



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117123794 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 28

(21) 申请号 202311066657.3

(22) 申请日 2023.08.23

(71) 申请人 哈尔滨工业大学(深圳) (哈尔滨工业大学深圳科技创新研究院)

地址 518000 广东省深圳市南山区桃源街道深圳大学城哈尔滨工业大学校区

(72) 发明人 李明雨 董铸珑 祝温泊 杨帆

(74) 专利代理机构 深圳市添源创鑫知识产权代理有限公司 44855

专利代理师 覃迎峰

(51) Int. Cl.

B22F 9/24 (2006.01)

B22F 1/07 (2022.01)

B22F 1/06 (2022.01)

B22F 1/05 (2022.01)

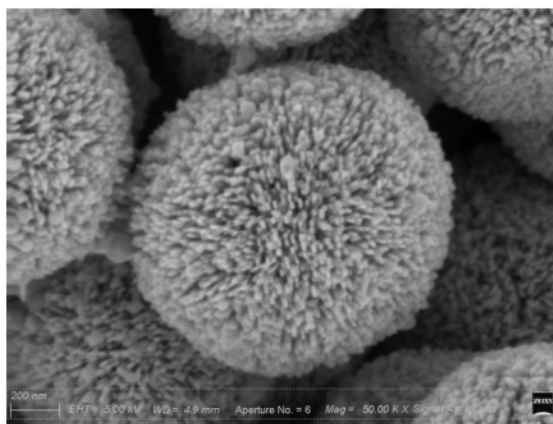
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种表面具有纳米级棒状结构的微米银颗粒及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种表面具有纳米级棒状结构的微米银颗粒及其制备方法,该制备方法包括如下步骤:配置前驱体溶液,所述前驱体溶液中含有银源和包覆剂;配置还原溶液,所述还原溶液中含有还原剂;将所述还原溶液与前驱体溶液在25~60℃下混合,进行氧化还原反应0.1~2.5h后,添加自组装活性剂进行反应1-2h后,离心、取沉淀、清洗、干燥,得到表面具有纳米级棒状结构的微米银颗粒;其中,所述自组装活性剂为碳酸钠、硝酸钠、硫酸钠中的至少一种,银离子与所述自组装活性剂的物质的量比为5.0~10.0。采用本发明的技术方案,得到表面具有纳米级棒状结构的微米银颗粒,且颗粒尺寸形状均匀稳定,分散性良好。



1. 一种表面具有纳米级棒状结构的微米银颗粒的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:

步骤S1,配置前驱体溶液,所述前驱体溶液中含有银源和包覆剂;

配置还原溶液,所述还原溶液中含有还原剂;

步骤S2,将所述还原溶液与前驱体溶液在25~60℃下混合,进行氧化还原反应0.1~2.5h后,添加自组装活性剂进行反应1-2h后,离心、取沉淀、清洗、干燥,得到表面具有纳米级棒状结构的微米银颗粒;

其中,所述自组装活性剂为碳酸钠、硝酸钠、硫酸钠中的至少一种,所述前驱体溶液中的银离子与所述自组装活性剂的物质的量比为5.0~10.0。

2. 根据权利要求1所述的表面具有纳米级棒状结构的微米银颗粒的制备方法,其特征在于:

步骤S1还包括配置自组装活性剂溶液,步骤S2中,所述自组装活性剂以自组装活性剂溶液的形式加入,所述自组装活性剂溶液的溶剂为水、乙醇、乙二醇、一缩二乙二醇中的一种或两种以上。

3. 根据权利要求1所述的表面具有纳米级棒状结构的微米银颗粒的制备方法,其特征在于:所述前驱体溶液中,银离子与包覆剂的物质的量比为0.5~2.0。

4. 根据权利要求3所述的表面具有纳米级棒状结构的微米银颗粒的制备方法,其特征在于:前驱体溶液中,所述银离子的浓度为0.1~1.25mol/L,步骤S2中,所述前驱体溶液以0.15ml~2ml/s的速度滴加至所述还原溶液中。

5. 根据权利要求4所述的表面具有纳米级棒状结构的微米银颗粒的制备方法,其特征在于:步骤S2中,所述前驱体溶液中银离子与所述还原溶液中还原剂的物质的量比为0.1~1。

6. 根据权利要求1所述的表面具有纳米级棒状结构的微米银颗粒的制备方法,其特征在于:步骤S1中,所述银源为硝酸银、乙酰丙酮酸银、溴酸银、溴化银、氯化银、柠檬酸银、氟化银、碘酸银、碘化银、亚硝酸银、草酸银、碳酸银、亚硝酸银、磷酸银、氯酸银、高氯酸银和四氟硼酸银中的至少一种;所述包覆剂为柠檬酸、柠檬酸钠、聚乙烯吡咯烷酮、十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、聚乙二醇和聚丙烯酸中的至少一种。

7. 根据权利要求1所述的表面具有纳米级棒状结构的微米银颗粒的制备方法,其特征在于:所述还原剂为硼氢化钠、水合肼、柠檬酸、甲酸、柠檬酸钠、柠檬酸二钠、硫酸亚铁、抗坏血酸、抗坏血酸钠、羟胺、苯胺、葡萄糖、乙二醇、聚乙二醇、丙三醇、聚乙烯吡咯烷酮、亚硫酸钠中的至少一种。

8. 根据权利要求1所述的表面具有纳米级棒状结构的微米银颗粒的制备方法,其特征在于:所述前驱体溶液的溶剂为水、甲醇、乙醇、乙二醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、戊醇,异戊醇、一缩二乙二醇、甲苯和二甲苯中的至少一种;

所述还原溶液的溶剂为水、甲醇、乙醇、乙二醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、戊醇,异戊醇、一缩二乙二醇、甲苯和二甲苯中的至少一种。

9. 根据权利要求1所述的表面具有纳米级棒状结构的微米银颗粒的制备方法,其特征在于:步骤S2中,所述清洗采用去离子水或无水乙醇进行离心清洗4次,转速为2500~5000r/min,清洗结束后在真空度小于0.01MPa的条件下45-55℃干燥10-12h。

10. 一种表面具有纳米级棒状结构的微米银颗粒,其特征在于:其采用如权利要求1~9任意一项所述的表面具有纳米级棒状结构的微米银颗粒的制备方法制备得到。

## 一种表面具有纳米级棒状结构的微米银颗粒及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于微纳米金属材料技术领域,尤其涉及一种表面具有纳米级棒状结构的微米银颗粒及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 纳米材料因其尺寸在1~100nm之间,从而具有纳米尺寸效应等,对于纳米金属材料来说其熔点会显著降低并具有一些特殊的理化性质。在各种纳米金属中,纳米银因其具有高导热、高电导率、抗菌杀菌性、优良的催化活性等其它特殊的物理化学性质而备受关注并在多个领域中广泛应用如生物医疗、催化、光学、电子封装、电磁屏蔽、柔性材料等,其中纳米银颗粒的合成与制备一直是广大材料学者研究的热门领域之一。目前常见的纳米银颗粒制备方法主要有化学法包括液相还原法等、物理法包括冷冻球磨法、高温球磨法等。这些制备方法得到的纳米银颗粒表面都采用有机包覆层以来防止纳米银颗粒发生团聚现象,现有的化学法制备方法可以制备得到球状、三角形状、立方体、四面体、八面体、十面体、线性、棒状的纳米银颗粒。但是由于纳米银颗粒的表面能很高,尽管有包覆剂的存在,还是经常容易发生团聚的现象,纳米银颗粒的团聚会导致其失去纳米尺寸效应丧失活性影响其使用。相对的,微米金属材料一般由物理法制备得到,通常由于其本身较大的尺寸带来的空间位阻而具有良好的分散性、尺寸大小均匀一致,但是其尺寸相对纳米材料来说较大活性较差。

[0003] 同时纳米银颗粒的尺寸均一性控制与批量化生产还存在着一定的问题,微米银颗粒可以实现批量化生产但是却缺少纳米尺寸效应带来的独特理化性能。如何把纳米银颗粒与微米银颗粒的优势相互结合,提供一种成本较低、流程简便表面具有纳米尺寸结构的微米银颗粒制备工艺显得尤为重要。

### 发明内容

[0004] 针对以上技术问题,本发明公开了一种表面具有纳米级棒状结构的微米银颗粒的制备方法,得到的微米银颗粒本身微米级尺寸产生的空间位阻效应可以有效解决颗粒团聚问题,且颗粒表面具有的纳米级棒状结构可以提供更高的表面活性与更高的比表面积。

[0005] 对此,本发明采用的技术方案为:

[0006] 一种表面具有纳米级棒状结构的微米银颗粒的制备方法,包括如下步骤:

[0007] 步骤S1,配置前驱体溶液,所述前驱体溶液中含有银源和包覆剂;

[0008] 配置还原溶液,所述还原溶液中含有还原剂;

[0009] 步骤S2,将所述还原溶液与前驱体溶液在25~60℃下混合,进行氧化还原反应0.1~2.5h后,添加自组装活性剂进行反应1-2h后,离心、取沉淀、清洗、干燥,得到表面具有纳米级棒状结构的微米银颗粒;

[0010] 其中,所述自组装活性剂为碳酸钠、硝酸钠、硫酸钠中的至少一种,所述前驱体溶液中的银离子与所述自组装活性剂的物质的量比为5.0~10.0。

[0011] 作为本发明的进一步改进,步骤S1还包括配置自组装活性剂溶液,步骤S2中,所述

自组装活性剂以自组装活性剂溶液的形式加入,所述自组装活性剂溶液的溶剂为水、乙醇、乙二醇、一缩二乙二醇中的一种或两种以上。

[0012] 作为本发明的进一步改进,步骤S2中,所述混合的搅拌转速为250~1000r/min。

[0013] 作为本发明的进一步改进,所述前驱体溶液中,银离子与包覆剂的物质的量比为0.5~2.0。

[0014] 作为本发明的进一步改进,前驱体溶液中,所述银离子的浓度为0.1~1.25mol/L,步骤S2中,所述前驱体溶液以0.15ml~2mL/s的速度滴加至所述还原溶液中。

[0015] 作为本发明的进一步改进,步骤S2中,所述前驱体溶液中银离子与所述还原溶液中还原剂的物质的量比为0.1~1。

[0016] 作为本发明的进一步改进,步骤S1中,所述银源为硝酸银、乙酰丙酮酸银、溴酸银、溴化银、氯化银、柠檬酸银、氟化银、碘酸银、碘化银、亚硝酸银、草酸银、碳酸银、亚硝酸银、磷酸银、氯酸银、高氯酸银和四氟硼酸银中的至少一种;所述包覆剂为柠檬酸、柠檬酸钠、聚乙烯吡咯烷酮、十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫醇、聚乙二醇和聚丙烯酸中的至少一种。

[0017] 作为本发明的进一步改进,所述还原剂为硼氢化钠、水合肼、柠檬酸、甲酸、柠檬酸钠、柠檬酸二钠、硫酸亚铁、抗坏血酸、抗坏血酸钠、羟胺、苯胺、葡萄糖、乙二醇、聚乙二醇、丙三醇、聚乙烯吡咯烷酮、亚硫酸钠中的至少一种。

[0018] 作为本发明的进一步改进,所述前驱体溶液的溶剂为水、甲醇、乙醇、乙二醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、戊醇、异戊醇、一缩二乙二醇、甲苯和二甲苯中的至少一种。

[0019] 作为本发明的进一步改进,所述还原溶液的溶剂为水、甲醇、乙醇、乙二醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、戊醇、异戊醇、一缩二乙二醇、甲苯和二甲苯中的至少一种。

[0020] 作为本发明的进一步改进,步骤S2中,所述清洗采用去离子水或无水乙醇进行离心清洗4次,转速为2500~5000r/min,清洗结束后在真空度小于0.01MPa的条件下45-55℃干燥10-12h。

[0021] 本发明还公开了一种表面具有纳米级棒状结构的微米银颗粒,其采用如上任意一项所述的表面具有纳米级棒状结构的微米银颗粒的制备方法制备得到。

[0022] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0023] 第一,本发明的技术方案,首先将银源与包覆剂混合配制得到前驱体溶液,再配置一定量的还原溶液,然后使前驱体溶液与还原溶液相互混合发生氧化还原反应,添加的包覆剂会包覆银晶种的特定表面,从而使后续还原出的银进行选择性的沉积,由此会形成棒状的纳米银颗粒,随后随着自组装活性剂的加入,自组装活性剂的添加会与银颗粒形成对包覆剂的竞争关系,并逐步与包覆剂形成良好的结合,从而纳米棒装银颗粒表面的有机包覆逐步解吸附,裸露出的晶面与其它纳米棒状银颗粒裸露出的晶面相互接触扩散完成自组装,形成表面具有纳米级棒状结构的微米银颗粒。

[0024] 第二,本发明技术方案制备过程绿色低耗,制备得到的微米银颗粒表面具备独特的棒状纳米结构且颗粒尺寸形状均匀稳定,分散性良好,可以批量化生产,可以应用于电子封装、催化、抗菌等领域。

## 附图说明

[0025] 图1是本发明实施例1得到的微米银颗粒的场发射扫描电子显微镜 (SEM,  $\times 50000$ ) 图。

[0026] 图2是本发明实施例1得到的微米银颗粒的场发射扫描电子显微镜 (SEM,  $\times 5000$ ) 图。

[0027] 图3是本发明实施例1中微米银颗粒内部结构的场发射扫描电子显微镜 (SEM,  $\times 50000$ ) 图。

[0028] 图4是本发明实施例1中微米银颗粒的XRD图。

[0029] 图5是本发明实施例6中的微米银颗粒的场发射扫描电子显微镜 (SEM,  $\times 20000$ ) 图。

[0030] 图6是本发明对比例3得到的银颗粒的场发射扫描电子显微镜图。

## 具体实施方式

[0031] 下面对本发明的较优的实施例作进一步的详细说明。

[0032] 一种表面具有纳米级棒状结构的微米银颗粒,其制备方法包括以下步骤:

[0033] 步骤S1,分别配置包含银源和包覆剂的前驱体溶液、包含还原剂的还原溶液与包含自组装活性剂的溶液;

[0034] 步骤2,将所述前驱体溶液和所述还原溶液相互混合并在 $25^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ 下进行氧化还原反应,反应 $0.1 \sim 2.5\text{h}$ 后,加入自组装活性剂溶液在 $25^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ 下再反应 $1 \sim 2\text{h}$ 后,对得到的溶液进行离心、取沉淀、清洗、干燥得到表面具有纳米级棒状结构的微米银颗粒;

[0035] 其中,所述进行氧化还原反应的过程中,所述前驱体溶液中银离子的浓度为 $0.1 \sim 1.25\text{mol/L}$ ,所述银源的银离子与所述前驱体溶液中包覆剂的物质的量比为 $0.5 \sim 2.0$ 。

[0036] 在步骤S2进行混合时,所述银源的银离子与所述还原溶液中还原剂的物质的量比为 $0.1 \sim 1$ ;所述前驱体溶液中银离子与所述自组装活性剂的物质的量比为 $5.0 \sim 10.0$ 。进一步的,其中,所述氧化还原反应进在搅拌下进行,搅拌速率为 $250 \sim 1000\text{r/min}$ 。

[0037] 其中,所述前驱体溶液中,所述银源为硝酸银、乙酰丙酮酸银、溴酸银、溴化银、氯化银、柠檬酸银、氟化银、碘酸银、碘化银、亚硝酸银、草酸银、碳酸银、亚硝酸银、磷酸银、氯酸银、高氯酸银和四氟硼酸银中的一种或多种;所述包覆剂选自柠檬酸、柠檬酸钠、聚乙烯吡咯烷酮、十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫醇、聚乙二醇和聚丙烯酸中的一种或两种以上。

[0038] 所述前驱体溶液和还原溶液的溶剂分别独立地选自水、甲醇、乙醇、乙二醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、戊醇、异戊醇、一缩二乙二醇、甲苯和二甲苯中的一种或两种以上。

[0039] 所述还原溶液中,所述还原剂选自硼氢化钠、水合肼、柠檬酸、甲酸、柠檬酸钠、柠檬酸二钠、硫酸亚铁、抗坏血酸、抗坏血酸钠、羟胺、苯胺、葡萄糖、乙二醇、聚乙二醇、丙三醇、聚乙烯吡咯烷酮、亚硫酸钠中的一种或两种以上。

[0040] 所述自组装活性剂溶液中,所述自组装活性剂选自碳酸钠、硝酸钠、硫酸钠中的一种或两种以上,所述自组装活性剂溶液的溶剂选自水、乙醇、乙二醇、一缩二乙二醇中的一种或两种以上。

[0041] 优选地,将所述前驱体溶液和所述还原剂溶液相互混合包括:

[0042] 将所述前驱体溶液加热至25℃~60℃,再将所述还原溶液滴加至所述前驱体溶液中;或者是,将所述还原溶液加热至25℃~60℃,再将所述前驱体溶液滴加至所述还原溶液中。

[0043] 优选地,所述氧化还原反应的时间为0.1~2.5h,待氧化还原反应结束后滴加完自组装活性剂溶液后再自组装反应1~2h。

[0044] 优选地,对所述自组装反应结束后的体系进行离心、取沉淀,随后通过去离子水或无水乙醇进行洗涤清洗,所述离心清洗条件为于2500~5000r/min离心洗涤4次每次4min,清洗结束后在真空度小于0.01MPa的条件下50℃干燥10-12h以得到所述微米银颗粒。

[0045] 实施例1

[0046] 将3.4g硝酸银、1.20g聚乙烯吡咯烷酮分散在25ml去离子水中搅拌均匀为前驱体溶液,随后将3.04g硫酸亚铁分散在25ml的去离子水中搅拌均匀为还原溶液,然后再将0.40g的硫酸钠分散在10ml的去离子水中为自组装活性剂溶液。在室温下搅拌速度为800r/min时将还原溶液以1mL/s的速度滴加到前驱体溶液中,反应10min后将自组装活性剂溶液以1mL/s的速度滴加到反应体系中,再反应30min,等反应结束后离心取沉淀,3500r/min去离子水洗涤3次后再用无水乙醇清洗一次,随后将沉淀放置在真空度小于0.01MPa的条件下50℃干燥11h得到具有纳米级棒状结构的微米银颗粒。

[0047] 取上述得到的表面具有纳米级棒状结构的微米银颗粒,使用场发射扫描电子显微镜(SEM)观察颗粒的形貌,采用X射线衍射仪(XRD)对其进行物相图谱分析。结果分别为图1、图2、图3和图4所示。从图1中可以看到,微米银颗粒的表面存在着大量纳米级棒状结构,纳米级棒状结构均匀的分布在微米银颗粒的表面;从图2中可以看到微米银颗粒的分散性良好,没有明显团聚现象,粒径均一、形状一致。从图3可以看到,微米银颗粒整体是由纳米银棒自组装而成,其内部为纳米银棒结构。从图4可以看到金属银单质的特征峰,其中没有氧化银或第二相物质的特征峰。

[0048] 实施例2

[0049] 将6.8g硝酸银、6.88g柠檬酸钠分散在75ml去离子水中搅拌均匀为前驱体溶液,随后将8.10g硫酸亚铁分散在50ml的去离子水中搅拌均匀为还原溶液,然后再将0.35g的硝酸钠分散在15ml的去离子水中为自组装活性剂溶液。在室温下搅拌速度为600r/min时将还原溶液以0.5mL/s的速度滴加到前驱体溶液中,反应20min后将自组装活性剂溶液以0.5mL/s的速度滴加到反应体系中,再反应20min,等反应结束后,3500r/min去离子水洗涤3次后再用无水乙醇清洗一次,随后将沉淀放置在真空度小于0.01MPa的条件下50℃干燥11h得到具有纳米级棒状结构的微米银颗粒。

[0050] 制备所得的微米银颗粒的SEM图、XRD图和内部结构与实施例1中的类似,表明该微米银颗粒的物相为金属银单质,没有其它杂质,颗粒没有发生团聚现象,分散良好,粒径均一。

[0051] 实施例3

[0052] 将3.4g硝酸银、3.44g柠檬酸钠分散在50ml去离子水中搅拌均匀为前驱体溶液,随后将16.48g抗坏血酸分散在50ml的去离子水中搅拌均匀为还原溶液,然后再将0.32g的硝酸钠分散在10ml的去离子水中为自组装活性剂溶液。在水浴50℃下搅拌速度为400r/min时将还原溶液以0.5mL/s的速度滴加到前驱体溶液中,反应30min后将自组装活性剂溶液以

0.5mL/s的速度滴加到反应体系中,再反应1.5h,等反应结束后,4000r/min去离子水洗涤3次后再用无水乙醇清洗一次,随后将沉淀放置在真空度小于0.01MPa的条件下50℃干燥10h得到具有纳米级棒状结构的微米银颗粒。

[0053] 制备所得的微米银颗粒的SEM图、XRD图和内部结构与实施例1中的类似,表明该微米银颗粒的物相为金属银单质,没有其它杂质,颗粒没有发生团聚现象,分散良好,粒径均一。

[0054] 实施例4

[0055] 将1.7g硝酸银、1.15g聚乙烯吡咯烷酮分散在25ml乙二醇中搅拌均匀为前驱体溶液,随后将2.0g抗坏血酸分散在25ml的乙二醇中搅拌均匀为还原溶液,然后再将0.11g的硝酸钠分散在5ml的乙二醇中为自组装活性剂溶液。在水浴60℃的温度下搅拌速度为400r/min时将还原溶液以0.5mL/s的速度滴加到前驱体溶液中,反应0.5h后将自组装活性剂溶液以0.5mL/s的速度滴加到反应体系中,再反应1.5h,等反应结束后,3500r/min去离子水洗涤3次后再用无水乙醇清洗一次,随后将沉淀放置在真空度小于0.01MPa的条件下50℃干燥10h得到具有纳米级棒状结构的微米银颗粒。

[0056] 制备所得的微米银颗粒的SEM图、XRD图和内部结构与实施例1中的类似,表明该微米银颗粒的物相为金属银单质,没有其它杂质,颗粒没有发生团聚现象,分散良好,粒径均一。

[0057] 实施例5

[0058] 将2.55g硝酸银、2.3g柠檬酸分散在40ml一缩二乙二醇中搅拌均匀为前驱体溶液,随后将2.88g抗坏血酸分散在40ml的一缩二乙二醇中搅拌均匀为还原溶液,然后再将0.22g的碳酸钠分散在5ml的一缩二乙二醇中为自组装活性剂溶液。在水浴60℃的温度下搅拌速度为400r/min时将还原溶液以0.5mL/s的速度滴加到前驱体溶液中,反应30min后将自组装活性剂溶液以0.5mL/s的速度滴加到反应体系中,再反应1.5h,等反应结束后,3500r/min去离子水洗涤3次后再用无水乙醇清洗一次,随后将沉淀放置在真空度小于0.01MPa的条件下50℃干燥10h得到具有纳米级棒状结构的微米银颗粒。

[0059] 制备所得的微米银颗粒的SEM图、XRD图和内部结构与实施例1中的类似,表明该微米银颗粒的物相为金属银单质,没有其它杂质,颗粒没有发生团聚现象,分散良好,粒径均一。

[0060] 对比例1

[0061] 本对比例1与实施例1的区别在于,将实施例1中添加的硫酸钠质量变为0.57g,其他条件与实施例1相比完全相同。

[0062] 制备所得到的银颗粒的形貌如图5所示,可以看到对于该实施例来说,由于自组装活性剂的过量添加,会导致拼装单元在发生组装形成微米银颗粒后颗粒与颗粒之间进一步发生了组装形成了多个颗粒组装而成的片状结构。

[0063] 对比例2

[0064] 本对比例2与实施例1的区别在于,将实施例1中添加的硫酸钠质量变为0.25g。

[0065] 制备后没有得到与图1相似的颗粒,通过对其进行观察得到的是大量棒状、球状颗粒,即由于自组装活性剂的少量添加最小拼装单元没有办法自发组装在一起。

[0066] 通过上述实施例和对比例可见,本发明方法制备得到的表面具有纳米级棒状结构

的微米银颗粒,以较低成本的原料作为反应物,反应条件低耗环保,制备流程简单。同时制备得到的微米银颗粒分散性良好、其表面均具有一致的纳米级棒状结构、可批量化生产并应用于电子封装材料、催化等领域。

[0067] 对比例3

[0068] 在实施例1的基础上,本对比例的不同在于,该对比例没有添加自组装活性剂。

[0069] 制备后没有得到与图1相似的颗粒,得到与对比例2中相似的颗粒,即没有自组装活性剂的添加,反应初期的银颗粒最小单元无法自组装在一起,制备得到的银颗粒如图6所示。

[0070] 以上内容是结合具体的优选实施方式对本发明所作的进一步详细说明,不能认定本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干简单推演或替换,都应当视为属于本发明的保护范围。

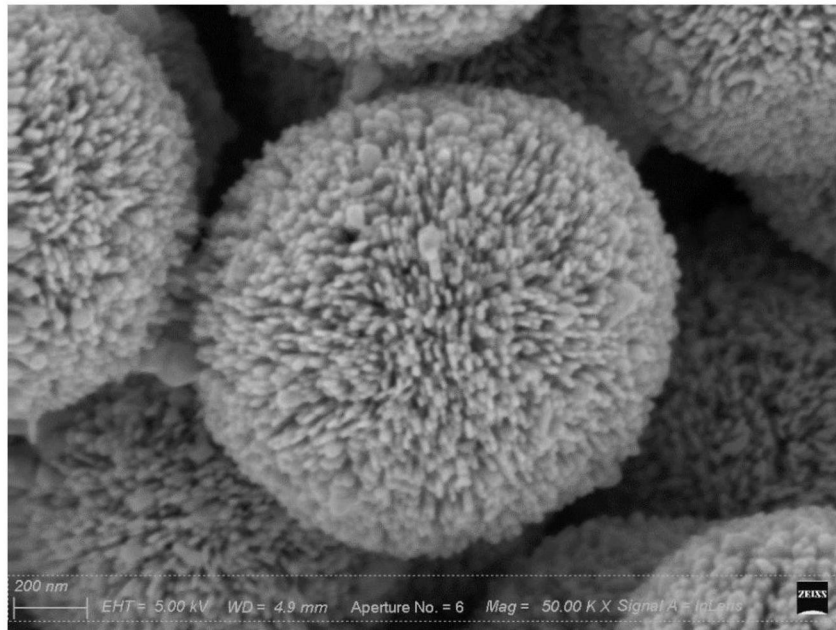


图1

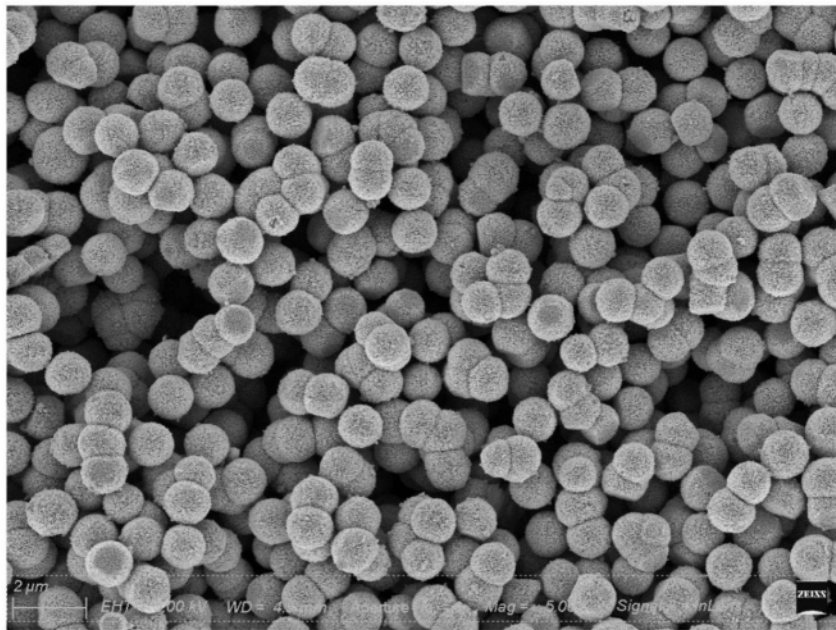


图2

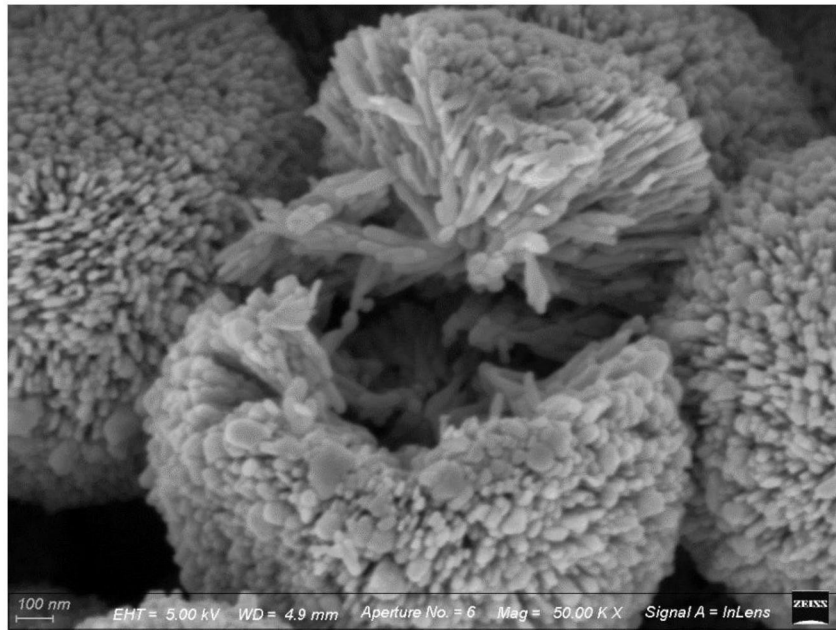


图3

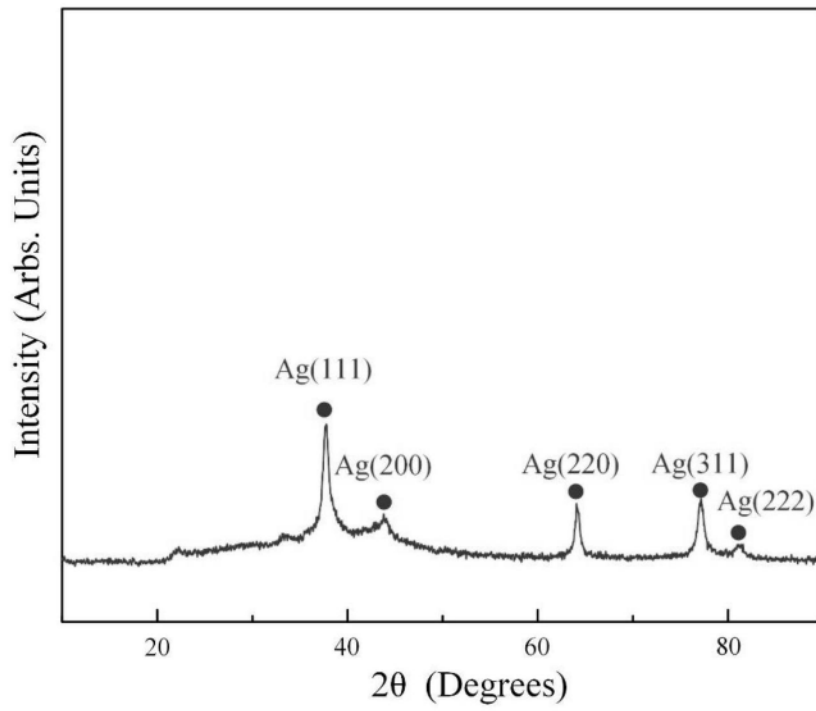


图4

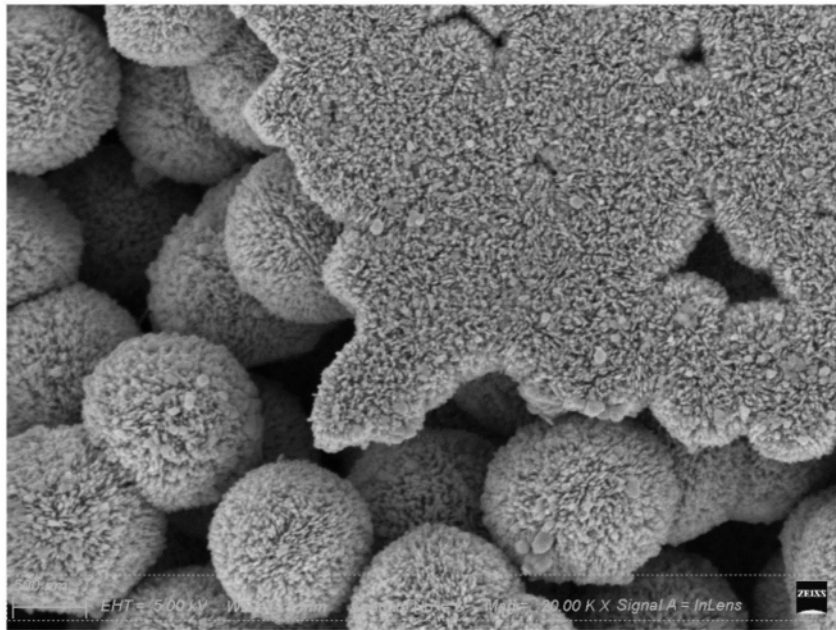


图5

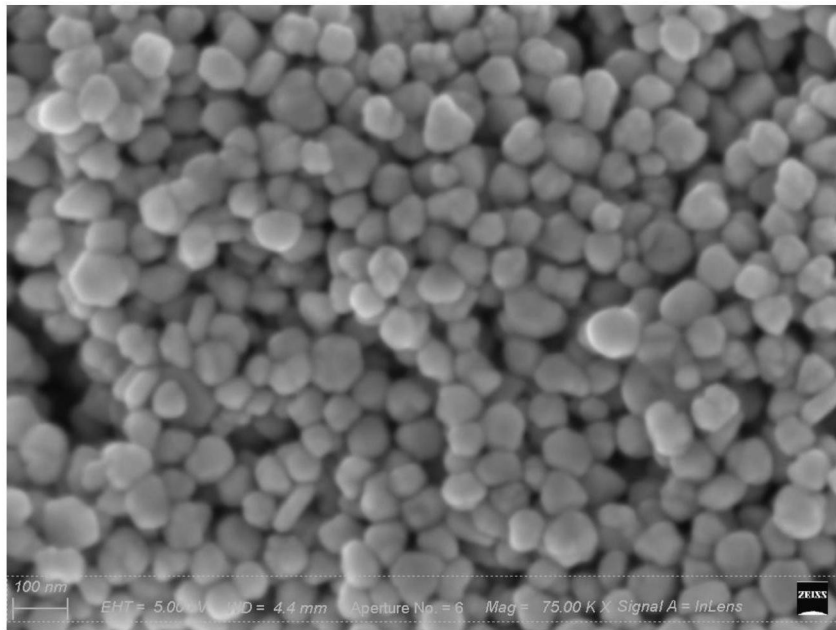


图6