



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105765109 B

(45)授权公告日 2018.08.07

(21)申请号 201480063688.6

(22)申请日 2014.11.20

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105765109 A

(43)申请公布日 2016.07.13

(30)优先权数据
10-2013-0141604 2013.11.20 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.05.20

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2014/011172 2014.11.20

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/076570 KO 2015.05.28

(73)专利权人 西江大学校产学协力团
地址 韩国首尔市

(72)发明人 申运燮 朴美贞

(74)专利代理机构 北京市中伦律师事务所
11410

代理人 石宝忠

(51)Int.Cl.
C25B 11/18(2006.01)
C25B 11/03(2006.01)

(56)对比文件
KR 10-2011-0076208 A, 2011.07.06,
KR 10-2013-0065371 A, 2013.06.19,
KR 10-2012-0113685 A, 2012.10.15,
CN 2087784 U, 1991.10.30,
KR 10-1324742 B1, 2013.11.05,
KR 10-2005-0024547 A, 2005.03.10,

审查员 睦乐萍

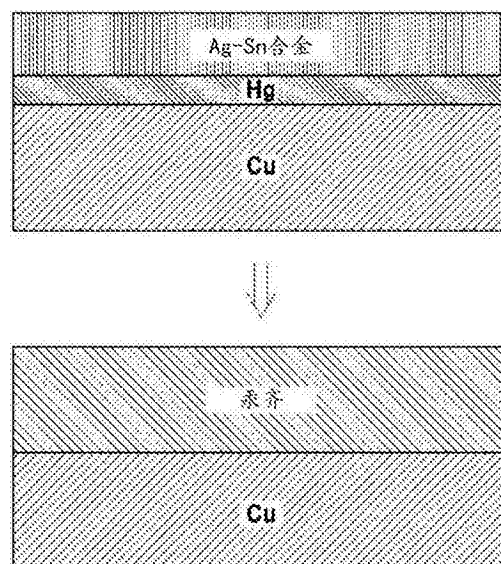
权利要求书1页 说明书6页 附图8页

(54)发明名称

汞齐电极,其制备方法及用其电化学还原二氧化碳的方法

(57)摘要

本发明涉及制备汞齐电极的方法,通过所述方法制备的汞齐电极以及使用所述汞齐电极进行二氧化碳的电化学还原的方法。



1. 一种制备多孔汞齐电极的方法,包括:

在多孔衬底电极的表面上形成通过电镀汞(Hg)而形成的汞层和通过电镀选自由银(Ag)、锡(Sn)、铜(Cu)、锌(Zn)、铅(Pb)、锑(Sb)及其组合组成的组中的金属而形成的金属层并进行所述汞层和所述金属层的汞齐化。

2. 根据权利要求1所述的制备多孔汞齐电极的方法,

其中,所述多孔衬底电极含有选自由铜、锡、镍、碳、玻璃碳、银、金及其组合组成的组中的材料。

3. 根据权利要求1所述的制备多孔汞齐电极的方法,

其中,所述电镀包括将所述多孔衬底电极浸入含有所述汞或所述金属的溶液中,然后进行所述汞或所述金属的电化学还原。

4. 根据权利要求1所述的制备多孔汞齐电极的方法,包括:

通过所述电镀在所述多孔衬底电极的所述表面上形成汞层;

通过所述电镀在所述汞层上形成含有选自由Ag、Sn、Cu、Zn、Pb、Sb及其组合组成的组中的金属的金属层;和

进行所述汞层和所述金属层的汞齐化,

其中,将该过程进行一次或多次。

5. 根据权利要求1所述的制备多孔汞齐电极的方法,包括:

通过所述电镀在所述多孔衬底电极的表面上形成含有选自由Ag、Sn、Cu、Zn、Pb、Sb及其组合组成的组中的金属的金属层;

通过所述电镀在所述金属层上形成汞层;和

进行所述金属层和所述汞层的汞齐化,

其中,将上述过程进行一次或多次。

6. 一种多孔汞齐电极,所述多孔汞齐电极由根据权利要求1至5中的任一项所述的方法制备,所述多孔汞齐电极通过对在多孔衬底电极的表面上形成的通过电镀形成的汞层和通过电镀形成的金属层进行汞齐化而形成。

7. 一种进行二氧化碳的电化学还原的方法,该方法利用根据权利要求6所述的多孔汞齐电极,所述多孔汞齐电极通过对在多孔衬底电极的表面上形成的通过电镀形成的汞层和通过电镀形成的金属层进行汞齐化而形成。

8. 根据权利要求7所述的进行二氧化碳的电化学还原的方法,包括:

向电化学反应器中的还原电极单元供应含有二氧化碳的溶液;和

通过向工作电极和对电极施加电流来还原二氧化碳,其中,所述工作电极包括所述多孔汞齐电极。

9. 根据权利要求8所述的进行二氧化碳的电化学还原的方法,

其中,所述溶液含有选自由碳酸氢钾(KHCO₃)、碳酸氢钠(NaHCO₃)、硫酸钾(K₂SO₄)、氯化钠(NaCl)、氯化钾(KCl)及其组合组成的组中的电解质。

10. 根据权利要求8所述的进行二氧化碳的电化学还原的方法,

其中,所述电流为1mA/cm²到200mA/cm²。

汞齐电极,其制备方法及其电化学还原二氧化碳的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及制备汞齐电极的方法,通过所述方法制备的汞齐电极以及使用所述汞齐电极进行二氧化碳的电化学还原的方法。

背景技术

[0002] 汞齐是汞和另一种金属的合金。这种汞齐具有汞的电极活性并能够形成固相。因此,已经进行利用汞齐作为电极材料的研究。通常,在许多情况下已经利用银汞齐。近来,已报道将牙科用汞齐应用到二氧化碳的电化学还原中的情况。在所有这些情况下,当制备汞齐电极时,使用采用混汞器将金属粉末与汞高速混成浆状(dough)然后在具有预定形状的模具中放置并固化所述浆状的方法(汞齐化反应)。特别地,通过将汞与汞齐粉末混合来制备牙科用汞齐,并且根据铜(Cu)的含量将汞齐粉末分类为低铜汞齐和高铜汞齐。例如,由Nordiska公司生产的汞齐粉末ANA2000分别含有43.1wt%(重量百分比)、30.8wt%和26.1wt%的量的Ag、Sn和Cu。通过将55wt%的汞齐粉末和45wt%的液态汞混合均匀来制备牙科用汞齐。在这种情况下,最终组合物含有Hg(45wt%)、Ag(24wt%)、Sn(17wt%)和Cu(14wt%)。如上所述通过混合后固化来制备汞齐电极的方法(参见韩国授权专利No.1324742)有如下问题:其不能应用于通过在具有各种形状的电极的表面(例如多孔电极的表面)形成汞齐来制备电极。

发明内容

[0003] 本发明所要解决的问题

[0004] 本公开涉及制备汞齐电极的方法,通过所述方法制备的汞齐电极以及使用所述汞齐电极进行二氧化碳的电化学还原的方法。

[0005] 然而,本公开要解决的问题不限于上述问题。虽然在这里未描述,但本领域技术人员能够从以下描述中清楚地理解本公开要解决的其他问题。

[0006] 解决问题的技术方案

[0007] 根据本公开的第一方面,提供制备汞齐电极的方法,包括:在衬底电极的表面上电镀汞(Hg)和选自由Ag、Sn、Cu、Zn、Pb、Sb以及其组合组成的组中的金属。

[0008] 根据本公开的第二方面,提供根据本发明的第一方面制备的汞齐电极。

[0009] 根据本公开的第三方面,提供使用根据本发明的第二方面的汞齐电极进行二氧化碳的电化学还原的方法。

[0010] 有益效果

[0011] 根据本发明,仅改性其表面的电极能够通过通过各种衬底电极的表面上形成具有可忽略的汞毒性的安全的牙科用汞齐来制备。特别地,在应用到多孔结构的情况下,能够制备具有更大表面面积的汞齐电极。具有这样特征的汞齐电极能够高效地应用于二氧化碳的电化学转化、氢的电化学生成等等。

附图说明

[0012] 图1a和图1b是图示了根据本公开实施例的制备汞齐电极的方法的示意图；

[0013] 图2是示出在使用根据本公开的实施例的汞齐电极进行二氧化碳的电化学还原的期间还原电极的电压取决于恒定电流的图；

[0014] 图3是示出在使用根据本公开的实施例的汞齐电极进行二氧化碳的电化学还原的期间还原电极的效率(%)取决于恒定电流的图；

[0015] 图4a和图4b是示出根据本公开实施例的汞齐电极的表面的光学显微图像；

[0016] 图5是示出根据本公开实施例的汞齐电极的X射线衍射(XRD)分析结果的图；

[0017] 图6是根据本公开实施例在形成汞齐之前在衬底电极的表面上的金属层的X射线衍射(XRD)分析结果的图；

[0018] 图7是示出根据本公开实施例的汞齐电极的X射线衍射(XRD)分析结果的图；

[0019] 图8是示出在使用根据本发明实施例的汞齐电极的氢生成反应期间电流密度取决于恒定电压的图。

具体实施方式

[0020] 在下文中,将参考附图详细描述本公开的实施方式,使得本领域技术人员可以容易实施本公开。然而,需要指出的是,本公开不限于所述实施方式而是可通过各种其他方式实施。在附图中,为简单解释起见,省略与说明书无关的部分,并且在整个文件中的相同的附图标记表示相同的部分。

[0021] 在本公开的整个文件中,用于指定一个元件连接或耦合至另一元件的术语“连接至”或“耦合至”不仅包括元件“直接连接或耦合至”另一个元件的情况,还包括借助于又一元件,元件“以电子方式连接或耦合至”另一个元件的情况。

[0022] 在本公开的整个文件中,用于指定一个元件相对于另一元件的位置的术语“在…上”不仅包括某个部件临近于另一部件的情况,还包括任意其他元件位于这两个元件之间的情况。

[0023] 另外,在本公开的整个文件中,除了文中另外规定,在文件中使用的术语“包括”意指除了所述的部件,步骤,操作和/或元件,不排除一个或多个其他部件,步骤,操作和/或元件的存在或添加。

[0024] 在本公开的整个文件中,术语“大约或近似”或“基本上”意在具有在指定允许误差下接近于数值或范围的含义,并意在防止用于理解本公开而公开的精确的或绝对的数值被任何不合理的第三方非法地或不正当地使用。

[0025] 在本公开的整个文件中,术语“…的步骤”并不意指“用于…的步骤”。

[0026] 在本公开的整个文件中,包括在马库什(Markush)类型描述中的术语“…的组合”意指选自在马库什类型中描述的部件,步骤,操作和/或元件的组中的一个或多个部件,步骤,操作和/或元件的混合物或组合,且因此意指包括选自马库什组中的一个或多个部件,步骤,操作和/或元件的公开。

[0027] 在本公开的整个文件中,“A和/或B”形式的措辞意指“A或B,或A和B”。

[0028] 在下文中,将详细描述本公开的实施方式。然而,本公开可以不限于以下实施方

式。

[0029] 根据本公开的第一方面,提供制备汞齐电极的方法,包括:在衬底电极的表面上电镀汞(Hg)和选自Ag、Sn、Cu、Zn、Pb、Sb以及其组合组成的组中的金属。根据本公开的汞齐可以包括牙科用汞齐,但可以不限于此。牙科用汞齐供应具有可忽略的汞毒性的安全的汞齐,并可以含有 Ag_2Hg_3 作为主要成分,但可以不限于此。

[0030] 在本公开的实施方式中,衬底电极可以包括多孔衬底、板状衬底、或杆状衬底,但可以不限于此。例如,多孔衬底可以包括颗粒聚集体、表面处理的多孔电极、网孔状金属电极,但可以不限于此。

[0031] 在本公开的实施方式中,衬底电极可以包含选自铜、锡、镍、碳、玻璃碳、银、金以及其组合组成的组中的材料,但可以不限于此。

[0032] 在本公开的实施方式中,电镀可以包括将衬底电极浸入含有汞或金属的溶液中,然后进行所述汞或金属的电化学还原以在衬底电极的表面上形成汞层或金属层,但可以不限于此。

[0033] 根据本公开的含有汞或金属的溶液可以含有汞离子或金属离子,但可以不限于此。所述汞离子或金属离子可以由汞或金属的盐供应。所述盐可以包括汞或金属的卤化物、硝酸盐、硫酸盐、氨基磺酸盐、烷基磺酸盐、烷醇磺酸盐、氰化物、醋酸盐或柠檬酸盐,但可以不限于此。例如,含有汞或金属的溶液可以包含汞或金属的盐,诸如 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 、 SnSO_4 或 Ag_2SO_4 ,但不限于此。

[0034] 在根据本公开的含有汞或金属的溶液中,所述汞或金属的浓度可以是大约30mM或更小,但可以不限于此。例如,在含有汞或金属的溶液中,汞或金属的浓度可以是大约2mM或更小、大约5mM或更小、大约10mM或更小、大约15mM或更小、大约20mM或更小、大约25mM或更小或大约30mM或更小,但可以不限于此。

[0035] 根据本公开的溶液可以包含电解质,并且所述电解质并无特别限制。例如,所述电解质可以包括KCN、 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 或 H_2SO_4 ,但可以不限于此。在根据本公开的溶液中,电解质的浓度可以是大约10M或更小,但可以不限于此。例如,在所述溶液中电解质的浓度可以是大约0.1M或更小、大约0.2M或更小、大约1M或更小、大约2M或更小、大约5M或更小或大约10M或更小,但可以不限于此。

[0036] 在根据本公开的电镀中的电化学还原可以通过各种方法诸如施加恒定电压或恒定电流,或电位变化来进行。例如,在根据本公开的电镀中的电化学还原期间,如果施加恒定电流,所施加的恒定电流可以是大约50mA/cm²或更小,但不限于此。例如,待施加的恒定电流可以是大约5mA/cm²或更小、大约8mA/cm²或更小、大约10mA/cm²或更小、大约15mA/cm²或更小、大约20mA/cm²或更小、大约25mA/cm²或更小、大约30mA/cm²或更小、大约35mA/cm²或更小、大约40mA/cm²或更小、大约45mA/cm²或更小,或大约50mA/cm²或更小,但可以不限于此。例如,在根据本公开的电镀中的电化学还原期间,如果施加恒定电压或可以使用电位变化。所施加的恒定电压或电位变化的范围可以从大约-0.2V到大约-1.2V(参比电极:Ag/AgCl),但可以不限于此。例如,所施加的恒定电压或电位变化的范围可以从大约-0.2V到大约-1.2V、从大约-0.2V到大约-1V、从大约-0.2V到大约-0.8V、从大约-0.2V到大约-0.6V、从大约-0.2V到大约-0.4V、从大约-0.4V到大约-1.2V、从大约-0.4V到大约-1V、从-0.4V到大约-0.8V、从-0.4V到大约-0.6V、从大约-0.6V到大约-1.2V、从大约-0.6V到大约-1V、从大

约-0.6V到大约-0.8V、从大约-0.8V到大约-1.2V、从大约-0.8V到大约-1V或从大约-1V到大约-1.2V,但可以不限于此。

[0037] 在本公开的实施方式中,制备汞齐电极的方法可以包括:通过电镀在衬底电极的表面上形成汞层;通过电镀在汞层上形成含有选自Ag、Sn、Cu、Zn、Pb、Sb以及其组合组成的组中的金属的金属层;和进行所述汞层和所述金属层的汞齐化,并且上述过程可以进行一次或多次,但可以不限于此。

[0038] 在本公开的实施方式中,制备汞齐电极的方法可以包括:通过电镀在衬底电极的表面上形成含有选自Ag、Sn、Cu、Zn、Pb、Sb以及其组合组成的组中的金属的金属层;通过电镀在金属层上形成汞层;和进行所述金属层和所述汞层的汞齐化,并且上述过程可以进行一次或多次,但可以不限于此。

[0039] 根据本公开的汞层和金属层中的每一个都可以具有从大约0.1 μm 到大约2 μm 的厚度,但可以不限于此。例如,汞层和金属层中的每一个可以具有从大约0.1 μm 到大约2 μm 、从大约0.1 μm 到大约1.5 μm 、从大约0.1 μm 到大约1 μm 、从大约0.1 μm 到大约0.5 μm 、从大约0.5 μm 到大约2 μm 、从大约0.5 μm 到大约1.5 μm 、从大约0.5 μm 到大约1 μm 、从大约1 μm 到大约2 μm 、从大约1 μm 到大约1.5 μm 或从大约1.5 μm 到大约2 μm 的厚度,但可以不限于此。

[0040] 根据本公开,汞齐电极可以含有从大约35重量份到大约55重量份的Hg、从大约14重量份到大约34重量份的Ag、从大约7重量份到大约17重量份的Sn和从大约4重量份到大约24重量份的Cu,但可以不限于此。

[0041] 根据本公开的第二方面,提供根据第一方面制备的汞齐电极。关于本公开的第一方面的所有描述都能够应用于根据第二方面的汞齐电极。

[0042] 根据本公开的第三方面,提供使用根据第二方面的汞齐电极进行二氧化碳的电化学还原的方法。关于本公开的第一方面和第二方面的所有描述都能够应用于根据第三方面的汞齐电极。

[0043] 在根据本公开的实施方式中,进行二氧化碳的电化学还原的方法可以包括:将含有二氧化碳的溶液供应于电化学反应器中的还原电极单元;和通过向包括汞齐电极的工作电极和对电极施加电流来还原二氧化碳,但可以不限于此。

[0044] 在本公开的实施方式中,所述溶液可以含有选自 KHCO_3 、 NaHCO_3 、 K_2SO_4 、 NaCl 、 KCl 及其组合组成的组中的电解质,但可以不限于此。在根据本公开的溶液中,电解质的浓度可以是大约5M或更小,但可以不限于此。例如,电解质的浓度可以是大约0.5M或更小、大约1M或更小、大约2M或更小、大约3M或更小、大约4M或更小,或大约5M或更小,但可以不限于此。

[0045] 在本公开的实施方式中,电流(电流密度)可以从大约1mA/cm²到大约200mA/cm²,但可以不限于此。例如,电流可以从大约1mA/cm²到大约200mA/cm²、从大约1mA/cm²到大约150mA/cm²、从大约1mA/cm²到大约100mA/cm²、从大约1mA/cm²到大约50mA/cm²、从大约50mA/cm²到大约200mA/cm²、从大约50mA/cm²到大约150mA/cm²、从大约50mA/cm²到大约100mA/cm²、从大约100mA/cm²到大约200mA/cm²、从大约100mA/cm²到大约150mA/cm²或从大约150mA/cm²到大约200mA/cm²,但可以不限于此。

[0046] 在根据本公开的进行二氧化碳的电化学还原的方法中,如果使用板状汞齐电极,当施加从大约5mA/cm²到大约10mA/cm²或更大的电流密度时,不可能稳定有效地进行电解。然而,如果使用多孔汞齐电极,即使在大约10倍或更高的电流密度下也可以稳定地进行电

解。

[0047] 根据本公开的还原方法的效率可以使用转化成甲酸盐的效率测定,但可以不限于此。

[0048] 在根据本公开的还原方法中,电流效率可以是大约80%或更高、或大约90%或更高,但可以不限于此。

[0049] 在根据本公开的还原方法中,转化成甲酸盐可以持续大约8小时或更长时间,但可以不限于此。例如,在还原期间,转化成甲酸盐可以持续大约8小时或更长时间、大约9小时或更长时间、大约12小时或更长时间、大约15小时或更长时间、大约18小时或更长时间或大约21小时或更长时间,但可以不限于此。

[0050] 在下文中,将参考附图更详细地描述实施例。然而,提供以下实施例仅用于更容易地理解本公开,但本公开不限于此。

[0051] **【实施例】**

[0052] 实施例1:其中在形成Hg层之后形成Ag-Sn层的多孔汞齐电极

[0053] 将网孔状多孔铜电极浸入含有0.1M KCN作为电解质的10mM Hg (NO₃)₂溶液中,然后通过8mA/cm²的恒定电流还原以通过在所述多孔铜电极的表面上电镀Hg来形成Hg层。将在其上包括非常薄的Hg层的电极放入含有0.2M SC (NH₂)₂和2M H₂SO₄作为电解质的20mM SnSO₄/2mM Ag₂SO₄溶液中。然后,向其施加10mA/cm²的恒定电流以其次电镀Ag-Sn层。在这种情况下,板状的Sn电极用作对电极。经过大约1天的时间,观察到发生Hg和Ag-Sn的汞齐化反应并形成坚硬的固体电极。图1a示出了说明根据本实施例的制备多孔汞齐电极的方法的示意图。

[0054] 实施例2:其中在形成Ag-Sn层之后形成Hg层的多孔汞齐电极

[0055] 将网状多孔铜电极浸入含有0.2M SC (NH₂)₂和2M H₂SO₄作为电解质的20mM SnSO₄/2mM Ag₂SO₄溶液中。然后向其施加10mA/cm²的恒定电流以首先形成包括Ag₃Sn的Ag-Sn层。在这种情况下,板状的Sn电极用作对电极。将在其上包括Ag-Sn层的电极放入含有0.1M KCN作为电解质的10mM Hg (NO₃)₂溶液中,且然后,通过8mA/cm²的恒定电流还原以其次电镀Hg层。随时间的推移,观察到发生Hg和Ag-Sn的汞齐化反应并形成多孔汞齐电极。图1b示出说明根据本实施例的制备多孔汞齐电极的方法的示意图。

[0056] 实施例3:使用多孔汞齐电极进行二氧化碳的电化学还原

[0057] 将实施例1中制备的多孔汞齐电极用于二氧化碳的电化学还原。具体地,使用0.5M K₂SO₄溶液、多孔汞齐电极和涂覆IrO_x的Ti电极(对电极)。恒流电路KS RnD 10A用于向具有9cm²的表观面积的多孔汞齐电极施加恒定电流。然后,观察生成甲酸盐的效率(电流效率)和持续时间。

[0058] (1) 施加40mA/cm²的电流的情况

[0059] 在向根据实施例1的多孔汞齐电极施加40mA/cm²的恒定电流的情况下,观察到两端都施加大约3.6V的电压并且持续大约21h转化成甲酸盐的效率高达大约90%。其结果在图2中示出。另外,观察到所生成的甲酸盐的浓度为大约0.5M。

[0060] (2) 施加100mA/cm²的电流的情况

[0061] 在向根据实施例1的多孔汞齐电极施加100mA/cm²的恒定电流的情况下,观察到两端都施加大约3.8V的电压并且持续大约9h生成甲酸盐的效率为从大约80%到大约90%。其

结果在图3中示出。另外,观察到所生成的甲酸盐的浓度为大约0.5M。

[0062] 实验例1:光学显微镜分析

[0063] 使用Xi-CAM (Bestecvision Co.Ltd.)对在实施例1中制备的多孔汞齐电极的表面进行光学显微镜分析。其结果在图4a和图4b中示出。作为观察在实施例1中制备的多孔汞齐电极的表面的结果,没看到铜,但可以看出汞齐电镀得很好(图4a)。具体地,可以看出在汞齐产生之后形成多孔表面(图4b)。

[0064] 实验例2:X射线衍射(XRD)分析

[0065] 使用Mini Flex II (Rigaku)对在实施例1和2中制备的多孔汞齐电极进行XRD分析。其结果在图5至图7中示出。具体地,图5示出根据实施例1的多孔汞齐电极的结果,图6示出在实施例2中的多孔铜电极上首先形成Ag-Sn层之后的XRD分析结果,和图7示出根据实施例2的多孔汞齐电极的XRD结果。因此,从这两个实验例都可以看出形成了 Ag_2Hg_3 作为主要成分的牙科用汞齐。

[0066] 实验例3:使用多孔汞齐电极的氢的电化学生成的测定

[0067] 将根据实施例1的板状汞齐电极和多孔汞齐电极分别用在氢的电化学生成实验(使用EG&G 273A恒电势器(Princeton Applied Research))中。当通过向在0.5M KHCO_3 /2M KCl混合溶液中的Ag/AgCl参比电极施加-2.0V的恒定电压进行电解时,在使用板状汞齐电极的情况下,电流密度为大约 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 并发生氢生成反应;并且在使用根据实施例1的多孔汞齐电极的情况下,电流密度为大约 $25\text{mA}/\text{cm}^2$ 并发生氢生成反应。这样的结果在图8中示出。可以看出与板状电极相比具有相同面积并具有较高电流密度的多孔汞齐电极能够用于制备有效电解系统。

[0068] 根据实施例和实验例的结果,由于通过电镀汞层和金属层在多孔电极的表面上形成汞齐,所以根据本公开的实施例的汞齐电极可以应用于多孔电极。可以看出汞齐电极由于其多孔性供应更大表面面积,且因此,使用多孔汞齐电极使二氧化碳的电化学还原和氢的电化学生成具有高效率。

[0069] 为说明目的提供本公开的上述描述,并且本领域技术人员将理解可以作各种变化和修改而不改变本公开的技术概念和必要特征。因此,很明显上述实施例用作从各方面说明而并不限制本公开。例如,描述为单一类型的各要素能够以分散的方式实现。同样地,描述为分散的各要素能够以组合的形式实现。

[0070] 通过以下权利要求而不是通过实施方式的详细描述限定本公开的范围。应当理解,从权利要求及其等同物的意义和范围构思的所有修改和实施方式都包括在本公开的范围中。

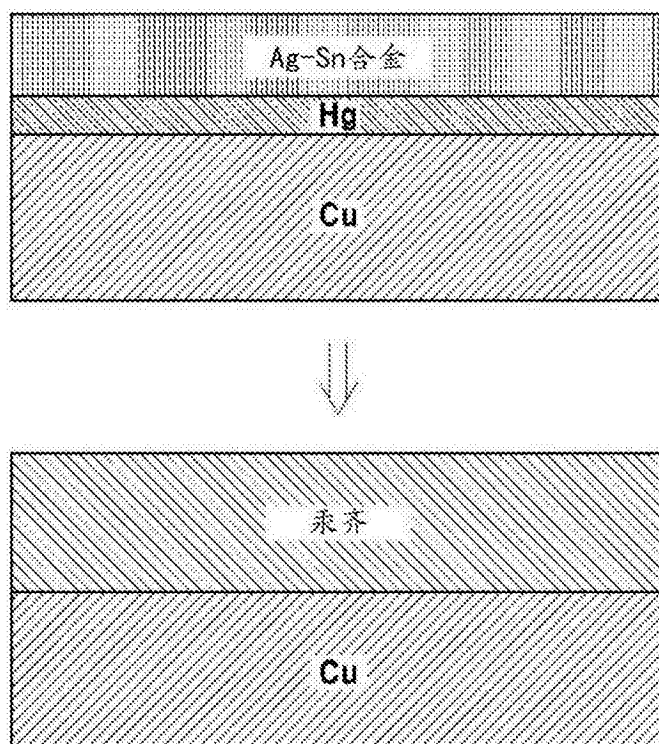


图1a

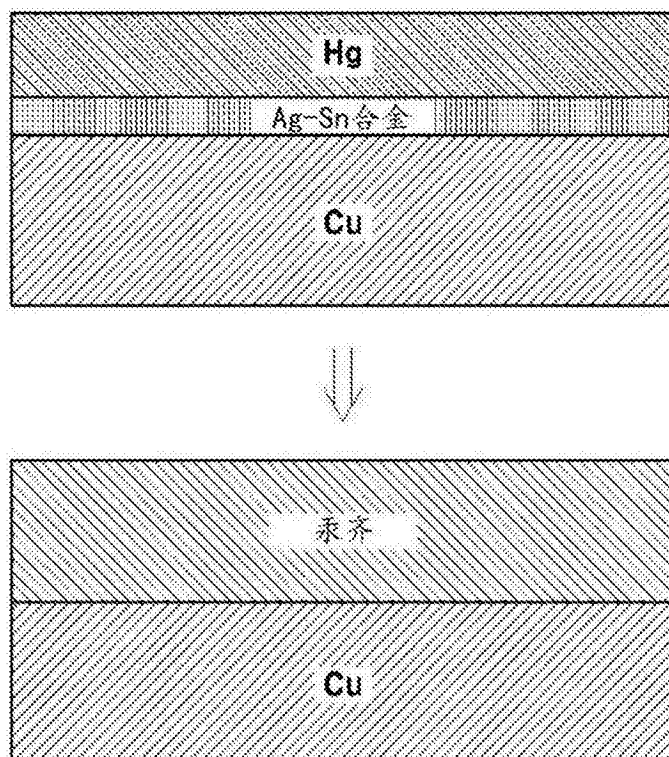


图1b

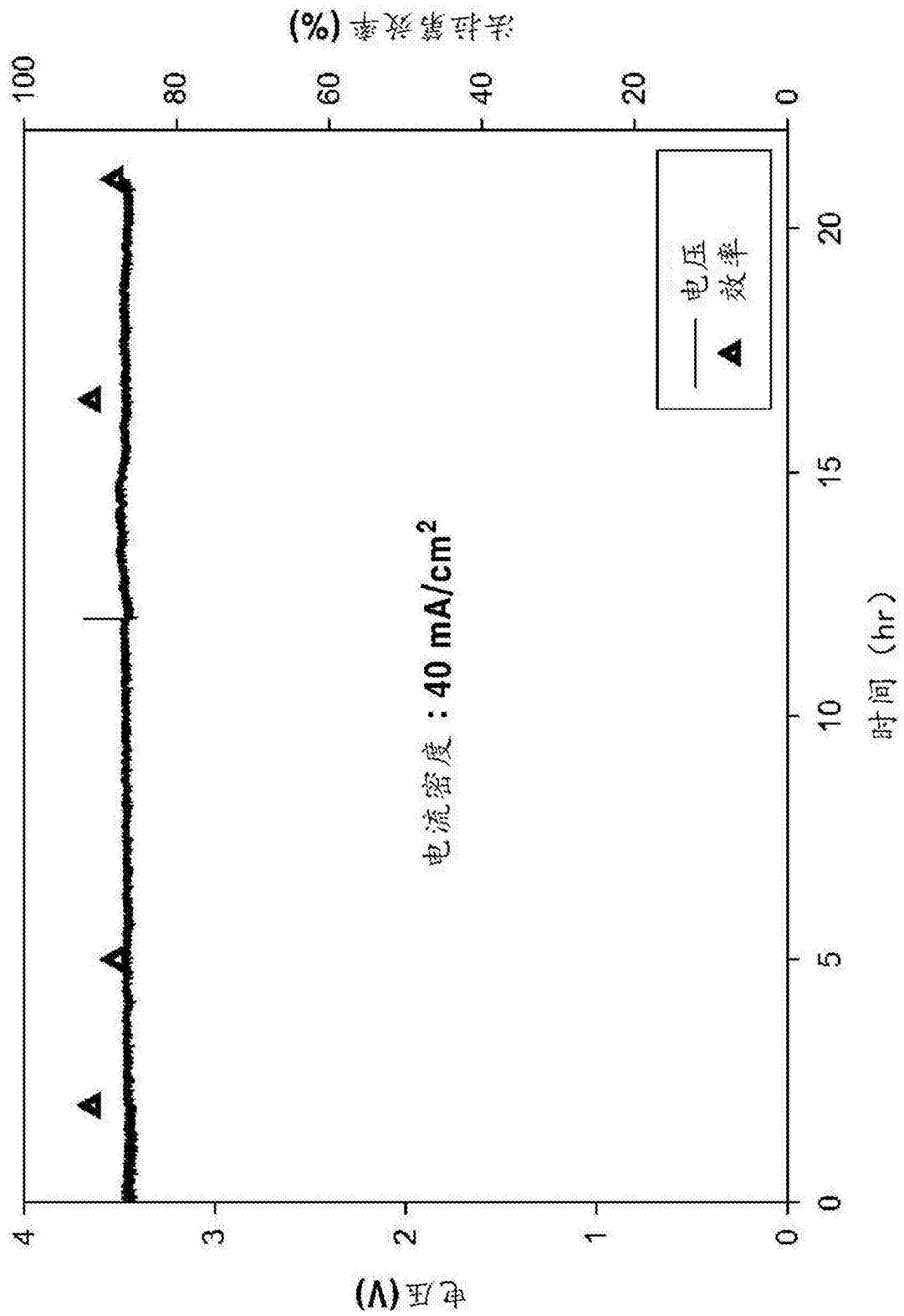


图2

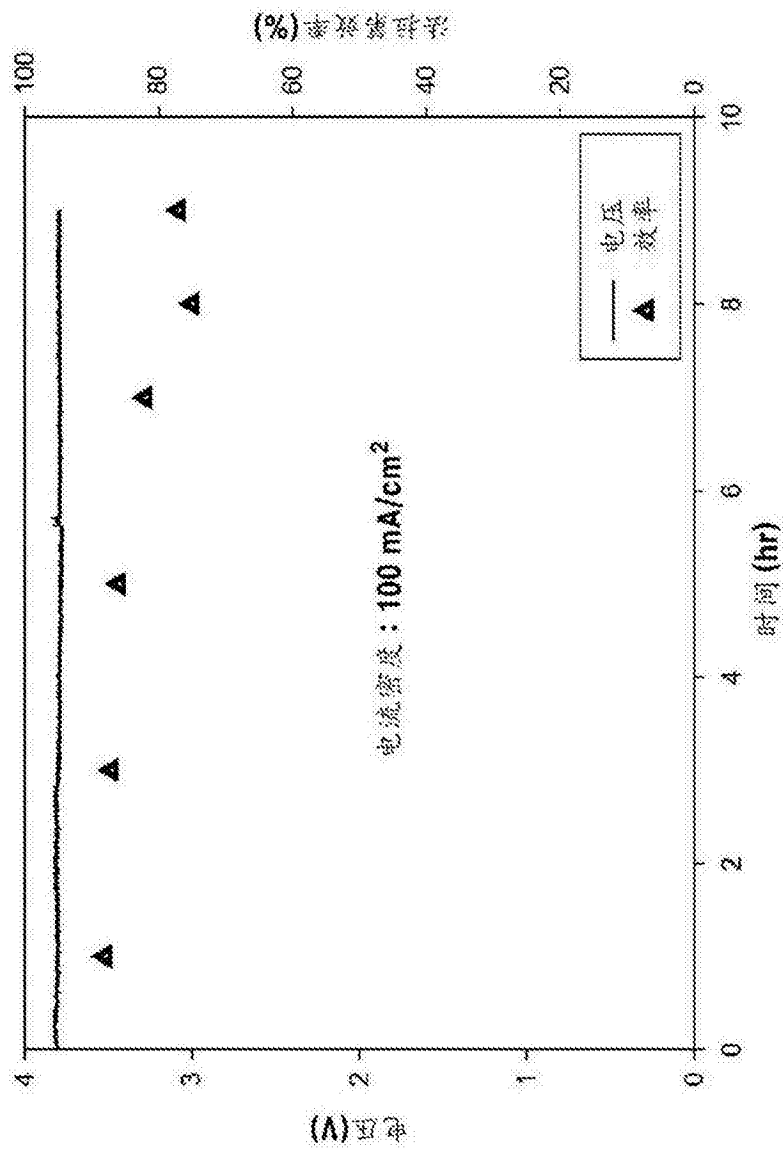


图3

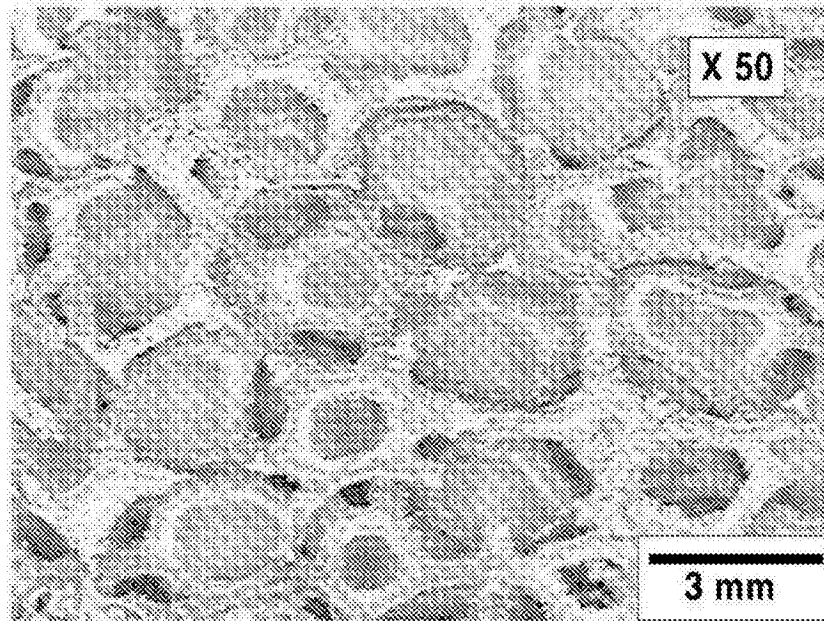


图4a

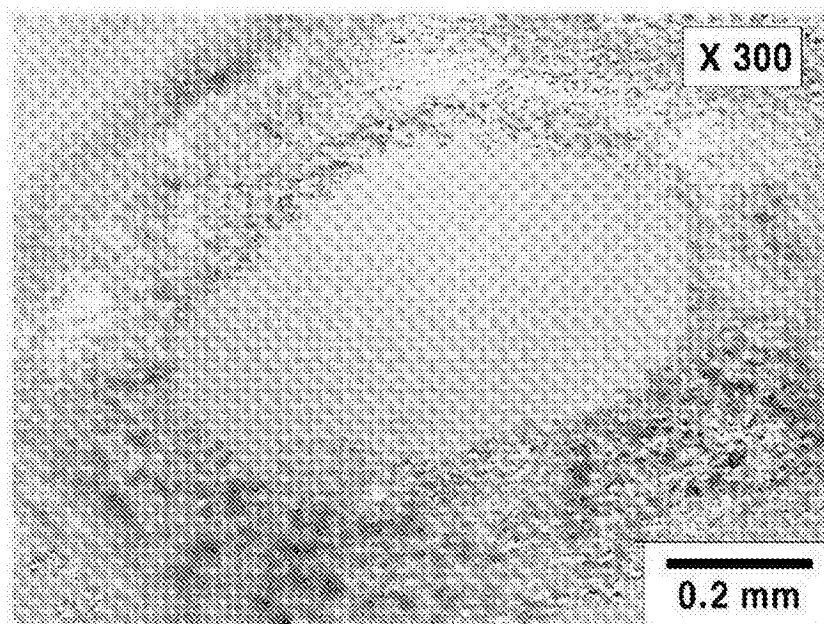


图4b

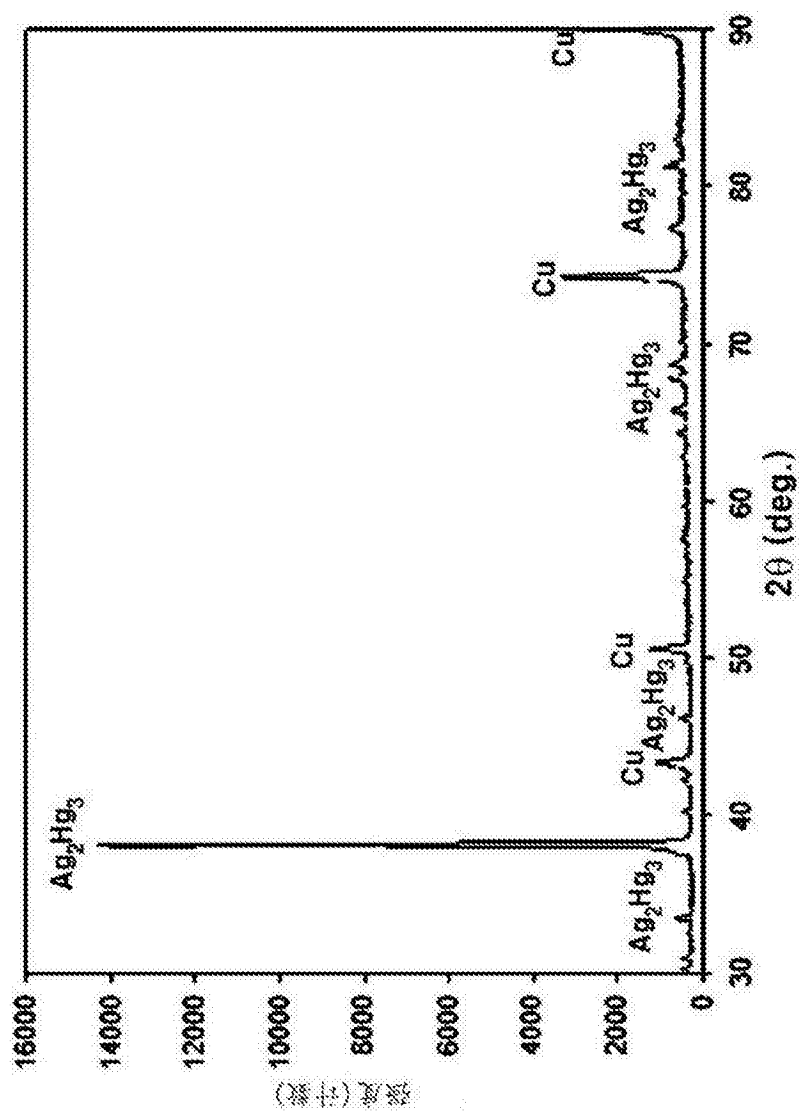


图5

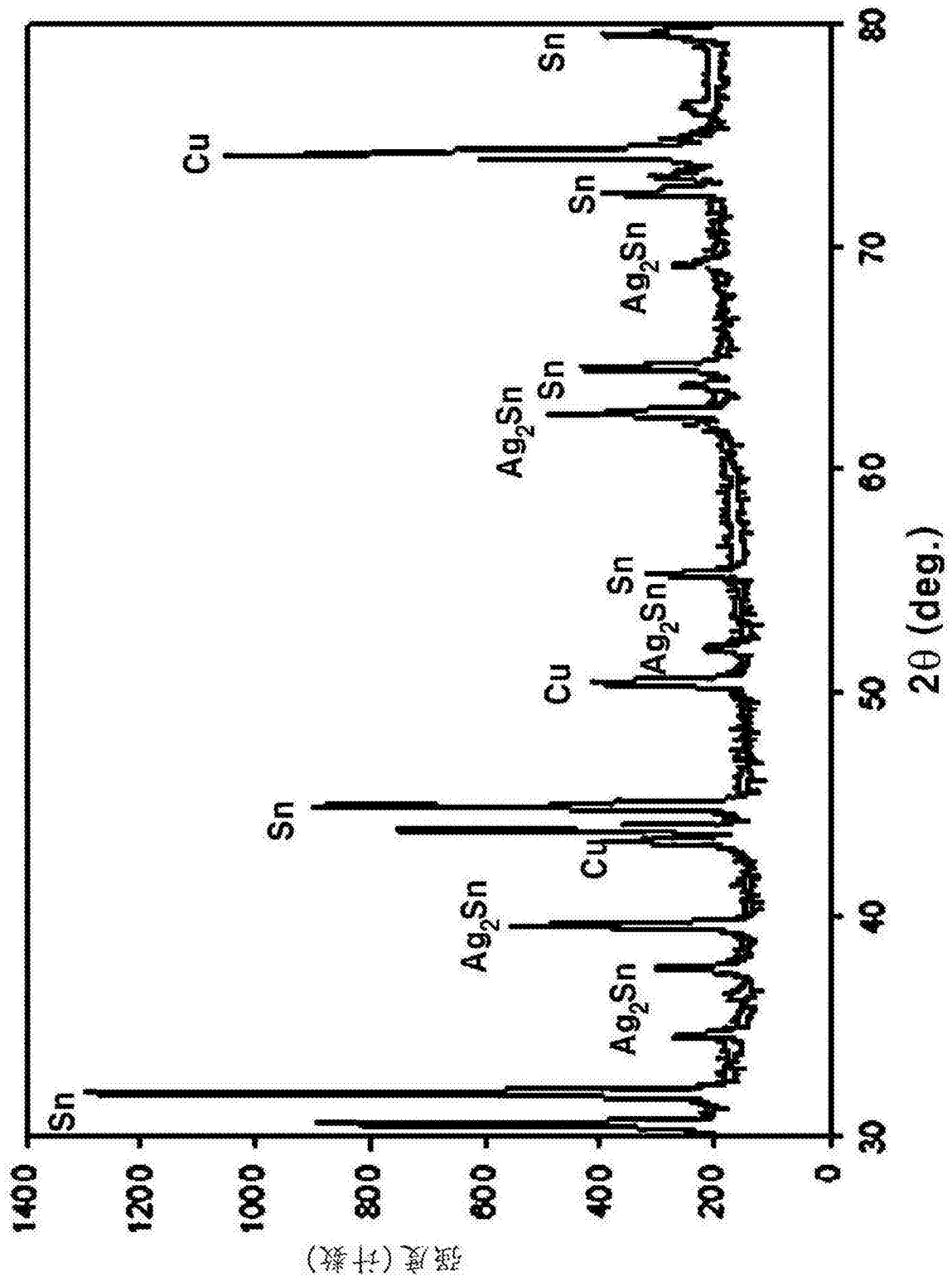


图6

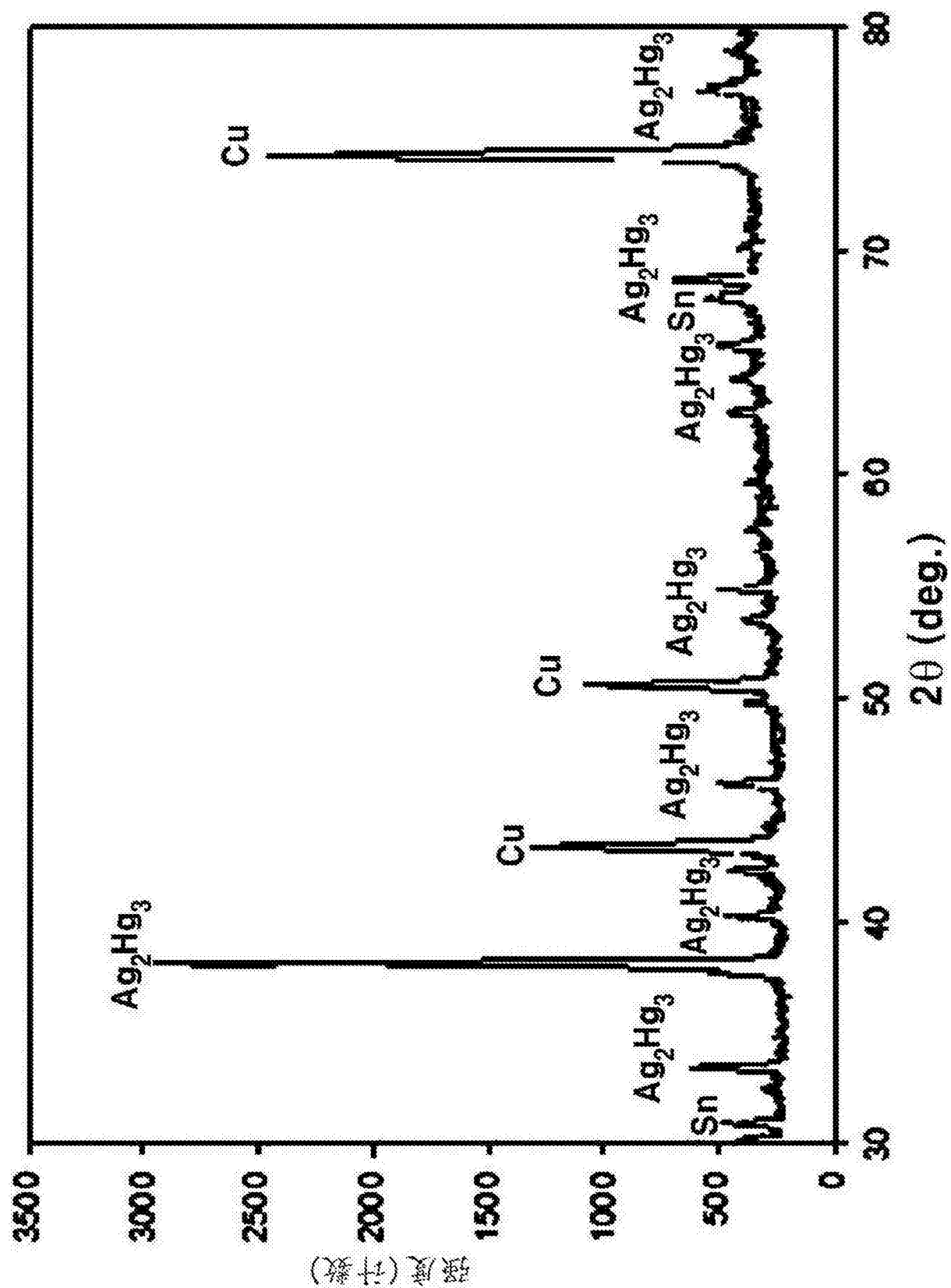


图7

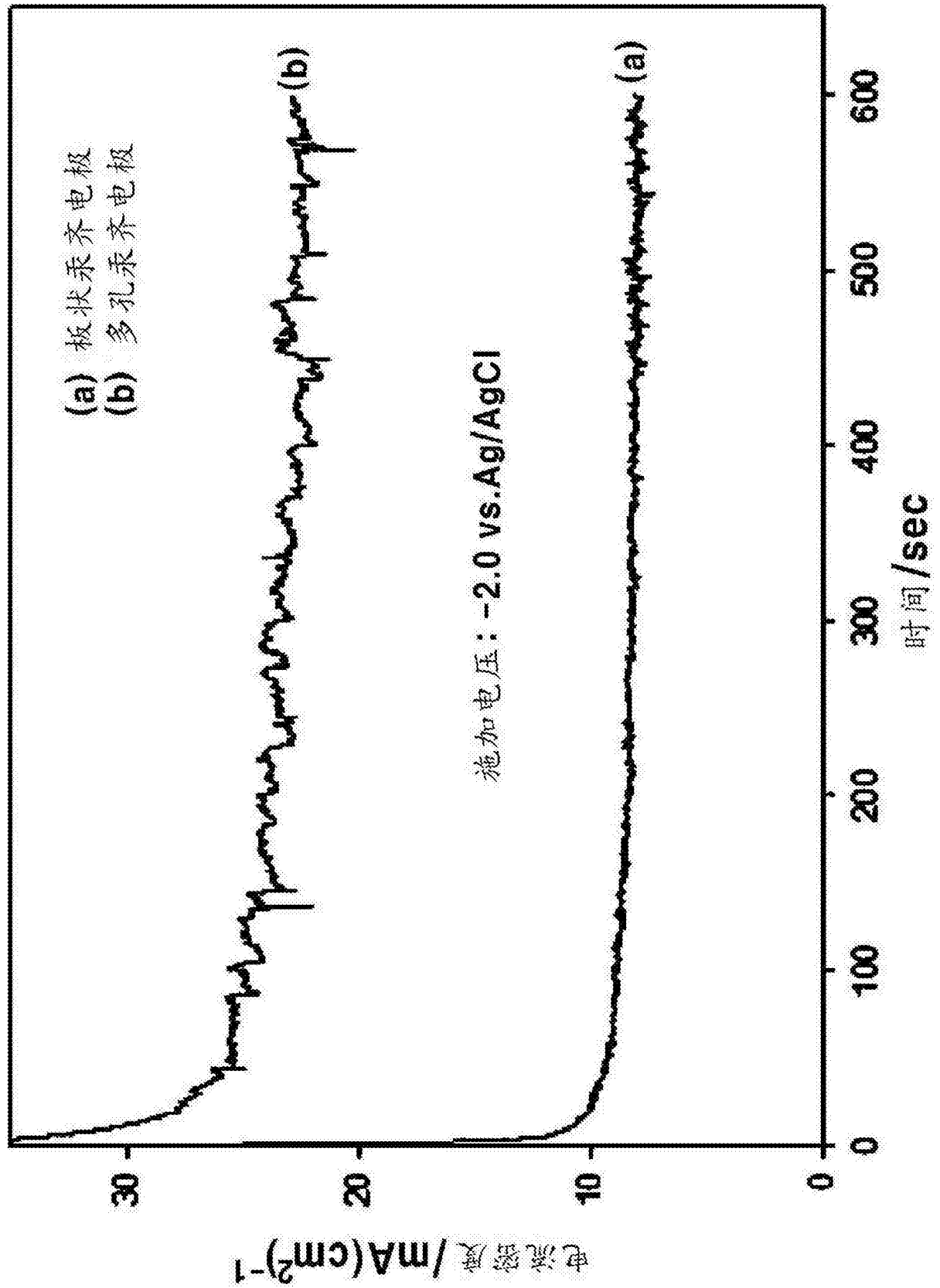


图8