入去离子水，高速搅拌5分钟，加入上述调节好pH的包覆溶液，控制铝元素含量为基体总量的0.06%，搅拌5分钟，继续加入基体含量的0.04%纳米TiO₂，搅拌5分钟，抽滤并进行150℃烘干10h，即得到一次Al、Ti包覆基体。

[0057] S2 按每100kg一次包覆基体加入1kg氢氧化镍、0.4kg的氧化锰、0.6kg氢氧化亚钴通过高效混料进行二次包覆，二次包覆后的基体入炉750℃高温烧结8h，即得包覆后的产品。

[0058] 实施例6

S1.1 将 $Mg(NO_3)_2$ 溶解在水中,调节pH至5.0,至溶液中出现少量絮状物。

[0059] S1.2 再将掺杂Zr、Al元素的 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ 基体,按基体固含量20%加入去离子水,高速搅拌5分钟,加入上述调节好pH的包覆溶液,控制Mg元素含量为基体总含量的0.04%,搅拌5分钟,继续加入基体含量的0.04%纳米 TiO_2 ,搅拌5分钟,抽滤并进行150℃烘干10h,即得到一次Mg、Ti包覆基体。

[0060] S2 按每100kg一次包覆基体加入1kg氢氧化镍、0.4kg的氧化锰、0.6kg氢氧化亚钴通过高效混料进行二次包覆,二次包覆后的基体入炉750℃高温烧结8h,即得包覆后的产品。

[0061] 比较例1:

将掺杂Mg、Ti、Zr元素的 $LiCoO_2$ 基体,分别加入纳米 $Al(OH)_3$ 、纳米 TiO_2 ,Al、Ti元素含量分别为基体总质量的0.1%, 0.04%,高效混料进行一次包覆。后继续加入4%的氢氧化亚钴进行二次包覆,入炉920℃高温烧结8h,即得复合包覆产品。

[0062] 比较例2:

将 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶解在水中,调节pH至4.5,至溶液中出现少量絮状物。再将掺杂Mg、Ti、Zr元素的 $LiCoO_2$ 基体,按基体固含量20%加入去离子水,高速搅拌5分钟,加入上述调节好pH的包覆溶液,控制铝元素含量为基体总量的0.1%,搅拌5分钟,继续加入基体含量的0.04%纳米 TiO_2 ,搅拌5分钟,抽滤并进行150℃烘干10h,即得到一次Al、Ti包覆基体,入炉920℃高温烧结8h,即得包覆后的产品。

[0063] 比较例3:

将掺杂Mg、Ti、Zr元素的 $LiCoO_2$ 基体,加入4%的氢氧化亚钴进行二次包覆,入炉920℃高温烧结8h,即得复合包覆产品。

[0064] 从图1不难看出,实施例1方案300周循环保持率为93.2%,相比比较例1、2、3包覆方案具有更好的循环性能。

[0065] 从图2不难看出,实施例1相比比较例1、2、3包覆方案具有更好倍率性能。

[0066] 对实施例1我们采用的是双电层Al、Ti以及氢氧化亚钴的复合包覆,比较例1采用纯干法复合包覆,比较例2采用单一的双电层Al、Ti包覆,比较例3采用干法单一氢氧化亚钴包覆三者电性能进行如下测试对比。

[0067] 在扣式电池测试中以0.2C充/放电,充电截止电压4.45V,截止电流0.02C,放电截止电压2.75测试其首次充放电容量,所得结果如表1。

[0068] 表1 不同包覆方式对产品扣电性能的影响

编号	克容量/mAh/g	放电效率/%	中值电压/V
实施例1	183.5	94.5	3.97
比较例1	181.0	93.0	3.94
比较例2	176.8	92.1	3.90
比较例3	182.5	93.2	3.95

从表1不难看出,实施例1相比比较例1、2、3包覆方案具有更好的克容量、更高的放

电效率以及较高的中值电压。

[0069] 表2 不同包覆方式对产品高温性能影响

编号	85°C, 4h高温储存			60°C, 7天储存		
	保持率/%	恢复率/%	气胀率/%	保持率/%	恢复率/%	气胀率/%
实施例1	90.0	96.2	2.1	95.3	98.0	0.8
比较例1	85.2	89.5	10.0	87.4	94.5	7.1
比较例2	85.5	90.0	4.5	90.1	93.3	3.5

从表2不难看出,实施例1相比比较例1~3包覆方案具较好的保持率、恢复率及极低的气胀率。

[0070] 以上所述是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明所述原理的前提下,还可以作出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

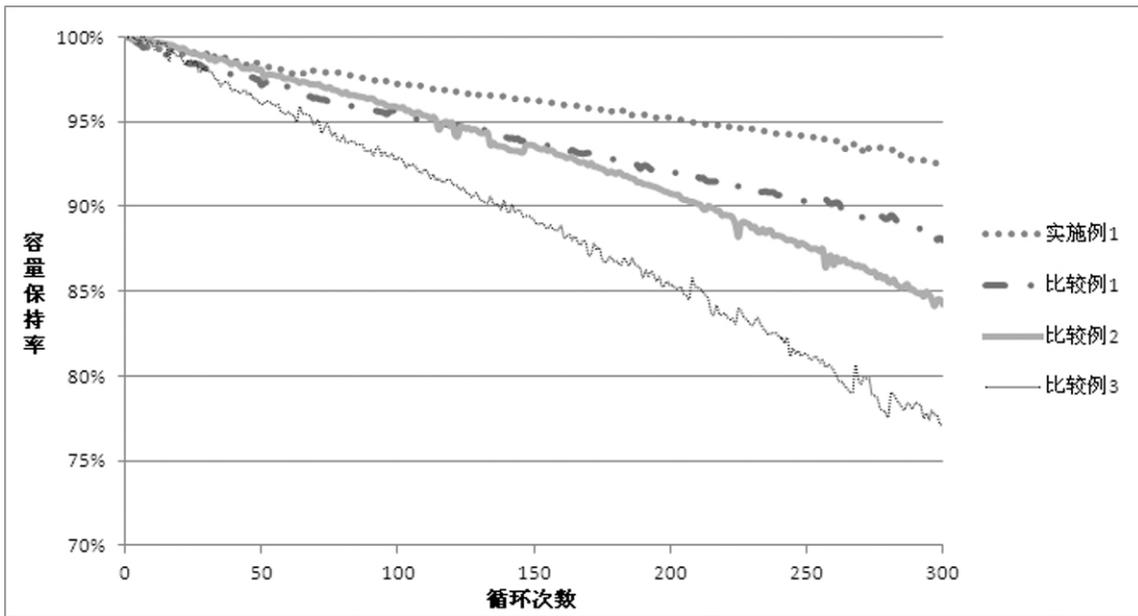


图1

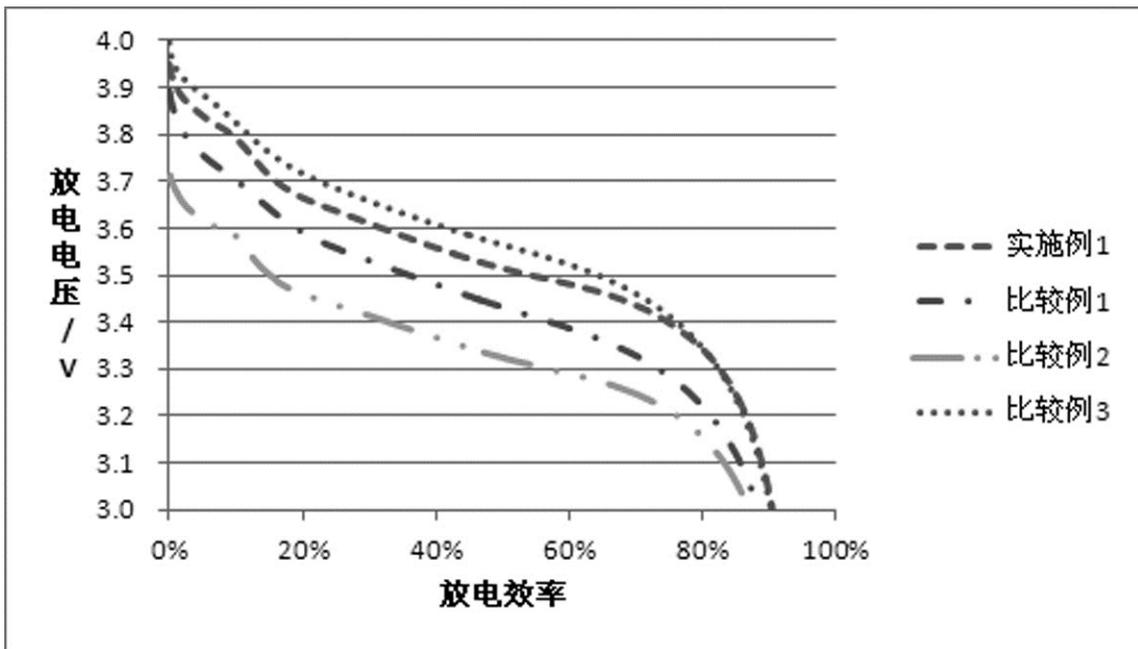


图2