



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112421027 A

(43) 申请公布日 2021.02.26

(21) 申请号 202011286730.4

(22) 申请日 2020.11.17

(71) 申请人 常州大学

地址 213164 江苏省常州市武进区滆湖路1号

(72) 发明人 任玉荣 朱威凯 苗春霞

(74) 专利代理机构 常州市英诺创信专利代理事务所(普通合伙) 32258

代理人 谢新萍

(51) Int. Cl.

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/054 (2010.01)

C01B 32/05 (2017.01)

C01B 25/455 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

表面改性的多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明属于纳米材料与电化学技术领域,具体涉及一种表面改性的多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球及其制备方法和应用。基于水热法合成 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 材料,通过表面活性剂改性,然后退火处理,得到多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球材料,该材料结合了多孔六边形微米球、碳包覆和特定晶面暴露((222)晶面)的独特优势。作为钠离子电池活性材料时,该材料显示出优异的循环稳定性与高倍率特性,是高倍率、长寿命、高稳定性的钠离子电池的潜在应用材料。本发明工艺简单,符合绿色化学的要求,对设备要求低,有利于市场化推广。

1. 一种表面改性的多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球,其特征在于,所述微米球由多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 微米球和其表面的碳包覆层组成,直径为2-3 μm 。

2. 根据权利要求1所述的表面改性的多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球的制备方法,其特征在于,所述制备方法步骤如下:

将水热得到的多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 悬浊液离心,留下沉淀,干燥后得到前驱体,前驱体放入氩气氛或氩氢气氛下的管式炉退火处理,300 $^\circ\text{C}$ 预热4小时,600 $^\circ\text{C}$ 烧结8小时,最终得到墨绿色粉末状产物,即多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球材料。

3. 根据权利要求2所述的表面改性的多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球的制备方法,其特征在于,所述的多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 悬浊液的制备方法步骤如下:

S1将 NaF 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 NH_4VO_3 、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 按照化学计量比3:2:2:1.5溶解在去离子水中,搅拌均匀;

S2将PVP溶解在去离子水中,搅拌均匀;

S3将步骤S2得到的溶液转移到步骤S1得到的溶液中,搅拌均匀;

S4将步骤S3得到的混合溶液转移到反应釜中,进行水热反应;

S5取出反应釜,自然冷却至室温,得到多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 微米球悬浊液,将所得产物离心,洗涤,干燥,研磨,即可得到多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 微米球。

4. 根据权利要求3所述的多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 微米球的制备方法,其特征在于:步骤S2所述PVP在去离子水中的质量浓度为2-12wt%。

5. 根据权利要求3所述的多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 微米球的制备方法,其特征在于:步骤S4所述的水热反应温度为150-220 $^\circ\text{C}$,水热反应时间为9-15小时。

6. 根据权利要求2所述的多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 微米球的制备方法,其特征在于:所述离心速度为10000转每分钟,持续时间为5分钟,离心次数为3次。

7. 根据权利要求1所述的多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球作为高倍率、长寿命、高稳定性钠离子电池正极活性材料的应用。

表面改性的多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料与电化学技术领域,涉及一种钠离子正极材料,具体涉及一种表面改性的多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球及其制备方法,该材料可作为高倍率、长寿命、高稳定性钠离子电池正极活性材料。

背景技术

[0002] 发展可再生和可持续能源来替代化石燃料是推动经济和社会可持续发展的主要方向,但其面临两个重大挑战,一是能源产生的效率问题,二是如何使能源轻量化和高性能化的问题。锂离子电池虽然拥有较高的能量密度、长循环寿命和较宽的工作电压窗口等优点,早在20世纪末就得到广泛商用,但由于锂在地壳中的储量有限,使得金属锂的价格不断升高,同时,锂离子电池的能量密度和电池安全性也越来越难以满足人们的需求,因此,有必要发展其他廉价、安全性更高的电池,来减少锂离子电池的使用。钠离子电池凭借钠储量丰富、安全性高和价格低廉等优势被认为是下一代极具潜力的商用化电池。

[0003] 近年来钠离子电池受到广泛研究,在阴极材料,阳极材料,电解液以及粘结剂方面都有诸多进展。然而,钠离子半径相较于锂离子大,因此,对于阴极材料而言,需要有一个较大的离子扩散通道供给钠离子的脱出和嵌入。层状结构的 Na_xCoO_2 、 Na_xMnO_2 都被广泛研究,除此之外,磷酸盐化合物更是研究热点。 NaFePO_4 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$ 等都因为其较高的离子电导性和优异的储钠性能而受到额外关注。

[0004] NVPF作为氟磷酸根化合物的一种,同样具备了磷酸根化合物的聚阴离子特性。 $[\text{PO}_4]^-$ 四面体结构单元由很强的共价键紧密连接,将聚阴离子基团和过渡金属的价电子隔离开来。从而调节过渡金属氧化物氧化还原偶联的能量,产生较高的工作电位。同时,独特的NASICON结构带来较宽的钠离子嵌入脱出通道,在充放电过程中能维持结构的稳定。钒系磷酸盐材料中过渡金属离子的价态可以在较宽的范围内变化,因此,可以通过多电子反应获得较高的储钠容量。但NVPF材料本身是低电导性和低离子传导性的材料。

发明内容

[0005] 为了解决现有技术中存在的技术问题,本发明提供了一种多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球及其制备方法,其工艺简单、符合绿色化学的要求,制得的表面改性的多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球材料具有优良的电化学性能。

[0006] 为达到上述目的,本发明采用的技术方案是:表面改性的多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球,由多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 微米球和其表面的碳包覆层组成,其直径为4-5 μm 。

[0007] 表面改性的多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 将水热得到的多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 悬浊液离心,留下沉淀,干燥后得到前驱体,前驱体放入氩气氛或氩氢气氛下的管式炉退火处理,300 $^\circ\text{C}$ 预热4小时,600 $^\circ\text{C}$ 烧结8小

时,最终得到墨绿色粉末状产物,即多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球材料。

[0009] 离心速度为10000转每分钟,持续时间为5分钟,离心次数为3次。

[0010] 上述多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 悬浊液的制备方法是:

[0011] S1将 NaF 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 NH_4VO_3 、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 按照化学计量比3:2:2:1.5溶解在去离子水中,搅拌均匀;去离子水用量为40mL;

[0012] S2将PVP(聚乙烯吡咯烷酮)溶解在去离子水中,搅拌均匀;PVP在去离子水中的质量浓度为2-12wt%;

[0013] S3将步骤S2得到的溶液转移到步骤S1中得到混合溶液,搅拌均匀;

[0014] S4将步骤S3得到的混合溶液转移到反应釜中,进行水热反应;

[0015] 水热反应温度为150-220℃,水热反应时间为9-15小时;

[0016] S5取出反应釜,自然冷却至室温,得到多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 微米球悬浊液,将悬浊液通过离心、过滤、干燥、研磨即可得到多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 微米球。

[0017] 所得的多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球材料作为高倍率、长寿命、高稳定性钠离子电池正极活性材料的应用。

[0018] 本发明利用表面活性剂作为模板使溶液分散成微米级小水珠,在水热反应釜内进行水热反应,PVP起到构造六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 晶核的作用,六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 晶核在水热中逐步长成150nm的层状多孔晶粒,随着高温高压的推进,在小液珠中团聚成直径4-5 μm 的多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 微米球,在通过在管式炉中高温烧结,将水热后附着的柠檬酸烧结成无定型的碳膜,最后得到多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球的独特结构。

[0019] 另外,本发明多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球材料制备工艺简单,反应条件温和,并且其多孔六边形微米球结构通过改变表面活性剂浓度和反应条件即可控制,为探索大规模合成多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球材料做出了努力。

[0020] 本发明的有益效果是:基于水热法合成的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 材料,通过表面活性剂改性,然后退火处理,得到多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球材料,该材料结合了多孔六边形微米球、碳包覆和特定晶面暴露((222)晶面)的独特优势。作为钠离子电池活性材料时,该材料显示出优异的循环稳定性与高倍率特性,是高倍率、长寿命、高稳定性的钠离子电池的潜在应用材料。本发明工艺简单,符合绿色化学的要求,对设备要求低,有利于市场化推广。

附图说明

[0021] 图1为实施例1、2、3,对比例5中制得的多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球材料的XRD图;

[0022] 图2为实施例1中制得的多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球材料的Raman光谱图;

[0023] 图3为实施例1、2、3,对比例5中制得的多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球材料的SEM图;

[0024] 图4为实施例1中制得的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球(微米尺度)的TEM图;

[0025] 图5为实施例1中制得的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆六边形(纳米尺度)的TEM图;

[0026] 图6为基于实施例1制得的多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球材料的比表面积

曲线;

[0027] 图7为基于实施例1、2、3,对比例5中制得的多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球材料的电池倍率性能图;

[0028] 图8为基于实施例1、2、3,对比例5中制得的多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球材料的电池循环性能图。

具体实施方式

[0029] 为了更好的理解本发明,下面结合实施例进一步阐述本发明的内容,但本发明的内容不仅仅局限于下面的实施例。

[0030] 实施例1

[0031] 多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球的制备方法,包括以下步骤:

[0032] 1) 将2mmol NH_4VO_3 、3mmol NaF 、2mmol $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、1.5mmol $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 溶解在40mL去离子水中,搅拌20分钟;

[0033] 2) 将0.97g PVP溶解在20mL去离子水中,搅拌20分钟;

[0034] 3) 将步骤2)得到的溶液转移到步骤1)得到的溶液中,搅拌60分钟;

[0035] 4) 将步骤3)得到的溶液转入水热反应釜内,200℃下水热反应12小时;

[0036] 5) 取出反应釜,自然冷却至室温;将所得产物离心洗涤干燥,即可得到多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 微米球材料;

[0037] 6) 将步骤5)所得的产物放入瓷舟中,在250ml/min的氩氢气流(5%氢气)通状态下,放入管式炉退火烧结,300℃预处理3小时,600℃烧结8小时,升温速率5℃/min。

[0038] 以本实施例产物多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球材料为例,其结构由X-射线衍射仪确定。如图1所示,X-射线衍射图谱(XRD)表明,多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球材料,无其它杂相,(222)晶面峰强比值高,存在(222)特定晶面暴露。

[0039] 如图2所示,拉曼光谱(Ramanspectrum)上D峰和G峰的比值 $I_D/I_G=1:1$,显示了无定型碳膜的存在。

[0040] 如图3所示,扫描电镜(SEM)测试表明,该 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 材料呈多孔微米球状,直径约4.6 μm 。

[0041] 如图4所示,微米球结构透射电镜(TEM)图片证实了其实心的多孔结构以及材料晶格间距为0.288nm(对应(222)晶面)。

[0042] 如图5所示,透射电镜(TEM)图片证明了存在多孔的六边形的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 晶粒,且材料晶格间距为0.287nm(对应(222)晶面),同时表面包覆一层5nm的无定型碳膜。

[0043] 如图6所示,比表面积(BET)图片上可以看出BET比表面积为83.592 m^2/g ,平均介孔半径为2.9nm,证明了多孔结构的存在。

[0044] 本发明制备的多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球材料作为钠离子电池正极活性材料,钠离子电池的制备方法及其步骤与通常的制备方法相同。正极片的制备方法如下,采用多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球材料作为活性材料,乙炔黑做导电剂,PVDF做粘结剂,活性材料、乙炔黑、PVDF的质量比为7:2:1;将它们以N-甲基吡咯烷酮为溶剂,按比例充分研磨混合,均匀涂布在铝箔上,放入105℃烘箱干燥24h。以1M NaClO_4 in EC:DMC=1:1Vol%with 5.0%FEC作为电解液,钠片作为负极,玻璃纤维(Whatman)作为隔膜,CR2032型

不锈钢为电池外壳组装成扣式钠离子电池。

[0045] 本发明大大增加了 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 材料的导电性,提高钠离子扩散性能。通过均匀碳膜的包覆以及团簇成多孔微米球增大了比表面积,这都能带来电子导电性能的提升。优势晶面生长形成(222)晶面的暴露,带来了NASICON结构内大通道的拓宽和稳定,提升了钠离子扩散性能。该材料作为钠离子电池正极活性材料。

[0046] 以本实施例的产物多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球材料为例,如图7所示,在不同倍率0.2C、0.5C、1C、5C的电流密度下,放电比容量仍有124.8mAh/g,116.8mAh/g,105.2mAh/g,62.1mAh/g,和39.5mAh/g,并且在回到0.2C电流密度下时,仍有123.6mAh/g的放电比容量。该结果表明多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球材料具有优异的高倍率、长寿命和高稳定性特性,是高性能钠离子电池的潜在应用材料。

[0047] 如图8所示该材料作为钠离子电池正极活性材料时,在0.2C电流密度下进行的恒电流充放电测试结果表明,其首次充放电比容量可达127.8mAh/g,100次循环后为106.1mAh/g,容量保持率达83%。

[0048] 实施例2

[0049] 本实施例提供一种多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球材料的制备方法,它与实施例1中的基本一致,不同的是:步骤(2)中,加入0.46g PVP。

[0050] 实施例3

[0051] 本实施例提供一种多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球材料的制备方法,它与实施例1中的基本一致,不同的是:步骤(2)中,加入2.2g PVP。

[0052] 实施例4

[0053] 1)将2mmol NH_4VO_3 、3mmol NaF、2mmol $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、1.5mmol $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 、0.97g PVP溶解在60mL去离子水中,搅拌60分钟;将得到的溶液转入水热反应釜内,200℃下水热反应12小时;其他同实施例1。

[0054] 实施例5

[0055] 本实施例提供一种多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球材料的制备方法,它与实施例1中的基本一致,不同的是:步骤(4)中,水热温度为150℃。

[0056] 实施例6

[0057] 本实施例提供一种多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球材料的制备方法,它与实施例1中的基本一致,不同的是:步骤(4)中,水热温度为180℃。

[0058] 实施例7

[0059] 本实施例提供一种多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球材料的制备方法,它与实施例1中的基本一致,不同的是:步骤(4)中,水热温度为220℃。

[0060] 实施例8

[0061] 本例提供一种多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球材料的制备方法,它与实施例1中的基本一致,不同的是:步骤(6)中,处于氩气状态下进行烧结。

[0062] 对比例1

[0063] 本例提供一种多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球材料的制备方法,它与实施例1中的基本一致,不同的是:未进行步骤(6),而直接将步骤(5)产物制作成扣式电池。

[0064] 对比例2

[0065] 本例提供一种多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球材料的制备方法,它与实施例1中的基本一致,不同的是:步骤(6)中,处于空气状态下进行烧结。

[0066] 对比例3

[0067] 本例提供一种多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球材料的制备方法,它与实施例1中的基本一致,不同的是:步骤(2)中,将表面活性剂PVP改为表面活性剂十四烷基三甲基溴化铵。

[0068] 对比例4

[0069] 本实施例提供一种多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球材料的制备方法,它与实施例1中的基本一致,不同的是:步骤(2)中,不加入PVP。

[0070] 对比例5

[0071] 本实施例提供一种多孔六边形 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 碳包覆微米球材料的制备方法,它与实施例1中的基本一致,不同的是:步骤(1)中,加入 NaF 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 NH_4VO_3 、草酸,其化学计量比为3:2:2:1.5。

[0072] 对实施例1-8、对比例1-5中钠离子正极活性材料都进行CR2032型扣式电池的组装和电化学测试,其结果列于表1中。

[0073] 表1实施例1-8、对比例1-5中复合材料组装的2032型扣式电池性能表。

| | 可逆比容量 (mAh g^{-1} , 以 100 mA g^{-1} 循环 100 圈) | 容量保持率 (%) | 首次放电比容 量 (mAh g^{-1}) | 首次库仑效率 (%) |
|--------------|---|--------------|-------------------------------------|---------------|
| 实施例 1 | 106.1 | 82.8 | 127.8 | 80 |
| 实施例 2 | 97.4 | 83.1 | 117.2 | 75.8 |
| 实施例 3 | 87.5 | 78.4 | 111.6 | 76.5 |
| 实施例 4 | 100.5 | 85.8 | 117.2 | 75.2 |
| 实施例 5 | 94.5 | 81.9 | 115.4 | 78.6 |
| [0074] 实施例 6 | 92.5 | 79.7 | 116.1 | 75.3 |
| 实施例 7 | 92.6 | 77.3 | 119.8 | 76.1 |
| 实施例 8 | 105.5 | 84.9 | 124.3 | 79.6 |
| 对比例 1 | 77.4 | 51.9 | 40.2 | 60.5 |
| 对比例 2 | 96.4 | 77.1 | 74.3 | 69.5 |
| 对比例 3 | 88.5 | 75.6 | 116.4 | 69.3 |
| 对比例 4 | 69 | 69.8 | 98.9 | 68.9 |
| 对比例 5 | 75.1 | 63.5 | 118.2 | 72.9 |

[0075] 上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并据以实施,并不能以此限制本发明的保护范围,凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

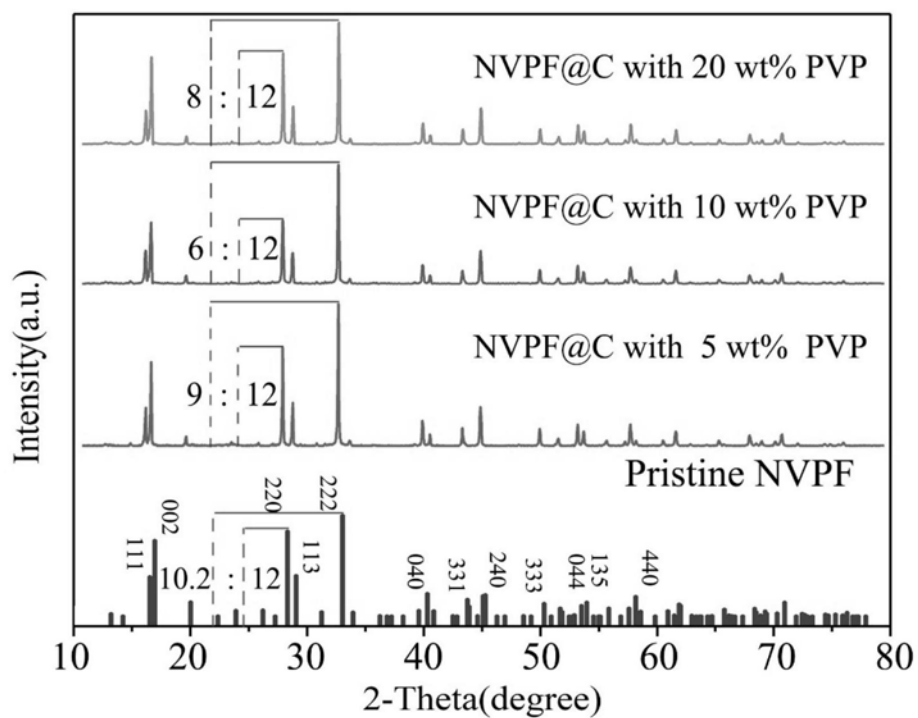


图1

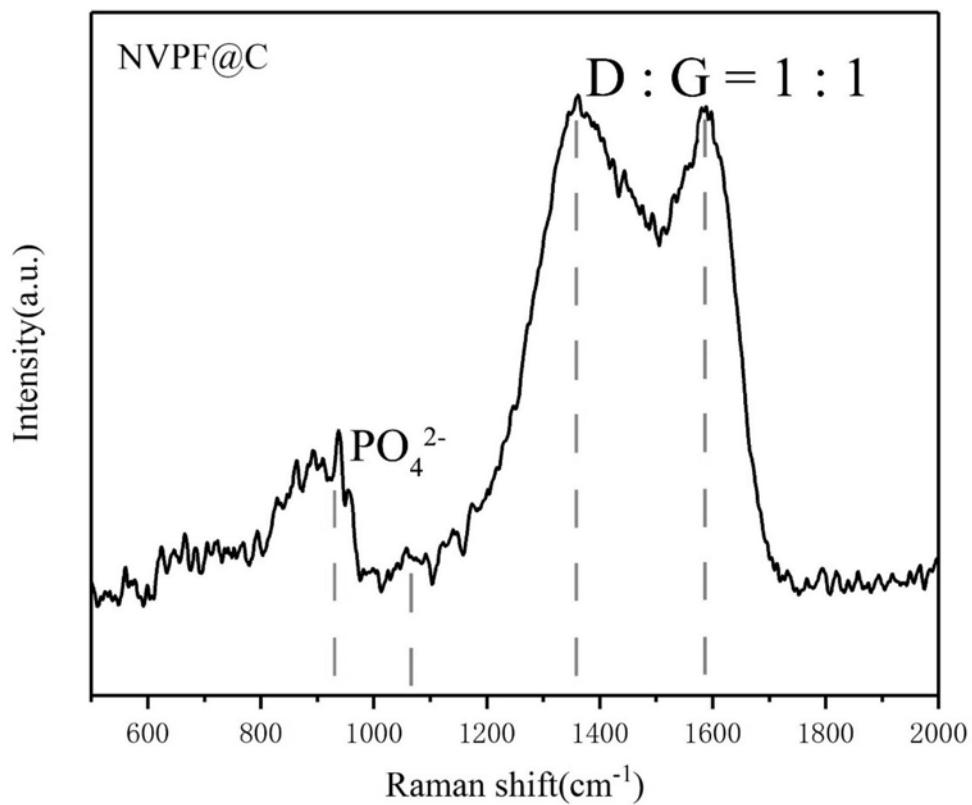


图2

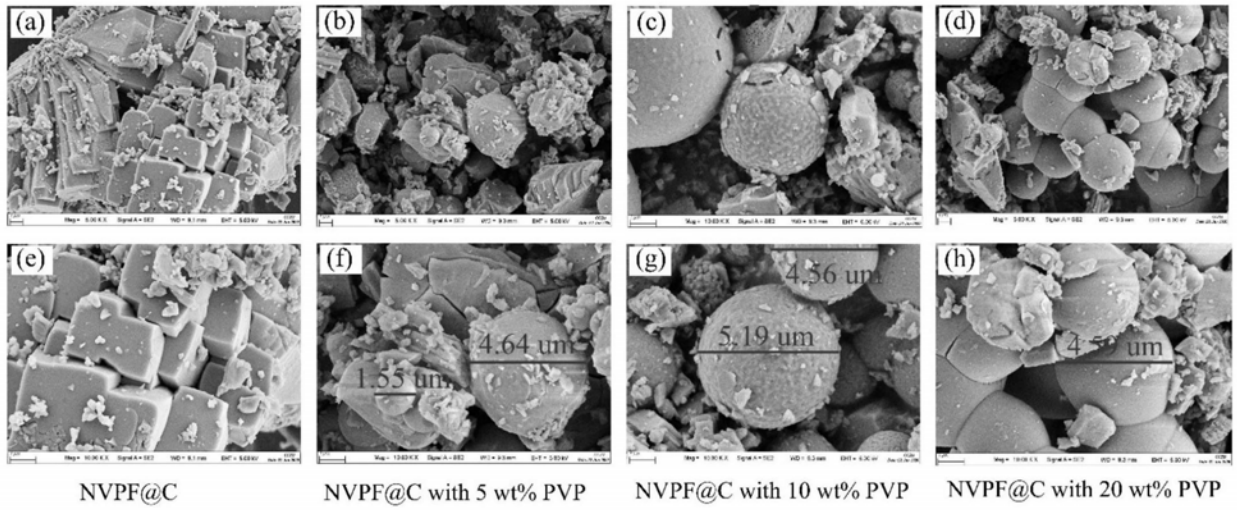


图3

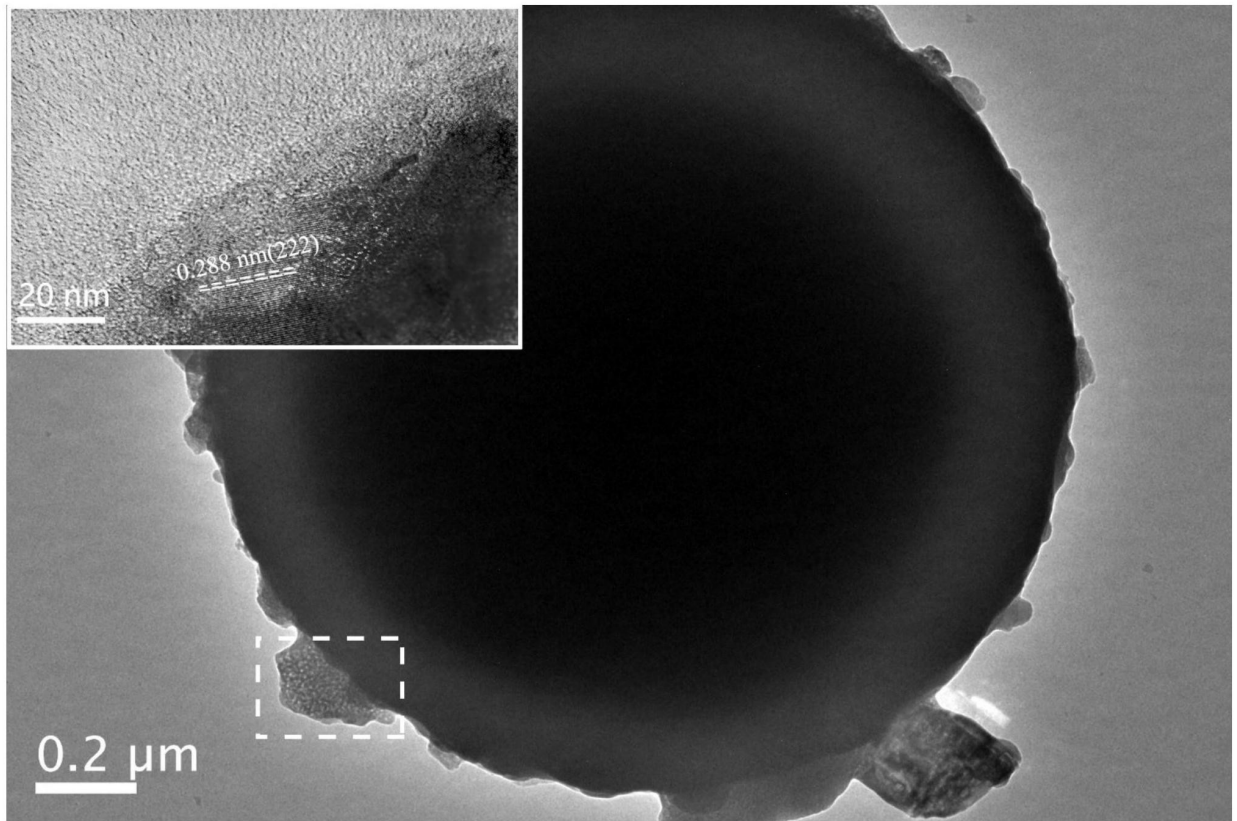


图4

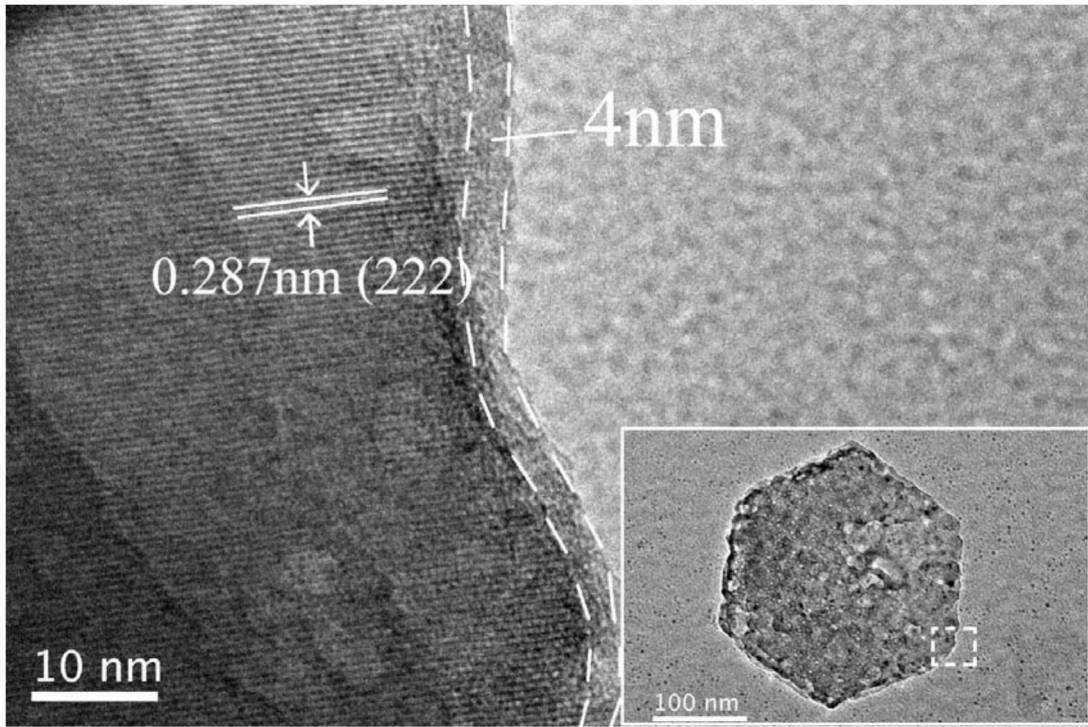


图5

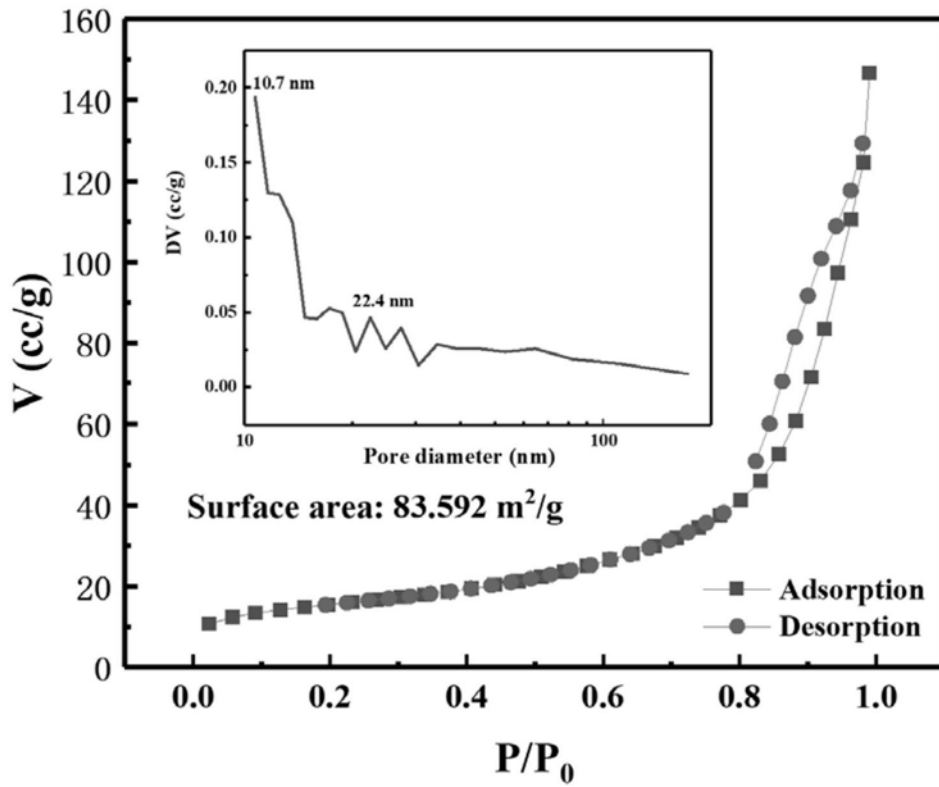


图6

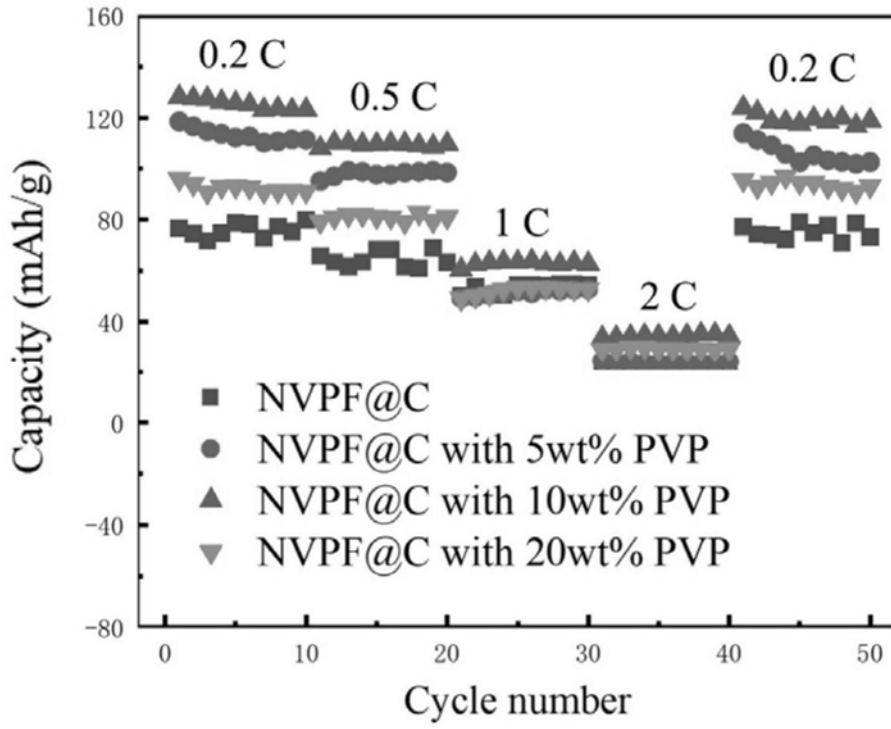


图7

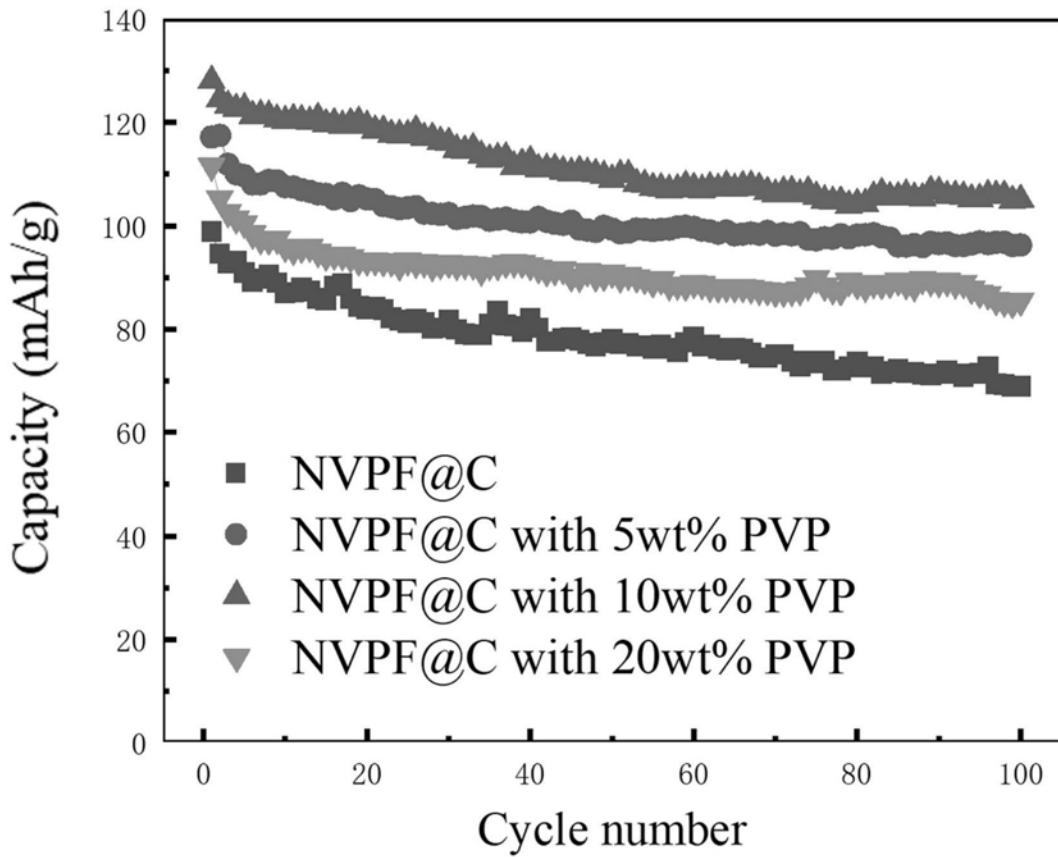


图8