



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111268669 A

(43)申请公布日 2020.06.12

(21)申请号 202010067762.9

(22)申请日 2020.01.20

(71)申请人 洛阳理工学院

地址 471000 河南省洛阳市高新区丰华路8号

(72)发明人 高亚辉 尹国杰 王芳 孟巧静
李欣栋

(74)专利代理机构 北京中原华和知识产权代理
有限责任公司 11019

代理人 刘亚莉 寿宁

(51)Int.Cl.

C01B 32/184(2017.01)

B82Y 30/00(2011.01)

B01J 13/00(2006.01)

B22F 9/24(2006.01)

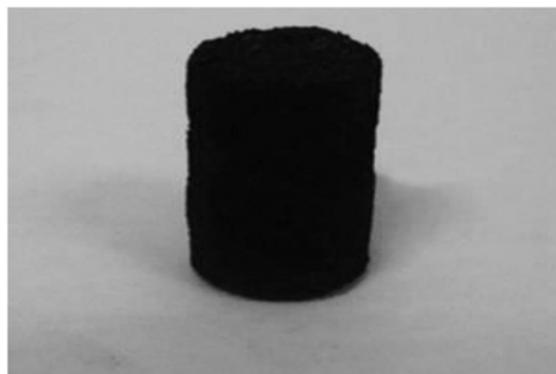
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

一种石墨烯/银纳米线复合气凝胶的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种石墨烯/银纳米线复合气凝胶的制备方法。首先制备含有模板颗粒的氧化石墨烯-银纳米线的胶体分散液,再将该混合液和交联剂混合后逐滴加入金属钠和有机溶剂形成的体系中,由于密度差异,混合体系形成油-水两相,金属钠在两相界面间与氧化石墨烯和水反应使氧化石墨烯原位还原,反应放出的热促使氧化石墨烯与交联剂发生化学桥联反应搭建成空间网状结构支撑强度,模板粒子被包裹在气凝胶孔隙中控制孔径;银纳米线分布于石墨烯表面作为气凝胶的弹性支撑及导电增强单元,最后经冷冻干燥去除模板粒子。本发明利用了高分子模板“吸水溶胀-脱水收缩”的原理,去除模板容易;氧化石墨烯可实现原位还原,无需额外还原剂,制备方法简单。



1. 一种石墨烯/银纳米线复合气凝胶的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 在玻璃容器中加入1.0~5.0g金属钠和10~50mL的有机溶剂,加热使温度达到50~150℃,金属钠变成亮黄色的钠球;

(2) 将10mL浓度为0.5~20mg/mL的氧化石墨烯溶液与10mL浓度为0.1~1mg/mL的银纳米线分散液在超声下混合后得到氧化石墨烯-银纳米线的混合分散液;

(3) 在步骤(2)获得的氧化石墨烯-银纳米线混合分散液中加入0.1~1g粒径为20~100nm的模板颗粒,搅拌后形成氧化石墨烯、银纳米线和模板颗粒的胶体混合液;

(4) 将0.1~1.0g的交联剂加入步骤(3)得到的胶体混合液中混合均匀后逐滴加入步骤(1)形成的体系中,由于密度差异,水相的氧化石墨烯、银纳米线和模板颗粒在容器底部累积,油相的有机溶剂在最上层,钠球处在油相和水相的界面间与氧化石墨烯和水发生“微爆炸”反应,原位生成的氢气泡会将钠球推向油相,使钠球的表面不断更新,然后钠球依靠重力降落至两相界面使反应得以连续进行,使氧化石墨烯被还原成石墨烯;

同时,钠球与水在油-水两相界面间反应放出大量热,促使氧化石墨烯与交联剂发生化学桥联反应,形成分子桥连诱导石墨烯与交联剂搭建成具有空间网状结构的气凝胶宏观体并支撑其强度,模板颗粒被包裹在气凝胶的孔隙中,达到控制气凝胶孔径的效果;在上述反应与组装过程中,银纳米线分布于石墨烯表面作为气凝胶的弹性支撑及导电增强单元;

(5) 当钠球耗尽反应停止后,待体系温度降至室温,用乙醇和水交替离心洗涤三次去除残余的物质和副产物,获得由交联剂桥联的石墨烯/银纳米线/模板粒子复合产物;

(6) 将步骤(5)得到的石墨烯/银纳米线/模板粒子复合产物先在冰箱中预冷冻,然后再进行超临界干燥或冷冻干燥,去除模板粒子,最终获得石墨烯/银纳米线复合气凝胶。

2. 如权利要求1所述的石墨烯/银纳米线复合气凝胶的制备方法,其特征在于步骤(1)中所述的有机溶剂为邻二甲苯、乙醚、甲苯、醋酸丁酯或植物油中的一种。

3. 如权利要求1所述的石墨烯/银纳米线复合气凝胶的制备方法,其特征在于步骤(3)中所述的模板颗粒为聚丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚乳酸、聚丙烯酸纤维或聚乙烯醇纤维中的一种。

4. 如权利要求1所述的石墨烯/银纳米线复合气凝胶的制备方法,其特征在于步骤(4)中所述的交联剂为二氧化硅、硅酸钠、钛酸钠、海藻酸钠或海藻酸钙中的一种,氧化石墨烯与交联剂的质量比为1:1~10。

5. 如权利要求1所述的石墨烯/银纳米线复合气凝胶的制备方法,其特征在于步骤(6)中冷冻干燥的条件包括:冷冻温度为-20~-60℃,干燥温度为-45~10℃,真空度为10~80Pa,干燥时间为24~72h。

6. 如权利要求1所述的石墨烯/银纳米线复合气凝胶的制备方法,其特征在于步骤(6)中超临界干燥为超临界二氧化碳干燥。

一种石墨烯/银纳米线复合气凝胶的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料技术领域,具体是一种石墨烯/银纳米线复合气凝胶的制备方法。

背景技术

[0002] 模板法是一种制备三维石墨烯气凝胶材料的常用方法,如以聚苯乙烯(PS)颗粒为模板,通过真空过滤化学改性石墨烯和PS球的混合胶体悬浮液可制备出三维有序的大孔石墨烯膜。以乙基改性表面的二氧化硅(SiO_2)球为模板,利用氧化石墨烯亲水边缘和 SiO_2 球(30~120nm)疏水基平面间的疏水相互作用构建纳米多孔石墨烯气凝胶。但目前所报道的方法均需采用有机溶剂(如甲苯)或强酸(如氢氟酸)将模板颗粒溶解或刻蚀而去除,普遍存在工艺复杂、成本高、模板利用率低等缺陷,在很大程度上限制了其应用范围。因此,利用模板特有的性能,选择合适易于去除的模板对于三维气凝胶的构建具有重要意义。

[0003] 此外,以氧化石墨烯为结构单元,借助于化学键、静电作用、 π - π 作用、疏水作用和氢键等作用力构筑多孔超轻三维石墨烯气凝胶时,片层间容易相互堆叠在一起使其性能尤其是机械强度或模量降低;而且气凝胶中经还原后的石墨烯导电性能大大降低,不利于它在电子器件领域中的应用。因此合理设计和构筑三维石墨烯气凝胶结构以提高其机械强度、导电性能是其在实际应用中亟待解决的难题。

[0004] 针对石墨烯气凝胶导电性能低的问题,在其中加入一维的银纳米线可制备高弹性、电阻可调的石墨烯复合气凝胶。银纳米线的加入还可提高石墨烯水凝胶的机械拉伸性能。研究者在石墨烯片组装过程中还使用各种界面连接剂,如有机黏合剂、离子连接等,以增强制备石墨烯气凝胶内部的界面相互作用。然而,这些界面连接剂通常引起弱的物理或化学相互作用,包括静电力、氢键和离子配位,不足以使石墨烯片形成高度有序的结构,因此在水热或化学还原氧化石墨烯片的过程仍会导致具有无序多孔结构的三维石墨烯气凝胶的形成,其原因可能是缺少合适的分子桥诱导氧化石墨烯片层间以一定连接方向组装成特定的空间结构。迄今为止,通过氧化石墨烯片与桥联剂间形成分子桥键诱导氧化石墨烯片形成特定的空间结构制备石墨烯/银纳米线复合气凝胶的研究尚无报道。

发明内容

[0005] 针对上述问题,本发明提供一种石墨烯/银纳米线复合气凝胶的制备方法,以解决上述石墨烯气凝胶制备中模板去除工艺复杂,机械强度和导电性低以及石墨烯片空间排布结构不规则的问题。

[0006] 本发明的目的及解决其技术问题是采用以下技术方案来实现的。依据本发明提出的一种石墨烯/银纳米线复合气凝胶的制备方法,包括:

[0007] (1) 在玻璃容器中加入1.0~5.0g金属钠和10~50mL的有机溶剂,加热使温度达到50~150℃,金属钠变成亮黄色的钠球;

[0008] (2) 将10mL浓度为0.5~20mg/mL的氧化石墨烯溶液与10mL浓度为0.1~

[0009] 1mg/mL的银纳米线分散液在超声下混合后得到氧化石墨烯-银纳米线的混合分散液；

[0010] (3) 在步骤(2)获得的氧化石墨烯-银纳米线混合分散液中加入0.1~1g粒径为20~100nm的模板颗粒,搅拌后形成氧化石墨烯、银纳米线和模板颗粒的胶体混合液；

[0011] (4) 将0.1~1.0g的交联剂加入步骤(3)得到的胶体混合液中混合均匀后逐滴加入步骤(1)形成的体系中,由于密度差异,水相的氧化石墨烯、银纳米线和模板颗粒在容器底部累积,油相的有机溶剂在最上层,钠球处在油相和水相的界面间与氧化石墨烯和水发生“微爆炸”反应,原位生成的氢气泡会将钠球推向油相,使钠球的表面不断更新,然后钠球依靠重力降落至两相界面使反应得以连续进行,使氧化石墨烯被还原成石墨烯；

[0012] 同时,钠球与水在油-水两相界面间反应放出大量热,促使氧化石墨烯与交联剂发生化学桥联反应,形成分子桥连诱导石墨烯与交联剂搭建成具有空间网状结构的气凝胶宏观体并支撑其强度,模板颗粒被包裹在气凝胶的孔隙中,达到控制气凝胶孔径的效果;在上述反应与组装过程中,银纳米线分布于石墨烯表面作为气凝胶的弹性支撑及导电增强单元；

[0013] (5) 当钠球耗尽反应停止后,待体系温度降至室温,用乙醇和水交替离心洗涤三次去除残余的物质和副产物,获得由交联剂桥联的石墨烯/银纳米线/模板粒子复合产物；

[0014] (6) 将步骤(5)得到的石墨烯/银纳米线/模板粒子复合产物先在普通冰箱中预冷冻,然后再进行超临界干燥或冷冻干燥,去除模板粒子,最终获得石墨烯/银纳米线复合气凝胶。

[0015] 进一步地,步骤(1)中所述的有机溶剂为邻二甲苯、乙醚、甲苯、醋酸丁酯或植物油中的一种。

[0016] 进一步地,步骤(3)中所述的模板颗粒为聚丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚乳酸、聚丙烯酸纤维或聚乙烯醇纤维中的一种。

[0017] 进一步地,步骤(4)中所述的交联剂为二氧化硅、硅酸钠、钛酸钠、海藻酸钠或海藻酸钙中的一种,氧化石墨烯与交联剂的质量比为1:1~10。

[0018] 进一步地,步骤(6)中冷冻干燥的条件包括:冷冻温度为-20~-60℃,干燥温度为-45~10℃,真空度为10~80Pa,干燥时间为24~72h。

[0019] 进一步地,步骤(6)中超临界干燥为超临界二氧化碳干燥。

[0020] 本发明具有以下有益效果：

[0021] 本发明基于高分子材料模板“吸水溶胀-脱水收缩”的特性,将一维银纳米线、二维氧化石墨烯及交联剂构建成三维复合气凝胶。通过液态钠在油-水两相界面的调节特性实现氧化石墨烯、银纳米线和模板粒子的组装及氧化石墨烯的原位还原,通过调节模板粒径及吸水溶胀特性控制气凝胶孔隙大小,通过交联剂与氧化石墨烯含氧基团的化学桥联诱导石墨烯片组装成特定空间结构增加气凝胶的机械强度,银纳米线分布于石墨烯表面以支撑弹性和增强导电性,再借助于模板脱水收缩的特性使其干燥后从气凝胶中去除。该法的优势在于:巧妙利用了高分子模板“吸水溶胀-脱水收缩”的特性,通过模板溶胀度控制气凝胶孔径,且干燥过程模板脱水体积收缩自发从空隙中除去,不依赖于额外的有机溶剂或高温裂解方法,解决了模板法制备石墨烯气凝胶过程中模板去除困难的问题;氧化石墨烯在组装过程中可实现原位还原,无需加入额外的还原剂。本发明的制备方法工艺简单,反应条件

温和,环境友好,适应于工业化生产。

附图说明

- [0022] 图1是本发明所制备的氧化石墨烯的透射电镜照片。
[0023] 图2是本发明所制备的银纳米线的扫描电镜照片。
[0024] 图3是本发明实施例1所制备的石墨烯/银纳米线复合气凝胶的照片。
[0025] 图4是本发明实施例1所制备的石墨烯/银纳米线复合气凝胶的扫描电镜照片。

具体实施方式

[0026] 为进一步阐述本发明为达成预定发明目的所采取的技术手段及功效,以下结合较佳实施例,对依据本发明提出的一种石墨烯/银纳米线复合气凝胶的制备方法,其具体实施方式、特征及其功效,详细说明如后。

[0027] 本发明是基于高分子模板“吸水溶胀-脱水收缩”的特性,通过调节模板尺寸和吸水溶胀特性控制气凝胶孔隙大小,通过金属钠在油-水两相界面的调节特性实现氧化石墨烯、银纳米线和模板粒子胶体溶液的组装和氧化石墨烯的原位还原,通过交联剂与氧化石墨烯含氧基团的化学桥联诱导石墨烯片组装成特定空间结构作强度支撑,银纳米线分布于石墨烯表面作弹性支撑和导电增强单元,再借助于干燥过程模板脱水收缩的特性去除模板,从而得到复合气凝胶。

[0028] 实施例1

[0029] (1) 在玻璃容器中加入1.0g金属钠和20mL邻二甲苯溶剂,加热使温度达到100℃,金属钠变成亮黄色的钠球;

[0030] (2) 将10mL浓度为10mg/mL的氧化石墨烯溶液与10mL浓度为0.4mg/mL的银纳米线分散液在超声下混合后得到氧化石墨烯-银纳米线的混合分散液;

[0031] (3) 在步骤(2)获得的氧化石墨烯-银纳米线混合分散液中加入0.2g粒径为20~100nm的聚丙烯酸酯颗粒,搅拌后形成氧化石墨烯、银纳米线和模板粒子的胶体混合液;

[0032] (4) 将0.2g硅酸钠交联剂加入步骤(3)得到的胶体混合液中混合均匀,然后逐滴加入步骤(1)形成的体系中,由于密度差异,水相氧化石墨烯、银纳米线和聚丙烯酸酯粒子在容器底部累积,有机溶剂相在最上层,钠球处在油相和水相之间;

[0033] (5) 在步骤(4)形成的体系中,钠球在油-水两相界面间与氧化石墨烯和水反应,原位生成的氢气泡会将钠球推向油相,使钠球的表面不断更新,然后再依靠重力降落至两相界面使反应得以连续,同时氧化石墨烯被还原成石墨烯;

[0034] (6) 在步骤(5)所述反应的同时,钠球与水在油-水两相界面间反应放出的大量热促使氧化石墨烯与硅酸钠交联剂发生化学桥联反应,形成分子桥连诱导石墨烯与交联剂搭建成具有空间网状结构的气凝胶宏观体并支撑其强度,聚丙烯酸酯颗粒被包裹在气凝胶孔隙中,达到控制孔径的效果;

[0035] (7) 在步骤(6)所述反应与组装过程中,银纳米线分布于石墨烯表面作为气凝胶的弹性支撑及导电增强单元;

[0036] (8) 当钠球耗尽停止后,待体系温度降至室温,用乙醇和水交替离心洗涤三次去除残余的物质和副产物,获得由硅酸钠桥联的石墨烯/银纳米线/聚丙烯酸酯粒子复合产物;

[0037] (9) 将步骤(8)得到的石墨烯/银纳米线/聚丙烯酸酯粒子复合产物首先在普通冰箱中预冷冻,然后再在冷冻温度为 -45°C ,干燥温度为 10°C ,真空度 60Pa ,干燥时间为 72h 条件下冷冻干燥,去除聚丙烯酸酯粒子,最终获得石墨烯/银纳米线复合气凝胶。所得到的石墨烯/银纳米线复合气凝胶具有高杨氏模量、高硬度、高压压缩弹性和高导电性等特性,其杨氏模量为 190.3GPa ,硬度为 14.1GPa ,压缩弹性为 82.27% ,导电率为 10^4S/m 。

[0038] 图3是本实施例所制备的石墨烯/银纳米线复合气凝胶的照片。从图3中可以看出本发明实施例1所制备的气凝胶具有规整的形状和均匀的结构。图4是本实施例所制备的石墨烯/银纳米线复合气凝胶的扫描电镜照片。从图4中可以看出本发明实施例1制备的石墨烯/银纳米线复合气凝胶具有非常均匀的交联网络。

[0039] 实施例2

[0040] (1) 在玻璃容器中加入 5.0g 金属钠和 30mL 植物油,加热使温度达到 120°C ,金属钠变成亮黄色的钠球;

[0041] (2) 将 10mL 浓度为 20mg/mL 的氧化石墨烯溶液与 10mL 浓度为 1mg/mL 的银纳米线分散液在超声下混合后得到氧化石墨烯-银纳米线的混合分散液;

[0042] (3) 在步骤(2)获得的氧化石墨烯-银纳米线混合分散液中加入 1.0g 聚乳酸颗粒,粒径为 $20\sim 100\text{nm}$,搅拌后形成氧化石墨烯、银纳米线和模板粒子的胶体混合液;

[0043] (4) 将 1.0g 二氧化硅交联剂加入步骤(3)得到的胶体混合液中混合均匀,然后逐滴加入步骤(1)形成的体系中,由于密度差异,水相氧化石墨烯、银纳米线和聚乳酸粒子在容器底部累积,有机溶剂相在最上层,钠球处在油相和水相之间;

[0044] (5) 在步骤(4)形成的体系中,钠球在两相界面间与氧化石墨烯和水反应,原位生成的氢气泡会将钠球推向油相,使钠球的表面不断更新,然后再依靠重力降落至两相界面使反应得以连续,同时氧化石墨烯被还原成石墨烯;

[0045] (6) 在步骤(5)所述反应的同时,钠球与水在油-水两相界面间反应并放出大量热促使氧化石墨烯与二氧化硅交联剂发生化学桥联反应,形成分子桥连诱导石墨烯与交联剂搭建成具有空间网状结构的气凝胶宏观体并支撑其强度,聚乳酸粒子被包裹在气凝胶的孔隙中,达到控制孔径的效果;

[0046] (7) 在步骤(6)所述反应与组装过程中,银纳米线分布于石墨烯表面作为气凝胶的弹性支撑及导电增强单元;

[0047] (8) 当钠球耗尽停止后,待体系温度降至室温,用乙醇和水交替离心洗涤三次去除残余的物质和副产物,获得由二氧化硅桥联的石墨烯/银纳米线/聚乳酸粒子复合产物;

[0048] (9) 将步骤(8)得到的石墨烯/银纳米线/聚乳酸粒子复合产物首先在普通冰箱中预冷冻,然后再在冷冻温度为 -25°C ,干燥温度为 0°C ,真空度 80Pa ,干燥时间为 48h 条件下冷冻干燥,去除聚乳酸粒子,最终获得石墨烯/银纳米线复合气凝胶。所得到的石墨烯/银纳米线复合气凝胶具有高杨氏模量、高硬度、高压压缩弹性和高导电性等特性,其杨氏模量为 198.8GPa ,硬度为 15.3GPa ,压缩弹性为 83.60% ,导电性为 10^4S/m 。

[0049] 实施例3

[0050] (1) 在玻璃容器中加入 3.0g 金属钠和 50mL 乙醚溶剂,加热使温度达到 80°C ,金属钠变成亮黄色的钠球;

[0051] (2) 将 10mL 浓度为 15mg/mL 的氧化石墨烯溶液与 10mL 浓度为 0.5mg/mL 的银纳米线

分散液在超声混合后得到氧化石墨烯-银纳米线的混合分散液；

[0052] (3) 在步骤(2)获得的氧化石墨烯-银纳米线混合分散液中加入0.5g聚丙烯酰胺颗粒,粒径为20~100nm,搅拌后形成氧化石墨烯、银纳米线和模板粒子的胶体混合液；

[0053] (4) 将0.5g钛酸钠交联剂加入步骤(3)得到的胶体混合液中混合均匀,然后逐滴加入步骤(1)形成的体系中,由于密度差异,水相氧化石墨烯、银纳米线和聚丙烯酰胺粒子在容器底部累积,有机溶剂相在最上层,钠球处在油相和水相之间；

[0054] (5) 在步骤(4)形成的体系中,钠球在两相界面间与氧化石墨烯和水反应,原位生成的氢气泡会将钠球推向油相,使钠球的表面不断更新,然后再依靠重力降落至两相界面使反应得以连续,同时氧化石墨烯被还原成石墨烯；

[0055] (6) 在步骤(5)所述反应的同时,钠球与水在油-水两相界面间反应并放出大量热促使氧化石墨烯与钛酸钠交联剂发生化学桥联反应,形成分子桥连诱导石墨烯与交联剂搭建成具有空间网状结构的气凝胶宏观体并支撑其强度,聚丙烯酰胺粒子被包裹在气凝胶的孔隙中,达到控制孔径的效果；

[0056] (7) 在步骤(6)所述反应与组装过程中,银纳米线分布于石墨烯表面作为气凝胶的弹性支撑及导电增强单元；

[0057] (8) 当钠球耗尽停止后,待体系温度降至室温,用乙醇和水交替离心洗涤三次去除残余的物质和副产物,获得由钛酸钠桥联的石墨烯/银纳米线/聚丙烯酰胺粒子复合产物；

[0058] (9) 将步骤(8)得到的石墨烯/银纳米线/聚丙烯酰胺粒子复合产物首先在普通冰箱中预冷冻,然后再在冷冻温度为-25℃,干燥温度为0℃,真空度80Pa,干燥时间为48h条件下冷冻干燥,去除聚丙烯酰胺粒子,最终获得石墨烯/银纳米线复合气凝胶。所得到的石墨烯/银纳米线复合气凝胶具有高杨氏模量、高硬度、高压缩弹性和高导电性等特性,其杨氏模量为186.9GPa,硬度为14.7GPa,压缩弹性为85.21%,导电性为 10^4 S/m。

[0059] 本发明所述的氧化石墨烯可以通过电化学阳极插层-电解氧化的两步法制备得到的,具体步骤包括：

[0060] (a) 以柔性石墨纸或石墨棒为阳极,铂电极作为阴极,两电极插入浓硫酸(98wt%)电解液中,两极间施加+1.6V的电压电解20min形成石墨插层化合物。

[0061] (b) 以石墨插层化合物作为阳极,铂电极作为阴极,施加+5V的电压,在250mL 1.0mol/L的硫酸铵或硫代硫酸铵电解液中氧化剥离,制得氧化石墨烯与电解液的混合溶液。

[0062] (c) 氧化石墨烯与电解液的混合液经超声分散30min后,用混合纤维素膜真空抽滤后,再用去离子水反复冲洗滤饼,最后冷冻干燥后得到氧化石墨烯粉末。

[0063] 图1是本发明所制备的氧化石墨烯的透射电镜照片,从图1中可以看出所制备的石墨烯片大且很薄。

[0064] 本发明所述的银纳米线是通过乙二醇和 AgNO_3 的一步多元醇法合成的,具体包括如下步骤：

[0065] 称量0.2g聚乙烯吡咯烷酮(PVP,K30,MW=55000)于40mL乙二醇溶剂中(浓度为0.045mol/L)搅拌使其完全溶解,然后将其置于三口烧瓶(250mL)中,油浴加热至170℃并稳定,再加入0.034g的 AgCl 作为晶核,调节磁力搅拌的速度为1000r/min搅拌3min。用恒流泵以0.16mL/min的流量向烧瓶中滴加20mL浓度为0.12mol/L AgNO_3 /乙二醇溶液。滴加完后反

应体系再在170℃下反应30min后停止,自然冷却至室温。然后向烧瓶中加入反应液3~5倍体积的无水乙醇稀释,在3000r/min的离心速度下洗涤20min,重复洗涤三次。最后将洗涤后的底部产物银纳米线分散于去离子水中,获得银纳米线的分散液。

[0066] 图2是本发明所制备的银纳米线的扫描电镜照片,从图2中可以看出银纳米线很均匀,长度超过5 μ m。

[0067] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非对本发明作任何形式上的限制,任何熟悉本专业的技术人员,在不脱离本发明技术方案范围内,当可利用上述公开的技术内容作出些许更动或修饰为等同变化的等效实施例,但凡是未脱离本发明技术方案的内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰,均仍属于本发明技术方案的范围。

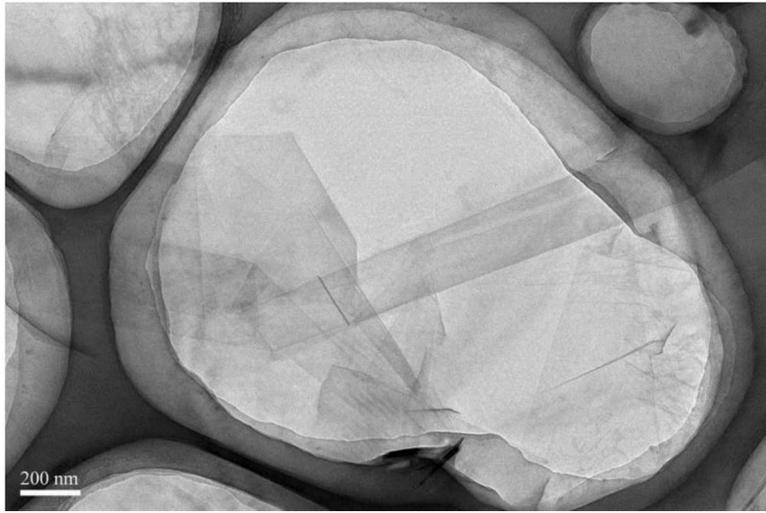


图1

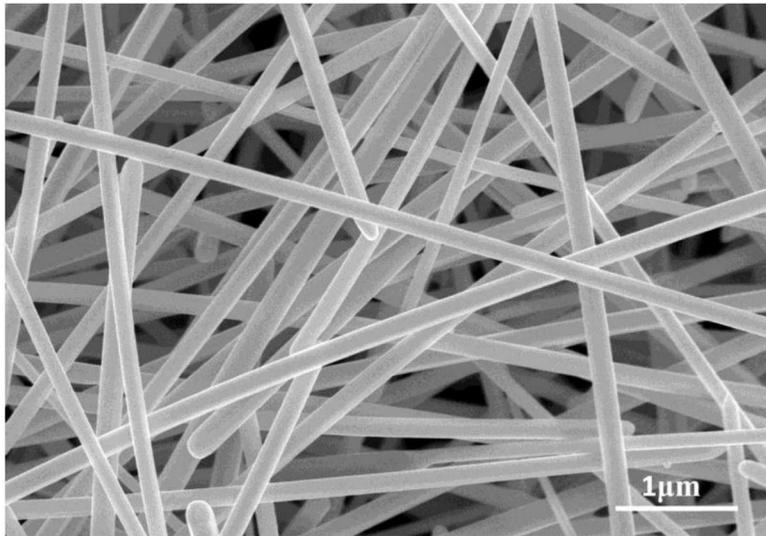


图2

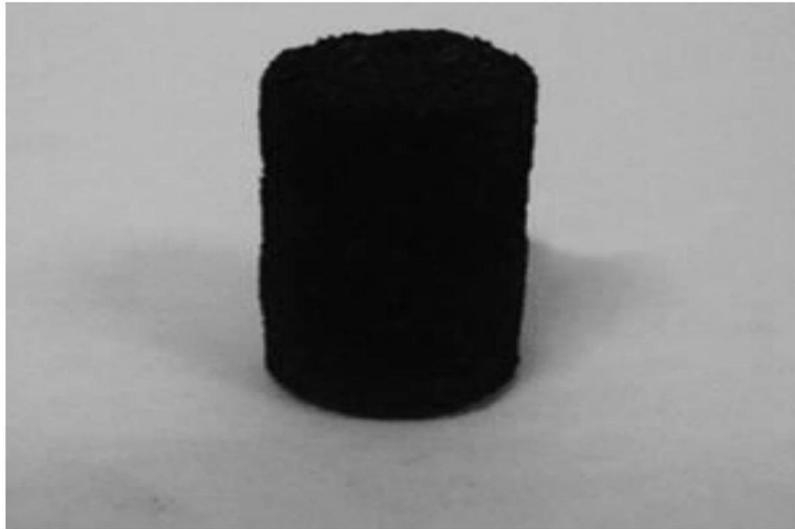


图3

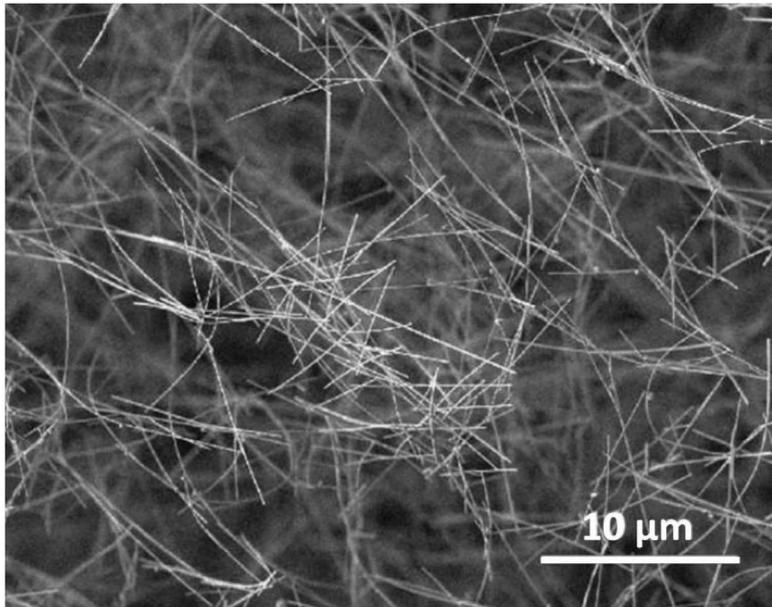


图4