



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114318411 A

(43) 申请公布日 2022. 04. 12

(21) 申请号 202210078697.9

(22) 申请日 2022.01.24

(71) 申请人 复旦大学

地址 200433 上海市杨浦区邯郸路220号

(72) 发明人 吴仁兵 哈媛 郭佩芳 王瑞瑞

(74) 专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限公司 31225

代理人 吴文滨

(51) Int. Cl.

C25B 11/091 (2021.01)

C25B 11/054 (2021.01)

C25B 1/04 (2021.01)

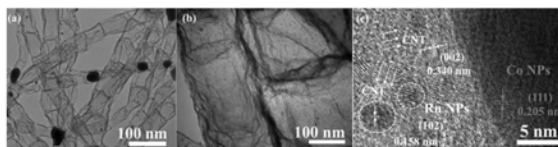
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种钴/碳纳米管/钌电催化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种钴/碳纳米管/钌电催化剂及其制备方法和应用,制备方法包括以下步骤:利用溶菌酶辅助钴基沸石咪唑酯骨架前驱体裂解得到包裹钴纳米粒子的竹节状碳纳米管,进一步将钌纳米团簇均匀锚定到竹节状碳纳米管表面,得到具有三相异质结构的钴/碳纳米管/钌复合材料。与现有技术相比,本发明所得复合材料由于其独特的碳管内外表面分别负载钴和钌异质结构以及各组分的协同效应,有助于暴露更多的活性位点、提升荷/质传输性能以及优化对氢的吸附能,因此钴/碳纳米管/钌复合材料在全pH的电解液中展现了优异的水分解析氢反应催化活性,并具有较强的稳定性。本发明所得复合材料制备所用原料成本低,工艺简单,反应能耗低。



1. 一种钴/碳纳米管/钌电催化剂的制备方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

(1) 将钴盐水溶液加入溶菌酶水溶液中,混合均匀,之后将二甲基咪唑水溶液加入混合溶液中,搅拌均匀后静置并分离干燥,得到二甲基咪唑钴盐/溶菌酶;

(2) 将得到的二甲基咪唑钴盐/溶菌酶在惰性气体中加热保温,得到钴/碳纳米管;

(3) 将得到的钴/碳纳米管分散于分散剂中密封,加热搅拌后,加入钌盐,搅拌过夜后分离干燥,再在惰性气体中加热保温,得到钴/碳纳米管/钌电催化剂。

2. 根据权利要求1所述的一种钴/碳纳米管/钌电催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述的钴盐水溶液中的钴盐为氯化钴、六水合氯化钴、硝酸钴或六水合硝酸钴,所述的钴盐、溶菌酶、二甲基咪唑的用量比为(1~3mmol):(100~300mg):(0.07~0.2mol)。

3. 根据权利要求1所述的一种钴/碳纳米管/钌电催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述的钴盐水溶液的浓度为0.05~0.2mol/L,所述的溶菌酶水溶液的浓度为1~2g/L,所述的二甲基咪唑水溶液的浓度为1~3mol/L,静置温度为室温,静置时间为20~30h。

4. 根据权利要求1所述的一种钴/碳纳米管/钌电催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述的惰性气体为氮气,所述的加热保温分为两段过程,第一段加热温度为500~600°C,保温时间为2~4h,第二段加热温度为850~950°C,保温时间为2~4h。

5. 根据权利要求1所述的一种钴/碳纳米管/钌电催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,所述的分散剂为无水乙醇,所述的钌盐为三水合氯化钌,所述的钴/碳纳米管、分散剂、钌盐的用量比为(30~100mg):(20~60mL):(3~10mg),加热搅拌过程中,加热温度为50~70°C,搅拌转速为300~400rpm,搅拌时间为20~40min。

6. 根据权利要求1所述的一种钴/碳纳米管/钌电催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,所述的惰性气体为氮气,加热保温过程中,加热温度为650~750°C,保温时间为2~4h。

7. 一种钴/碳纳米管/钌电催化剂,其特征在于,该电催化剂采用如权利要求1至6任一所述的方法制备而成。

8. 一种如权利要求7所述的钴/碳纳米管/钌电催化剂的应用,其特征在于,所述的电催化剂应用在电解液中催化析氢反应。

9. 根据权利要求8所述的一种钴/碳纳米管/钌电催化剂的应用,其特征在于,应用过程具体为:将所述的电催化剂分散在分散剂中,然后负载到基底电极上作为工作电极,插入参比电极和对电极,施加电压,在惰性气体饱和的碱性溶液、酸性溶液或中性溶液中催化析氢。

10. 根据权利要求9所述的一种钴/碳纳米管/钌电催化剂的应用,其特征在于,所述的分散剂为含有全氟磺酸基聚合物的乙醇溶液,所述的基底电极为玻碳电极,所述的参比电极为甘汞电极,所述的对电极为碳棒,所述的惰性气体为氩气,所述的碱性溶液为氢氧化钾溶液,所述的碱性溶液的浓度为0.4~2.0mol/L,所述的酸性溶液为硫酸溶液,所述的酸性溶液的浓度为0.2~1.0mol/L,所述的中性溶液为磷酸缓冲盐溶液,所述的中性溶液的浓度为0.4~2.0mol/L。

一种钴/碳纳米管/钌电催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于材料技术领域,涉及一种钴/碳纳米管/钌电催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 随着环境问题的日益严峻和能源紧缺问题的加剧,可再生能源的存储与转化技术成为了近年来的研究重点。氢能凭借高的能量密度,清洁环保以及储存形式多样化等优点被认为是理想的能量载体。在已有的制氢方法中,电解水产氢表现出了极大的潜能,尤其是结合太阳能、风能等新能源作为中间过渡能源转化电能供给于电解水装置,然而,水电解过程中在阴极上发生的析氢反应反应热力学和动力学较慢,导致在电解水产氢反应(HER)的过程中需要较高的过电势。因此,需要开发具有高催化活性和稳定性以及成本低廉的电催化剂来提高电解水效率,为未来发展可持续清洁氢能提供研究基础。目前金属铂是析氢反应电催化剂中最有效的一种,但是由于铂在自然界的储备有限,成本较高严重阻碍了它们的广泛应用。

[0003] 因此,为了寻找替代铂的析氢反应电催化剂,研究者们也进行了大量的研究。其中过渡金属-碳体系因其成本较低,电子结构可调而受到广泛的关注。不过目前现有的过渡金属-碳体系的析氢反应活性仍然较低,特别是在酸性、碱性和中性的全pH电解液中,过渡金属-碳体系的析氢反应催化活性远不如贵金属铂碳催化剂。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种钴/碳纳米管/钌电催化剂及其制备方法和应用,以克服低效、pH适用范围窄、催化活性低、稳定性差、高成本、难于工业化生产的问题。

[0005] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现:

[0006] 一种钴/碳纳米管/钌电催化剂的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0007] (1)将钴盐水溶液加入溶菌酶水溶液中,混合均匀,之后将二甲基咪唑水溶液加入混合溶液中,搅拌均匀后静置并分离干燥,得到二甲基咪唑钴盐/溶菌酶;

[0008] (2)将得到的二甲基咪唑钴盐/溶菌酶在惰性气体中加热保温,得到钴/碳纳米管;

[0009] (3)将得到的钴/碳纳米管分散于分散剂中密封,加热搅拌后,加入钌盐,搅拌过夜后分离干燥,再在惰性气体中加热保温,得到钴/碳纳米管/钌电催化剂。

[0010] 进一步地,步骤(1)中,所述的钴盐水溶液中的钴盐为氯化钴、六水合氯化钴、硝酸钴或六水合硝酸钴,所述的钴盐、溶菌酶、二甲基咪唑的用量比为(1~3mmol):(100~300mg):(0.07~0.2mol)。

[0011] 进一步地,步骤(1)中,所述的钴盐水溶液的浓度为0.05~0.2mol/L,所述的溶菌酶水溶液的浓度为1~2g/L,所述的二甲基咪唑水溶液的浓度为1~3mol/L,静置温度为室温,静置时间为20~30h。

[0012] 进一步地,步骤(2)中,所述的惰性气体为氮气,所述的加热保温分为两段过程,第

一段加热温度为500~600℃,保温时间为2~4h,第二段加热温度为850~950℃,保温时间为2~4h。

[0013] 进一步地,步骤(3)中,所述的分散剂为无水乙醇,所述的钌盐为三水合氯化钌,所述的钴/碳纳米管、分散剂、钌盐的用量比为(30~100mg):(20~60mL):(3~10mg),加热搅拌过程中,加热温度为50~70℃,搅拌转速为300~400rpm,搅拌时间为20~40min。

[0014] 进一步地,步骤(3)中,所述的惰性气体为氮气,加热保温过程中,加热温度为650~750℃,保温时间为2~4h。

[0015] 一种钴/碳纳米管/钌电催化剂,该电催化剂采用所述的方法制备而成。

[0016] 一种钴/碳纳米管/钌电催化剂的应用,所述的电催化剂应用在电解液中催化析氢反应。

[0017] 进一步地,应用过程具体为:将所述的电催化剂分散在分散剂中,然后负载到基底电极上作为工作电极,插入参比电极和对电极,施加电压,在惰性气体饱和的碱性溶液、酸性溶液或中性溶液中催化析氢。

[0018] 进一步地,所述的分散剂为含有全氟磺酸基聚合物的乙醇溶液,所述的基底电极为玻碳电极,所述的参比电极为甘汞电极,所述的对电极为碳棒,所述的惰性气体为氩气,所述的碱性溶液为氢氧化钾溶液,所述的碱性溶液的浓度为0.4~2.0mol/L,所述的酸性溶液为硫酸溶液,所述的酸性溶液的浓度为0.2~1.0mol/L,所述的中性溶液为磷酸缓冲盐溶液,所述的中性溶液的浓度为0.4~2.0mol/L。

[0019] 本发明利用溶菌酶辅助钴基沸石咪唑酯骨架前驱体裂解得到包裹Co纳米粒子的竹节状碳纳米管,进一步将Ru纳米团簇均匀锚定到竹节状碳纳米管(CNT)表面,得到具有三相异质结构的钴/碳纳米管/钌复合材料。该复合材料由于其独特的碳管内外表面分别负载钴和钌异质结构以及各组分的协同效应,有助于暴露更多的活性位点、提升荷/质传输性能以及优化对氢的吸附能,因此钴/碳纳米管/钌复合材料在全pH的电解液中展现了优异的水分解析氢反应催化活性,并具有较强的稳定性。本发明所得复合材料不仅导电性强,活性位点多,电催化活性在酸性、碱性和中性电解液均优于铂碳催化剂,而且制备所用原料成本低,工艺简单,反应能耗低,是一种高效经济的新型析氢反应电催化剂制备方法。

[0020] 与现有技术相比,本发明具有以下特点:

[0021] (1) 钴/碳纳米管/钌中极少量的钌纳米簇高度分散在包覆有钴的碳纳米管表面,不仅大幅度地增加了催化活性位点的数量,有效地提高了原子利用率,同时还增强了催化剂在极端pH中的抗腐蚀性能,使其具有出色的全pH范围内的析氢性能;

[0022] (2) 钴/碳纳米管/钌是由碳纳米管组成的多孔三维网络结构,该结构不仅有利于暴露更多的催化活性中心,同时有利于电子转移,表现出高的电导率,加快了在析氢反应过程中电子与质子的传输;

[0023] (3) 钴/碳纳米管/钌中钌纳米簇与氮掺杂的碳纳米管和钴纳米粒子三者之间具有超强的耦合作用,其活跃的界面促进电子结构重排,将金属表面更多的电子转移到碳层,从而优化了对氢的吸附能,提升了析氢反应动力学;

[0024] (4) 制备原料只涉及到钴盐、极少量的三水合氯化钌、二甲基咪唑和无水乙醇等常用的试剂,成本低,产物纯度高,制备工艺简单,重复性好,易于进行工业化生产。

附图说明

[0025] 图1为本发明实施例1所制备的钴/碳纳米管/钌的扫描电镜图 (SEM), 其中, (a) 为低倍扫描电镜图, (b) 为高倍扫描电镜图;

[0026] 图2为本发明实施例1所制备的钴/碳纳米管/钌的透射电镜图 (TEM), 其中, (a) 为低倍透射电镜图, (b) 为高分辨透射电镜图, (c) 为局部放大图, NPs表示纳米颗粒;

[0027] 图3为本发明实施例1所制备的钴/碳纳米管/钌的X射线光电子能谱分析图 (XPS);

[0028] 图4为本发明实施例1所制备的钴/碳纳米管/钌, 以5mV/s的扫描速率在1.0mol/L的氢氧化钾溶液中的线性扫描伏安曲线图;

[0029] 图5为本发明实施例1所制备的钴/碳纳米管/钌, 以5mV/s的扫描速率在0.5mol/L的硫酸溶液中的线性扫描伏安曲线图;

[0030] 图6为本发明实施例1所制备的钴/碳纳米管/钌, 以5mV/s的扫描速率在1.0mol/L的磷酸缓冲盐溶液中的线性扫描伏安曲线图。

具体实施方式

[0031] 下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细说明。本实施例以本发明技术方案为前提进行实施, 给出了详细的实施方式和具体的操作过程, 但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

[0032] 实施例1:

[0033] 钴/碳纳米管/钌电催化剂的制备方法, 该方法包括以下步骤:

[0034] (1) 将150mg的溶菌酶溶解到90mL水溶液中形成澄清的溶液, 然后将溶有364.771mg的15mL六水合氯化钴水溶液滴加到上述溶菌酶的溶液中, 混合均匀, 之后将45mL溶有9.852g二甲基咪唑的水溶液加入上述溶液中, 搅拌均匀后, 室温静置24h, 通过离心、冷冻干燥收集产物, 得到二甲基咪唑钴盐/溶菌酶;

[0035] (2) 将上述得到的二甲基咪唑钴盐/溶菌酶在氮气中加热至550℃并保温3h, 然后再加热至900℃并保温3h, 进而得到钴/碳纳米管;

[0036] (3) 将上述得到的钴/碳纳米管称取50mg分散于30mL的无水乙醇中密封, 将其加热至60℃, 用350rpm的转速搅拌30min后, 加入5mg的三水合氯化钌, 保持60℃剧烈搅拌过夜, 随后离心干燥, 将其在氮气中加热至700℃, 保温3h后得到钴/碳纳米管/钌。

[0037] 为了证明本实施例制备的钴/碳纳米管/钌电催化剂的负载效果, 拍摄本实施例所制备的钴/碳纳米管/钌的扫描电镜图、透射电镜图和X射线光电子能谱分析图, 结果如图1、图2和图3所示。钴/碳纳米管/钌中极少量的钌纳米簇高度分散在包覆有钴的碳纳米管表面, 大幅度地增加了催化活性位点的数量, 有效地提高了原子利用率; 钴/碳纳米管/钌是由碳纳米管组成的多孔三维网络结构, 该结构不仅有利于暴露更多的催化活性中心, 同时有利于电子转移, 表现出高的电导率, 加快了在析氢反应过程中电子与质子的传输。

[0038] 本实施例制备的钴/碳纳米管/钌电催化剂应用在电解液中催化析氢反应, 包括以下步骤: 将制备的钴/碳纳米管/钌分散在含有全氟磺酸基聚合物的乙醇溶液中, 然后负载到玻碳电极上作为工作电极, 以甘汞电极作为参比电极, 碳棒作为对电极, 施加适当的电压, 在氩气饱和的1.0mol/L氢氧化钾溶液、0.5mol/L的硫酸溶液以及1.0mol/L的磷酸缓冲盐溶液中催化析氢。

[0039] 为了证明本实施例制备的钴/碳纳米管/钌电催化剂的催化效果,描绘本实施例所制备的钴/碳纳米管/钌,以5mV/s的扫描速率在1.0mol/L的氢氧化钾溶液、0.5mol/L的硫酸溶液和1.0mol/L的磷酸缓冲盐溶液中的线性扫描伏安曲线,结果如图4、图5和图6所示。钴/碳纳米管/钌中钌纳米簇与氮掺杂的碳纳米管和钴纳米粒子三者之间具有超强的耦合作用,其活跃的界面促进电子结构重排,将金属表面更多的电子转移到碳层,从而优化了对氢的吸附能,提升了析氢反应动力学;钴/碳纳米管/钌中极少量的钌纳米簇增强了催化剂在极端pH中的抗腐蚀性能,使其具有出色的全pH范围内的析氢性能。

[0040] 实施例2:

[0041] 钴/碳纳米管/钌电催化剂的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0042] (1) 将150mg的溶菌酶溶解到90mL水溶液中形成澄清的溶液,然后将溶有199.082mg的15mL氯化钴水溶液滴加到上述溶菌酶的溶液中,混合均匀,之后将45mL溶有9.852g二甲基咪唑的水溶液加入上述溶液中,搅拌均匀后,室温静置24h,通过离心、冷冻干燥收集产物,得到二甲基咪唑钴盐/溶菌酶;

[0043] (2) 将上述得到的二甲基咪唑钴盐/溶菌酶在氮气中加热至550℃并保温3h,随后再加热至900℃并保温3h,进而得到钴/碳纳米管;

[0044] (3) 将上述得到的钴/碳纳米管称取50mg分散于30mL的无水乙醇中密封,将其加热至60℃,用350rpm的转速搅拌30min后,加入5mg的三水合氯化钌,保持60℃剧烈搅拌过夜,随后离心干燥,将其在氮气中加热至700℃,保温3h后得到钴/碳纳米管/钌。

[0045] 本实施例制备的钴/碳纳米管/钌电催化剂应用在电解液中催化析氢反应,包括以下步骤:将制备的钴/碳纳米管/钌分散在含有全氟磺酸基聚合物的乙醇溶液中,然后负载到玻碳电极上作为工作电极,以甘汞电极作为参比电极,碳棒作为对电极,施加适当的电压,在氩气饱和的1.0mol/L氢氧化钾溶液、0.5mol/L的硫酸溶液以及1.0mol/L的磷酸缓冲盐溶液中催化析氢。

[0046] 实施例3:

[0047] 钴/碳纳米管/钌电催化剂的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0048] (1) 将300mg的溶菌酶溶解到180mL水溶液中形成澄清的溶液,然后将溶有892.47mg的30mL六水合硝酸钴水溶液滴加到上述溶菌酶的溶液中,混合均匀,之后将90mL溶有19.704g二甲基咪唑的水溶液加入上述溶液中,搅拌均匀后,室温静置24h,通过离心、冷冻干燥收集产物,得到二甲基咪唑钴盐/溶菌酶;

[0049] (2) 将上述得到的二甲基咪唑钴盐/溶菌酶在氮气中加热至550℃并保温3h,随后再加热至900℃并保温3h,进而得到钴/碳纳米管;

[0050] (3) 将上述得到的钴/碳纳米管称取100mg分散于60mL的无水乙醇中密封,将其加热至60℃,用350rpm的转速搅拌30min后,加入10mg的三水合氯化钌,保持60℃剧烈搅拌过夜,随后离心干燥,将其在氮气中加热至700℃,保温3h后得到钴/碳纳米管/钌。

[0051] 本实施例制备的钴/碳纳米管/钌电催化剂应用在电解液中催化析氢反应,包括以下步骤:将制备的钴/碳纳米管/钌分散在含有全氟磺酸基聚合物的乙醇溶液中,然后负载到玻碳电极上作为工作电极,以甘汞电极作为参比电极,碳棒作为对电极,施加适当的电压,在氩气饱和的1.0mol/L氢氧化钾溶液、0.5mol/L的硫酸溶液以及1.0mol/L的磷酸缓冲盐溶液中催化析氢。

[0052] 实施例4:

[0053] 钴/碳纳米管/钌电催化剂的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0054] (1) 将100mg的溶菌酶溶解到100mL水溶液中形成澄清的溶液,然后将溶有187.03mg的20mL硝酸钴水溶液滴加到上述溶菌酶的溶液中,混合均匀,之后将60mL溶有6.568g二甲基咪唑的水溶液加入上述溶液中,搅拌均匀后,室温静置20h,通过离心、冷冻干燥收集产物,得到二甲基咪唑钴盐/溶菌酶;

[0055] (2) 将上述得到的二甲基咪唑钴盐/溶菌酶在氮气中加热至500℃并保温2h,随后再加热至850℃并保温2h,进而得到钴/碳纳米管;

[0056] (3) 将上述得到的钴/碳纳米管称取30mg分散于20mL的无水乙醇中密封,将其加热至50℃,用300rpm的转速搅拌20min后,加入3mg的三水合氯化钌,保持60℃剧烈搅拌过夜,随后离心干燥,将其在氮气中加热至650℃,保温2h后得到钴/碳纳米管/钌。

[0057] 本实施例制备的钴/碳纳米管/钌电催化剂应用在电解液中催化析氢反应,包括以下步骤:将制备的钴/碳纳米管/钌分散在含有全氟磺酸基聚合物的乙醇溶液中,然后负载到玻碳电极上作为工作电极,以甘汞电极作为参比电极,碳棒作为对电极,施加适当的电压,在氩气饱和的0.4mol/L氢氧化钾溶液、0.2mol/L的硫酸溶液以及0.4mol/L的磷酸缓冲盐溶液中催化析氢。

[0058] 实施例5:

[0059] 钴/碳纳米管/钌电催化剂的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0060] (1) 将100mg的溶菌酶溶解到50mL水溶液中形成澄清的溶液,然后将溶有187.03mg的5mL硝酸钴水溶液滴加到上述溶菌酶的溶液中,混合均匀,之后将20mL溶有6.568g二甲基咪唑的水溶液加入上述溶液中,搅拌均匀后,室温静置30h,通过离心、冷冻干燥收集产物,得到二甲基咪唑钴盐/溶菌酶;

[0061] (2) 将上述得到的二甲基咪唑钴盐/溶菌酶在氮气中加热至600℃并保温4h,随后再加热至950℃并保温4h,进而得到钴/碳纳米管;

[0062] (3) 将上述得到的钴/碳纳米管称取30mg分散于20mL的无水乙醇中密封,将其加热至70℃,用400rpm的转速搅拌40min后,加入3mg的三水合氯化钌,保持60℃剧烈搅拌过夜,随后离心干燥,将其在氮气中加热至750℃,保温4h后得到钴/碳纳米管/钌。

[0063] 本实施例制备的钴/碳纳米管/钌电催化剂应用在电解液中催化析氢反应,包括以下步骤:将制备的钴/碳纳米管/钌分散在含有全氟磺酸基聚合物的乙醇溶液中,然后负载到玻碳电极上作为工作电极,以甘汞电极作为参比电极,碳棒作为对电极,施加适当的电压,在氩气饱和的2.0mol/L氢氧化钾溶液、1.0mol/L的硫酸溶液以及2.0mol/L的磷酸缓冲盐溶液中催化析氢。

[0064] 本发明利用溶菌酶作为基体,在其表面生长二甲基咪唑钴盐ZIF-67,得到ZIF-67@Lys前驱体。然后在惰性气氛保护下,ZIF-67@Lys被高温碳化,钴离子被还原为钴颗粒并诱导碳纳米管生长,从而原位制备钴/碳纳米管/钌纳米簇复合材料电催化剂Co@CNT|Ru。该复合材料不仅有利于暴露更多的催化活性中心,同时结合其独特的电子耦合效应,使得Co@CNT|Ru催化剂在HER过程中加快了电子与质子的传输能力。Co@CNT|Ru电催化剂在1.0M KOH、0.5M H₂SO₄、1M PBS电解液中均展现出了优异的HER催化活性,其达到10mA cm⁻²的电流密度所需的过电位分别仅为10mV、32mV、63mV,均优于贵金属铂碳催化剂。

[0065] 上述的对实施例的描述是为便于该技术领域的普通技术人员能理解和使用发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改,并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此,本发明不限于上述实施例,本领域技术人员根据本发明的揭示,不脱离本发明范畴所做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。

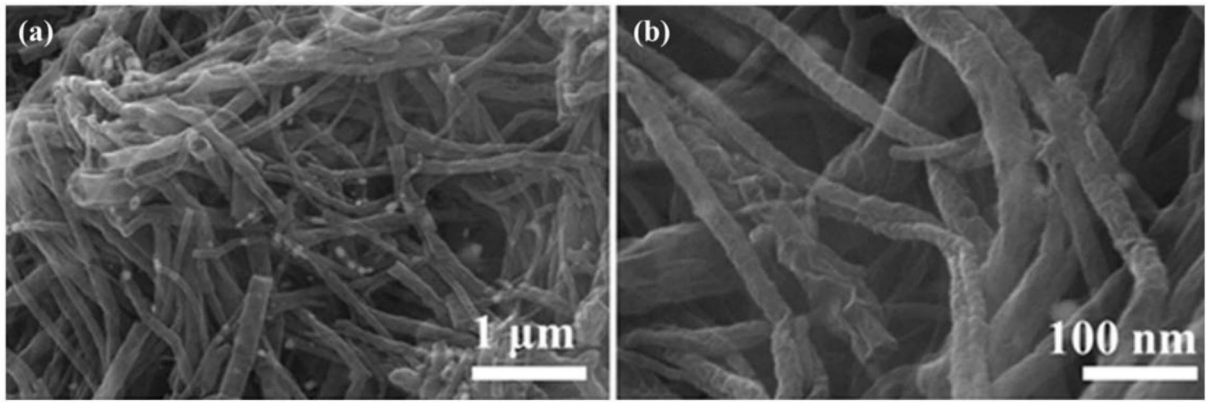


图1

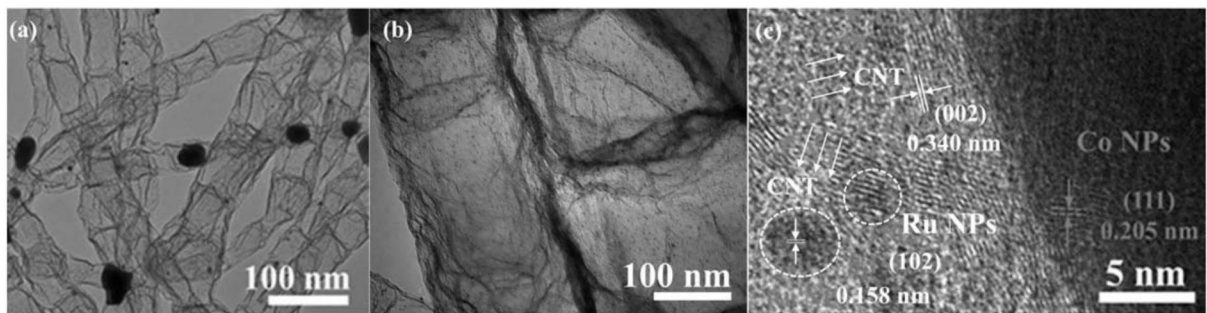


图2

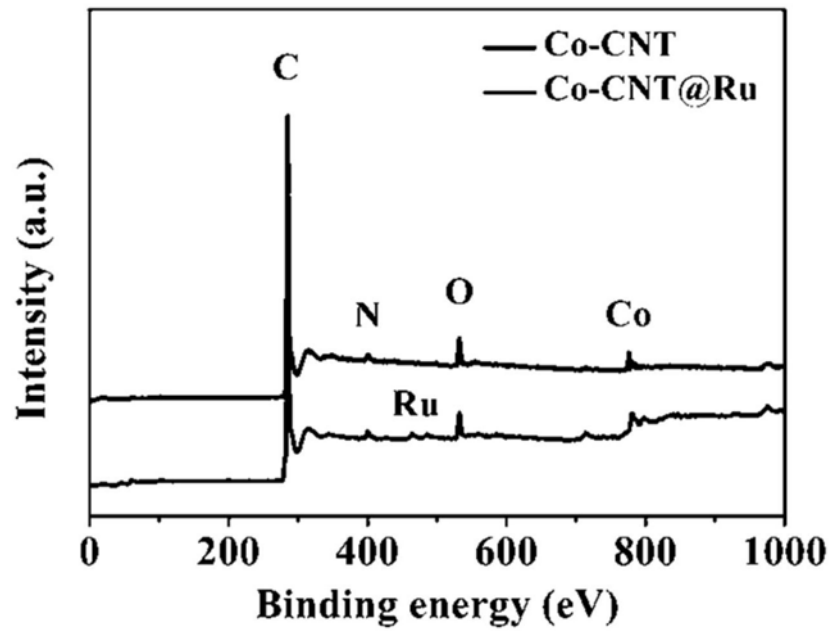


图3

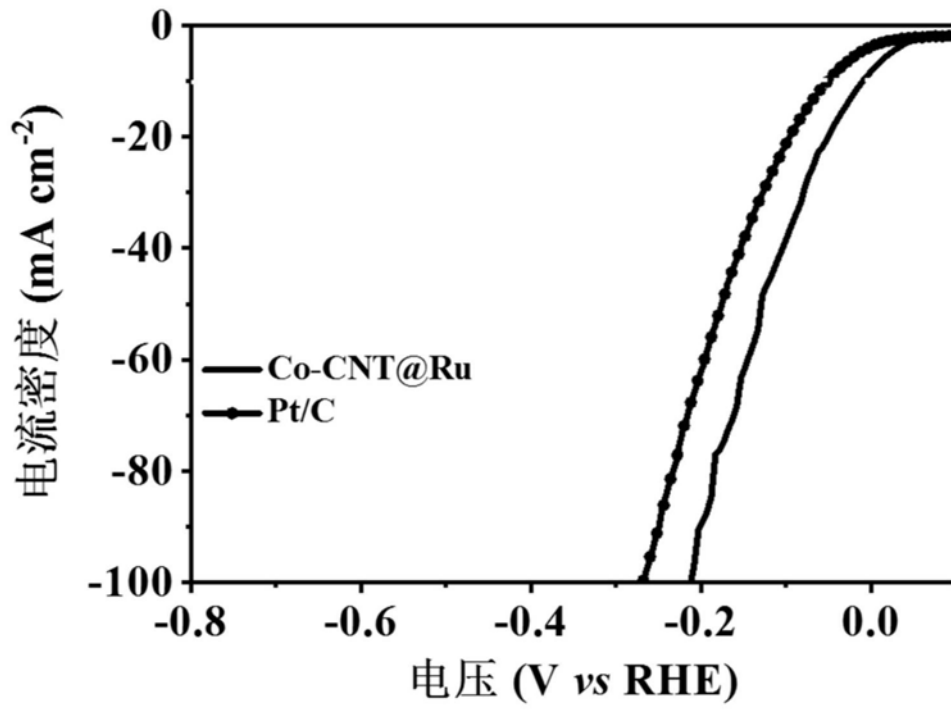


图4

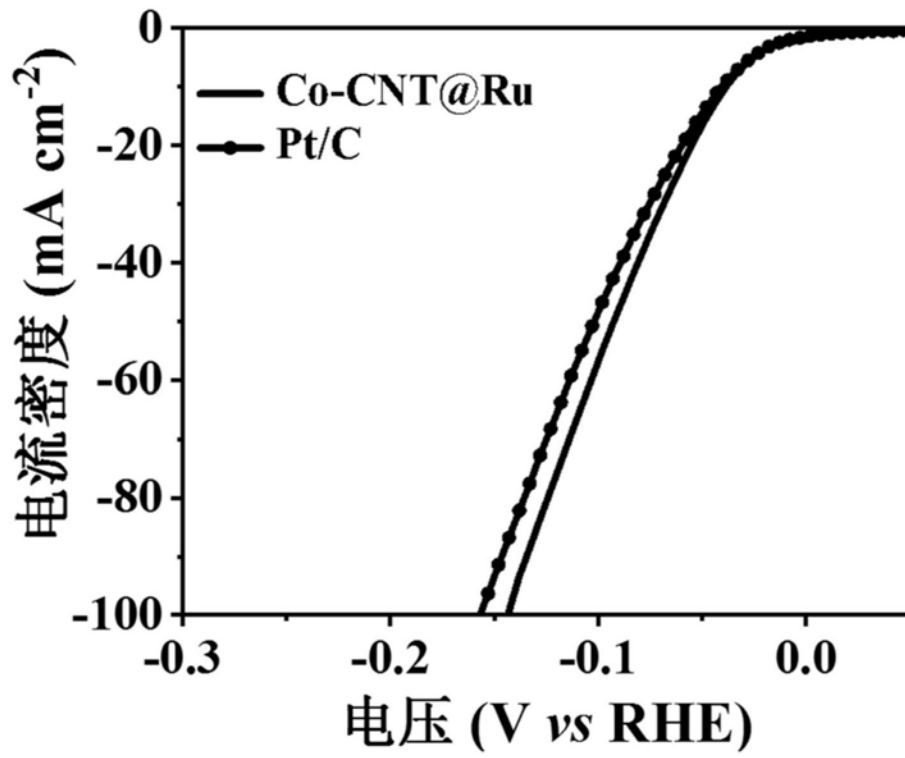


图5

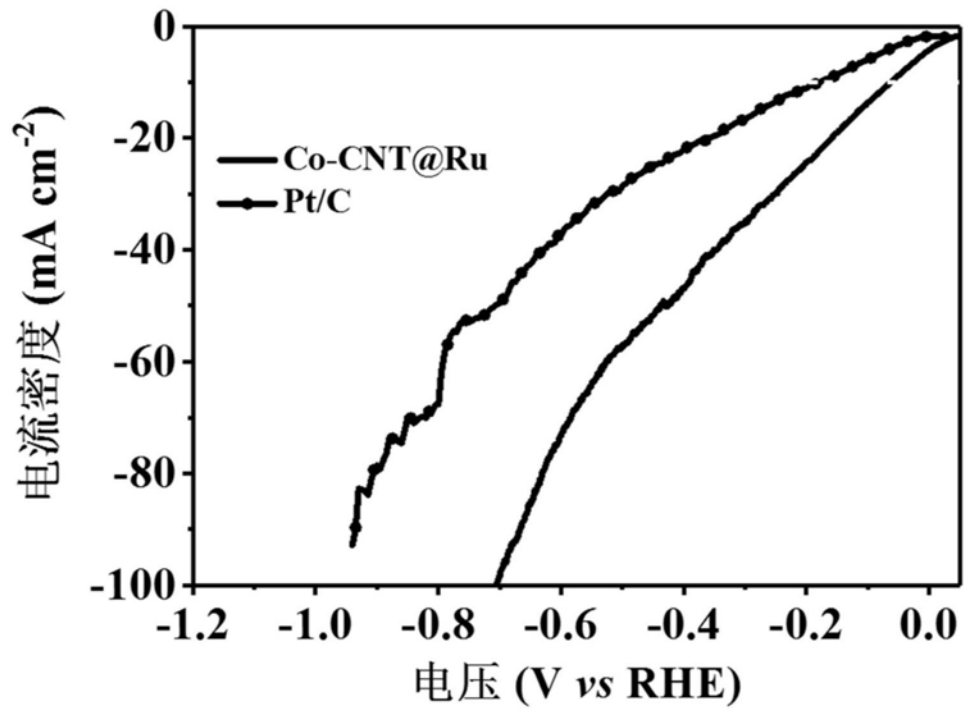


图6