



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117747897 A

(43) 申请公布日 2024. 03. 22

(21) 申请号 202311743092.8

(22) 申请日 2023.12.18

(71) 申请人 大连融科储能集团股份有限公司

地址 116450 辽宁省大连市花园口经济区
迎春街20号

(72) 发明人 宋明明 曾繁武 王德录 王隆菲
赵国辉 刘智宁

(51) Int. Cl.

H01M 8/18 (2006.01)

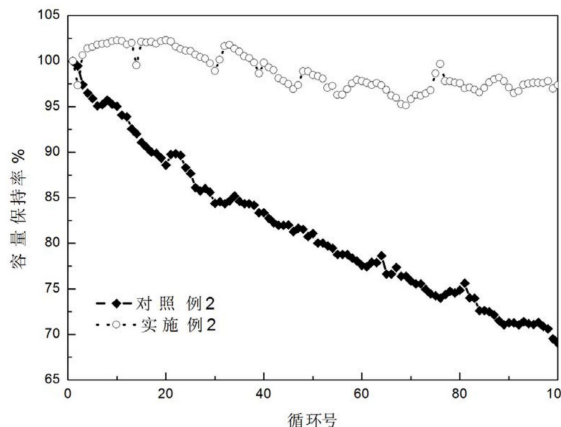
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种耐高温电解液、其制备方法及用途

(57) 摘要

本发明提供一种耐高温电解液、其制备方法及用途,所述耐高温电解液包括正极耐高温电解液和负极耐高温电解液;正极耐高温电解液包含:钒离子、正极第二离子、高温稳定剂、支持电解质和水,正极第二离子为铁离子、溴、碘和钒中的一种或几种的混合;负极耐高温电解液包含:钒离子、负极第二离子、支持电解质和水;负极第二离子为铬、钛、磷、锆和钒中的一种或几种的混合。本发明添加第二离子的方式,在保持容量的同时,降低钒浓度,一方面能减缓五价钒水解沉淀,另一方面能减少副反应发生;钒催化改善第二离子在电极上的活性和反应选择性,获得较好的电池性能;添加高温稳定剂,能进一步改善电池在高温时的稳定性,提高电解液的使用温度上限。



1. 一种耐高温电解液,其特征在于,包括正极耐高温电解液和负极耐高温电解液;
所述正极耐高温电解液包含:钒离子、正极第二离子、高温稳定剂、支持电解质和水,所述正极第二离子为铁离子、溴离子和碘离子中的一种或几种的混合;
所述负极耐高温电解液包含:钒离子、负极第二离子、支持电解质和水;所述负极第二离子为铬离子、钛离子、磷离子和钨离子中的一种或几种的混合。
2. 根据权利要求1所述耐高温电解液,其特征在于,所述正极第二离子浓度为0.1~2M;
和/或,所述正极耐高温电解液中钒离子浓度为0.1~2M。
3. 根据权利要求1所述耐高温电解液,其特征在于,所述高温稳定剂选自钒离子化合物、铯离子化合物、钼离子化合物、钨离子化合物、锰离子化合物、钛离子化合物、甲酸、乙酸、乙二酸、柠檬酸和葡萄糖中的一种或多种。
4. 根据权利要求1所述耐高温电解液,其特征在于,所述负极第二离子浓度为0.1~2M;
和/或,所述负极耐高温电解液中钒离子浓度为0.1~2M。
5. 根据权利要求1所述耐高温电解液,其特征在于,所述支持电解质为氢溴酸、盐酸、硫酸、磷酸和甲磺酸中一种或多种;
和/或,所述支持电解质为钾、钠、铵、镁和锂及其化合物中的一种或多种。
6. 根据权利要求1所述耐高温电解液,其特征在于,所述耐高温电解液能适用的体系温度为40~70℃。
7. 一种权利要求1-6任意一项所述耐高温电解液的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
正极耐高温电解液的制备:将钒盐、正极第二离子化合物、高温添加剂、支持电解质和水混合均匀;
负极极耐高温电解液的制备:将钒盐、负极第二离子化合物、支持电解质和水混合均匀。
8. 根据权利要求7所述制备方法,其特征在于,所述正极第二离子化合物为铁离子、溴单质、碘单质、溴离子化合物和碘离子化合物中的一种或几种的混合;
所述负极第二离子化合物为铬离子化合物、钛离子化合物、磷单质、磷离子化合物和钨离子化合物中的一种或几种的混合。
9. 一种权利要求1-6任意一项所述耐高温电解液在液流电池领域的用途。
10. 一种液流电池,其特征在于,该液流电池采用权利要求1-6任意一项所述耐高温电解液。

一种耐高温电解液、其制备方法及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及电解液技术,尤其涉及一种耐高温电解液、其制备方法及其用途。

背景技术

[0002] 全钒液流电池以其本质安全性、容量可恢复、长寿命、生命周期成本低、钒易回收等优点,得到了市场的广泛认可,它尤其适合长时储能领域,近几年获得越来越多的关注。

[0003] 钒电池在充放电过程中发生如下反应

[0004] 正极: $\text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{VO}_2^+ + \text{e} + 2\text{H}^+$;

[0005] 负极: $\text{V}^{3+} + \text{e} = \text{V}^{2+}$

[0006] 对于全钒电解液,在正极溶液中,充电时,钒离子由四价变为五价,在放电时,钒离子由五价降回四价,钒离子的可逆变化能实现电池充放电的进行。

[0007] 正极电解液的高温稳定性,除了钒的溶解稳定性之外,还包括副反应的程度。为了提高能量密度,一般会保持全钒电解液较高的钒浓度,但正极侧溶液高温稳定性较差,在高于 45°C 时,在高SOC时,例如 $\geq 80\%$,极易发生五价钒的水解沉淀,其不稳定性的根源在于发生了五价钒离子的脱质子化反应,五价钒离子聚合形成红钒沉淀。通过添加氯离子、磷酸,可以与五价钒离子形成新的配位体,延缓脱质子化的反应,从而提高其高温稳定性。但这些做法,只能一定程度上提高五价钒的稳定性,不能解决在极端温度条件下的钒析出问题。

[0008] 此外,在高温时,高浓度的氯离子与五价钒易发生氧化还原反应,析出氯气,腐蚀电极导致电池性能恶化,并且产生了环境污染,通过将正极产生的氯气引入负极,利用负极的低价钒将氯气还原变成盐酸,重新吸收到溶液中,但这样做降低了电池的库仑效率。负极溶液中,低价态的离子其反应电势接近或超过氢气在电极上的析出反应电势,随着温度升高析氢水平逐渐升高,表现为库仑效率下降,能量效率降低。这也是电解液高温不稳定的表现。

[0009] 高温稳定性差限制了全钒液流电池的应用范围。为了实现全钒液流电池的商业化推广,必须改善它的耐高温性能。

发明内容

[0010] 本发明的目的在于,针对目前全钒电解液高温稳定性较差的问题,提出一种耐高温电解液,该电解液具有高温稳定性高,副反应少和成本低的优点。

[0011] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种耐高温电解液,包括正极耐高温电解液和负极耐高温电解液;

[0012] 所述正极耐高温电解液包含:钒离子、正极第二离子、高温稳定剂、支持电解质和水,所述正极第二离子为铁离子、溴离子和碘离子中的一种或几种的混合;

[0013] 所述负极耐高温电解液包含:钒离子、负极第二离子、支持电解质和水;所述负极第二离子为铬离子、钛离子、磷离子和钼离子中的一种或几种的混合。

[0014] 本发明在电解液中添加第二离子,能在保持电池容量的同时,降低钒浓度,尤其是

降低正极钒浓度。降低正极钒浓度一方面能减缓五价钒在高温下的水解沉淀,另一方面能减少钒参与的副反应发生。本发明利用钒的催化作用,改善第二离子在电极上的活性和反应选择性,在正极减缓析氯反应,在负极减缓高温析氢,改善负极高温稳定性,从而获得较好的电池性能。本发明添加高温稳定剂,能进一步改善电池在高温时的稳定性,提高电解液的使用温度上限。

[0015] 进一步地,所述正极第二离子浓度为0.1~2M,优选为0.5~1.5M,更优选为0.6~1.2M。

[0016] 进一步地,所述正极耐高温电解液中钒离子浓度为0.1~2M,优选为0.5~1.5M,更优选为0.6~1.2M。

[0017] 进一步地,所述高温稳定剂选自钒离子化合物、铈离子化合物、钼离子化合物、钨离子化合物、锰离子化合物、钛离子化合物、甲酸、乙酸、乙二酸、柠檬酸和葡萄糖中的一种或多种。优选为钛离子化合物、锰离子化合物、甲酸和乙酸中的一种或多种。

[0018] 有机酸类物质如甲酸、乙酸,在液流电池的正极反应过程中能够稳定存在,附着在电极表面,可以保护碳电极,减缓五价钒离子及高SOC时,可能产生的氧气 O_2 或氯气 Cl_2 对碳电极的腐蚀,因此可以提升电极寿命。有机酸与过渡金属离子,如钛离子、锰离子在一定的浓度范围内能够阻止钒离子(VO_2^+)的聚集,从而减缓正极钒离子的水解速度,提高电解液的高温稳定性。葡萄糖等糖类物质在氧化过程中,会产生有机酸的残留,其作用与直接添加有机酸类似。

[0019] 进一步地,所述高温稳定剂的浓度为0.001M~0.1M,优选为0.005~0.05M。

[0020] 进一步地,所述负极第二离子浓度为0.1~2M,优选为0.5~1.5M,更优选为0.6~1.2M。

[0021] 进一步地,所述负极耐高温电解液中钒离子浓度为0.1~2M,优选为0.5~1.5M,更优选为0.6~1.2M。

[0022] 进一步地,所述支持电解质为氢溴酸、盐酸、硫酸、磷酸和甲磺酸中一种或多种,电化学反应过程中涉及氢离子的变化,此外,氢离子的导电率很高,所以电解液中需要一定的酸提供氢离子,促进化学反应的进行,但过多的氢离子会促进析氢负反应,尤其在高温条件下,析氢反应严重。

[0023] 和/或,所述支持电解质为钾、钠、铵、镁和锂及其化合物中的一种或多种。这些支持电解质在电解液中代替部分氢离子,可以达到导电,提高正极稳定性、降低负极析氢的作用。

[0024] 进一步地,所述支持电解质优选为氢溴酸、盐酸和硫酸中一种或多种。

[0025] 进一步地,所述耐高温电解液中支持电解质的浓度为0~5M,优选浓度为0.5~3M。

[0026] 进一步地,本发明所述耐高温电解液能在高温环境中进行电能的存储与释放。所述耐高温电解液适用的体系温度为40~70℃,优选的体系温度为50~65℃。

[0027] 本发明的另一个目的还公开了一种所述耐高温电解液的制备方法,包括以下步骤:

[0028] 正极耐高温电解液的制备:将钒盐、正极第二离子化合物、高温添加剂、支持电解质和水混合均匀;

[0029] 负极耐高温电解液的制备:将钒盐、负极第二离子化合物、支持电解质和水混合均

匀。

[0030] 进一步地,所述正极和负极可变价离子的总物质质量相等,正极(钒离子浓度+第二离子浓度)×正极体积=负极(钒离子浓度+第二离子浓度)×负极体积。

[0031] 进一步地,正极耐高温电解液的制备还包括:将混合后的溶液通过电化学还原或化学试剂的氧化还原,调整离子的价态。

[0032] 进一步地,负极耐高温电解液的制备还包括:将混合后的溶液通过电化学还原或化学试剂的氧化还原,调整离子的价态。

[0033] 进一步地,所述正极第二离子化合物为铁离子、溴单质、碘单质、溴离子化合物和碘离子化合物中的一种或几种的混合。

[0034] 进一步地,所述负极第二离子化合物为铬离子化合物、钛离子化合物、磷单质、磷离子化合物和钨离子化合物中的一种或几种的混合。

[0035] 本发明的另一个目的还公开了一种所述耐高温电解液在液流电池领域的用途。

[0036] 本发明的另一个目的还公开了一种液流电池,该液流电池采用上述耐高温电解液(正极耐高温电解液和负极耐高温电解液)。

[0037] 进一步地,所述正极耐高温电解液和负极耐高温电解液的体积比为:(负极钒浓度+负极第二离子浓度)/(正极钒浓度+正极第二离子浓度)。

[0038] 进一步地,所述液流电还包括双极板、电极、质子交换膜和泵。

[0039] 本发明耐高温电解液、其制备方法及用途,与现有技术相比较具有以下优点:

[0040] 1) 本发明耐高温电解液中,钒浓度低于传统的全钒电解液,正极溶液的高温稳定性显著提高;

[0041] 2) 在本发明耐高温电解液中,钒离子在碳电极上的反应速度快,同时,钒能够与所添加的第二离子形成配位化合物,因此可以起到催化、加速第二离子电极反应的效果,显著改善第二离子的电化学活性;

[0042] 3) 本发明耐高温电解液,以低成本元素代替钒,钒含量较全钒电池大幅度降低,成本比全钒电解液低;

[0043] 4) 本发明通过添加高温稳定剂进一步改善电解液的高温稳定性,电解液的使用温度上限高达70℃。

附图说明

[0044] 图1为实施例2与对照例2的充放电曲线对比图

[0045] 图2为实施例3与对照例3的负极电解液析氢水平对比图。

具体实施方式

[0046] 以下结合实施例对本发明进一步说明:

[0047] 实施例1

[0048] 本实施例公开了一种耐高温的电解液,其中正极电解液的配方及浓度为: $\text{Fe}^{2+}1\text{M}$, $\text{VO}^{2+}1\text{M}$, $\text{SO}_4^{2-}2.0\text{M}$, $\text{Mn}0.2\text{g/L}$, $\text{Cl}^-5.5\text{M}$, 乙酸 0.008M , 所述正极电解液的制备方法如下:将硫酸钒、氯化亚铁、乙酸、硫酸锰、硫酸和盐酸按比例混合,加水,调整到所需浓度。

[0049] 负极电解液配方及浓度为: $\text{Fe}^{2+}0.5\text{M}$, $\text{V}^{3+}0.8\text{M}$, NH_4^+1M , $\text{Cr}^{3+}1\text{M}$, $\text{SO}_4^{2-}2.0\text{M}$, Cl^-7M ;所

述负极电解液的制备方法如下:将硫酸氧钒(VOSO_4)、氯化亚铁、三氯化铬、盐酸、硫酸铵、硫酸,按比例混合,加水,调整到所需浓度,经过电解还原,将钒价态调整到+3价。

[0050] 按照正负极电解液体积比1.8:2,将正负极电解液分别放入电池的正负极中,进行充放电循环,测试方法如下:

[0051] 电流密度:80mA/cm²;

[0052] 恒流充放电截止电压区间:1-1.5V;

[0053] 库伦效率95%,能量效率88%,能量密度18Wh/L。

[0054] 将电池充电,至正极电解液80%SOC,放置在不同温度下观察是否出现沉淀析出,以及析出的时间。

[0055] 对照例1

[0056] 本对照例公开了一种电解液,其中正极电解液包括摩尔含量如下的各组分: Fe^{2+} 1M, VO^{2+} 1M, SO_4^{2-} 2.0M, Cl^- 5.5M;所述正极电解液的制备方法如下:将硫酸氧钒、氯化亚铁、硫酸和盐酸按比例混合,加水,调整到所需浓度。

[0057] 负极电解液包括摩尔含量如下的各组分: Fe^{2+} 0.5M, V^{3+} 0.8M, NH_4^+ 1M, Cr^{3+} 1M, SO_4^{2-} 2.0M, Cl^- 7M;所述负极电解液的制备方法如下:将氯化亚铁、硫酸钒、硫酸铵、硫酸、三氯化铬和盐酸按比例混合,加水,调整到所需浓度。

[0058] 将正极电解液充电至80%SOC,进行高温稳定考察,结果列入表1。

[0059] 按照正负极电解液体积比1.8:2,将正负极电解液分别放入电池的正负极中,进行充放电循环,测试方法如下:

[0060] 电流密度:80mA/cm²;

[0061] 恒流充放电截止电压区间:1-1.5V;

[0062] 库伦效率94.5%,能量效率88.2%,能量密度18.2Wh/L。

[0063] 为了对比出说明本发明的效果,对全钒电解液进行了高温稳定性考察:

[0064] V^{3+} 1.6M, SO_4^{2-} 4.5M,初始状态,正极钒价态为+4价,负极钒价态+3价,将正负极电解液按照1:1体积比装入电池,充电至80%SOC,将正极电解液加热至不同温度,观察溶液的稳定性,记录钒析出的时间,列入表1中。

[0065] 如表1所示,实施例1公开的电解液配方具有优于全钒电解液的高温稳定性,电化学性能相近。实施例1与对照例1两者相比,实施例1增加了高温稳定剂,所以提高了高温时电解液的稳定性。

[0066] 实施例2

[0067] 本实施例公开了一种耐高温的电解液,其中正极电解液组分及浓度为: Br^- 0.8M, VO^{2+} 0.5M, V^{3+} 0.5M, TiO^{2+} 0.1g/L, Cr^{3+} 0.8M, SO_4^{2-} 0.5M, Cl^- 6M,甲酸含量为0.05M;所述正极电解液的制备方法如下:二氯氧钒、三氯化钒、氢溴酸、甲酸、硫酸氧钒、三氯化铬、硫酸和盐酸按比例混合,加水,调整到所需浓度。

[0068] 负极电解液组分及浓度为: Br^- 0.8M, VO^{2+} 0.5M, V^{3+} 0.5M, Li^+ 0.8M, Cr^{3+} 0.8M, SO_4^{2-} 0.5M, Cl^- 7.5M;所述负极电解液的制备方法如下:将二氯氧钒、三氯化钒、碳酸锂、氢溴酸、三氯化铬、硫酸和盐酸按所示比例混合,加水,调整到所需浓度。

[0069] 按照正负极体积比1:1,将正负极电解液分别放入电池的正负极中,首先进行电池活化,将正极电解液中的三价钒全部氧化至四价,负极中的钒全部还原到三价,进行充放电

循环。

[0070] 将电解液充电至80%SOC升至不同温度,并静置观察析出的时间,列入表1。

[0071] 电流密度:80mA/cm²;

[0072] 恒流充放电截止电压区间:1-1.65V;

[0073] 库伦效率98%,能量效率85%,能量密度22Wh/L。

[0074] 对照例2

[0075] 本对照例公开了一种无钒的溴铬电解液,正极电解液组分及浓度为:Br⁻0.8M,Cr³⁺0.8M,SO₄²⁻0.5M,Cl⁻6M,甲酸含量为0.05M;所述正极电解液的制备方法如下:将氢溴酸、甲酸、硫酸、三氯化铬和盐酸按比例混合,加水,调整到所需浓度。

[0076] 负极电解液组分及浓度为:Br⁻0.8M,Cr³⁺0.8M,Li⁺0.8M,SO₄²⁻0.5M,Cl⁻7.5M;所述负极电解液的制备方法如下:将氢溴酸、硫酸、碳酸锂、三氯化铬和盐酸按所示比例混合,加水,调整到所需浓度。

[0077] 采用与实施例2相同的测试方法进行电池性能测试,

[0078] 电流密度:80mA/cm²;

[0079] 恒流充放电截止电压区间:1-1.65V;

[0080] 测试数据:库伦效率95%,能量效率65%,能量密度12Wh/L。

[0081] 实施例2和对比例2常温电池测试,由于对比例2溴和铬的活性较低,析氢严重,容量迅速衰减;而实施例2中由于钒的存在,提高了溴和铬的活性,既提高了反应速率,又降低了负极的析氢反应,表现为较高的库伦效率和能量效率。

[0082] 如图1所示,实施例2与对照例2的循环曲线,实施例2的电解液循环稳定性优于对照例2。这说明在电解液中添加钒,改善了溴、铬的电化学性质,电池的循环稳定性更好。

[0083] 实施例3

[0084] 本实施例公开了一种耐高温的电解液,其中正极电解液组分及浓度为:Br⁻1M,VO²⁺0.3M,V³⁺0.3M,Sc 0.2g/L,Cr³⁺0.5M,SO₄²⁻0.8M,Cl⁻6M,柠檬酸含量为0.1M;所述正极电解液的制备方法如下:将二氯氧钒、三氯化钒、氢溴酸、硫酸钒、柠檬酸、三氯化铬、硫酸和盐酸按比例混合,加水,调整到所需浓度。

[0085] 负极电解液组分及浓度:Br⁻1M,VO²⁺0.3M,V³⁺0.3M,Na⁺1M,Cr³⁺0.8M,SO₄²⁻0.5M,Cl⁻6.5M;所述负极电解液的制备方法如下:将二氯氧钒、三氯化钒、氢溴酸、硫酸、盐酸和氯化钠按比例混合,加水,调整到所需浓度。

[0086] 将正极电解液充电到80%SOC,进行高温稳定性考察,结果列入表1中。

[0087] 按照正负极电解液体积比7:8,将正负极电解液分别放入电池的正负极中,进行充放电循环,测试方法如下:

[0088] 电流密度:80mA/cm²;

[0089] 恒流充放电截止电压区间:1-1.65V;

[0090] 库伦效率98.5%,能量效率88%,能量密度20Wh/L。

[0091] 将电池充电至80%SOC,正极电解液放置在不同温度下观察是否出现沉淀析出以及析出的时间,负极电解液进行析氢速率测试。

[0092] 对照例3

[0093] 本对照例公开了一种电解液,其中正极电解液组分及浓度为:Br⁻1M,VO²⁺0.3M,V³⁺

0.3M, Sc 0.2g/L, Cr³⁺0.5M, SO₄²⁻0.8M, Cl⁻6M, 柠檬酸含量为0.1M; 所述正极电解液的制备方法如下: 将二氯氧钒、三氯化钒、氢溴酸、硫酸钒、柠檬酸、三氯化铬、硫酸和盐酸按比例混合, 加水, 调整到所需浓度。

[0094] 负极电解液组分及浓度为: Br⁻1M, VO²⁺0.3M, V³⁺0.3M, Cr³⁺0.8M, SO₄²⁻0.5M, Cl⁻6.5M; 所述负极电解液的制备方法如下: 将氢溴酸、二氯氧钒、三氯化钒、三氯化铬、硫酸和盐酸按比例混合, 加水, 调整到所需浓度。

[0095] 按照正负极电解液体积比7:8, 将正负极电解液分别放入电池的正负极中, 进行充放电循环, 测试方法如下:

[0096] 电流密度: 80mA/cm²;

[0097] 恒流充放电截止电压区间: 1-1.65V;

[0098] 库伦效率95%, 能量效率83%, 能量密度16Wh/L。

[0099] 将电池充电至80% SOC, 正极电解液放置在不同温度下观察是否出现沉淀析出以及析出的时间, 负极电解液60℃进行析氢速率测试。

[0100] 如表1所示, 实施例3和对照例3正极溶液都表现出了较好的高温稳定性, 如图2所示, 与实施例3相比, 由于负极电解液中选择的支持电解质种类不同, 由氯化钠改为全盐酸, 因此对照例3溶液中的氢离子浓度升高, 析氢水平显著升高, 表现为库伦效率降低, 能量效率降低。

[0101] 实施例4

[0102] 本实施例公开了一种耐高温的电解液, 其中正极电解液包括摩尔含量如下的各组分: Br⁻1.2M, VO²⁺0.6M, V³⁺0.6M, TiO²⁺0.6M, SO₄²⁻3M, P 0.01M; 所述正极电解液的制备方法如下: 将氢溴酸、硫酸氧钒、硫酸钒、硫酸氧钛和磷酸按比例混合, 加水, 调整到所需浓度。

[0103] 负极电解液配方及浓度为: Br⁻1.2M, VO²⁺0.6M, V³⁺0.6M, K⁺1.2M, TiO²⁺0.6M, SO₄²⁻3M, P 0.01M; 所述负极电解液的制备方法如下: 硫酸氧钒、硫酸钒、氢氧化钾、氢溴酸、硫酸、硫酸氧钛和磷酸按比例混合, 加水, 调整到所需浓度。

[0104] 将正极电解液充电到80% SOC, 进行高温稳定性考察实验, 60℃稳定了30天。

[0105] 按照正负极体积比1:1, 将正负极电解液分别放入电池的正负极中进行充放电循环。

[0106] 电流密度: 80mA/cm²;

[0107] 恒流充放电截止电压区间: 1-1.4V;

[0108] 库伦效率95%, 能量效率82%, 能量密度20Wh/L。

[0109] 将不同充电状态的正极电解液, 放置在不同温度下观察是否出现沉淀析出以及析出的时间。如表1所示, 实施例4公开的配方具有优于全钒电解液的高温稳定性。

[0110] 表1实施例1-4的性能检测

时间 温度	1.6M 全钒 电解液	实施例 1	对照例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
45℃	100h	>100h	>100h	>100h	>100h	>100h
50℃	5h	>100h	>100h	>100h	>100h	60h

[0112]	60°C	<1h	60h	20h	58h	55h	30h
	65°C	<1h	23h	5h	29h	21h	15h

[0113] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

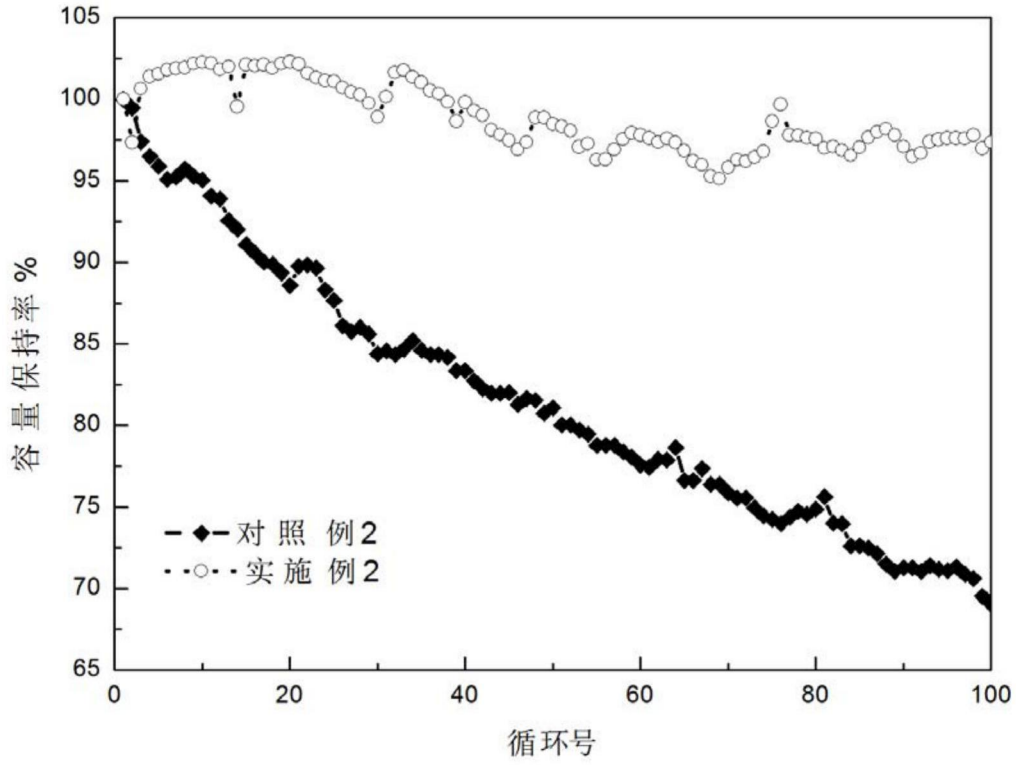


图1

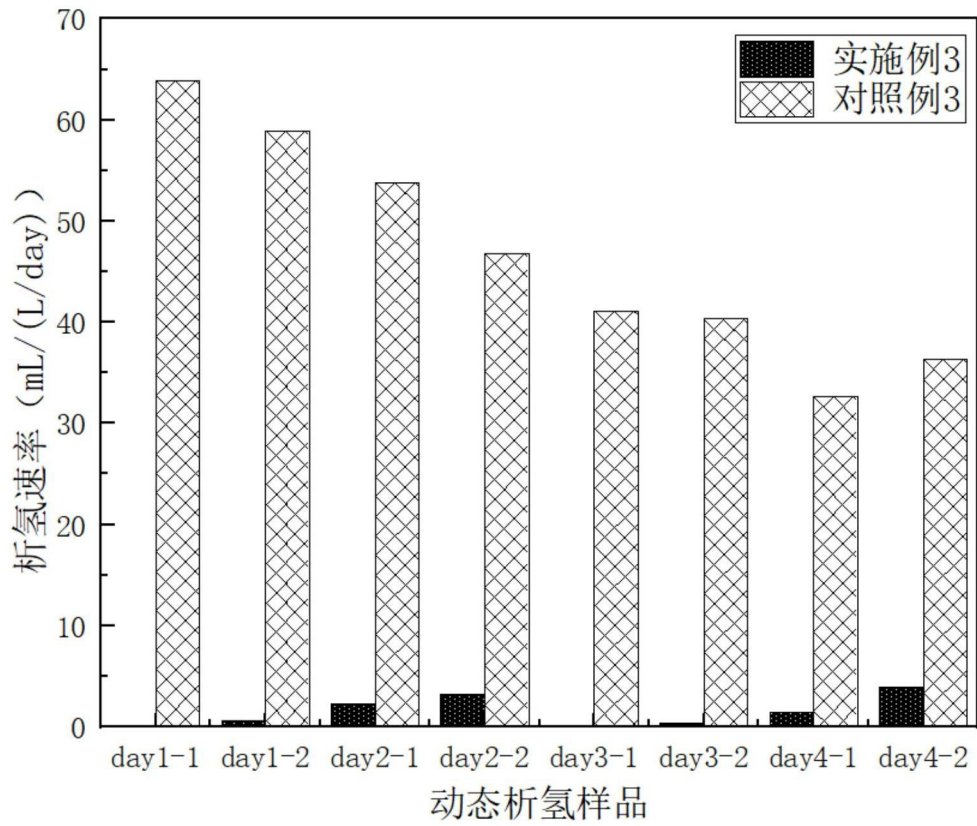


图2