



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119170842 A

(43) 申请公布日 2024. 12. 20

(21) 申请号 202411265756.9

(22) 申请日 2024.09.10

(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20-10号

(72) 发明人 高新亮 王德录 赵国辉 朱启源  
韩新宇

(51) Int. Cl.

H01M 8/18 (2006.01)

H01M 8/04186 (2016.01)

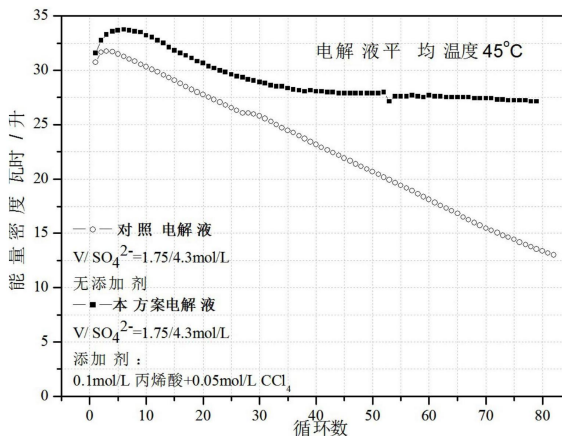
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种高稳定性液流电池电解液及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种高稳定性液流电池电解液及其制备方法,所述高稳定性液流电池电解液的正极溶液中添加有有机分子,所述有机分子为分解电位为1.0V以上的有机分子。所述正极溶液为含钒电解液,所述钒浓度为1.5-2.5mol/L。所述正极溶液为H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>体系电解液和/或HCl体系电解液。所述有机分子为氯代乙醇、氯代乙醛、氯代乙酸、丙烯酸、正戊酸和CCl<sub>4</sub>中的一种或多种的混合物。本发明针对现有电解液高SOC下高温易沉淀且过充电氧化电极的缺陷,提供具有合适氧还电位的有机物分子,使其在高SOC下发生反应并起到保护作用,解决了现有技术中电解液高SOC不稳定的问题。



1. 一种高稳定性液流电池电解液,其特征在于,其正极溶液中添加有有机分子,所述有机分子为分解电位为1.0V以上的有机分子。

2. 根据权利要求1所述高稳定性液流电池电解液,其特征在于,所述正极溶液为含钒电解液,所述钒浓度为1.5-2.5mol/L。

3. 根据权利要求1所述高稳定性液流电池电解液,其特征在于,所述正极溶液为 $H_2SO_4$ 体系电解液和/或HCl体系电解液。

4. 根据权利要求3所述高稳定性液流电池电解液,其特征在于,所述正极溶液中 $H_2SO_4$ 浓度为1.0-3.0mol/L;

和/或,所述正极溶液中HCl浓度为2.0-5.0mol/L。

5. 根据权利要求1所述高稳定性液流电池电解液,其特征在于,所述有机分子为氯代乙醇、氯代乙醛、氯代乙酸、丙烯酸、正戊酸和 $CCl_4$ 中的一种或多种的混合物。

6. 根据权利要求5所述高稳定性液流电池电解液,其特征在于,所述有机分子为包含丙烯酸、正戊酸和 $CCl_4$ 中多种的混合物。

7. 根据权利要求6所述高稳定性液流电池电解液,其特征在于,所述有机分子为氯代乙醇、氯代乙醛和氯代乙酸中的一种或多种的混合物时,其在正极溶液中的添加浓度为0.1-0.3mol/L。

8. 根据权利要求6所述高稳定性液流电池电解液,其特征在于,所述有机分子为包含丙烯酸、正戊酸和 $CCl_4$ 中一种或多种的混合物时,其在正极溶液中的添加浓度为0.1-0.2mol/L。

9. 一种权利要求1-8任意一项所述高稳定性液流电池电解液的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:在含有V的 $H_2SO_4$ 和/或HCl电解液中,加入有机分子,搅拌至完全溶解,加入HCl或 $H_2SO_4$ 及水定容至所需浓度。

10. 根据权利要求9所述高稳定性液流电池电解液的制备方法,其特征在于,所述搅拌温度为25-55°C,搅拌时间为0.5-4h。

## 一种高稳定性液流电池电解液及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及液流电池电解液技术,尤其涉及一种高稳定性液流电池电解液及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 全钒、Fe-Cr、Na-S、Zn-Br等金属离子液流电池作为目前发展势头强劲的绿色环保蓄能电池,均是以不同价态离子作为正负极活性物质溶解于支持电解质中呈液态循环流动状态的氧化还原储能液流电池。其中全钒等液流电池已经放大应用于可再生能源储能、电网调峰、备用电源等领域,且每年以GW级装机容量递增。

[0003] 电解液是全钒液流电池系统中电能的储存载体,是钒电池的重要组成部分,决定了电池系统的能量密度,其直接影响电池系统的稳定性。

[0004] 但由于液流电池以正负极离子电对的氧化还原为基础进行充放电,其缺点在于,系统高SOC(充电率)和高温下,氧化还原电对容易从溶液中沉淀析出,堵塞碳毡电极使其失去导电性,沉淀物堵塞流道和储罐,导致电池系统崩溃;

[0005] 另外当电池充电至高SOC时,由于反应底物减少,短时间的过充电就会带来对电极极板的氧化伤害,极板失去导电性进而造成单节电压升高直至烧毁。

[0006] 这样一来,为了规避以上缺陷,现有的处理方法不得不实行限制性操作条件,增加敏感控制系统降低充电SOC、添加外部热管理设备等。这些措施显著增加了电池操控的复杂性和整个系统的成本。

[0007] 因此,迫切需要对现有氧化还原流电池系统进行改进。

[0008] 对于全钒电池,2013年美国西北太平洋实验室公布的提供了以Cl<sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>联合作为支持电解质的氧化还原液流电池解决方案,Cl<sup>-</sup>的引入可以显著提升溶液中钒离子稳定性,可以将传统的流动氧化还原电池中操作温度上限由 $\leq 38^{\circ}\text{C}$ 提升至 $\leq 45^{\circ}\text{C}$ (形成一种稳定的中性物种VO<sub>2</sub>Cl(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>)。同时溶液在高SOC状态下,高浓度VO<sup>2+</sup>与Cl<sup>-</sup>反应生成Cl<sub>2</sub>,可一定程度避免了过充电状态下,强氧化性的VO<sup>2+</sup>对电极的氧化。

[0009] 或者采用严格限制电池SOC的方法,即使得系统充放电SOC区间维持在30-70%区间也可有限避免电池电极氧化,但此时电解液利用率较低,对系统总体运营成本影响较大。

[0010] 1) 已有纯H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>体系耐温性差,低温低SOC运行导致系统总能量密度偏低(<20Wh/L);

[0011] 2) HCl电解液操作难度及运营成本升高;

[0012] 采用含HCl电解液技术虽然提升了系统耐高温性能能量密度(~32Wh/L),但高浓度Cl<sup>-</sup>的引入也带来了风险:大量Cl<sub>2</sub>析出使得电池相关材料腐蚀严重,需要高成本耐腐蚀材料的使用,同时增加了系统的环境危险,对操作者提出了更高要求,因此在电池运行过程中合理控制氯气产生是亟待解决的问题。

## 发明内容

[0013] 本发明的目的在于,针对现有电解液系统高SOC和高温下,氧化还原电对容易从溶液中沉淀析出,堵塞碳毡电极使其失去导电性,沉淀物堵塞流道和储罐,导致电池系统崩溃的问题,提出一种高稳定性液流电池电解液,该液流电池电解液是一种对电极有保护作用的具有高温稳定性的全钒( $V^{n+}$ )电解液,在高SOC和高温下,该电解液中的有机分子能分解生产次级代谢产物直至彻底氧化为 $CO_2$ ,起到保护电解液高温稳定性和电极的作用。

[0014] 需要注意的是,在本发明中,除非另有规定,涉及组成限定和描述的“包括”的具体含义,既包含了开放式的“包括”、“包含”等及其类似含义,也包含了封闭式的“由…组成”、“由…构成”等及其类似含义。

[0015] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种高稳定性液流电池电解液,其正极溶液中添加有有机分子,所述有机分子为分解电位为1.0V以上的有机分子。

[0016] 进一步地,所述有机分子分解电位优选为1-1.25V。

[0017] 进一步地,所述有机分子分解电位更优选为1.05-1.15V。

[0018] 进一步地,所述正极溶液为 $H_2SO_4$ 体系电解液和/或HCl体系电解液。

[0019] 进一步地,所述正极溶液中 $H_2SO_4$ 浓度为1.0-3.0mol/L。

[0020] 进一步地,所述正极溶液中HCl浓度为2.0-5.0mol/L。

[0021] 进一步地,所述正极溶液为含钒电解液,所述钒浓度为1.5-2.5mol/L。

[0022] 进一步地, $H_2SO_4$ 体系电解液正极溶液中,钒浓度为1.5-1.9mol/L。

[0023] 进一步地,HCl体系电解液正极溶液中钒浓度为1.6-2.4mol/L。

[0024] 进一步地,所述有机分子为氯代乙醇、氯代乙醛、氯代乙酸、丙烯酸、正戊酸和 $CCl_4$ 中的一种或多种的混合物。

[0025] 进一步地,所述有机分子为氯代乙醇、氯代乙醛和氯代乙酸中的一种或多种的混合物时,其混合物分解电位为 $1.1 \pm 0.05V$ ,氯代乙醇分解电位为1.13V。

[0026] 进一步地,所述有机分子为氯代乙醇、氯代乙醛和氯代乙酸中的一种或多种的混合物时,其在正极溶液中的添加浓度为0.1-0.3mol/L,优选添加浓度为0.15-0.25mol/L。

[0027] 进一步地,所述有机分子为包含丙烯酸、正戊酸和 $CCl_4$ 中一种或多种的混合物时,所述混合物分解电位为 $1.2 \pm 0.05V$ 。

[0028] 进一步地,所述有机分子为包含丙烯酸、正戊酸和 $CCl_4$ 中一种或多种的混合物时,其在正极溶液中的添加浓度为0.1-0.2mol/L,优选添加浓度为0.12-0.16mol/L。

[0029] 进一步地,所述有机分子为包含丙烯酸、正戊酸和 $CCl_4$ 中多种的混合物时,两种或两种以上物质一同添加,可以减缓其中一种物质的氧化速度,避免电流密度过大而造成添加剂反应剧烈而产生大量气泡且浓度降低过快。

[0030] 本发明的另一个目的还公开了一种高稳定性液流电池电解液的制备方法,包括以下步骤:在含有钒的 $H_2SO_4$ 和/或HCl电解液中,加入有机分子,搅拌至完全溶解,加入HCl或 $H_2SO_4$ 及水定容至所需浓度。

[0031] 进一步地,所述搅拌温度为25-55 $^{\circ}C$ ,搅拌时间为0.5-4h。

[0032] 本发明公开了一种高稳定性液流电池电解液及其制备方法,本发明液流电池电解液是一种对电极有保护作用的具有高温稳定性的全钒( $V^{n+}$ )电解液。具体地,本发明与现有技术相比较具有以下优点:

[0033] 1) 液流电池充电时,随着正极 $V^{5+}$ 浓度逐渐升高,正极反应电位逐渐上升,当 $V^{5+}$ 浓度达到一定值(SOC>85%)时,钒电池正极绝对电位将>1.25V,此时如处于高温>40°C正极溶液沉淀结晶风险很高;当电解液SOC>80%后,正极溶液中可供反应的 $VO^{2+}$ 不足,此时当输入电流未降低或溶液流速不足时(浓差极化未降低),作为导电体的碳毡和极板将代替 $VO^{2+}$ 发生氧化反应烧毁而失去导电作用。

[0034] 在高SOC下,本发明高稳定性液流电池电解液中特定浓度的有机分子开始参与反应,来缓冲底物不足对溶液和电极带来的伤害。本发明高稳定性液流电池电解液中的有机分子在正极钒电解液SOC>85%(正极电位>1.2V),开始分解生产次级代谢产物直至彻底氧化为 $CO_2$ ,起到维持电解液高温稳定性和保护电极的作用。

[0035] 2) 本发明高稳定性液流电池电解液中添加的有机分子分解电位优选为1-1.25V,更优选为1.05-1.15V。如有机分子分解电位过高,例如选用分解电位为1.6V的有机分子时,钒在正极反应电位只有1.0—1.4V,钒氧化反应完毕后,仍未达到有机物反应电位,此时过量电流开始氧化碳毡,这种情况下有机物起不到代偿反应来保护碳毡电极和稳定电解液目的;又如当有机分子分解电位过低,例如选用分解电位为<0.8V的有机分子时,正极钒离子(1.0—1.4V)还没开始反应,氧还电位较低有机物更易发生氧化反应而先行反应完毕,起不到当钒离子达到反应终点时的保护作用。

[0036] 3) 经检测,在同等充放电条件下,在相同时间段内(200充放电循环内),本发明添加有有机分子(如氯代醇、醛类或丙烯酸类物质)的高稳定性液流电池电解液与空白对照例相比较,碳毡电极与双极板的面电阻增加值低于对照组30-50%。

[0037] 4) 经实验检测,在相同SOC和温度条件下,本发明添加有机分子的电解液与空白对照电解液相比较,45°C高温下出现沉淀时间延长>30%。

[0038] 5) 本发明添加有有机分子的高稳定性液流电池电解液在有机物小分子的作用下,多次充放电循环后极板的电阻率得到有效控制。

## 附图说明

[0039] 图1为实施例1高稳定性液流电池电解液与对照组1电池能量衰减对比图;

[0040] 图2为经历长期充放电运行后实施例4高稳定性液流电池电解液(图中左侧)与对照组4(图中右侧)的双极板表面腐蚀图。

## 具体实施方式

[0041] 以下,结合实施例对本发明进一步说明。以下所记载的技术特征的说明基于本发明的代表性的实施方案、具体例子而进行,但本发明不限于这些实施方案、具体例子。需要说明的是:

[0042] 如无特殊声明,本说明书中所使用的单位均为国际标准单位,并且本发明中出现的数值,数值范围,均应当理解为包含了工业生产中所不可避免的系统性误差。

[0043] 本说明书中,使用“数值A~数值B”表示的数值范围是指包含端点数值A、B的范围。

[0044] 本说明书中,使用“以上”或“以下”表示的数值范围是指包含本数的数值范围。

[0045] 本说明书中,使用“可以”表示的含义包括了进行某种处理以及不进行某种处理两方面的含义。

[0046] 本说明书中,使用“任选”或“任选的”表示某些物质、组分、执行步骤、施加条件等因素使用或者不使用。

[0047] 本说明书中,使用“常温”、“室温”时,其温度可以是15-25℃。

[0048] 本说明书中,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。

[0049] 实施例1

[0050] 本实施例公开了一种高稳定性液流电池电解液,该电解液中包含 $\text{SO}_4^{2-}=4.3\text{mol/L}$ 、 $\text{V}^{n+}=1.72\text{mol/L}$ 和氯代乙醛 $=0.15\text{mol/L}$ 。(其中n代表不同价态V离子的总和,即正负极的总钒均为1.72mol/L)

[0051] 其制备方法如下:在含3.5价V离子的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 电解液中,加入氯代乙醛有机分子,30℃条件下搅拌2h至完全溶解,加入 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 及水定容至设定浓度。

[0052] 对照例1

[0053] 本对照例公开了一种钒液流电池电解液,其与实施例1基本相同,不同的是不包含氯代乙醛。

[0054] 下面对实施例1和对照例1的各种性能进行测试。

[0055] 表1充放电对电极板电阻率影响

电解液	初始极板电阻率 $\Omega \text{ m}$	最终极板电阻率 $\Omega \text{ m}$	碳毡初始电阻率 $\Omega \text{ m}$	最终碳毡电阻率 $\Omega \text{ m}$	充放电循环数/个	充放电SOC区间/%
对照例 1	0.05	0.21	0.03	0.09	100	20-85
实施例 1		0.08		0.04		

[0057] 从实施例1的数据看出,相同运行条件和电解液温度下,在100个充放电循环后,装载本实施例高稳定性液流电池电解液的电池电极板和碳毡电极的电阻率维持在较低水平。实验结果表面,氯代乙醛有机物分子的加入,可以使得电解液在高SOC状态下,获得对电极的有效保护。

[0058] 实施例2

[0059] 本实施例公开了一种高稳定性液流电池电解液,该电解液中包含 $\text{V}^{n+}=2.22\text{mol/L}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}=2.3\text{mol/L}$ 、 $\text{Cl}^-=4.6\text{mol/L}$ 、氯代乙醇 $=0.15\text{mol/L}$ 。(其中n代表不同价态离子的总和,即正负极的总钒均为2.22mol/L)

[0060] 其制备方法如下:在含3.5价 $\text{V}^{n+}$ 的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{HCl}$ 电解液中,加入氯代乙醇有机分子,30℃条件下搅拌1h至完全溶解,加入 $\text{HCl}$ 和 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 及水定容至设定浓度。

[0061] 对照例2

[0062] 本对照例公开了一种钒液流电池电解液,其与实施例2基本相同,不同的是不包含氯代乙醇。

[0063] 下面对实施例2和对照例2的各种性能进行测试。

[0064] 表2充放电对电极板电阻率影响

电解液	初始极板电阻率 $\Omega\text{ m}$	最终极板电阻率 $\Omega\text{ m}$	碳毡初始电阻率 $\Omega\text{ m}$	最终碳毡电阻率 $\Omega\text{ m}$	充放电循环数/个	充放电SOC区间/%	45°C-85%SOC高温(45°C)稳定性/天
[0065] 对照例 2	0.03	0.15	0.03	0.12	100	30-90	2
实施例 2		0.1		0.05			4

[0066] 从实施例2的数据看出,相同运行条件和电解液温度下,在100个充放电循环后,装载本实施例高稳定性液流电池电解液的电池电极板和碳毡电极的电阻率维持在较低水平,实验结果表面,氯代乙醇有机物分子的加入,可以使得电解液在高SOC状态下,获得对电极的有效保护。

[0067] 实施例3

[0068] 本实施例公开了一种高稳定性液流电池电解液,该电解液中包含 $\text{H}_2\text{SO}_4=2.0\text{mol/L}$ , $\text{HCl}=5.5\text{mol/L}$ , $\text{V}^{n+}=1.65\text{mol/L}$ ,丙烯酸 $0.15\text{mol/L}$ ,正戊酸 $0.1\text{mol/L}$ 。(其中n代表不同价态离子的总和,即正负极的总钒均为 $1.65\text{mol/L}$ )

[0069] 其制备方法如下:在含3.5价 $\text{V}^{n+}$ 的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{HCl}$ 电解液中,分别加入丙烯酸和正戊酸,40°C条件下搅拌0.5h至完全溶解,加入 $\text{HCl}$ 和 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 及水定容至设定浓度。

[0070] 对照例3-1

[0071] 本对照例公开了一种钒液流电池电解液,其与实施例3基本相同,不同的是不包含丙烯酸和正戊酸。

[0072] 下面对实施例3和对照例3-1的各种性能进行测试。

[0073] 表3充放电对电极板电阻率影响

电解液	初始极板电阻率 $\Omega\text{ m}$	极板电阻率 $\Omega\text{ m}$	45°C-85%SOC正极电解液稳定时间/h	充放电循环数/个	充放电SOC区间/%	运行温度/°C	充放电电压区间/V
[0074] 对比例 3-1	0.05	0.44	30	200	20-90	60	1.0-1.60
实施例 3		0.23	50				

[0075] 如表3所示,在同等充放电条件下,在相同时间段内,本实施例在正极溶液中引入丙烯酸、正戊酸有机分子,双极板的面电阻增加值低于对比例3-1电解液约50%。可见,在丙烯酸、正戊酸有机物分子的保护作用下,多次充放电循环后极板的电阻率得到有效控制,正极溶液高温稳定性提高。

[0076] 对照例3-2

[0077] 本对照例公开了一种钒液流电池电解液,其与实施例3基本相同,不同的是只包含正戊酸。

[0078] 下面对实施例3和对照例3-2的各种性能进行测试。

[0079] 表3充放电对电极板电阻率影响

	电解液	初始极板电阻率 $\Omega \cdot m$	极板电阻率 $\Omega \cdot m$	45°C-85%SOC 正极电解液稳定时间/h	充放电循环数/个	充放电 SOC 区间 /%	运行温度 /°C	充放电压区间/V
[0080]	对比例 3-2	0.05	0.33	38	200	20-90	60	1.0-1.60
	实施例 3		0.23	50				

[0081] 如表3所示,在同等充放电条件下,在相同时间段内,对照例3-2在正极溶液中只引入正戊酸有机分子,200个充放电运行后,双极板的电阻率增加值低于对比例3-1电解液约,但高于实施例3,同样高温45°C的稳定时间较对比例3-1延长25%,但低于实施例3的丙烯酸与正戊酸的混合添加可见,丙烯酸与正戊酸的混合添加效果优于单独添加正戊酸。

[0082] 实施例4

[0083] 本实施例公开了一种高稳定性液流电池电解液,该电解液中包含0.1mol/L丙烯酸、0.05mol/L四氯化碳( $CCl_4$ ), $V^{n+}=1.75\text{mol/L}$ 、 $SO_4^{2-}=4.3\text{mol/L}$ 。(其中n代表不同价态离子的总和,即正负极的总钒均为1.75mol/L)

[0084] 在以上3.5价的 $H_2SO_4$ 电解液中,分别加入丙烯酸和 $CCl_4$ ,30°C条件下搅拌3h至完全溶解,加入HCl及水定容至设定浓度。

[0085] 对照例4

[0086] 本对照例公开了一种液流电池电解液,其与实施例4基本相同,不同的是不包含丙烯酸和四氯化碳。

[0087] 下面对实施例4和对照例4的各种性能进行测试。

[0088] 表4正极高SOC溶液静态高温稳定性对比

	电解液	稳定时间(平均)/天	水浴温度/°C	电解液 SOC /%
[0089]	对照例 4	2.5	55	90 ( $V^{5+}/V^{n+}=90$ )
	实施例 4	4		

[0090] \*上述稳定时间指溶液出现肉眼可见沉淀时间。

[0091] 表5负极3价溶液静态低温稳定性对比

	电解液	稳定时间(平均)/天	水浴温度/°C	电解液价态
[0092]	对照例 4	>10	-15	$(V^{3+}/V^{n+} \geq 90\%)$
	实施例 4	>10		

[0093] 如表4所示,同样在同一正极溶液,相同SOC和温度条件下,实施例4与对照例4相比较,溶液出现沉淀时间延长60%。可见,加入丙烯酸和 $CCl_4$ 后溶液在高SOC状态下的,丙烯酸及在 $CCl_4$ 存在下,其代偿性氧化减缓了 $VO_2^+$ 离子在高温析出 $V_2O_5$ 沉淀。同时在低温-15°C下,添加剂的存在对溶液的低温稳定性没有影响。

[0094] 实施例1-4和对比例1-4的各种性能测试方法如下:

[0095] 1) 充放电运行模式:

[0096] 本发明所有充放电模式为:恒流充电-电流密度 $110\text{mA}/\text{cm}^2$ 至 $1.6\text{V}$ 电压;恒压充电:恒压 $1.6\text{V}$ 充电至电池OCV最高为 $1.54\text{V}$ ;恒流放电:电流密度 $110\text{mA}/\text{cm}^2$ 恒流放电至电压 $1\text{V}$ 。所用系统功率为 $2\text{kW}$ ,电解液体积正负极均为 $60\text{L}$ 。

[0097] 2) 电池系统平均运行温度 $\leq 45^\circ\text{C}$ 。

[0098] 3) 耐温实验:正负极溶液高低温稳定性测试,电池满电后,正极液(5价)静置于 $55^\circ\text{C}$ 水浴锅中,观察沉淀产生,电池完全放电后,将负极液(3价)置于 $-15^\circ\text{C}$ 恒温箱中,观察结晶析出。

[0099] 如图1所示,在电池系统在 $45$ 摄氏度,经历 $80$ 个高SOC充放电循环,含稳定剂丙烯酸和四氯化碳的实验组维持了 $84\%$ 的放电容量,但不含稳定剂的对照组只维持了 $32\%$ ,这说明了稳定剂对电解液的稳定作用较好,电解液未出现沉淀等影响电池性能的现象。

[0100] 如图2所示,为实施例4两个电池拆解后双极板表面形貌图片,电池在 $45$ 摄氏度,经历 $80$ 个高SOC充放电循环后,含丙烯酸与 $\text{CCl}_4$ 稳定剂组合的电池极板只有轻微氧化,而对照组则出现了严重的表面变形。前者电阻率为 $0.15\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ ,后者升高至 $1.3\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0101] 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。

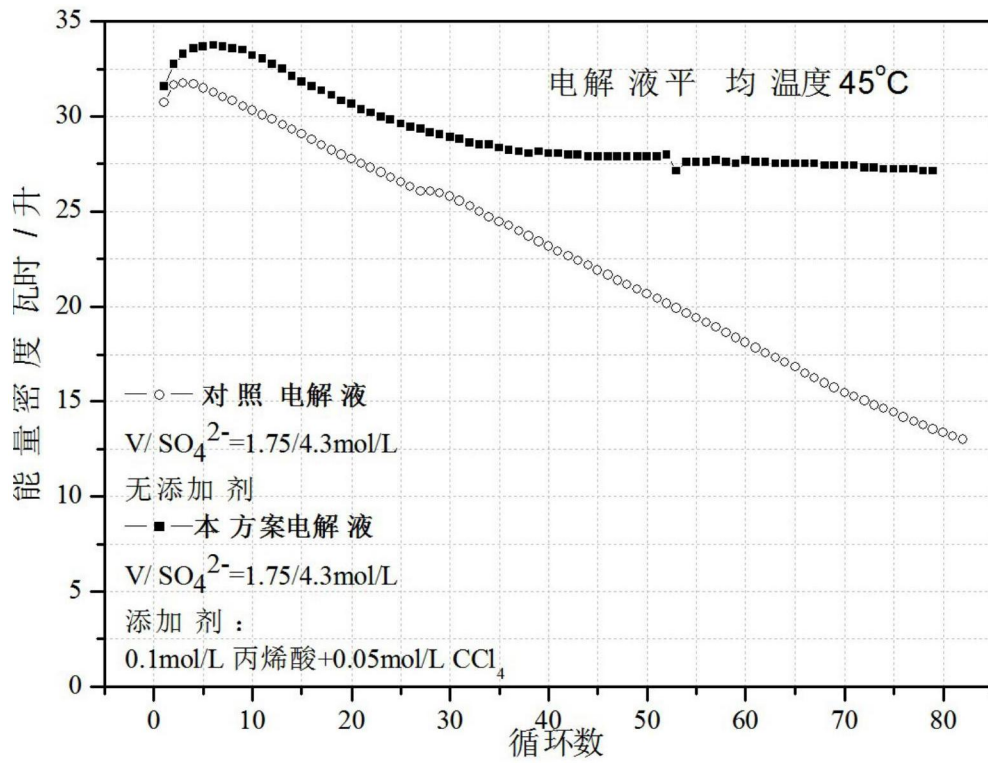


图1

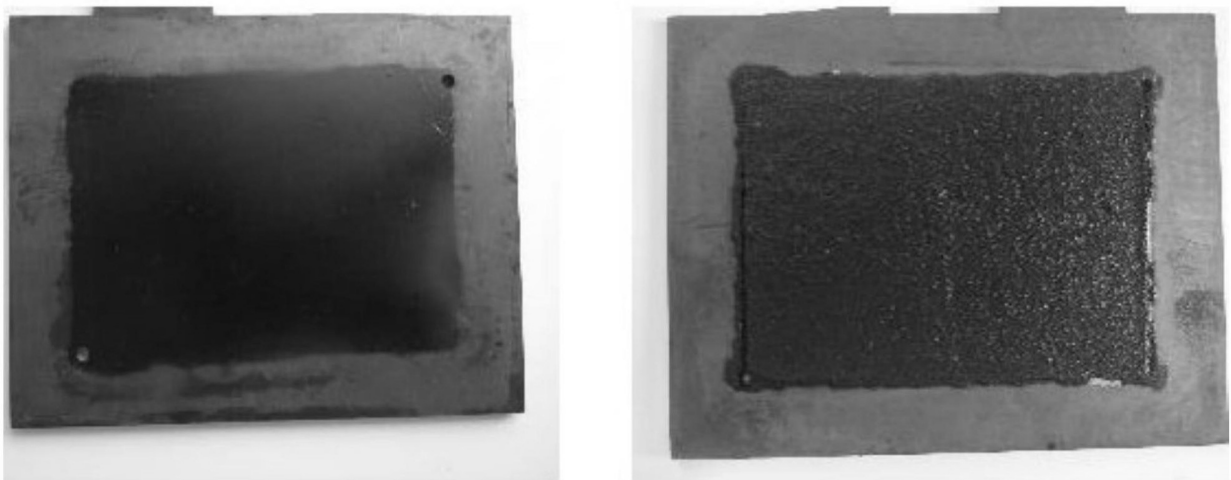


图2