



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114939431 A

(43) 申请公布日 2022. 08. 26

(21) 申请号 202210779618.7

(22) 申请日 2022.07.04

(71) 申请人 浙江理工大学

地址 311215 浙江省杭州市经济技术开发区白杨街道2号大街928号

(72) 发明人 陈凤凤 马小敏 张鑫 王婷婷 高俊阔

(74) 专利代理机构 新余市渝星知识产权代理事务所(普通合伙) 36124

专利代理师 廖平

(51) Int. Cl.

B01J 27/24 (2006.01)

C07D 317/36 (2006.01)

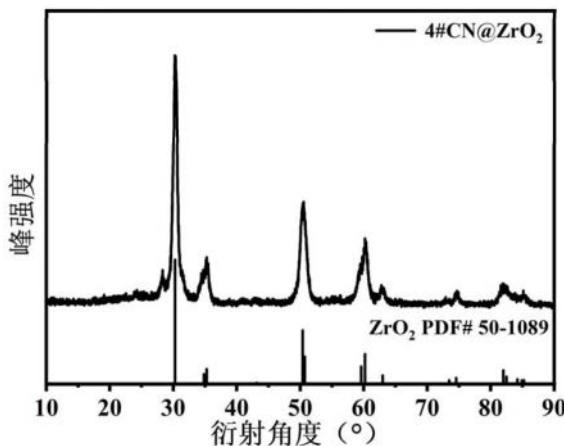
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

CN@ZrO₂复合材料及其在催化CO₂与环氧化物环加成反应中的应用

(57) 摘要

本发明公开了CN@ZrO₂复合材料及其在催化CO₂与环氧化物环加成反应中的应用,CN@ZrO₂复合材料制备方法包括:将金属盐、有机配体分别溶于溶剂中,得到金属盐溶液和有机配体溶液;将有机配体溶液和金属盐溶液混合,并加入酸作为调节剂,油浴反应一段时间后,冷却至室温后,经过离心、洗涤、干燥得到UiO-66;将咪唑溴盐、UiO-66粉末溶于溶剂中,搅拌、抽真空,干燥后得到咪唑溴盐@UiO-66复合材料;将所得咪唑溴盐@UiO-66复合材料在惰性气氛中煅烧,得到CN@ZrO₂复合材料。根据本发明制备的CN@ZrO₂复合材料兼具Lewis酸性位点(ZrO₂)和亲核位点(Br离子),用于无助催化剂的CO₂与环氧氯丙烷环加成制备碳酸环氯丙烯酯反应,表现出优异的催化性能。



1. CN@ZrO₂复合材料的制备方法,其特征在于包括以下步骤:
 - S1、将金属盐、有机配体分别溶于溶剂中,得到金属盐溶液和有机配体溶液;
 - S2、将有机配体溶液和金属盐溶液混合,并加入酸作为调节剂,油浴反应一段时间后,冷却至室温后,经过离心、洗涤、干燥得到UiO-66;
 - S3、将咪唑溴盐、UiO-66粉末溶于溶剂中,搅拌、抽真空,干燥后得到咪唑溴盐@UiO-66复合材料;
 - S4、将所得咪唑溴盐@UiO-66复合材料在惰性气氛中煅烧,得到氮掺杂的多孔碳与ZrO₂的复合材料CN@ZrO₂。
2. 根据权利要求1所述的CN@ZrO₂复合材料的制备方法,其特征在于:所述步骤S1中金属盐为ZrCl₄,所述有机配体为对苯二甲酸,所述溶剂为N,N-二甲基甲酰胺。
3. 根据权利要求2所述的CN@ZrO₂复合材料的制备方法,其特征在于:所述步骤S2中酸为冰醋酸,所述油浴温度为100~130℃,所述反应时间为4小时。
4. 根据权利要求3所述的CN@ZrO₂复合材料的制备方法,其特征在于:所述步骤S3中咪唑溴盐为BmimBr、EmimBr、OmimBr中的一种或多种,所述溶剂为甲醇和/或乙醇。
5. 根据权利要求1-4任一项所述的CN@ZrO₂复合材料的制备方法,其特征在于:所述步骤S4中惰性气体为N₂,所述煅烧温度为500~1000℃,煅烧时间为1~4小时,升温速率为2~10℃/min。
6. 根据权利要求5所述的CN@ZrO₂复合材料的制备方法,其特征在于:所述步骤S2中,洗涤过程采用甲醇和/或乙醇和/或N,N-二甲基甲酰胺洗涤,所述干燥方法为真空干燥,所述干燥温度为60~120℃,所述干燥时间为10~18小时。
7. 根据权利要求6所述的CN@ZrO₂复合材料的制备方法,其特征在于:所述步骤S3中咪唑溴盐与UiO-66粉末的质量比为0.25~1.00,所述搅拌温度为20~40℃,所述搅拌时间为12~48小时,所述抽真空温度为50~80℃,所述抽真空时间为2~6小时,所述干燥为真空干燥10~18小时,所述干燥温度为40~80℃。
8. CN@ZrO₂复合材料,其特征在于:根据权利要求1-7任一项所述的方法制备得到。
9. CN@ZrO₂复合材料应用方法,其特征在于,应用于催化CO₂与环氧氯丙烷环加成制备碳酸环氯丙烯酯。
 10. 根据权利要求9所述的CN@ZrO₂复合材料的应用方法,其特征在于包括如下步骤:将环氧氯丙烷、CN@ZrO₂复合材料和N,N-二甲基甲酰胺加入到史莱克管中,并连接CO₂气球,对史莱克管抽真空并进行CO₂气体交换,加热搅拌反应,所述反应温度为80~120℃,所述反应时间为10~15小时。

CN@ZrO₂复合材料及其在催化CO₂与环氧化物环加成反应中的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及复合材料制备与应用领域,尤其涉及CN@ZrO₂复合材料的制备方法及其在催化CO₂与环氧化物环加成反应中的应用。

背景技术

[0002] 快速发展的现代工业造成了大量碳排放,导致全球变暖和海洋酸化加剧,严重威胁到人类的生存和发展。尽管有不良影响,但CO₂是一种廉价、丰富、可再生和无毒的碳资源,可以固定在各种增值的化学原料中。在所有的CO₂固定策略中,CO₂与环氧化物环加成形成环状碳酸酯被认为是最有前途的方法之一,因为它具有高原子经济性(100%)、更环保和多种结构等优点,可进一步转化为多种精细化学品,创造近千倍的经济效益。此外,与尿素和肥料等其他CO₂基产品相比,以CO₂为原料合成环状碳酸酯可将CO₂长期固定,符合绿色环保化学的要求。因此,迫切需要寻找能高效催化CO₂与环氧化物环加成反应的材料。

[0003] 在所有潜在的功能材料中,金属-有机框架(MOFs)因其孔径尺寸可调、易功能化、优异的CO₂吸附能力等优点,被认为是CO₂与环氧化物环加成的良好催化剂。例如,杨其浩等人通过修饰连接体上的官能团,制备了一系列不同浓度配体缺陷的Ce-UiO-66-X(X=F,H,Me,OMe),在相同条件下(1bar CO₂,60°C,6h,TBAB作助催化剂),Ce-UiO-66-F对CO₂与环氧丙醇环加成反应的催化产率最高(96%) (Ynag,Q.H.;Wang,Y.M.;Tang,X.;Zhang,Q.J.;Dai,S.;Peng,H.T.;Lin,Y.C.;Tian,Z.Q.;Lu,Z.Y.;Chen,L.Ligand defect density regulation in metal-organic frameworks by functional group engineering on linkers.Nano Lett.,2022,22,838-845.)。Dae-Won Park等人采用溶剂热法和调制法合成了缺陷MOF-801(D),该材料在CO₂与环氧氯丙烷环加成反应表现出优异的催化性能,碳酸环氯丙烯酯的收率达到92.4%(0.1MPa CO₂,80°C,15h,TBAB作助催化剂),但若催化体系中无TBAB,反应几乎不发生(产率3.08%) (Gu,Y.J.;Anjali,B.A.;Yoon,S.;Choe,Y.;Chung,Y.G.;Park,D.W.Defect-engineered MOF-801for cycloaddition of CO₂ with epoxides.J.Mater.Chem.A,2022,10,10051-10061.)。综上,目前大多数MOFs催化剂需要助催化剂(如TBAB)才能在CO₂与环氧化物环加成反应中具有优异的催化效率,这无疑会产生额外的废物、导致催化剂浸出和环境污染,同时增加产品分离的实际难度。因此,设计制备用于无助催化剂条件下,高效催化CO₂与环氧化物环加成反应的MOFs基催化剂是必要的,但仍然具有挑战性。

发明内容

[0004] 针对现有技术的不足,本发明旨在研制出无助催化剂条件下,高效催化CO₂与环氧化物环加成反应的MOFs基催化剂。

[0005] 本发明通过以下技术方案实现:

[0006] CN@ZrO₂复合材料的制备方法,包括以下步骤:

- [0007] S1、将金属盐、有机配体分别溶于溶剂中,得到金属盐溶液和有机配体溶液;
- [0008] S2、将有机配体溶液和金属盐溶液混合,并加入酸作为调节剂,油浴反应一段时间后,冷却至室温后,经过离心、洗涤、干燥得到UiO-66;
- [0009] S3、将咪唑溴盐、UiO-66粉末溶于溶剂中,搅拌、抽真空,干燥后得到咪唑溴盐@UiO-66复合材料;
- [0010] S4、将所得咪唑溴盐@UiO-66复合材料在惰性气氛中煅烧,得到氮掺杂的多孔碳与ZrO₂的复合材料CN@ZrO₂。
- [0011] 优选的,所述步骤S1中金属盐为ZrCl₄,所述有机配体为对苯二甲酸,所述溶剂为N,N-二甲基甲酰胺。
- [0012] 优选的,所述步骤S2中酸为冰醋酸,所述油浴温度为100~130℃,所述反应时间为4小时。
- [0013] 优选的,所述步骤S3中咪唑溴盐为BmimBr、EmimBr、OmimBr中的一种或多种,所述溶剂为甲醇和/或乙醇。
- [0014] 优选的,所述步骤S4中惰性气体为N₂,所述煅烧温度为500~1000℃,煅烧时间为1~4小时,升温速率为2~10℃/min。
- [0015] 优选的,所述步骤S2中,洗涤过程采用甲醇和/或乙醇和/或N,N-二甲基甲酰胺洗涤,所述干燥方法为真空干燥,所述干燥温度为60~120℃,所述干燥时间为10~18小时。
- [0016] 优选的,所述步骤S3中咪唑溴盐与UiO-66粉末的质量比为0.25~1.00,所述搅拌温度为20~40℃,所述搅拌时间为12~48小时,所述抽真空温度为50~80℃,所述抽真空时间为2~6小时,所述干燥为真空干燥10~18小时,所述干燥温度为40~80℃。
- [0017] CN@ZrO₂复合材料,根据任一项所述的方法制备得到。
- [0018] CN@ZrO₂复合材料应用方法,应用于催化CO₂与环氧氯丙烷环加成制备碳酸环氯丙烯酯。
- [0019] 优选的,包括如下步骤:将环氧氯丙烷、CN@ZrO₂复合材料和N,N-二甲基甲酰胺加入到史莱克管中,并连接CO₂气球,对史莱克管抽真空并进行CO₂气体交换,加热搅拌反应,所述反应温度为80~120℃,所述反应时间为10~15小时。
- [0020] 本发明相对于现有技术,具有如下的优点及有益效果:
- [0021] 1、本发明的制备方法,操作简单快捷,绿色环保,成本低廉。
- [0022] 2、本发明采用离子液体@MOFs复合材料制备衍生物,相比较MOFs直接热解,具有更分散的ZrO₂纳米粒子和多级孔结构,具有很好的实际应用价值。
- [0023] 3、采用本发明制备方法得到的CN@ZrO₂复合材料,兼具Lewis酸性位点(ZrO₂)和亲核位点(Br离子),无需助催化剂,即可在CO₂与环氧氯丙烷环加成反应中表现出优异的催化性能。
- [0024] 4、本发明将为制备无助催化剂高效催化CO₂与环氧化物环加成反应的多相MOFs基催化剂提供思路。

附图说明

- [0025] 图1为实施例4得到的4#CN@ZrO₂的XRD图;
- [0026] 图2为实施例4得到的4#CN@ZrO₂的SEM图;

[0027] 图3为对比例得到的 ZrO_2 和实施例4得到的 $4\#CN@ZrO_2$ 的 N_2 吸脱附等温线图；

[0028] 图4为实施例4得到的 $4\#CN@ZrO_2$ 在 CO_2 与环氧氯丙烷环加成制备碳酸环氯丙烯酯反应中的性能图。

具体实施方式

[0029] 下面将结合本发明的实施例中的附图，对本发明的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。需要说明的是，在不冲突的情况下，本发明中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。

[0030] 以下实施例中的 $CN@ZrO_2$ 复合材料为氮掺杂的多孔碳与 ZrO_2 的复合材料，其中CN为咪唑溴盐(BmimBr或EmimBr或OmimBr)经高温热解得到。

[0031] 实施例1

[0032] 本实施例使用本发明方法制备 $CN@ZrO_2$ 复合材料，实施过程如下：

[0033] (1) 将 $ZrCl_4$ (0.615mmol) 溶解于25mLDMF中，将对苯二甲酸(0.615mmol) 溶解于25mLDMF中；

[0034] (2) 将步骤(1)中的两种溶液混合，并加入8mL冰醋酸作为调节剂，120℃油浴反应4小时，冷却至室温后，经过离心、DMF洗涤、100℃真空干燥12小时后得到UiO-66；

[0035] (3) 将BmimBr (50mg)、UiO-66 (200mg) 粉末溶于40mL甲醇中，室温搅拌24小时，80℃抽真空3小时，60℃真空干燥12小时后得到1#BmimBr@UiO-66复合材料；

[0036] (4) 称取步骤(3)所得1#BmimBr@UiO-66 (200mg) 送入管式炉在氮气气氛下煅烧，升温速率为5℃/min，600℃恒温2小时，冷却至室温后取出，所制得的1# $CN@ZrO_2$ 材料可以直接应用。

[0037] 实施例2

[0038] 本实施例使用本发明方法制备 $CN@ZrO_2$ 复合材料，实施过程如下：

[0039] (1) 将 $ZrCl_4$ (0.615mmol) 溶解于25mLDMF中，将对苯二甲酸(0.615mmol) 溶解于25mLDMF中；

[0040] (2) 将步骤(1)中的两种溶液混合，并加入8mL冰醋酸作为调节剂，120℃油浴反应4小时，冷却至室温后，经过离心、DMF洗涤、100℃真空干燥12小时后得到UiO-66；

[0041] (3) 将BmimBr (100mg)、UiO-66 (200mg) 粉末溶于40mL甲醇中，室温搅拌24小时，80℃抽真空3小时，60℃真空干燥12小时后得到2#BmimBr@UiO-66复合材料；

[0042] (4) 称取步骤(3)所得2#BmimBr@UiO-66 (200mg) 送入管式炉在氮气气氛下煅烧，升温速率为5℃/min，600℃恒温2小时，冷却至室温后取出，所制得的2# $CN@ZrO_2$ 材料可以直接应用。

[0043] 实施例3

[0044] 本实施例使用本发明方法制备 $CN@ZrO_2$ 复合材料，实施过程如下：

[0045] (1) 将 $ZrCl_4$ (0.615mmol) 溶解于25mLDMF中，将对苯二甲酸(0.615mmol) 溶解于25mLDMF中；

[0046] (2) 将步骤(1)中的两种溶液混合，并加入8mL冰醋酸作为调节剂，120℃油浴反应4

小时,冷却至室温后,经过离心、DMF洗涤、100℃真空干燥12小时后得到UiO-66;

[0047] (3) 将BmimBr (150mg)、UiO-66 (200mg) 粉末溶于40mL甲醇中,室温搅拌24小时,80℃抽真空3小时,60℃真空干燥12小时后得到3#BmimBr@UiO-66复合材料;

[0048] (4) 称取步骤(3)所得3#BmimBr@UiO-66 (200mg) 送入管式炉在氮气气氛下煅烧,升温速率为5℃/min,600℃恒温2小时,冷却至室温后取出,所制得的3#CN@ZrO₂材料可以直接应用。

[0049] 实施例4

[0050] 本实施例使用本发明方法制备CN@ZrO₂复合材料,实施过程如下:

[0051] (1) 将ZrCl₄ (0.615mmol) 溶解于25mLDMF中,将对苯二甲酸 (0.615mmol) 溶解于25mLDMF中;

[0052] (2) 将步骤(1)中的两种溶液混合,并加入8mL冰醋酸作为调节剂,120℃油浴反应4小时,冷却至室温后,经过离心、DMF洗涤、100℃真空干燥12小时后得到UiO-66;

[0053] (3) 将BmimBr (200mg)、UiO-66 (200mg) 粉末溶于20mL甲醇中,室温搅拌24小时,80℃抽真空3小时,60℃真空干燥12小时后得到4#BmimBr@UiO-66复合材料;

[0054] (4) 称取步骤(3)所得4#BmimBr@UiO-66 (200mg) 送入管式炉在氮气气氛下煅烧,升温速率为5℃/min,600℃恒温2小时,冷却至室温后取出,所制得的4#CN@ZrO₂材料可以直接应用。

[0055] 实施例5

[0056] 本实施例使用本发明方法制备CN@ZrO₂复合材料,实施过程如下:

[0057] (1) 将ZrCl₄ (0.615mmol) 溶解于25mLDMF中,将对苯二甲酸 (0.615mmol) 溶解于25mLDMF中;

[0058] (2) 将步骤(1)中的两种溶液混合,并加入8mL冰醋酸作为调节剂,120℃油浴反应4小时,冷却至室温后,经过离心、DMF洗涤、100℃真空干燥12小时后得到UiO-66;

[0059] (3) 将BmimBr (200mg)、UiO-66 (200mg) 粉末溶于40mL甲醇中,25℃搅拌24小时,80℃抽真空3小时,60℃真空干燥12小时后得到5#BmimBr@UiO-66复合材料;

[0060] (4) 称取步骤(3)所得5#BmimBr@UiO-66 (200mg) 送入管式炉在氮气气氛下煅烧,升温速率为5℃/min,500℃恒温2小时,冷却至室温后取出,所制得的5#CN@ZrO₂材料可以直接应用。

[0061] 实施例6

[0062] 本实施例使用本发明方法制备CN@ZrO₂复合材料,实施过程如下:

[0063] (1) 将ZrCl₄ (0.615mmol) 溶解于25mLDMF中,将对苯二甲酸 (0.615mmol) 溶解于25mLDMF中;

[0064] (2) 将步骤(1)中的两种溶液混合,并加入8mL冰醋酸作为调节剂,120℃油浴反应4小时,冷却至室温后,经过离心、DMF洗涤、100℃真空干燥12小时后得到UiO-66;

[0065] (3) 将BmimBr (200mg)、UiO-66 (200mg) 粉末溶于40mL甲醇中,室温搅拌24小时,80℃抽真空3小时,60℃真空干燥12小时后得到6#BmimBr@UiO-66复合材料;

[0066] (4) 称取步骤(3)所得6#BmimBr@UiO-66 (200mg) 送入管式炉在氮气气氛下煅烧,升温速率为5℃/min,700℃恒温2小时,冷却至室温后取出,所制得的6#CN@ZrO₂材料可以直接应用。

[0067] 实施例7

[0068] 本实施例使用本发明方法制备CN@ZrO₂复合材料,实施过程如下:

[0069] (1) 将ZrCl₄ (0.615mmol) 溶解于25mLDMF中,将对苯二甲酸(0.615mmol) 溶解于25mLDMF中;

[0070] (2) 将步骤(1)中的两种溶液混合,并加入8mL冰醋酸作为调节剂,120℃油浴反应4小时,冷却至室温后,经过离心、DMF洗涤、100℃真空干燥12小时后得到UiO-66;

[0071] (3) 将BmimBr (200mg)、UiO-66 (200mg) 粉末溶于40mL甲醇中,室温搅拌24小时,80℃抽真空3小时,60℃真空干燥12小时后得到7#BmimBr@UiO-66复合材料;

[0072] (4) 称取步骤(3)所得7#BmimBr@UiO-66 (200mg) 送入管式炉在氮气气氛下煅烧,升温速率为5℃/min,600℃恒温1小时,冷却至室温后取出,所制得的7#CN@ZrO₂材料可以直接应用。

[0073] 实施例8

[0074] 本实施例使用本发明方法制备CN@ZrO₂复合材料,实施过程如下:

[0075] (1) 将ZrCl₄ (0.615mmol) 溶解于25mLDMF中,将对苯二甲酸(0.615mmol) 溶解于25mLDMF中;

[0076] (2) 将步骤(1)中的两种溶液混合,并加入8mL冰醋酸作为调节剂,120℃油浴反应4小时,冷却至室温后,经过离心、DMF洗涤、100℃真空干燥12小时后得到UiO-66;

[0077] (3) 将BmimBr (200mg)、UiO-66 (200mg) 粉末溶于20mL甲醇中,室温搅拌24小时,80℃抽真空3小时,60℃真空干燥12小时后得到8#BmimBr@UiO-66复合材料;

[0078] (4) 称取步骤(3)所得8#BmimBr@UiO-66 (200mg) 送入管式炉在氮气气氛下煅烧,升温速率为5℃/min,600℃恒温3小时,冷却至室温后取出,所制得的8#CN@ZrO₂材料可以直接应用。

[0079] 对比例1

[0080] 本实施例使用本发明方法制备ZrO₂材料,实施过程如下:

[0081] (1) 将ZrCl₄ (0.615mmol) 溶解于25mLDMF中,将对苯二甲酸(0.615mmol) 溶解于25mLDMF中;

[0082] (2) 将步骤(1)中的两种溶液混合,并加入8mL冰醋酸作为调节剂,120℃油浴反应4小时,冷却至室温后,经过离心、DMF洗涤、100℃真空干燥12小时后得到UiO-66;

[0083] (3) 称取步骤(2)所得UiO-66 (200mg) 送入管式炉在氮气气氛下煅烧,升温速率为5℃/min,600℃恒温2小时,冷却至室温后取出,所制得的ZrO₂材料可以直接应用。

[0084] 对实施例4得到的4#CN@ZrO₂复合材料以及对比例1得到的ZrO₂材料进行粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、N₂吸脱附等温线测试。

[0085] XRD测试结果表明(图1),4#CN@ZrO₂的特征峰与ZrO₂的标准卡片一致,说明热解后的材料为ZrO₂。SEM结果表明(图2),本发明制备的4#CN@ZrO₂仍保持原始UiO-66的菱形十二面体形貌。氮气吸脱附实验结果表明(图3),通过本发明制备的4#CN@ZrO₂复合材料在P/P₀为0.5-1时,存在明显的回滞环,可归类为I型和IV型等温线的组合特征,说明了材料中富含微孔和介孔,且与对比例ZrO₂相比,本发明制备的4#CN@ZrO₂比表面积较大。4#CN@ZrO₂复合材料中的多级孔结构以及较大的比表面积将有利于CO₂与环氧氯丙烷环加成反应进行。

[0086] 将实施例1~8得到的CN@ZrO₂复合材料以及对比例得到的ZrO₂材料应用于催化CO₂

与环氧氯丙烷环加成制备碳酸环氯丙烯酯反应,结果列于表1。

[0087] 表1

[0088]

样品	环氧氯丙烷转化率(%)	碳酸环氯丙烯酯选择性(%)
1#CN@ZrO ₂	35	85
2#CN@ZrO ₂	62	87
3#CN@ZrO ₂	80	90
4#CN@ZrO ₂	95	90
5#CN@ZrO ₂	80	88
6#CN@ZrO ₂	84	88
7#CN@ZrO ₂	70	90
8#CN@ZrO ₂	87	90
对比例ZrO ₂	21	14

[0089] 其中,催化反应的实验条件为:环氧氯丙烷(0.1mmol),N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 2mL),催化剂(10mg),CO₂气球,100℃,12h。将环氧氯丙烷、催化剂和N,N-二甲基甲酰胺加入到史莱克管中,并连接CO₂气球,对史莱克管抽真空并进行3次CO₂气体交换,将其置于油浴锅中搅拌,反应结束后离心收集上清液,并用GC-FID(FULI, 9790)进行分析,反应温度为100℃,所述反应时间为12小时。

[0090] 由表1数据可知,依据本发明制备得到的CN@ZrO₂复合材料是高效的CO₂与环氧氯丙烷环加成催化剂。其中,实施例4得到的4#CN@ZrO₂催化效果最佳(图4),12h内能达到95%的转化率与90%的选择性(碳酸环氯丙烯酯),说明CN@ZrO₂材料中高度分散的ZrO₂纳米粒子和Br掺杂可以显著提高催化活性和选择性。采用本发明制备方法得到的CN@ZrO₂复合材料,在CO₂与环氧氯丙烷环加成反应中具有优异的催化性能,不仅为CO₂稳定生产高附加值化学品提供了一种有效和可持续的方法,而且为制备无助催化剂高效催化CO₂与环氧化物环加成反应的多相MOFs基催化剂提供思路。

[0091] 最后应说明的是:以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,对于本领域的技术人员来说,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,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。

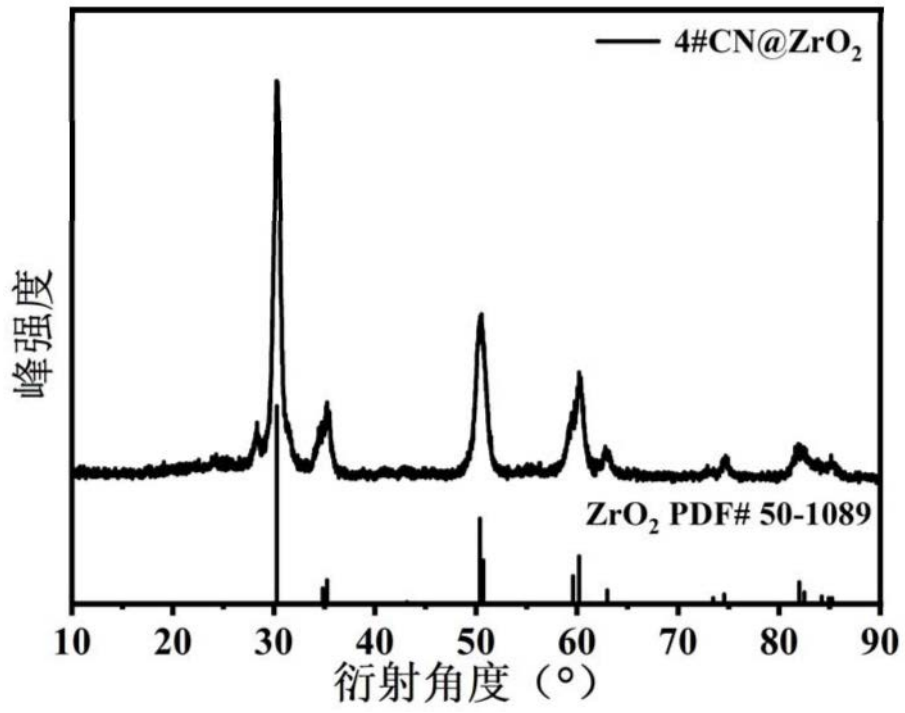


图1

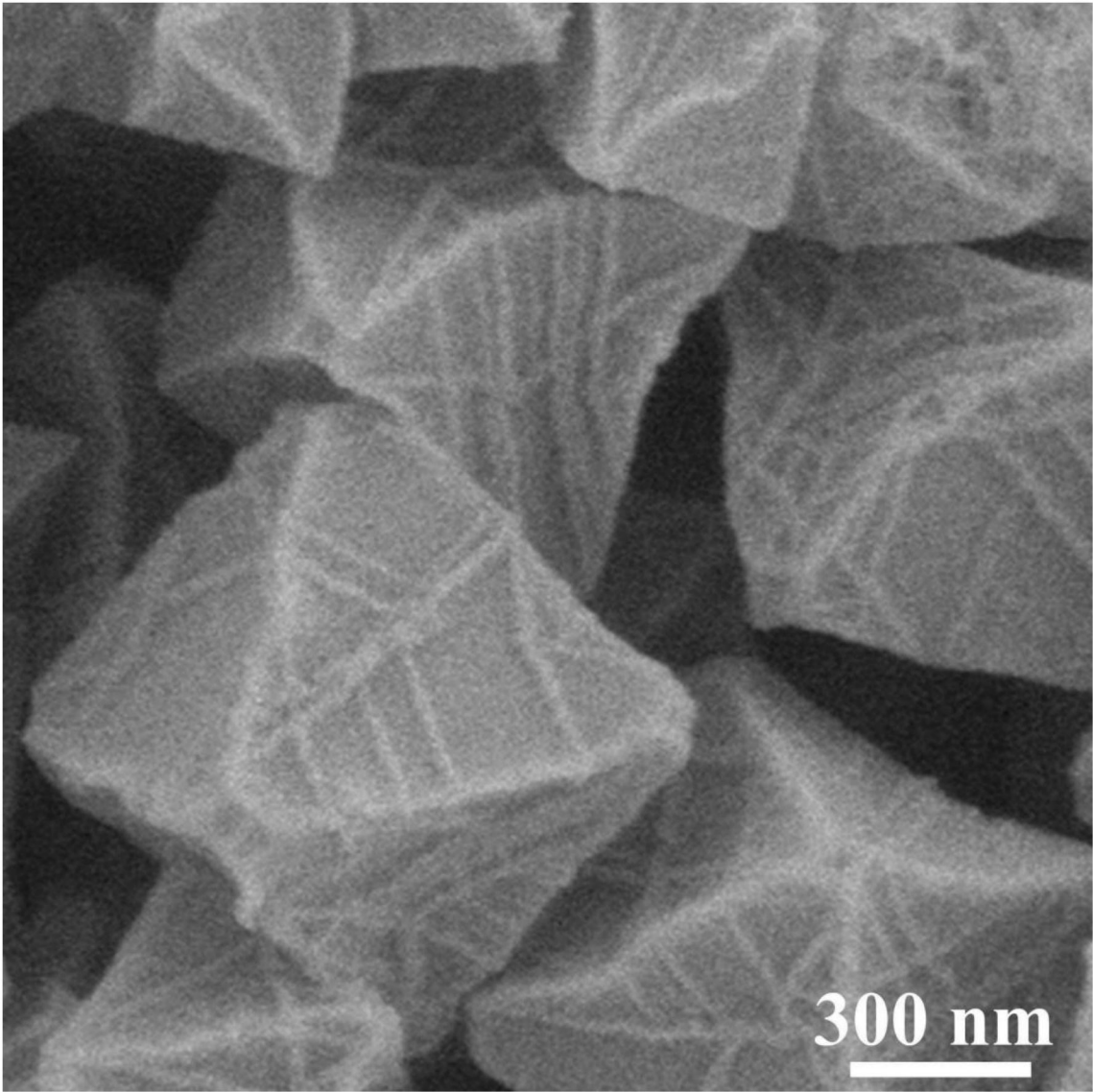


图2

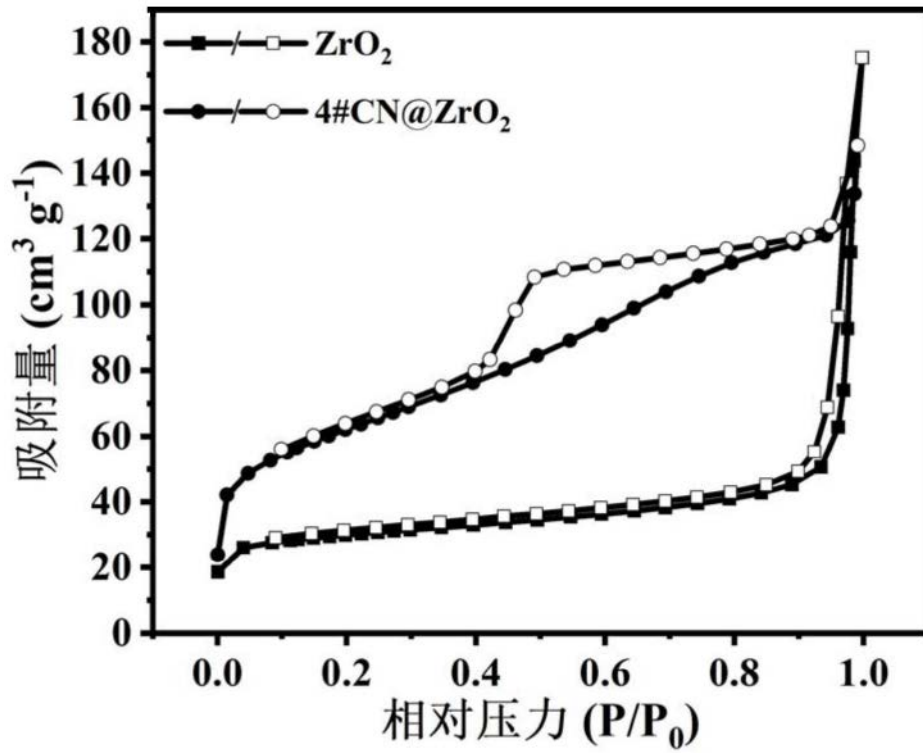


图3

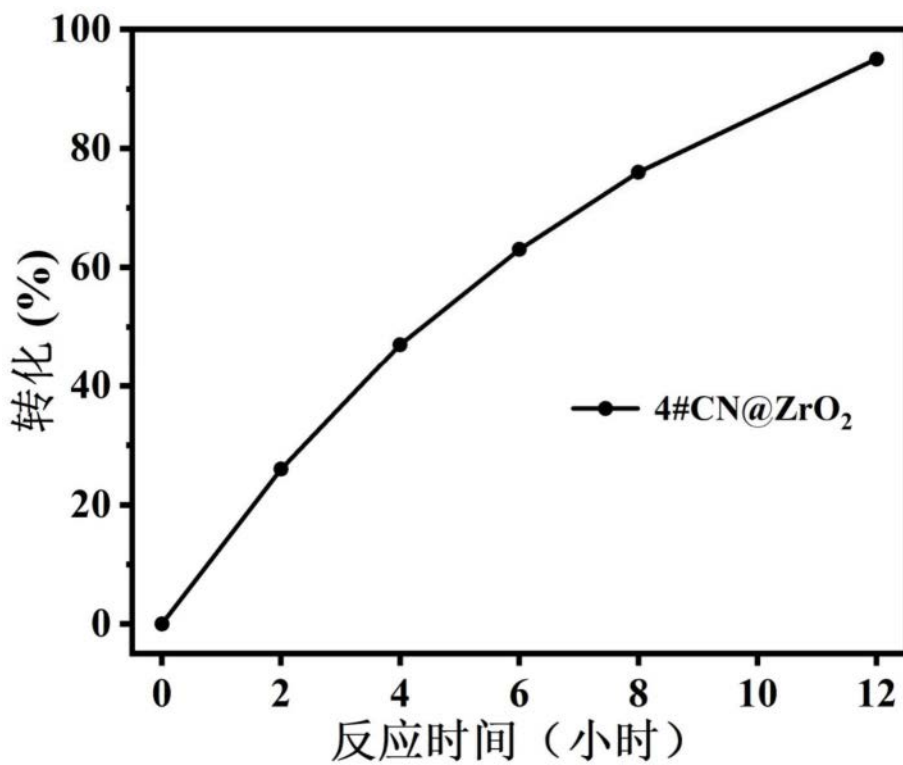


图4