



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116651482 A

(43) 申请公布日 2023. 08. 29

(21) 申请号 202310433992.6

C02F 101/30 (2006.01)

(22) 申请日 2023.04.21

C02F 101/38 (2006.01)

(71) 申请人 成都先进金属材料产业技术研究院
股份有限公司

C02F 101/34 (2006.01)

C02F 101/36 (2006.01)

地址 610300 四川省成都市中国(四川)自
由贸易试验区成都市青白江区香岛大
道1533号成都国际铁路港综合保税区

(72) 发明人 谢波 刘芯宇 刘永胜 吴旺

(74) 专利代理机构 北京知联天下知识产权代理
事务所(普通合伙) 11594

专利代理师 李艳平

(51) Int. Cl.

B01J 27/24 (2006.01)

C02F 1/30 (2023.01)

C02F 1/32 (2023.01)

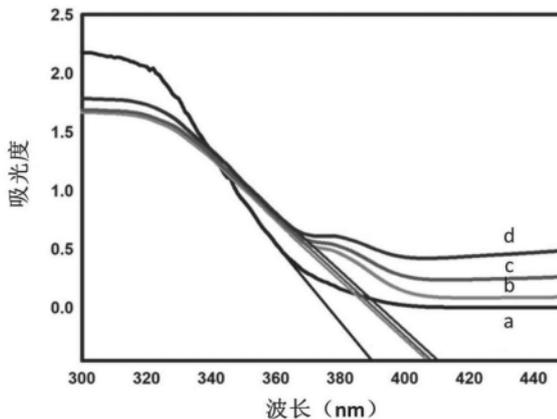
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

一种含有杂原子和过渡金属的TiO₂催化剂
及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于二氧化钛催化剂领域,特别涉及
一种含有杂原子和过渡金属的TiO₂催化剂及其
制备方法,包括将杂原子源、过渡金属源和钛源
在溶剂中搅拌使其分散,形成凝胶;将所述凝胶
进行干燥、研磨和煅烧,得到含有杂原子和过渡
金属的TiO₂催化剂。本发明通过调整杂原子源的
配比以及过渡金属源的组成显著提高TiO₂的光
催化降解活性;同杂原子掺杂的情况下,Fe和Mn
掺杂后的对可见光的吸收性能优于Fe和Cu掺杂
以及Fe和Co掺杂,能有效减小TiO₂的禁带宽度;
调整过渡金属源与钛源的质量比可调控掺杂物
的粒径改善TiO₂复合材料对可见光的吸收性能。



1. 一种含有杂原子和过渡金属的TiO₂催化剂的制备方法,其特征在于,包括:
将杂原子源、过渡金属源和钛源在溶剂中搅拌使其分散,形成凝胶;
将所述凝胶进行干燥、研磨和煅烧,得到含有杂原子和过渡金属的TiO₂催化剂。
2. 根据权利要求1所述的一种含有杂原子和过渡金属的TiO₂催化剂的制备方法,其特征在于,所述杂原子源选自尿素、硫酸铵、氯化铵、硫脲、磷酸铵和氨基酸中的一种或几种的组合。
3. 根据权利要求1所述的一种含有杂原子和过渡金属的TiO₂催化剂的制备方法,其特征在于,所述杂原子源由尿素与氨基酸以质量比5-10:0.5-2组成。
4. 根据权利要求1所述的一种含有杂原子和过渡金属的TiO₂催化剂的制备方法,其特征在于,所述氨基酸为丙氨酸、甘氨酸、丝氨酸、甲硫氨酸或天冬氨酸中的一种或几种的组合。
5. 根据权利要求1所述的一种含有杂原子和过渡金属的TiO₂催化剂的制备方法,其特征在于,过渡金属源选自Cu、Fe、Co和Mn的可溶性盐中的一种或几种的组合。
6. 根据权利要求1所述的一种含有杂原子和过渡金属的TiO₂催化剂的制备方法,其特征在于,所述钛源的质量与所述溶剂的体积比为5-10:20-100g/mL。
7. 根据权利要求1所述的一种含有杂原子和过渡金属的TiO₂催化剂的制备方法,其特征在于,所述溶剂选自水、无水乙醇、甲苯、二甲苯或丙酮中一种或几种的组合,所述杂原子为N或N与S的组合。
8. 根据权利要求1所述的一种含有杂原子和过渡金属的TiO₂催化剂的制备方法,其特征在于,所述干燥为,在80-120℃保温8-15h,所述煅烧为,在350-500℃保温2-5h。
9. 根据权利要求1-8所述的一种含有杂原子和过渡金属的TiO₂催化剂,其特征在于,所述杂原子源中杂原子含量、过渡金属源中金属元素含量及钛源中钛含量的质量比为0.01-0.05:0.01-0.05:1。
10. 根据权利要求9所述的一种含有杂原子和过渡金属的TiO₂催化剂的应用,其特征在于,用于光催化降解有机污染物。

一种含有杂原子和过渡金属的TiO₂催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于二氧化钛催化剂领域,特别涉及一种含有杂原子和过渡金属的TiO₂催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] TiO₂作为光催化剂的一种,因其毒性低、长期光活性、紫外光照射下稳定性高、成本低等特点而被广泛研究。TiO₂的晶型主要有锐钛矿和金红石两种形式,其中,锐钛矿比金红石相更具光敏活性。TiO₂被广泛地应用于光催化过程,如光催化水裂解、选择性光有机合成以及空气或水中有机污染物的消除等方面。但是纯相TiO₂的能隙约为3.2eV,只能利用360nm以下的太阳光,且产物为密实块体颗粒,存在比表面积低、光生载流子分离能力较弱、光催化活性差等问题,限制了材料的应用范围。

[0003] 一些研究表明,将杂原子或过渡金属对TiO₂进行掺杂可以提高其光催化能力。例如,CN110665529A公开了一种含氮掺杂改性纳米二氧化钛催化降解抗生素的方法及评价方法,表明氮掺杂改性纳米二氧化钛对环丙沙星有显著的降解效果,而且催化材料稳定性高,可回收重复利用。CN106955728A公开了一种高效负载型臭氧氧化催化剂的制备方法与应用,将Mn的金属氧化物催化剂负载到二氧化钛分子筛内部孔道结构中,催化材料中活性组分含量极高,污染物去除率高,催化活性高。

[0004] 目前,关于杂原子或过渡金属对TiO₂进行掺杂提高催化性的报道很多,但将杂原子和过渡金属对TiO₂进行共掺杂的方法较少。因此,有必要发明一种新的制备TiO₂催化剂的方法。

发明内容

[0005] 针对上述问题,本发明一种含有杂原子和过渡金属的TiO₂催化剂的制备方法,包括:

[0006] 将杂原子源、过渡金属源和钛源在溶剂中搅拌使其分散,形成凝胶;

[0007] 将所述凝胶进行干燥、研磨和煅烧,得到含有杂原子和过渡金属的TiO₂催化剂。

[0008] 其进一步的优选技术方案为:杂原子源选自尿素、硫酸铵、氯化铵、硫脲、磷酸铵和氨基酸中的一种或几种的组合。

[0009] 其进一步的优选技术方案为:杂原子源由尿素与氨基酸以质量比5-10:0.5-2组成。

[0010] 其进一步的优选技术方案为:氨基酸为丙氨酸、甘氨酸、丝氨酸、甲硫氨酸或天冬氨酸中的一种或几种的组合。

[0011] 其进一步的优选技术方案为:过渡金属源选自Cu、Fe、Co和Mn的可溶性盐中的一种或几种的组合。

[0012] 其进一步的优选技术方案为:钛源的质量与所述溶剂的体积比为5-10:20-100g/mL。

[0013] 其进一步的优选技术方案为：溶剂选自水、无水乙醇、甲苯、二甲苯或丙酮中一种或几种的组合，所述杂原子为N或N与S的组合。

[0014] 其进一步的优选技术方案为：干燥为，在80-120℃保温8-15h所述煅烧为，在350-500℃保温2-5h。

[0015] 其进一步的优选技术方案为：原子源中杂原子含量、过渡金属源中金属元素含量及钛源中钛含量的质量比为0.01-0.05:0.01-0.05:1。

[0016] 其进一步的优选技术方案为：一种含有杂原子和过渡金属的TiO₂催化剂的应用，用于光催化降解有机污染物。

[0017] 本发明的有益效果：

[0018] (1) 本发明通过调整杂原子源的配比以及过渡金属源的组成显著提高TiO₂的光催化降解活性：同杂原子掺杂的情况下，Fe和Mn掺杂后的对可见光的吸收性能优于Fe和Cu掺杂以及Fe和Co掺杂，能有效减小TiO₂的禁带宽度；调整过渡金属源与钛源的质量比可调控掺杂物的粒径改善TiO₂复合材料对可见光的吸收性能。

[0019] (2) 较小分子量的氨基酸与其它的杂原子化合物复合可使得过渡金属掺杂更加均匀，也能更好形成氧空位降低TiO₂的带隙。

[0020] 本发明的其它特征和优点将在随后的说明书中阐述，并且，部分地从说明书中变得显而易见，或者通过实施本发明而了解。本发明的目的和其他优点可通过在说明书、权利要求书以及附图中所指出的结构来实现和获得。

附图说明

[0021] 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，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作一简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图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。

[0022] 图1示出了本发明对比例、实施例7、实施例8和实施例11制备的材料紫外-可见光漫反射光谱表征结果图；

[0023] 图2示出了本发明实施例3的透射电镜图；

[0024] 图3示出了本发明实施例11的透射电镜图；

[0025] 图4示出了本发明实施例14的透射电镜图；

[0026] 图5示出了本发明对比例、实施例9、实施例10和实施例11降解盐酸环丙沙星的浓度比和时间图。

具体实施方式

[0027] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合本发明实施例中的附图，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地说明，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。

[0028] 实施例1

[0029] 一种含有杂原子和过渡金属的TiO₂催化剂的制备方法，包括以下的步骤：

[0030] 将尿素、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和6g钛酸正丁酯在30mL的75% .wt乙醇的水溶液中,以搅拌速率300r/min持续搅拌直至溶胶-凝胶转变,得到凝胶;

[0031] 将凝胶转移至恒温烘箱在100℃保温10h进行干燥,将干燥的凝胶进行研磨过300目筛得到粉末,将粉末置于400℃氮气氛围马弗炉保温3h,随后自然冷却至室温,得到含有杂原子和过渡金属的 TiO_2 催化剂。

[0032] 其中,原料中N、Fe、Cu、Ti的质量比为0.02:0.03:0.02:1。

[0033] 实施例2

[0034] 一种含有杂原子和过渡金属的 TiO_2 催化剂的制备方法,包括以下的步骤:

[0035] 将尿素、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和6g钛酸正丁酯在30mL的75% .wt乙醇的水溶液中,以搅拌速率300r/min持续搅拌直至溶胶-凝胶转变,得到凝胶;

[0036] 将凝胶转移至恒温烘箱在100℃保温10h进行干燥,将干燥的凝胶进行研磨过300目筛得到粉末,将粉末置于400℃氮气氛围马弗炉保温3h,随后自然冷却至室温,得到含有杂原子和过渡金属的 TiO_2 催化剂。

[0037] 其中,原料中N、Fe、Co、Ti的质量比为0.02:0.03:0.02:1。

[0038] 实施例3

[0039] 一种含有杂原子和过渡金属的 TiO_2 催化剂的制备方法,包括以下的步骤:

[0040] 将尿素、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和6g钛酸正丁酯在30mL的75% .wt乙醇的水溶液中,以搅拌速率300r/min持续搅拌直至溶胶-凝胶转变,得到凝胶;

[0041] 将凝胶转移至恒温烘箱在100℃保温10h进行干燥,将干燥的凝胶进行研磨过300目筛得到粉末,将粉末置于400℃氮气氛围马弗炉保温3h,随后自然冷却至室温,得到含有杂原子和过渡金属的 TiO_2 催化剂。

[0042] 其中,原料中N、Fe、Mn、Ti的质量比为0.02:0.03:0.02:1。

[0043] 实施例4

[0044] 一种含有杂原子和过渡金属的 TiO_2 催化剂的制备方法,包括以下的步骤:

[0045] 将硫脲、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和6g钛酸正丁酯在30mL的75% .wt乙醇的水溶液中,以搅拌速率300r/min持续搅拌直至溶胶-凝胶转变,得到凝胶;

[0046] 将凝胶转移至恒温烘箱在100℃保温10h进行干燥,将干燥的凝胶进行研磨过300目筛得到粉末,将粉末置于400℃氮气氛围马弗炉保温3h,随后自然冷却至室温,得到含有杂原子和过渡金属的 TiO_2 催化剂。

[0047] 其中,原料中N+S、Fe、Cu、Ti的质量比为0.02:0.03:0.02:1。

[0048] 实施例5

[0049] 一种含有杂原子和过渡金属的 TiO_2 催化剂的制备方法,包括以下的步骤:

[0050] 将硫脲、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和6g钛酸正丁酯在30mL的75% .wt乙醇的水溶液中,以搅拌速率300r/min持续搅拌直至溶胶-凝胶转变,得到凝胶;

[0051] 将凝胶转移至恒温烘箱在100℃保温10h进行干燥,将干燥的凝胶进行研磨过300目筛得到粉末,将粉末置于400℃氮气氛围马弗炉保温3h,随后自然冷却至室温,得到含有杂原子和过渡金属的 TiO_2 催化剂。

[0052] 其中,原料中N+S、Fe、Co、Ti的质量比为0.02:0.03:0.02:1。

[0053] 实施例6

- [0054] 一种含有杂原子和过渡金属的TiO₂催化剂的制备方法,包括以下的步骤,
- [0055] 将硫脲、FeCl₃·6H₂O、MnCl₂·4H₂O和6g钛酸正丁酯在30mL的75%.wt乙醇的水溶液中,以搅拌速率300r/min持续搅拌直至溶胶-凝胶转变,得到凝胶;
- [0056] 将凝胶转移至恒温烘箱在100℃保温10h进行干燥,将干燥的凝胶进行研磨过300目筛得到粉末,将粉末置于400℃氮气氛围马弗炉保温3h,随后自然冷却至室温,得到含有杂原子和过渡金属的TiO₂催化剂。
- [0057] 其中,原料中N+S、Fe、Mn、Ti的质量比为0.02:0.03:0.02:1,尿素和甘氨酸质量比为5:1。
- [0058] 实施例7
- [0059] 一种含有杂原子和过渡金属的TiO₂催化剂的制备方法,包括以下的步骤,
- [0060] 将尿素、甘氨酸、FeCl₃·6H₂O、CuCl₂·2H₂O和6g钛酸正丁酯在30mL的75%.wt乙醇的水溶液中,以搅拌速率300r/min持续搅拌直至溶胶-凝胶转变,得到凝胶;
- [0061] 将凝胶转移至恒温烘箱在100℃保温10h进行干燥,将干燥的凝胶进行研磨过300目筛得到粉末,将粉末置于400℃氮气氛围马弗炉保温3h,随后自然冷却至室温,得到含有杂原子和过渡金属的TiO₂催化剂。
- [0062] 其中,原料中N、Fe、Cu、Ti的质量比为0.02:0.03:0.02:1,尿素和甘氨酸质量比为5:1。
- [0063] 实施例8
- [0064] 一种含有杂原子和过渡金属的TiO₂催化剂的制备方法,包括以下的步骤,
- [0065] 将尿素、甘氨酸、FeCl₃·6H₂O、(CH₃COO)₂Co·4H₂O和6g钛酸正丁酯在30mL的75%.wt乙醇的水溶液中,以搅拌速率300r/min持续搅拌直至溶胶-凝胶转变,得到凝胶;
- [0066] 将凝胶转移至恒温烘箱在100℃保温10h进行干燥,将干燥的凝胶进行研磨过300目筛得到粉末,将粉末置于400℃氮气氛围马弗炉保温3h,随后自然冷却至室温,得到含有杂原子和过渡金属的TiO₂催化剂。
- [0067] 其中,原料中N、Fe、Co、Ti的质量比为0.02:0.03:0.02:1,尿素和甘氨酸质量比为5:1。
- [0068] 实施例9
- [0069] 一种含有杂原子和过渡金属的TiO₂催化剂的制备方法,包括以下的步骤,
- [0070] 将尿素、甘氨酸、FeCl₃·6H₂O、MnCl₂·4H₂O和6g钛酸正丁酯在30mL的75%.wt乙醇的水溶液中,以搅拌速率300r/min持续搅拌直至溶胶-凝胶转变,得到凝胶;
- [0071] 将凝胶转移至恒温烘箱在100℃保温10h进行干燥,将干燥的凝胶进行研磨过300目筛得到粉末,将粉末置于400℃氮气氛围马弗炉保温3h,随后自然冷却至室温,得到含有杂原子和过渡金属的TiO₂催化剂。
- [0072] 其中,原料中N、Fe、Mn、Ti的质量比为0.02:0.01:0.02:1,尿素和甘氨酸质量比为5:1。
- [0073] 实施例10
- [0074] 一种含有杂原子和过渡金属的TiO₂催化剂的制备方法,包括以下的步骤,
- [0075] 将尿素、甘氨酸、FeCl₃·6H₂O、MnCl₂·4H₂O和6g钛酸正丁酯在30mL的75%.wt乙醇的水溶液中,以搅拌速率300r/min持续搅拌直至溶胶-凝胶转变,得到凝胶;

[0076] 将凝胶转移至恒温烘箱在100℃保温10h进行干燥,将干燥的凝胶进行研磨过300目筛得到粉末,将粉末置于400℃氮气氛围马弗炉保温3h,随后自然冷却至室温,得到含有杂原子和过渡金属的TiO₂催化剂。

[0077] 其中,原料中N、Fe、Mn、Ti的质量比为0.02:0.05:0.02:1,尿素和甘氨酸质量比为5:1。

[0078] 实施例11

[0079] 一种含有杂原子和过渡金属的TiO₂催化剂的制备方法,包括以下的步骤,

[0080] 将尿素、甘氨酸、FeCl₃·6H₂O、MnCl₂·4H₂O和6g钛酸正丁酯在30mL的75%.wt乙醇的水溶液中,以搅拌速率300r/min持续搅拌直至溶胶-凝胶转变,得到凝胶;

[0081] 将凝胶转移至恒温烘箱在100℃保温10h进行干燥,将干燥的凝胶进行研磨过300目筛得到粉末,将粉末置于400℃氮气氛围马弗炉保温3h,随后自然冷却至室温,得到含有杂原子和过渡金属的TiO₂催化剂。

[0082] 其中,原料中N、Fe、Mn、Ti的质量比为0.02:0.03:0.02:1,尿素和甘氨酸质量比为5:1。

[0083] 实施例12-17

[0084] 与实施例11基本一致,唯一区别之处如表1所示。

[0085] 表1实施例12-17杂原子源组成

	杂原子源
[0086] 实施例 12	尿素和甘氨酸质量比为 10: 1
实施例 13	尿素和甘氨酸质量比为 8: 1
实施例 14	尿素和甘氨酸质量比为 3: 1
[0087] 实施例 15	尿素和丙氨酸质量比为 5: 1
实施例 16	尿素和丝氨酸质量比为 5: 1
实施例 17	尿素和天冬氨酸质量比为 5: 1

[0088] 对比例1

[0089] 一种TiO₂催化剂的制备方法,与实施例1基本一致,区别之处在于:不含有尿素、FeCl₃·6H₂O和CuCl₂·2H₂O。

[0090] 对比例2

[0091] 一种杂原子掺杂TiO₂催化剂的制备方法,与实施例1基本一致,区别之处在于:不含有FeCl₃·6H₂O和CuCl₂·2H₂O。

[0092] 测试例

[0093] 通过XPS方法表征实施例1-17及对比例制备的材料,特征峰结果表明相应的TiO₂以及含有杂原子和过渡金属的TiO₂催化剂的成功制备。掺杂离子可以取代了Ti-O中的一些Ti离子产生晶格和氧空位,可以降低TiO的带隙。

[0094] 通过紫外-可见光漫反射光谱表征了对比例、实施例7、实施例8和实施例11制备的材料,结果如图1所示,其中,对比例、实施例7、实施例8和实施例11分别对应曲线a、b、c和d。

可以看出,相对于TiO₂,含有杂原子和过渡金属的TiO₂催化剂的吸收峰红移,实施例7、实施例8和实施例11红移更为明显,对比例、实施例7、实施例8和实施例11的带隙能量计算结果分别为3.16eV、3.03eV、3.01eV、和2.93eV。这表明了杂原子及过渡金属掺杂可以提高TiO₂对可见光的吸收性能;同杂原子掺杂的情况下,Fe和Mn掺杂后的对可见光的吸收性能优于Fe和Cu掺杂以及Fe和Co掺杂。

[0095] 根据扫描电镜观察了实施例1-17及对比例制备的材料形貌,结果显示TiO₂或TiO₂基体都是纳米级尺寸的球形或椭圆形颗粒。进一步,通过透射电镜表征了实施例3、实施例11和实施例14的结构特征,结果分别如图2、图3和图4所示。

[0096] 对比图2和图3可以看出,加入一定量的甘氨酸替换尿素有利于过渡金属掺杂物在TiO₂基体的分散;对比图3和图4可以看出,杂原子源中甘氨酸占比较大造成过渡金属掺杂物在TiO₂基体的聚集。

[0097] 此外,图2、图3和图4显示过渡金属掺杂物尺寸集中在20-80nm,实施例3的平均尺寸为48.8nm、实施例11的平均尺寸为45.3nm以及实施例14的平均尺寸为58.7nm。小尺寸和窄尺寸分布有利于提高光催化。紫外-可见光漫反射光谱对实施例3、对比例11和对比例14的测试结果也显示,实施例3、对比例11和对比例14的带隙能量分别为3.02eV、2.93eV和3.05eV。这些结果表明,通过控制杂原子源的种类并调整其比例,有利于过渡金属掺杂物在TiO₂基体的分散并可以调控过渡金属掺杂物尺寸,也可以提高其对可见光的吸收性能。

[0098] 实施例18

[0099] 将对比例、实施例9、实施例10和实施例11制备的材料用于降解盐酸环丙沙星。

[0100] 配制500mg/L的盐酸环丙沙星溶液作为母液,稀释为1L的5mg/L的盐酸环丙沙星测试液,将催化剂(对比例、实施例9、实施例10和实施例11制备的材料)以添加量0.2g加入至盐酸环丙沙星测试液中,在200rpm、紫外光照射下进行催化降解,结果如图5所示,其中,对比例、实施例9、实施例10和实施例11分别对应曲线a、c、b和d。盐酸环丙沙星的降解率结果如表2所示。

[0101] 表2盐酸环丙沙星的降解率

[0102]	降解率(%)
对比例	91.7
实施例9	95.2
实施例10	94.3
实施例11	97.4

[0103] 表2的结果表明本发明实施例制备的含有杂原子和过渡金属的TiO₂催化剂相对于纯TiO₂,对盐酸环丙沙星有更好的光催化降解效果。这可能源于杂原子掺杂后,材料表面具有更多的反应位点,过渡金属Fe与Mn的掺杂与N共同降低了带隙能。

[0104] 此外,将本发明实施例11制备的材料用于降解10mg/L四环素类抗生素,如四环素、土霉素和金霉素,在紫外光下经过300min反应,降解率均超过65%;将本发明实施例11制备的材料用于降解苯酚、卤代烃(如1,2,3-三氯丙烷,1,3二溴丙烷,1,4-二溴丁烷)等降解率均超过50%。

[0105] 综上所述,本发明通过调整杂原子源的配比以及过渡金属源的组成显著提高TiO₂的光催化降解活性,制备的含有杂原子和过渡金属的TiO₂催化剂应用于光催化降解有机污

染物具有较好的前景。

[0106] 尽管参照前述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精神和范围。

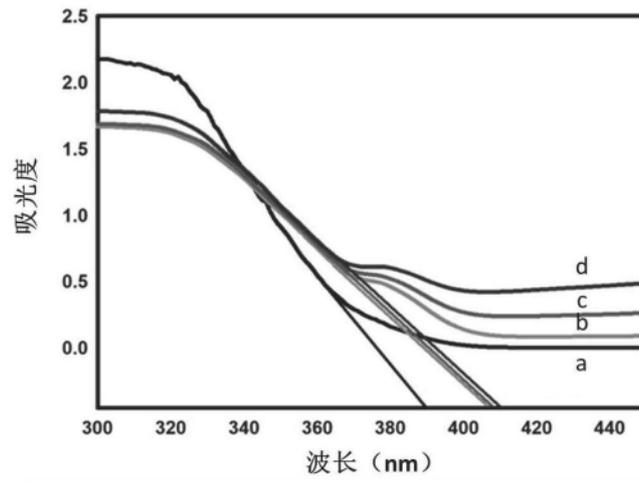


图1

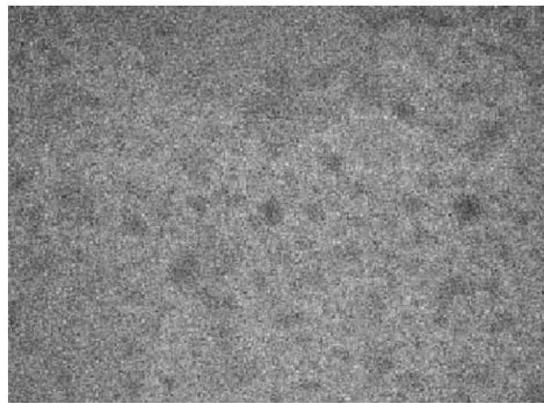


图2

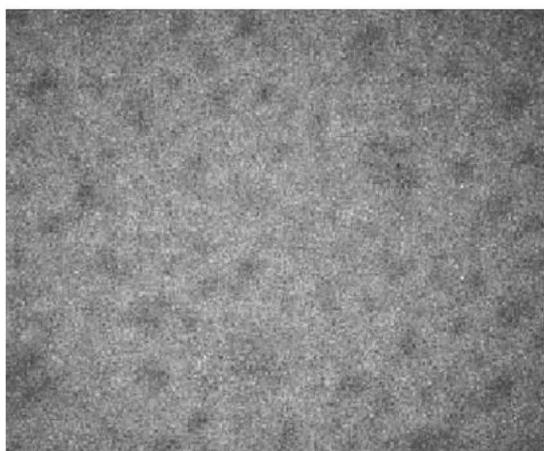


图3

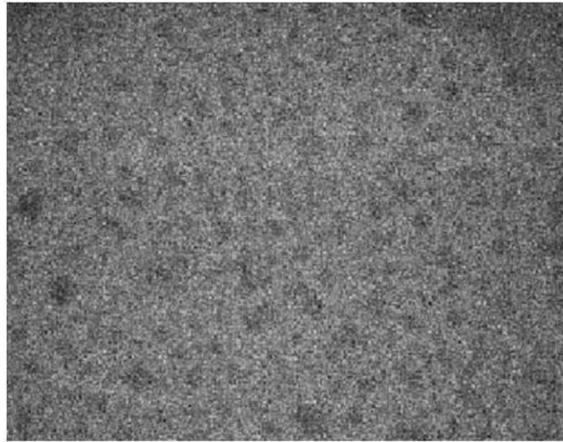


图4

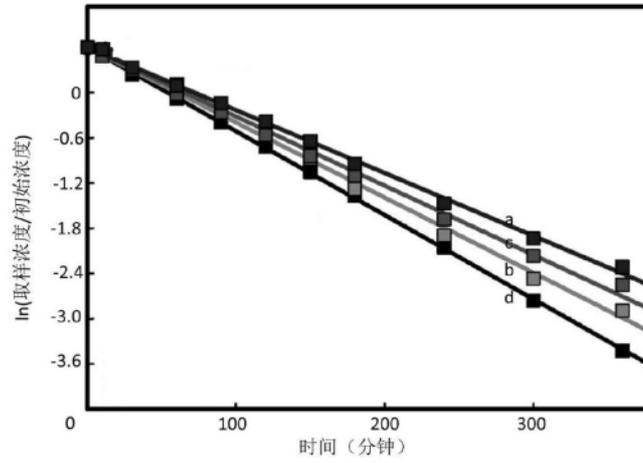


图5