



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114050280 A

(43) 申请公布日 2022. 02. 15

(21) 申请号 202111262004.3

(22) 申请日 2021.10.28

(71) 申请人 长春黄金研究院有限公司

地址 130012 吉林省长春市朝阳区南湖大路6760号

(72) 发明人 吴国玉 郑晔 邢志军

(74) 专利代理机构 长春吉大专利代理有限责任公司 22201

代理人 郭佳宁

(51) Int. Cl.

H01M 4/92 (2006.01)

H01M 4/90 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)

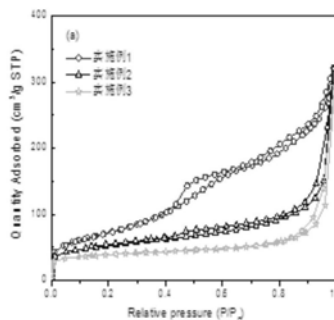
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种高载量负载稀贵金属碳基材料的制备方法

(57) 摘要

本发明属于新能源材料与应用技术领域,具体涉及一种高载量负载稀贵金属碳基材料及其制备方法,通过溶剂热-高温煅烧的方法制得Co/C载体,并采取浸渍吸附-液相还原法负载纳米Pt粒子;将得到的粉末进行分段热处理,黑色产物即为高载量负载稀贵金属碳基材料。本发明通过调控金属纳米晶成核速率、采用原位生长法,合成制备了负载稀贵金属碳基材料,有效抑制负载稀贵金属颗粒的碳基载体包裹、以及纳米稀贵金属颗粒团聚,有效提高单原子参与功能反应的利用率,有效解决常规盐与碳源混合带来的大量稀贵金属纳米颗粒被包裹的难题,同时有效保持碳载体材料的完整性,避免载体材料引入过多的稀贵金属纳米颗粒团聚而影响原子利用率。



1. 一种高载量负载稀贵金属碳基材料的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

步骤一,碳基载体的制备

将钴盐、螯合剂和有机相溶剂混合搅拌并分散均匀,将其升温加热至温度在100-150℃下反应180-300min,完成后进行洗涤、离心、干燥、研磨,然后在流动气氛中煅烧活化,冷却至室温后再研磨即得到碳基载体Co/C材料;

步骤二,高载量负载稀贵金属碳基材料的制备

将铂盐溶液、稳定剂和步骤一制备的碳基载体Co/C材料分散在有机相溶剂中并搅拌均匀,pH值调整至9.0-11.0,待稳定之后加入还原剂,恒温反应后经洗涤、过滤、干燥、研磨,然后在流动气氛下,对还原产物进行煅烧活化,温度控制在300-800℃、反应时间为180-300min,再降至室温,研磨后得到产物即为高载量负载贵金属碳基材料。

2. 根据权利要求1所述的一种高载量负载稀贵金属碳基材料的制备方法,其特征在于所述步骤一中钴盐为水合硝酸钴或水合醋酸钴,螯合剂为2-氨基对苯二甲酸和三乙烯二胺中的一种或两种,有机相溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二乙基甲酰胺或甲醇中的一种或两种;且所述钴盐、螯合剂和有机相溶剂的配比为(0.2~1.0)mg:(0.4~1.0)mg:(30~150)mL。

3. 根据权利要求1所述的一种高载量负载稀贵金属碳基材料的制备方法,其特征在于所述步骤一和步骤二中的流动气氛所用气体为氩气、氮气、氦气或氢气。

4. 根据权利要求1所述的一种高载量负载稀贵金属碳基材料的制备方法,其特征在于所述步骤一中煅烧活化为程序化分段升温煅烧,先升温到100-300℃,保温30min-60min,如需继续升温,则升温到400-500℃,保温30-45min,如需继续升温,再升温到600-800℃,保温30min-180min,随后降至室温。

5. 根据权利要求1所述的一种高载量负载稀贵金属碳基材料的制备方法,其特征在于所述步骤一中煅烧活化处理过程中的升温速率以及步骤二中煅烧活化时的升温速率均为5-30℃/min。

6. 根据权利要求1所述的一种高载量负载稀贵金属碳基材料的制备方法,其特征在于所述步骤二中的铂盐溶液为浓度为0.02g/mL的硝酸铂溶液或氯铂酸溶液。

7. 根据权利要求1所述的一种高载量负载稀贵金属碳基材料的制备方法,其特征在于所述步骤二中还原剂为硼氢化钠、硼氢化钾、柠檬酸三钠、抗坏血酸或水合肼中的一种或多种,加入还原剂后恒温反应时的反应温度为20-25℃、时间为180-600min;还原剂的加入总量为铂金属摩尔质量的1.0-1.5倍。

8. 根据权利要求1所述的一种高载量负载稀贵金属碳基材料的制备方法,其特征在于所述步骤二中采用的有机相溶剂为甲醇、乙二醇、乙醇、丙酮或甲醛中的一种或多种。

9. 根据权利要求1所述的一种高载量负载稀贵金属碳基材料的制备方法,其特征在于所述步骤二中的稳定剂为聚乙烯吡咯烷酮、硬脂酸、甘露醇、CTAB、CTAC、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基磺酸钠、P123、F127、聚丙烯酰胺、柠檬酸三钠中的一种或多种;加入总量为铂金属摩尔质量的1.0-2.0倍。

10. 一种高载量负载稀贵金属碳基材料,其特征在于该材料由权利要求1-9中任一项所述的方法制备。

## 一种高载量负载稀贵金属碳基材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于新能源材料与应用技术领域,具体来说,涉及一种高载量负载稀贵金属碳基材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 质子交换膜燃料电池以其低的碳排放、高的能量密度以及简单的结构等优点成为当前非常有吸引力的移动便携式设备和新能源电动汽车的理想动力电源。质子交换膜燃料电池阴极氧还原反应存在过电势,在没有催化剂的情况下很难使其反应发生,所以需要具有一定含量的活性稀贵金属催化剂。目前,质子交换膜燃料电池最有效的催化剂依然是铂(Pt)基催化剂,是由于贵金属Pt因其特殊的d轨道电子结构而展示出较好的O<sub>2</sub>吸附和解离特性,进而表现出高氧还原反应活性;同时质子交换膜燃料电池的阴极氧还原反应是由动力学控制,要想获得足够的催化活性,就需要大量的贵金属Pt。然而Pt资源有限且价格昂贵,低载量Pt基催化剂阴极缓慢的氧还原反应速率无法满足质子交换膜燃料电池商业化要求。另外,由于碳载纳米Pt粒子催化剂中载体的腐蚀、纳米Pt粒子的溶解、迁移、团聚在一起变成较大的颗粒,氧还原反应的活性位点被覆盖,使得电催化活性性能下降。与传统化工用Pt/C催化剂(Pt负载量低于5wt%)不同,用在氢-氧质子交换膜燃料电池的Pt/C催化剂,贵金属Pt负载量一般高达20wt%以上,制备工艺也非常繁琐。因此,在开发高载量能够使稀贵金属活性位点暴露的催化材料对贵金属Pt基催化剂在质子交换膜燃料电池中的应用具有重要意义。同时金属-有机骨架材料经高温热分解衍生金属有机骨架MOF-碳基材料具有大的比表面积和分层多级孔结构能够暴露更多的催化剂活性位点,从而可提高催化剂活性成分稀贵金属功能反应利用率。

### 发明内容

[0003] 为了克服上述问题,本发明提供一种高载量负载稀贵金属碳基材料的制备方法,能够制备一种高效、易工业化可控制备无包裹的高载量负载贵金属Pt掺杂过渡金属M(Fe、Co、Ni等)的碳基材料,其制备方法能够实现贵金属Pt与过渡金属M的混合掺杂。

[0004] 本发明采取过渡金属Co修饰金属有机骨架(MOFs)并通过煅烧活化制备了比表面积大、孔隙结构丰富的载体Co/C材料,将氯铂酸浸渍吸附-液相还原在载体表面,抑制纳米Pt粒子颗粒的迁移、团聚,从而制备得到粒径小、分散性好的高载量负载贵金属碳基材料。该方法制备的催化剂在酸性介质中具有很高的氧还原电催化活性,其性能优于商用Pt/C催化剂,制备的高载量负载贵金属Pt碳基催化剂还可用于其他用途。

[0005] 一种高载量负载稀贵金属碳基材料的制备方法,包括如下步骤:

[0006] 步骤一,碳基载体的制备

[0007] 将钴盐、螯合剂和有机相溶剂混合搅拌并分散均匀,将其升温加热至温度在100-150℃下反应180-300min,完成后进行洗涤、离心、干燥、研磨,然后在流动气氛中煅烧活化,冷却至室温后研磨即得到碳基载体Co/C材料;

[0008] 步骤二,高载量负载稀贵金属碳基材料的制备

[0009] 将铂盐溶液、稳定剂和步骤一制备的碳基载体Co/C材料分散在有机相溶剂中并搅拌均匀,pH值调整至9.0-11.0,待稳定之后加入还原剂,恒温反应后经洗涤、过滤、干燥、研磨,然后在流动气氛下,对还原产物进行煅烧活化,温度控制在300-800℃、反应时间为180-300min,再降至室温,研磨后得到产物即为高载量负载贵金属碳基材料。

[0010] 所述步骤一中铂盐为水合硝酸铂或水合醋酸铂,螯合剂为2-氨基对苯二甲酸和三乙烯二胺中的一种或两种,有机相溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二乙基甲酰胺或甲醇中的一种或两种;且所述铂盐、螯合剂和有机相溶剂的配比为(0.2~1.0)mg:(0.4~1.0)mg:(30~150)mL。

[0011] 所述步骤一和步骤二中的流动气氛所用气体为氩气、氮气、氦气或氢气。

[0012] 所述步骤一中煅烧活化为程序化分段升温煅烧,先升温到100-300℃,保温30min-60min,如需继续升温,则升温到400-500℃,保温30-45min,如需继续升温,再升温到600-800℃,保温30min-180min,随后降至室温。

[0013] 所述步骤一中煅烧活化处理过程中的升温速率以及步骤二中煅烧活化时的升温速率均为5-30℃/min。

[0014] 所述步骤二中的铂盐溶液为浓度为0.02g/mL的硝酸铂溶液或氯铂酸溶液。

[0015] 所述步骤二中还原剂为硼氢化钠、硼氢化钾、柠檬酸三钠、抗坏血酸或水合肼中的一种或多种,加入还原剂后恒温反应时的反应温度为20-25℃、时间为180-600min;还原剂的加入总量为铂金属摩尔质量的1.0-1.5倍。

[0016] 所述步骤二中采用的有机相溶剂为甲醇、乙二醇、乙醇、丙酮或甲醛中的一种或多种。

[0017] 所述步骤二中的稳定剂为聚乙烯吡咯烷酮、硬脂酸、甘露醇、CTAB、CTAC、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基磺酸钠、P123、F127、聚丙烯酰胺、柠檬酸三钠中的一种或多种;加入总量为铂金属摩尔质量的1.0-2.0倍。

[0018] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:

[0019] (1) 本发明提出利用“MOF-Co基-煅烧活化”制备碳基载体,得到比表面积大、孔隙结构丰富的载体Co/C材料;其结构有利于氯铂酸浸润,增加贵金属Pt的担载量及暴露更多的活性位点和O<sub>2</sub>吸附;同时分层多级孔结构有利于电解液与O<sub>2</sub>的扩散传质,从而可提高催化剂活性金属Pt功能反应利用率。

[0020] (2) 本发明采用原位生长法合成制备了负载稀贵金属碳基材料,有效抑制了负载稀贵金属纳米Pt颗粒的碳包裹,提高活性金属Pt功能反应利用率,有效解决常规盐与碳源混合带来的大量稀贵金属纳米Pt颗粒被包裹的难题,同时有效保持碳载体材料的完整性,避免纳米Pt颗粒的团聚而影响催化剂活性金属Pt功能反应利用率。

[0021] (3) 本发明原位生长得到的碳基载体具有比表面积大、分层多级孔结构,相比于活性炭载体,能够暴露更多的催化剂活性位点。

[0022] (4) 本发明所合成的稀贵金属掺杂的碳基载体材料,其稀贵金属可为一种、两种或多种。

[0023] (5) 本发明可实现高载量、无包裹的碳载稀贵金属催化剂材料。

[0024] (6) 本发明可通过调节碳基载体材料的比表面积、孔结构以及稀贵金属纳米Pt晶

的成核速率、颗粒大小,来实现稀贵金属Pt含量的控制。

[0025] (7) 本发明操作简单,工艺过程易工业化,所使用的化学药剂经济。

### 附图说明

[0026] 为了更清楚地说明本发明实施例中的技术方案,下面将对本发明实施例描述中所要使用的附图作简单的介绍,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,还可以根据本发明实施例的内容和这些附图获得其他的附图。

[0027] 图1是本发明实施例中制备的载体Co/C的比表面积分布图。

[0028] 图2是本发明实施例中制备的载体Co/C的孔径分布图。

[0029] 图3是本发明实施例中制备的高载量负载稀贵金属碳基材料的XRD图谱。

[0030] 图4是本发明实施例1中制备的高载量负载稀贵金属碳基材料的TEM表征图。

[0031] 图5是本发明实施例2中制备的高载量负载稀贵金属碳基材料的TEM表征图。

[0032] 图6是本发明实施例3中制备的高载量负载稀贵金属碳基材料的TEM表征图。

[0033] 图7是本发明实施例1中制备的高载量负载稀贵金属碳基材料的循环伏安曲线测试图。

### 具体实施方式

[0034] 一种高载量负载稀贵金属碳基材料的制备方法,包括如下步骤:

[0035] 步骤一,碳基载体的制备

[0036] 将钴盐、螯合剂和有机相溶剂混合搅拌并分散均匀,将其放入压力溶弹内升温加热至温度在100-150℃,反应180-300min,完成后进行洗涤、离心、干燥、研磨,并在流动气氛中煅烧活化,冷却至室温后研磨即得到碳基载体Co/C材料;

[0037] 步骤二,高载量负载稀贵金属碳基材料的制备

[0038] 将铂盐溶液、稳定剂和步骤一制备的碳基载体Co/C材料分散在有机相溶剂中并搅拌均匀,pH值调整至9.0-11.0,待稳定之后加入还原剂,恒温反应后经洗涤、过滤、干燥、研磨,然后在流动气氛下,对还原产物进行升温煅烧活化,温度控制在300-800℃、反应时间为180-300min,再降至室温,研磨后得到产物即为高载量负载贵金属碳基材料。

[0039] 所述步骤一中钴盐为水合硝酸钴或水合醋酸钴,螯合剂为2-氨基对苯二甲酸和三乙烯二胺中的一种或两种,有机相溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二乙基甲酰胺或甲醇中的一种或两种;且所述钴盐、螯合剂和有机相溶剂的配比为(0.2~1.0)

[0040] mg:(0.4~1.0)mg:(30~150)mL。其中,水合醋酸钴/硝酸钴和螯合剂按质量计算,有机相溶剂按体积计算。

[0041] 所述步骤一和步骤二中的流动气氛所用气体为氩气、氮气、氦气或氢气。

[0042] 所述步骤一中煅烧活化为程序化分段升温煅烧,先升温到100-300℃,保温30min-60min,如需继续升温,则升温到400-500℃,保温30-45min,如需继续升温,再升温到600-800℃,保温30min-180min,随后降至室温。

[0043] 所述步骤一中煅烧活化处理过程中的升温速率以及步骤二中煅烧活化时的升温速率均为5-30℃/min。

[0044] 所述步骤二中的铂盐溶液为浓度为0.02g/mL的硝酸铂溶液或氯铂酸溶液。

[0045] 所述步骤二所得产物中金属的含量为10wt%-80wt%。

[0046] 所述步骤二中调节PH所用的pH调整剂为浓度为0.1-1mol/L的NaOH、KOH或 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

[0047] 所述步骤二中还原剂为硼氢化钠、硼氢化钾、柠檬酸三钠、抗坏血酸或水合肼中的一种或多种,加入还原剂后恒温反应时的反应温度为20-25℃、时间为180-600min;还原剂的加入总量为铂金属摩尔质量的1.0-1.5倍。

[0048] 所述步骤二中采用的有机相溶剂为甲醇、乙二醇、乙醇、丙酮或甲醛中的一种或多种。

[0049] 所述步骤二中的稳定剂为聚乙烯吡咯烷酮(pvp)、硬脂酸、甘露醇、CTAB、CTAC、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基磺酸钠、P123、F127、聚丙烯酰胺、柠檬酸三钠中的一种或多种;加入总量为铂金属摩尔质量的1.0-2.0倍。

[0050] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步的详细说明。可以理解的是,此处所描述的具体实施例仅仅用于解释本发明,而非对本发明的限定。另外还需要说明的是,为了便于描述,附图中仅示出了与本发明相关的部分而非全部结构。

[0051] 以下实施例中所采用的材料和仪器均为市售。

[0052] 实施例1

[0053] 一种高载量负载稀贵金属碳基材料制备方法,包括以下步骤:

[0054] 步骤一,将六水硝酸钴,2-氨基对苯二甲酸,三乙烯二胺按质量比(1:1:3)溶解到N,N-二甲基乙酰胺溶剂中,使之溶解、分散均匀;在140℃条件下反应180min,自然冷却至室温,并用乙醇洗涤三次,在60℃下干燥600min。通过研磨将收集的粉末放入到瓷舟中并置于管式炉中,在氮气气氛下煅烧活化并以5℃/min的速率升温至300℃保温60min,待冷却至室温后取出产物,充分研磨后得到载体Co/C材料。

[0055] 步骤二,采用氯铂酸为贵金属Pt的前驱体,在还原剂( $\text{KBH}_4$ )-碱性体系下,采取浸渍-液相还原法制备高载量负载贵金属Pt碳基材料。将载体Co/C材料在有机相溶剂乙二醇溶液中超声分散30min,加入1mL浓度为0.02g/mL的氯铂酸溶液,并加入稳定剂PVP,将混合液进行磁力搅拌,待溶液分散均匀后用氨水将混合溶液的pH值调至10.0。待稳定后,加入还原剂 $\text{KBH}_4$ 到上述溶液中并在25℃反应600min。反应结束后分别用去离子水和乙醇对样品进行洗涤三次并进行抽滤、在60℃干燥300min,即可得到沉积态的样品。将得到的样品放在管式炉中,氮气气氛下,升温至300℃进行煅烧活化热处理,反应时间为180min,即可得到高载量负载贵金属Pt碳基材料;其负载量实测为37.49wt%。

[0056] 对实施例1制得的载体Co/C材料进行 $\text{N}_2$ 吸附-脱附比表面分析(Micromeritics ASAP2020)分别通过BET方程、BJH模型对载体的比表面积及孔容、平均孔径进行分析计算。如图1和图2所示,载体Co/C的 $\text{N}_2$ 吸附-脱附曲线呈典型的IV型,在 $P/P_0=0.45\sim 1.0$ 的范围内都有明显的滞后带,表明样品具有介孔和微孔结构。样品的BET表面积和总孔体积分别为310.30、205.59和154.39 $\text{m}^2/\text{g}$ ,孔容分别为0.53、0.28和0.23 $\text{cm}^3/\text{g}$ ;平均孔径26.07、9.85和8.52nm。

[0057] 对实施例1制得的高载量负载贵金属Pt碳基材料进行X射线衍射(X-Ray Diffraction,XRD)分析,如图3所示。实施例1制备得到的高载量负载贵金属Pt碳基材料在2

$\theta=41.3^\circ$ 、 $48.2^\circ$ 、 $70.3^\circ$ 和 $84.4^\circ$ 处检测到的4个典型衍射峰分别对应于(fcc)结构的Pt-Co合金的(111)，(200)，(220)，(311)晶面衍射峰，没有明显的Co或者Co氧化物的衍射峰。Pt-Co/C催化剂的Pt(111)晶面衍射峰与单金属Pt相比向更高的角度偏移，表明原子尺寸较小的过渡金属Co嵌入了尺寸较大的贵金属Pt晶格内，影响了Pt-Pt原子间距，表明Pt和Co之间具有良好的合金化程度。通过改变贵金属Pt颗粒表面的吸附能，使其对除氧以外的基团吸附能减小，从而增强了其氧还原反应活性。

[0058] 将实施例1制得的高载量负载贵金属Pt碳基材料和商用Pt/C(40wt%)催化剂在饱和 $O_2$ 且硫酸浓度为0.5mol/L的电解质中测催化剂的循环伏安曲线(CV)，如图7所示。由图7计算出相对应的电化学活性表面积(ECSA)，催化剂Pt-Co/C的ECSA为 $57.45m^2/(g,Pt)$ ，与商用Pt/C催化剂ECSA( $54m^2/(g,Pt)$ )相近。是因为催化剂表面掺杂过渡金属Co有效促进电子从碳原子到氧气分子的转移以及减少氧气分子的吸附自由能，从而产生了更多的氧还原活性位点。并且分层多级孔的碳基底(Co/C)可以在氧还原反应过程中稳定活性位点，以及可以提供快速的电子转移路径和扩散传输孔道，从而增加了催化剂的氧还原反应活性。

[0059] 实施例2

[0060] 如图1、图2和图5所示，本实施例与实施例1相同，区别在于：步骤一中将六水硝酸钴，2-氨基对苯二甲酸，三乙烯二胺按质量比(1:1:3)溶解到N,N-二甲基乙酰胺溶剂中，使之溶解、分散均匀；在 $100^\circ C$ 条件下反应200min，步骤一所述MOF衍生的Co掺杂碳在管式炉中的活化煅烧温度为 $500^\circ C$ ，保温时间是30min。步骤二中pH值调整至9.0，在 $100^\circ C$ 条件下反应300min，步骤二将恒温反应后经洗涤、过滤、干燥、研磨得到的样品放在管式炉中，氮气气氛下升温至 $800^\circ C$ 进行煅烧活化热处理，反应时间为300min。以 $30^\circ C/min$ 的升温速率升到 $800^\circ C$ 。

[0061] 实施例3

[0062] 如图1、图2和图6所示，步骤一与实施例1相同，区别在于：步骤一中将六水硝酸钴，2-氨基对苯二甲酸，三乙烯二胺按质量比(1:1:3)溶解到N,N-二甲基乙酰胺溶剂中，使之溶解、分散均匀；在 $150^\circ C$ 条件下反应300min，将碳基载体Co/C材料与氯铂酸加入到乙二醇溶液中，搅拌分散均匀后，加入适量的聚乙烯吡咯烷酮，浸渍吸附120min后，调整溶液pH至11，加入还原剂柠檬酸三钠，通过调控还原剂的水解速率，而调控纳米Pt晶的成核速率进行原位还原180min。经过滤、洗涤、干燥、研磨成均匀粉末。将粉末置于管式炉中以氮气为流动气煅烧活化并以 $10^\circ C/min$ 的升温速率升到 $800^\circ C$ ，保温180min之后，降至室温，得到粉末样品。透射电镜表征分析，样品中稀贵金属纳米Pt颗粒分散均匀，无团聚，表面贵金属Pt高空间密度、暴露在碳基表面，其贵金属Pt负载量实测值为57.71wt%。

[0063] 本发明先通过“MOF-Co基-煅烧活化”法制备Co/C载体，并在碱性-有机相中浸渍-液相还原制备高载量负载贵金属Pt碳基材料。高比表面积、分层多级孔结构的Co/C载体有利于氯铂酸的浸润，增加载体对贵金属Pt的担载量及暴露更多的活性位点和 $O_2$ 吸附；同时分层多级孔结构有利于电解液与 $O_2$ 分子的扩散传质，从而可提高催化剂活性成分贵金属Pt功能反应利用率。因此，通过调节碳基载体材料的比表面积、孔结构以及稀贵金属纳米Pt晶的成核速率、颗粒大小，来实现催化剂活性成分稀贵金属含量的控制。

[0064] 以上结合附图详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明的保护范围并不局限于上述实施方式中的具体细节，在本发明的技术构思范围内，任何熟悉本技术领域的

技术人员在本发明揭露的技术范围内,根据本发明的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变,这些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0065] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合,为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0066] 此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。



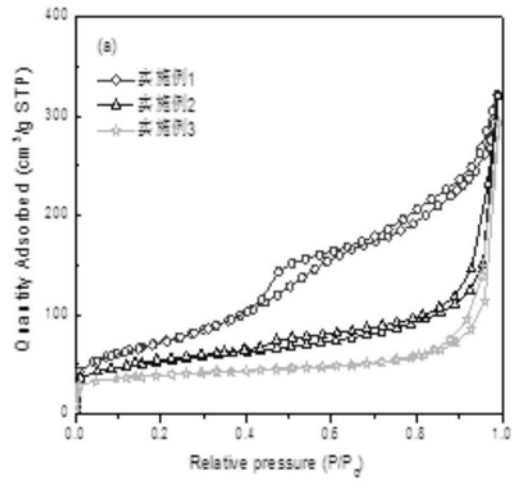


图1

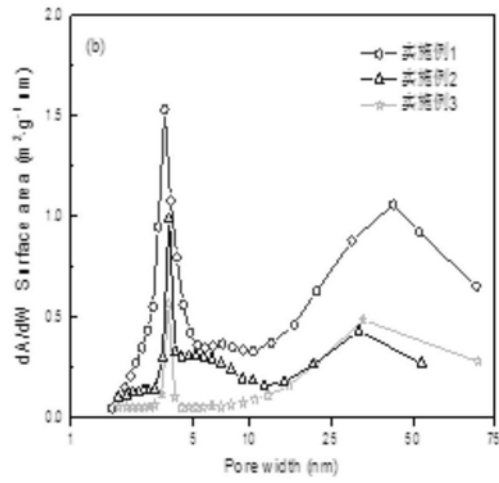


图2

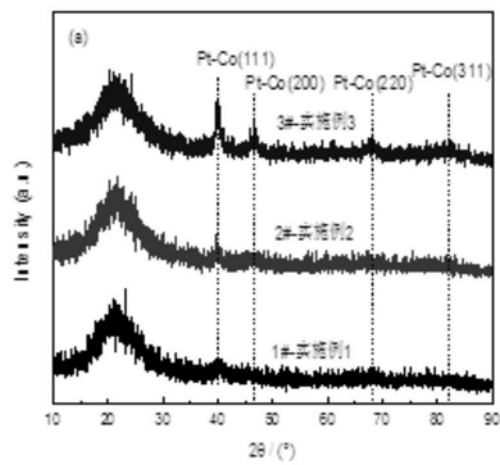


图3

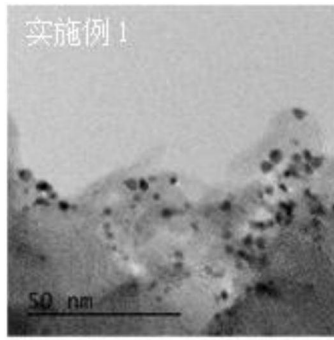


图4

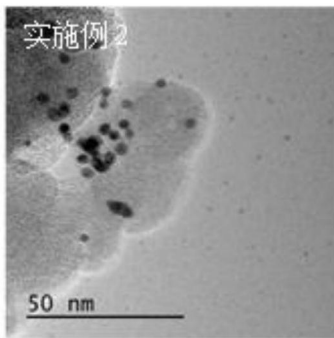


图5

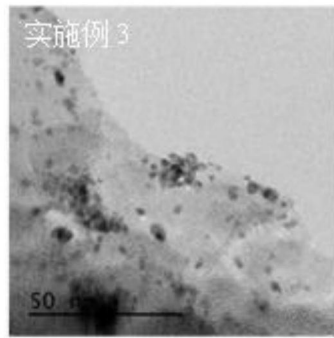


图6

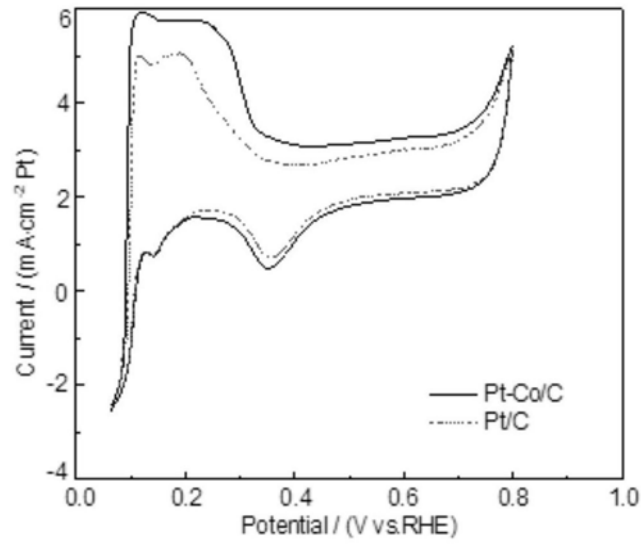


图7