



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114618552 B

(45) 授权公告日 2023. 11. 17

(21) 申请号 202210258884.5

C02F 1/72 (2006.01)

(22) 申请日 2022.03.16

C02F 101/34 (2006.01)

C02F 101/38 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114618552 A

(43) 申请公布日 2022.06.14

(73) 专利权人 中南林业科技大学

地址 410004 湖南省长沙市韶山南路498号
中南林业科技大学环境科学与工程学院

(56) 对比文件

CN 109603885 A, 2019.04.12

CN 109908936 A, 2019.06.21

CN 110449176 A, 2019.11.15

CN 113042082 A, 2021.06.29

叶珊珊等. 缺陷型石墨相氮化碳光催化剂的制备与应用研究进展.《科学通报》.2021, 第66卷(第30期), 第3822-3838页.

Sufeng An 等. High-Density Ultra-small Clusters and Single-Atom Fe Sites Embedded in Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄) for Highly Efficient Catalytic Advanced Oxidation Processes.《Nano》.2018, 第12卷第9441-9450页.

(72) 发明人 王慧 江虹辉 王平 李美芳

龚加敏 王子琦 司维 杨烨文

审查员 尚媛媛

(74) 专利代理机构 湖南岑信知识产权代理事务所(普通合伙) 43275

专利代理师 谷萍

(51) Int. Cl.

B01J 27/24 (2006.01)

B01J 23/745 (2006.01)

C02F 1/30 (2006.01)

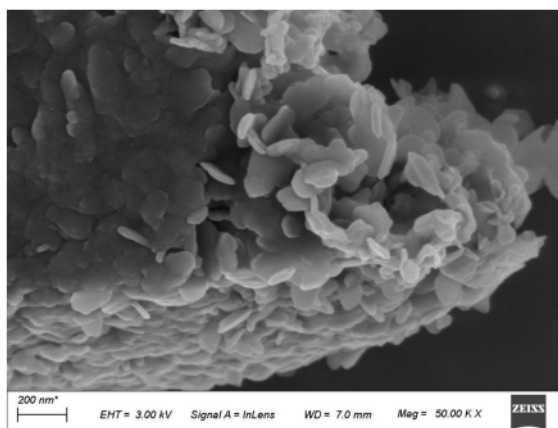
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳的制备及应用

(57) 摘要

本发明公开了一种3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳,其中主料按重量份计包括:三聚氰胺1-10份、尿素1-10份、无水乙醇10-100份、六水合氯化铁0.1-3份、氯化钠0.5-15份和泊洛沙姆1-10份。本发明通过制备缺陷态氮化碳,有效的解决了光生载流子复合速率快的问题,更有利于光生电子e⁻和光生空穴h⁺分离,增加了材料对污染物的氧化和还原能力,且改变了其形貌特征,材料从原有的单片层状堆叠为3D形态,π→π*的共轭体系形成增强了材料对可见光的吸收效率,并通过加入铁单原子催化剂,实现了与过氧化氢共同发生芬顿反应的能力,光芬顿的体系形成让材料能够高效的降解水中的四环素。



1. 一种3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳,其特征在于,其中主料按重量份计包括:三聚氰胺1-10份、尿素1-10份、无水乙醇10-100份、六水合氯化铁0.1-3份、氯化钠0.5-15份和泊洛沙姆1-10份,所述3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳的制备方法包括如下步骤:

步骤一:将三聚氰胺和尿素混合搅拌均匀后加入无水乙醇,将混合好的溶液超声振荡,随后放入磁力搅拌器中搅拌,再用油浴将溶液蒸干,取出蒸干后的混合固体研磨至粉末,将粉末置于马弗炉煅烧,得到缺陷态氮化碳材料;

步骤二:将步骤一中缺陷态氮化碳放入管式炉内在通氮气保护条件下,煅烧,制备得3D缺陷态氮化碳材料;

步骤三:将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NaCl 和泊洛沙姆置于烧杯中,加入适量超纯水和步骤二所得3D缺陷态氮化碳材料,油浴加热至干燥,研磨至粉末后冲洗,去除混合物内的杂质,离心取出沉淀物,沉淀物加适量的超纯水,放入光催化反应器中,以配备有400nm滤光片的氙灯作为可见光源还原材料,再次水洗、离心取出材料,然后在真空冷冻干燥机中干燥,制备得3D缺陷态单原子铁催化剂氮化碳;

所述步骤一中,油浴温度 80°C ,马弗炉温度设置为 500°C 恒温2h后,升温至 520°C 恒温2h;

所述步骤二中,管式炉以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 670°C 恒温3h;

所述步骤三中,油浴温度 80°C 。

2. 根据权利要求1所述的一种3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳,其特征在于:其中主料按重量份计包括:三聚氰胺1-3份、尿素2-5份、无水乙醇30-80份、氯化铁0.1-1份、氯化钠0.5-5份和泊洛沙姆6份。

3. 根据权利要求1所述的一种3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳,其特征在于:所述三聚氰胺、尿素和六水合氯化铁均为分析纯,纯度为99%。

4. 根据权利要求1所述的一种3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳,其特征在于:所述无水乙醇为分析纯,浓度为99.7%。

5. 根据权利要求1所述的一种3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳,其特征在于:所述氯化钠为分析纯,纯度为99.8%。

6. 一种如权利要求1-5中任意一项所述的一种3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳的制备方法,其特征在于:具体操作步骤为:

步骤一:将三聚氰胺和尿素混合搅拌均匀后加入无水乙醇,将混合好的溶液超声振荡,随后放入磁力搅拌器中搅拌,再用油浴将溶液蒸干,取出蒸干后的混合固体研磨至粉末,将粉末置于马弗炉煅烧,得到缺陷态氮化碳材料;

步骤二:将步骤一中缺陷态氮化碳放入管式炉内在通氮气保护条件下,煅烧,制备得3D缺陷态氮化碳材料;

步骤三:将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NaCl 和泊洛沙姆置于烧杯中,加入适量超纯水和步骤二所得3D缺陷态氮化碳材料,油浴加热至干燥,研磨至粉末后冲洗,去除混合物内的杂质,离心取出沉淀物,沉淀物加适量的超纯水,放入光催化反应器中,以配备有400nm滤光片的氙灯作为可见光源还原材料,再次水洗、离心取出材料,然后在真空冷冻干燥机中干燥,制备得3D缺陷态单原子铁催化剂氮化碳;

所述步骤一中,油浴温度 80°C ,马弗炉温度设置为 500°C 恒温2h后,升温至 520°C 恒温

2h;

所述步骤二中,管式炉以5°C/min的升温速率升至670°C恒温3h;

所述步骤三中,油浴温度80°C。

7.根据权利要求6所述的一种3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳的制备方法,其特征在于:所述步骤一中,超声振荡时间为1h,磁力搅拌时间为1h。

8.根据权利要求7所述的一种3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳的制备方法,其特征在于:所述步骤三中,可见光还原材料时间为2h,真空冷冻干燥机温度设置为-40至-60°C,压力设置为5-20pa。

9.一种如权利要求1-5任一项所述的3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳的应用,其特征在于:将适量的3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳加入待处理的废水中,开光并加入过氧化氢搅拌,等待反应完全。

一种3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳的制备及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及光芬顿材料技术领域,具体涉及一种3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳的制备及应用。

背景技术

[0002] 四环素因其具有广谱性、价格低、药效显著等特点,成为当前应用在医疗、养殖等领域最广泛的抗生素之一。

[0003] 四环素的滥用使其不同程度地存在于环境之中难以降解,从而使四环素长期在环境中累积,75%以上的四环素以活性形式排放到自然界中,可引起微生物菌群耐药等生态毒性,甚至进入食物链危害人类身体健康。

[0004] 传统治理水体中四环素污染的方法耗费高且成效差,因此,发明3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳的制备及应用来解决上述问题很有必要。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳的制备及应用,以解决技术中的上述不足之处。

[0006] 为了实现上述目的,本发明提供如下技术方案:一种3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳,其中主料按重量份计包括:三聚氰胺1-10份、尿素1-10份、无水乙醇10-100份、六水合氯化铁0.1-3份、氯化钠0.5-15份和泊洛沙姆1-10份。

[0007] 进一步的,在上述技术方案中,其中主料按重量份计包括:三聚氰胺1-3份、尿素2-5份、无水乙醇30-80份、氯化铁0.1-1份、氯化钠0.5-5份和泊洛沙姆6份。

[0008] 进一步的,在上述技术方案中,所述三聚氰胺、尿素和六水合氯化铁均为分析纯,纯度为99%。

[0009] 进一步的,在上述技术方案中,所述无水乙醇为分析纯,浓度为99.7%

[0010] 进一步的,在上述技术方案中,所述氯化钠为分析纯,纯度为99.8%。

[0011] 一种3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳的制备方法,具体操作步骤为:

[0012] 步骤一:将三聚氰胺和尿素混合搅拌均匀后加入无水乙醇,将混合好的溶液超声振荡,随后放入磁力搅拌器中搅拌,再用油浴将溶液蒸干,取出蒸干后的混合固体研磨至粉末,将粉末置于马弗炉煅烧,得到缺陷态氮化碳材料;

[0013] 步骤二:将步骤一中缺陷态氮化碳放入管式炉内在通氮气保护条件下,煅烧,制备得3D缺陷态氮化碳材料;

[0014] 步骤三:将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NaCl 和泊洛沙姆置于烧杯中,加入超纯水和步骤二所得3D缺陷态氮化碳材料,油浴加热至干燥,研磨至粉末后冲洗,去除混合物内的杂质,离心取出沉淀物,沉淀物加超纯水,放入光催化反应器中,以配备有400nm滤光片的氙灯作为可见光源还原材料,再次水洗、离心取出材料,然后在真空冷冻干燥机中干燥,制备得3D缺陷态单原子铁催化剂氮化碳。

[0015] 进一步的,在上述技术方案中,所述步骤一中,超声振荡时间为1h,磁力搅拌时间为1h,油浴温度80℃,马弗炉温度设置为500℃恒温2h后,升温至520℃恒温2h。

[0016] 进一步的,在上述技术方案中,所述步骤二中,管式炉以5℃/min的升温速率升至670℃恒温3h。

[0017] 进一步的,在上述技术方案中,所述步骤三中,油浴温度80℃,可见光还原材料时间为,真空冷冻干燥机温度设置为-40℃,压力设置为5pa。

[0018] 一种3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳的应用,将适量的3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳加入待处理的废水中,开光并加入过氧化氢搅拌,等待反应完全。

[0019] 在上述技术方案中,本发明提供的技术效果和优点:

[0020] 1、通过制备缺陷态氮化碳,有效的解决了光生载流子复合速率快的问题,更有利于光生电子 e^- 和光生空穴 h^+ 分离,增加了材料对污染物的氧化和还原能力;

[0021] 2、通过制备3D形态缺陷氮化碳,改变了其形貌特征,材料从原有的单片层状堆叠为3D形态, $\pi \rightarrow \pi^*$ 的共轭体系形成增强了材料对可见光的吸收效率;

[0022] 3、通过制备3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳,加入铁单原子催化剂,实现了与过氧化氢共同发生芬顿反应的能力,光芬顿的体系形成让材料能够高效的降解水中的四环素。

附图说明

[0023] 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、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅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。

[0024] 图1为本发明的扫描电子显微镜;

[0025] 图2为本发明的实施例5降解四环素曲线示意图。

具体实施方式

[0026] 为了使本领域的技术人员更好地理解本发明的技术方案,下面将结合附图对本发明作进一步的详细介绍。

[0027] 实施例1:

[0028] 一种3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳,其中主料按重量份计包括:三聚氰胺1-3份、尿素2-5份、无水乙醇30-80份、氯化铁0.1-1份、氯化钠0.5-5份和泊洛沙姆6份。

[0029] 优选的,所述三聚氰胺、尿素和六水合氯化铁均为分析纯,纯度为99%。

[0030] 优选的,所述无水乙醇为分析纯,浓度为99.7%。

[0031] 优选的,所述氯化钠为分析纯,纯度为99.8%

[0032] 一种3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳的制备及应用,包括以下步骤:

[0033] 步骤一:将1份三聚氰胺和2份尿素混合搅拌均匀后加入50份无水乙醇,将混合好的溶液超声振荡1h,随后放入磁力搅拌器中搅拌1h,再以80℃油浴将溶液蒸干,取出蒸干后的混合固体研磨至粉末,将粉末置于马弗炉煅烧,马弗炉温度设置为500℃恒温2h后,升温至520℃恒温2h,得到缺陷态氮化碳材料;

[0034] 步骤二:缺陷态氮化碳放入管式炉内在通氮气保护条件下,以5°C/min的升温速率升至670°C恒温3h煅烧,制备得3D缺陷态氮化碳材料;

[0035] 步骤三:将1份 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、5份 NaCl 和6份泊洛沙姆置于烧杯中,加入适量超纯水和上述步骤所得3D缺陷态氮化碳材料,以80°C油浴加热至干燥,研磨至粉末后冲洗,去除混合物内的杂质,离心取出沉淀物,沉淀物加超纯水,放入光催化反应器中,以配备有400nm滤光片的氙灯作为可见光源还原材料2h,再次水洗、离心取出材料,然后在真空冷冻干燥机中以-40°C,压力为5pa干燥,制备得3D缺陷态单原子铁催化剂氮化碳。

[0036] 一种3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳的应用:

[0037] 将适量的3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳加入待处理的四环素废水中,黑暗条件下搅拌30min后开光并加入过氧化氢搅拌90min,最终加入0.1g材料对体积为100mL 40mg/L四环素的去除率达到90.7%。

[0038] 实施例2:

[0039] 一种3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳,其中主料按重量份计包括:三聚氰胺1-3份、尿素2-5份、无水乙醇30-80份、氯化铁0.1-1份、氯化钠0.5-5份和泊洛沙姆6份。

[0040] 优选的,所述三聚氰胺、尿素和六水合氯化铁均为分析纯,纯度为99%。

[0041] 优选的,所述无水乙醇为分析纯,浓度为99.7%。

[0042] 优选的,所述氯化钠为分析纯,纯度为99.8%

[0043] 一种3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳的制备及应用,包括以下步骤:

[0044] 步骤一:将1份三聚氰胺和5份尿素混合搅拌均匀后加入50份无水乙醇,将混合好的溶液超声振荡1h,随后放入磁力搅拌器中搅拌1h,再以80°C油浴将溶液蒸干,取出蒸干后的混合固体研磨至粉末,将粉末置于马弗炉煅烧,马弗炉温度设置为500°C恒温2h后,升温至520°C恒温2h,得到缺陷态氮化碳材料;

[0045] 步骤二:缺陷态氮化碳放入管式炉内在通氮气保护条件下,以5°C/min的升温速率升至670°C恒温3h煅烧,制备得3D缺陷态氮化碳材料;

[0046] 步骤三:将1份 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、5份 NaCl 和6份泊洛沙姆置于烧杯中,加入适量超纯水和上述步骤所得3D缺陷态氮化碳材料,以80°C油浴加热至干燥,研磨至粉末后冲洗,去除混合物内的杂质,离心取出沉淀物,沉淀物加超纯水,放入光催化反应器中,以配备有400nm滤光片的氙灯作为可见光源还原材料2h,再次水洗、离心取出材料,然后在真空冷冻干燥机中以-40°C,压力为5pa干燥,制备得3D缺陷态单原子铁催化剂氮化碳。

[0047] 一种3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳的应用:

[0048] 将适量的3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳加入待处理的四环素废水中,黑暗条件下搅拌30min后开光并加入过氧化氢搅拌90min,最终加入0.1g材料对体积为100mL 40mg/L四环素的去除率达到86.3%。

[0049] 实施例3:

[0050] 一种3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳,其中主料按重量份计包括:三聚氰胺1-3份、尿素2-5份、无水乙醇30-80份、氯化铁0.1-1份、氯化钠0.5-5份和泊洛沙姆6份。

[0051] 优选的,所述三聚氰胺、尿素和六水合氯化铁均为分析纯,纯度为99%。

[0052] 优选的,所述无水乙醇为分析纯,浓度为99.7%。

[0053] 优选的,所述氯化钠为分析纯,纯度为99.8%

[0054] 一种3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳的制备及应用,包括以下步骤:

[0055] 步骤一:将3份三聚氰胺和2份尿素混合搅拌均匀后加入50份无水乙醇,将混合好的溶液超声振荡1h,随后放入磁力搅拌器中搅拌1h,再以80℃油浴将溶液蒸干,取出蒸干后的混合固体研磨至粉末,将粉末置于马弗炉煅烧,马弗炉温度设置为500℃恒温2h后,升温至520℃恒温2h,得到缺陷态氮化碳材料;

[0056] 步骤二:缺陷态氮化碳放入管式炉内在通氮气保护条件下,以5℃/min的升温速率升至670℃恒温3h煅烧,制备得3D缺陷态氮化碳材料;

[0057] 步骤三:将1份 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、5份NaCl和6份泊洛沙姆置于烧杯中,加入适量超纯水和上述步骤所得3D缺陷态氮化碳材料,以80℃油浴加热至干燥,研磨至粉末后冲洗,去除混合物内的杂质,离心取出沉淀物,沉淀物加超纯水,放入光催化反应器中,以配备有400nm滤光片的氙灯作为可见光源还原材料2h,再次水洗、离心取出材料,然后在真空冷冻干燥机中以-40℃,压力为5pa干燥,制备得3D缺陷态单原子铁催化剂氮化碳。

[0058] 一种3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳的应用:

[0059] 将适量的3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳加入待处理的四环素废水中,黑暗条件下搅拌30min后开光并加入过氧化氢搅拌90min,最终加入0.1g材料对体积为100mL 40mg/L四环素的去除率达到81.6%。

[0060] 实施例4:

[0061] 一种3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳的制备及应用,包括以下步骤:

[0062] 一种3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳,其中主料按重量份计包括:三聚氰胺1-3份、尿素2-5份、无水乙醇30-80份、氯化铁0.1-1份、氯化钠0.5-5份。

[0063] 优选的,所述三聚氰胺、尿素和六水合氯化铁均为分析纯,纯度为99%。

[0064] 优选的,所述无水乙醇为分析纯,浓度为99.7%。

[0065] 优选的,所述氯化钠为分析纯,纯度为99.8%

[0066] 一种3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳的制备及应用,包括以下步骤:

[0067] 步骤一:将1份三聚氰胺和2份尿素混合搅拌均匀后加入50份无水乙醇,将混合好的溶液超声振荡1h,随后放入磁力搅拌器中搅拌1h,再以80℃油浴将溶液蒸干,取出蒸干后的混合固体研磨至粉末,将粉末置于马弗炉煅烧,马弗炉温度设置为500℃恒温2h后,升温至520℃恒温2h,得到缺陷态氮化碳材料;

[0068] 步骤二:缺陷态氮化碳放入管式炉内在通氮气保护条件下,以5℃/min的升温速率升至670℃恒温3h煅烧,制备得3D缺陷态氮化碳材料;

[0069] 步骤三:将0.1份 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、5份NaCl和6份泊洛沙姆置于烧杯中,加入适量超纯水和上述步骤所得3D缺陷态氮化碳材料,以80℃油浴加热至干燥,研磨至粉末后冲洗,去除混合物内的杂质,离心取出沉淀物,沉淀物加超纯水,放入光催化反应器中,以配备有400nm滤光片的氙灯作为可见光源还原材料2h,再次水洗、离心取出材料,然后在真空冷冻干燥机中以-40℃,压力为5pa干燥,制备得3D缺陷态单原子铁催化剂氮化碳。

[0070] 一种3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳的应用:

[0071] 将适量的3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳加入待处理的四环素废水中,黑暗条件下搅拌30min后开光并加入过氧化氢搅拌90min,最终加入0.1g材料对体积为100mL 40mg/L四环素的去除率达到99.1%。

[0072] 实施例5:

[0073] 一种3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳,其中主料按重量份计包括:三聚氰胺1-3份、尿素2-5份、无水乙醇30-80份、氯化铁0.1-1份、氯化钠0.5-5份和泊洛沙姆6份。

[0074] 优选的,所述三聚氰胺、尿素和六水合氯化铁均为分析纯,纯度为99%。

[0075] 优选的,所述无水乙醇为分析纯,浓度为99.7%。

[0076] 优选的,所述氯化钠为分析纯,纯度为99.8%。

[0077] 一种3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳的制备及应用,包括以下步骤:

[0078] 步骤一:将1份三聚氰胺和2份尿素混合搅拌均匀后加入50份无水乙醇,将混合好的溶液超声振荡1h,随后放入磁力搅拌器中搅拌1h,再以80℃油浴将溶液蒸干,取出蒸干后的混合固体研磨至粉末,将粉末置于马弗炉煅烧,马弗炉温度设置为500℃恒温2h后,升温至520℃恒温2h,得到缺陷态氮化碳材料;

[0079] 步骤二:缺陷态氮化碳放入管式炉内在通氮气保护条件下,以5℃/min的升温速率升至670℃恒温3h煅烧,制备得3D缺陷态氮化碳材料;

[0080] 步骤三:将0.1份 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.5份NaCl和6份泊洛沙姆置于烧杯中,加入适量超纯水和上述步骤所得3D缺陷态氮化碳材料,以80℃油浴加热至干燥,研磨至粉末后冲洗,去除混合物内的杂质,离心取出沉淀物,沉淀物加超纯水,放入光催化反应器中,以配备有400nm滤光片的氙灯作为可见光源还原材料2h,再次水洗、离心取出材料,然后在真空冷冻干燥机中以-40℃,压力为5pa干燥,制备得3D缺陷态单原子铁催化剂氮化碳。

[0081] 一种3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳的应用:

[0082] 将适量的3D缺陷态铁单原子催化剂氮化碳加入待处理的四环素废水中,黑暗条件下搅拌30min后开光并加入过氧化氢搅拌90min,最终加入0.1g材料对体积为100mL 40mg/L四环素的去除率达到99.7%。

[0083] 根据实施例1-5得出下表:

[0084]	去除率
实施例1	90.6%
实施例2	86.3%
实施例3	81.6%
实施例4	99.1%
实施例5	99.7%

[0085] 由上表可知,实施例5中原材料比例适中,四环素去除率最高。

[0086] 以上只通过说明的方式描述了本发明的某些示范性实施例,毋庸置疑,对于本领域的普通技术人员,在不偏离本发明的精神和范围的情况下,可以用各种不同的方式对所描述的实施例进行修正。因此,上述附图和描述在本质上是说明性的,不应理解为对本发明权利要求保护范围的限制,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

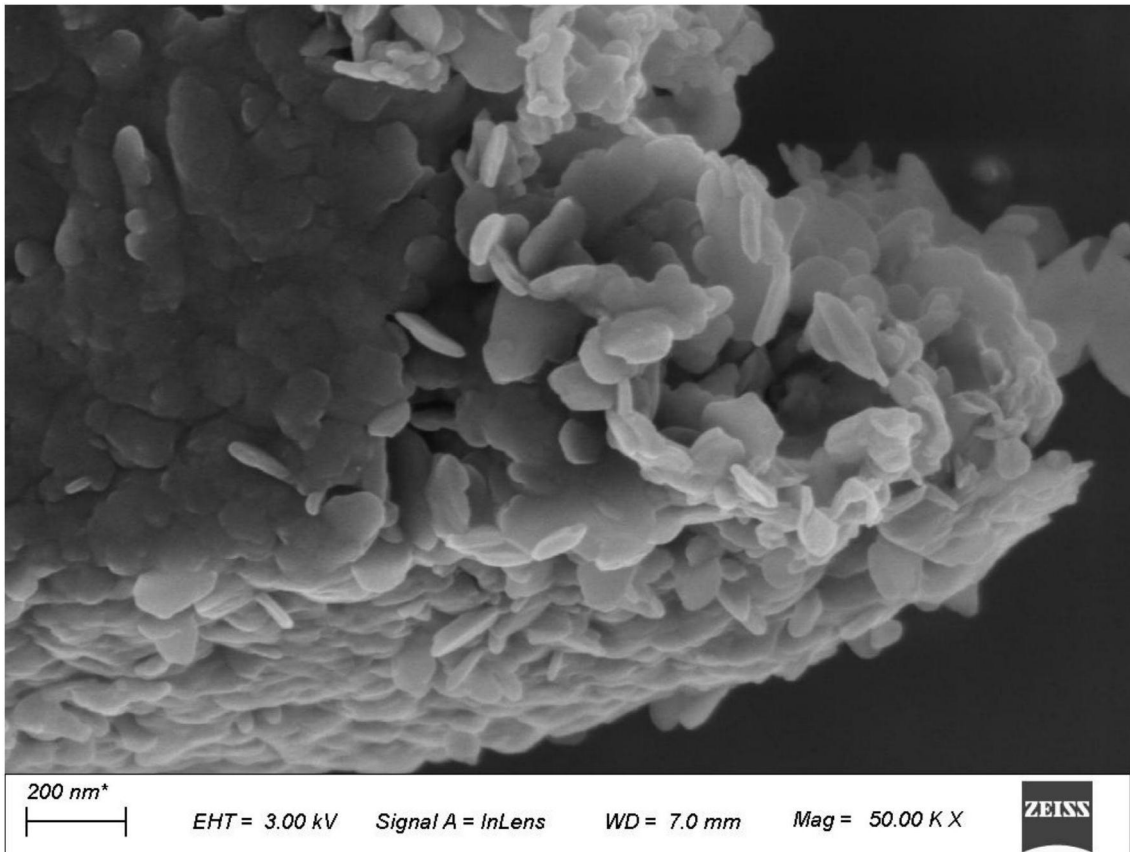


图1

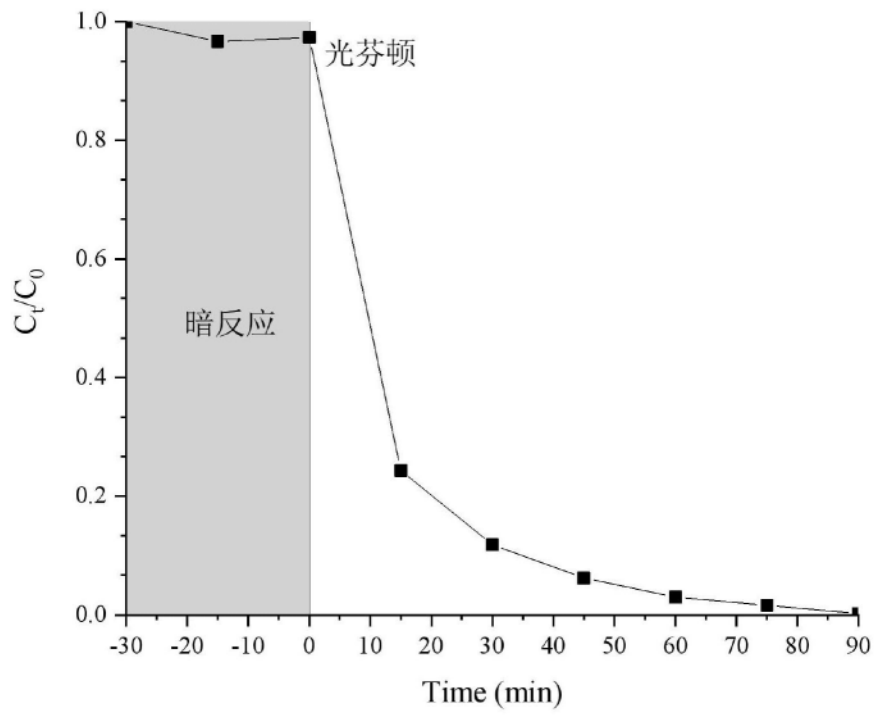


图2