



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106910901 A

(43)申请公布日 2017. 06. 30

(21)申请号 201710114947.9

(22)申请日 2017.03.01

(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 张鹏 熊焕明

(74)专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司

31200

代理人 陆飞 陆尤

(51)Int.Cl.

H01M 4/88(2006.01)

H01M 4/90(2006.01)

H01M 4/96(2006.01)

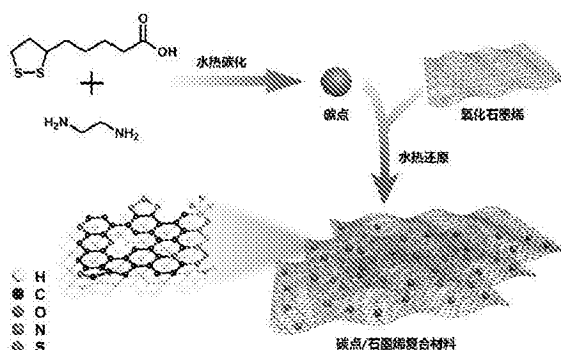
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54)发明名称

一种掺杂型碳点与石墨烯的复合物及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明属于纳米材料技术领域,具体一种掺杂型碳点与石墨烯的复合物及其制备方法和应用。本发明的制备方法为:将硫辛酸、乙二胺、植酸等作为杂元素前体溶于去离子水并混合均匀,在反应釜中水热反应得到掺杂型碳点;将碳点按加入到氧化石墨烯水溶液中进行水热反应,之后洗涤并烘干得到掺杂型碳点与石墨烯的复合物。通过调节碳点中杂元素的类型以及碳点和石墨烯的比例,可得到对氧还原最佳的电催化效果。本发明制备方法简单易行,成本低廉;所得材料的化学物理性质稳定,其中代表性的氮、硫双掺杂碳点-石墨烯复合材料可实现对氧气还原的四电子转移过程,还原过电位明显小于单掺杂样品以及其他掺杂类型样品,可以应用于燃料电池中阴极上的氧还原反应的电催化。



1. 一种掺杂型碳点与石墨烯的复合物的制备方法,其特征在于,具体步骤如下:

(1)将硫辛酸、乙二胺和植酸之一种或两种作为杂元素前驱体,按溶于去离子水中,混合均匀,然后转移入具有聚四氟乙烯内衬的反应釜中,在水热条件下反应,反应结束后将反应液过滤,去除杂质,然后透析24~48小时,最后冻干,得到掺杂型碳点粉末;

(2)将碳点加入到氧化石墨烯水溶液中,混合均匀,并进行水热反应,然后将所得的固体取出,分别用去离子水和乙醇洗涤,再在60~120℃下真空烘干,得到掺杂型碳点与石墨烯的复合物。

2. 根据权利要求1所述的掺杂型碳点与石墨烯的复合物的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,在硫辛酸、乙二胺和植酸中选择一种或两种作为杂元素前驱体进行反应,分别实现氮、硫、磷单掺杂和氮硫、氮磷、磷硫双掺杂的碳点;

其中,合成单掺杂碳点时,硫辛酸、乙二胺以及植酸的水溶液的质量浓度均在5~50mg/mL之间;合成双掺杂碳点时,两种杂元素前体的质量浓度总和在5~50mg/mL之间。

3. 根据权利要求1或2所述的掺杂型碳点与石墨烯的复合物的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,水热反应在200~300℃下进行,反应时间控制在12~36小时之间。

4. 根据权利要求3所述的掺杂型碳点与石墨烯的复合物的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,氧化石墨烯水溶液的质量浓度控制在1~10mg/mL之间,氧化石墨烯和碳点的质量比为1:5~5:1。

5. 根据权利要求1、2或4所述的掺杂型碳点与石墨烯的复合物的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,水热反应的温度在120~200℃之间,水热反应的时间在6~24小时之间。

6. 由权利要求1~5之一所述制备方法得到的掺杂型碳点与石墨烯的复合物。

7. 如权利要求6所述的掺杂型碳点与石墨烯的复合物在制备氧还原电极中的应用,具体步骤为:

(A)将直径3mm的玻碳电极在粒度为50~300nm的氧化铝水浆中打磨、抛光,然后在高纯水中超声洗涤30~60秒,氮气吹干,获得预处理玻碳电极;

(B)取所述掺杂型碳点/石墨烯复合物分散于乙醇中配制为5~10mg/mL的浆料,加入适量Nafion乙醇溶液后超声分散15~45分钟,获得均匀浆料;将所述浆料滴涂到预处理玻碳电极上,室温下干燥,即得所述氧还原电极。

一种掺杂型碳点与石墨烯的复合物及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料技术领域,具体涉及一种纳米复合材料的制备方法与应用。

背景技术

[0002] 燃料电池,在所有能量储存/转换设备中由于其高能量密度、高功率、无污染的特点,被认为是解决未来能源问题的重要途径之一。

[0003] 在现有的燃料电池技术中,对阳极上的氧还原反应所必需的催化剂一般选用铂系等贵金属催化剂。然而铂类催化剂的价格较为昂贵,使整个燃料电池的解决方案成本大大提高,从而限制了其在民用范围内的大规模应用。基于此,人们加强了铂的替代催化剂的研究以获得低成本、高效率和高稳定性的氧还原催化剂。近年来,人们对于低成本的氧还原催化剂的研究开始集中于非金属的碳材料。碳材料的氧还原催化活性主要来源于其经过杂元素掺杂后所产生的电子结构的改变,因此控制碳材料的结构和掺杂类型、含量等就成了获得高效氧还原催化剂的关键手段。

[0004] 在碳材料家族中的众多成员中,碳点作为一种新型零维纳米碳材料,在能量储存与转换领域具有极大的应用价值。由于碳点的尺寸通常小于10纳米,这一特点有利于将其用于构建各种复杂多级结构,从而实现结构和功能上的多样性。同时由于其自身的电子结构较为独特,相对于石墨烯、碳纳米管等二维和一维碳材料具有特殊的能级结构,因此在催化、电催化等能量转换领域也有一定的应用价值。并且碳点的合成温度较低,结构组成多样,掺杂条件较为温和,因此相对于传统的碳材料以及新兴的石墨烯类材料,碳点具有成本和制备条件上的优势,在电催化氧还原方面具有巨大的研究、应用价值。

[0005] 因此,将碳点自身的特点与氧还原充分结合起来,发挥碳点的高缺陷、高比表面、高活性的优势,对其结构和杂元素形式做出最优调节,同时克服其导电性的相对劣势,避免较剧烈合成条件的使用,这些就成为了设计一个简单高效且经济环保的氧还原催化剂所应考虑的问题。这些问题的解决对于燃料电池的广泛应用具有极其重要的科研价值和工业意义,这也是本发明得以完成的基础和动力。

发明内容

[0006] 基于以上的研究背景,为了解决现有技术对于碳点在氧还原中应用的弊端和不足,本发明提出了一种掺杂型碳点与石墨烯的复合物及其制备方法和在电催化方面的应用。

[0007] 本发明首先对碳点的合成方法进行了大量摸索,利用和石墨烯进行复合的方法,避免了高温的制备条件,同时保证了催化剂的整体导电性,并保留了碳点的高活性表面,高缺陷的结构以及有效的掺杂形式。经过大量的创新性工作之后,制备得掺杂型碳点/石墨烯复合材料,并将其用于氧还原催化剂。

[0008] 本发明的技术方案具体介绍如下。

[0009] 本发明提供的掺杂型碳点与石墨烯的复合物的制备方法,具体步骤如下:

(1) 将硫辛酸, 乙二胺和植酸之一种或两种作为杂元素前驱体, 按溶于去离子水中, 混合均匀, 然后转移入具有聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 在水热条件下反应, 反应结束后将反应液过滤, 去除杂质, 然后透析24~48小时, 最后冻干, 得到掺杂型碳点粉末;

(2) 将碳点加入到氧化石墨烯水溶液中, 混合均匀, 并进行水热反应, 然后将所得的固体取出, 分别用去离子水和乙醇洗涤, 再在60~120℃下真空烘干, 得到掺杂型碳点与石墨烯的复合物。

[0010] 本发明步骤(1)中, 在硫辛酸、乙二胺和植酸中选择一种或两种作为杂元素前驱体进行反应, 分别实现氮、硫、磷单掺杂和氮硫、氮磷、磷硫双掺杂的碳点。

[0011] 本发明步骤(1)中, 合成单掺杂碳点时, 硫辛酸、乙二胺以及植酸的水溶液的质量浓度均在5~50mg/mL之间(优选10~40mg/mL); 合成双掺杂碳点时, 两种杂元素前体的质量浓度总和在5~50mg/mL之间(优选10~40mg/mL)。水热反应在200~300℃下进行, 反应时间控制在12~36小时之间; 优选水热反应为240~280℃下进行, 反应时间为18~30小时之间。

[0012] 本发明步骤(2)中, 氧化石墨烯水溶液的质量浓度控制在1~10mg/mL之间(优选浓度为3~8mg/mL), 氧化石墨烯和碳点的质量比为1:5~5:1(优选质量比为1:3~3:1)。水热反应的温度在120~200℃之间(优选反应温度为150~180℃), 反应时间为6~24小时(优选反应时间为10~20小时)。

[0013] 本发明所制备的掺杂型碳点与石墨烯的复合物中, 所使用的碳点分别为氮、磷、硫氮掺杂以及氮磷、氮硫或磷硫双掺杂的碳点, 可藉此探究不同的掺杂元素类型对最终产物的电催化性能的调控作用。同时改变碳点含量可以实现最终产物中杂元素含量的调节, 从而实现其结构上的缺陷与导电性的平衡。由于碳点表面含有大量羟基和羧基, 以及掺杂所引入的氨基、磷酸基团、磺酸基团、巯基等大量官能团, 因此在水热条件下很容易实现碳点和氧化石墨烯之间的共价结合, 使碳点可以作为氧还原的催化位点将石墨烯传导的电子进一步传递给氧分子, 从而实现有效的电催化。由于碳点在石墨烯表面的均匀分散, 导致材料整体的催化活性中心分散均匀, 可以充分地接触氧分子, 使碳点上的活性中心得到充分利用。

[0014] 因此, 本发明制备的掺杂型碳点与石墨烯的复合物, 可用于氧还原催化剂, 例如可用于制备氧还原电极。具体步骤如下。

[0015] (A) 将直径3mm的玻璃碳电极在粒度为50~300nm的氧化铝水浆中打磨、抛光, 然后在高纯水中超声洗涤30~60秒, 氮气吹干, 获得预处理玻璃碳电极;

(B) 取所述掺杂型碳点/石墨烯复合物分散于乙醇中配制为5~10mg/mL的浆料, 加入适量Nafion乙醇溶液后超声分散15~45分钟, 获得均匀浆料; 将所述浆料滴涂到预处理玻璃碳电极上, 室温下干燥, 即得所述氧还原电极。

[0016] 本发明中对氧还原电极的测试方法如下:

所有电化学测试均在三电极体系下完成, 参比电极为饱和甘汞电极, 对电极为铂片电极, 工作电极为上述氧还原电极, 电解液采用0.1 M KOH水溶液。在循环伏安测试中, 分别在氧气和氮气饱和的条件下测试氧还原电极的循环伏安曲线, 扫描速度为50mV/s, 扫描范围为-0.85 V ~0.15 V。在线性扫描伏安测试中, 分别在氧气和氮气饱和的条件下测试, 氧还原电极的转速控制在100~2025rpm, 扫描速度为5mV/s, 扫描范围为-0.1 V ~-0.8 V。

[0017] 本发明得到的掺杂型碳点/石墨烯复合材料表现出疏松多孔的结构, 和还原氧化

石墨烯材料相比,碳点的复合可以使石墨烯的结构更加复杂,这是由于碳点表面丰富的官能团和氧化石墨烯的表面基团相互交联从而形成多级孔结构。这种交联的结构增大了材料的比表面积,并形成离子迁移的孔道,对氧气分子以及还原产物在材料表面的迁移有极大的促进作用。与此相反,未经碳点复合的还原氧化石墨烯材料表面更加光滑,孔道大为减少。这说明碳点不仅可以起到催化中心的作用,对于整体材料形貌和结构的改善也起到了一定的调节作用。

[0018] 本发明的有益效果在于:

(1) 将碳点作为一种新型碳材料催化剂用于氧还原,其独特的电子结构和丰富的表面官能团以及高缺陷的结构使其可以作为氧还原的催化活性位点;

(2) 对碳点中杂元素的种类和含量的调节使其催化性能最优化,实现最佳的氧还原催化效果。以氮、硫双掺杂的碳点和石墨烯形成的复合材料为例,其催化氧还原的过程表现为四电子转移过程,同时其初始氧还原过电位明显小于氮、磷、硫单掺杂碳点以及氮磷、磷硫双掺杂碳点所对应的复合材料,经过1000个循环后仍能保持接近100%的活性,并且甲醇对其影响几乎为零。这些结果说明氮硫双掺杂是一种有效的提高碳材料尤其是碳点的氧还原表现的途径;

(3) 碳点对于还原氧化石墨烯的结构的调节也是其作用之一。和不含碳点的材料相比,掺杂型碳点/石墨烯复合物的表面结构更加复杂,制备过程中形成了多级孔道从而对其电化学应用具有一定的帮助。

[0019] 本发明制备方法简单易行,成本低廉;所得材料的化学物理性质稳定,其中代表性样品氮、硫双掺杂碳点-石墨烯复合材料可实现对氧气还原的四电子转移过程,其还原过电位明显小于单掺杂样品以及其他掺杂类型样品,从而可以应用于燃料电池中的阴极上的氧还原反应的电催化。

附图说明

[0020] 图1是本发明中实施例1所制得的氮、硫双掺杂型碳点(左图)以及氮、硫双掺杂型碳点和石墨烯复合材料(右图)的透射电镜图。

[0021] 图2是使用本发明中实施例1所制得的氮、硫双掺杂型碳点和石墨烯复合材料而制得的氧还原电极分别在氮气饱和和氧气饱和溶液中的循环伏安曲线图(a),在不同转速下对氧气还原的线性扫描伏安图(b),Koutecky-Levich曲线图(c)以及使用本发明中实例1、实例4、实例5所得的氮硫双掺杂,氮掺杂以及硫掺杂的碳点-石墨烯复合材料而分别制得的氧还原电极在1600转/分钟的转速下得到的对氧气还原的线性扫描伏安曲线(d)。

[0022] 图3是使用本发明中实施例1、实例7、实例10所得的不同复合比例的氮、硫双掺杂型碳点和石墨烯复合材料而制得的氧还原电极在氧气饱和的氢氧化钾溶液中的循环伏安曲线图。

[0023] 图4是使用本发明中实施例1所制得的氮、硫双掺杂型碳点和石墨烯复合材料而制得的氧还原在循环1000次之后所得的稳定性测试图(a)以及抗甲醇毒性的测试图(b)。

[0024] 图5为掺杂型碳点以及其与石墨烯复合材料的制备方法示意图。

具体实施方式

[0025] 为了更好地理解本发明的内容,下面结合具体的实施例和附图来进一步说明本发明。

[0026] 实施例1

(1)以硫辛酸和乙二胺为原料制备氮、硫双掺杂碳点

将0.1克硫辛酸,0.06克乙二胺和0.02克氢氧化钠溶于10毫升去离子水中,分散均匀后转移入50毫升聚四氟乙烯内衬反应釜中,在250℃条件下反应24小时,之后将反应液取出过滤除去杂质并用3500 Da截留分子量的透析袋在去离子水中透析48小时,再将所得溶液冻干后得到氮、硫双掺杂碳点粉末固体。

[0027] (2)氮、硫双掺杂碳点和石墨烯复合材料的制备

将20 mg氧化石墨烯分散于10 mL去离子水中并超声30分钟形成均匀的分散液,之后在搅拌下加入20 mg氮、硫双掺杂碳点并搅拌过夜形成均一分散的混合溶液。之后将混合液转移入50毫升聚四氟乙烯内衬的反应釜中,在180℃条件下反应24小时。反应结束后将所得固体取出经去离子水和乙醇洗涤后并在60℃条件下烘干得到本发明所述氮、硫双掺杂的碳点/石墨烯复合材料,命名为N,S-CD/rGO (1:1)。

[0028] 实施例2

(1)以硫辛酸和植酸为原料制备磷、硫双掺杂碳点

将0.1克硫辛酸和0.06克植酸溶于10毫升去离子水中,分散均匀后转移入50毫升聚四氟乙烯内衬反应釜中,在250℃条件下反应24小时,之后将反应液取出过滤除去杂质并用3500 Da截留分子量的透析袋在去离子水中透析48小时,再将所得溶液冻干后得到磷、硫双掺杂碳点粉末固体。

[0029] (2)磷、硫双掺杂碳点和石墨烯复合材料的制备

该步骤同实施例1步骤(2),所得产物为本发明所述磷、硫双掺杂的碳点/石墨烯复合材料,命名为P,S-CD/rGO (1:1)。

[0030] 实施例3

(1)以植酸和乙二胺为原料制备氮、磷双掺杂碳点

将0.06克植酸和0.02克乙二胺溶于10毫升去离子水中,分散均匀后转移入50毫升聚四氟乙烯内衬反应釜中,在250℃条件下反应24小时,之后将反应液取出过滤除去杂质并用3500 Da截留分子量的透析袋在去离子水中透析48小时,再将所得溶液冻干后得到氮、磷双掺杂碳点粉末固体。

[0031] (2)氮、磷双掺杂碳点和石墨烯复合材料的制备

该步骤同实施例1步骤(2),所得产物为本发明所述磷、硫双掺杂的碳点/石墨烯复合材料,命名为N,P-CD/rGO (1:1)。

[0032] 实施例4

(1)以柠檬酸和乙二胺为原料制备氮掺杂碳点

将0.1克乙二胺和0.2克柠檬酸溶于10毫升去离子水中,分散均匀后转移入50毫升聚四氟乙烯内衬反应釜中,在250℃条件下反应24小时,之后将反应液取出过滤除去杂质并用3500 Da截留分子量的透析袋在去离子水中透析48小时,再将所得溶液冻干后得到氮掺杂碳点粉末固体。

[0033] (2)氮掺杂碳点和石墨烯复合材料的制备

该步骤同实施例1步骤(2),所得产物为本发明所述磷、硫双掺杂的碳点/石墨烯复合材料,命名为N-CD/rGO(1:1)。

[0034] 实施例5

(1)以硫辛酸为原料制备硫掺杂碳点

将0.1克硫辛酸和0.02克氢氧化钠溶于10毫升去离子水中,分散均匀后转移入50毫升聚四氟乙烯内衬反应釜中,在250℃条件下反应24小时,之后将反应液取出过滤除去杂质并用3500 Da截留分子量的透析袋在去离子水中透析48小时,再将所得溶液冻干后得到硫掺杂碳点粉末固体。

[0035] (2)硫掺杂碳点和石墨烯复合材料的制备

该步骤同实施例1步骤(2),所得产物为本发明所述磷、硫双掺杂的碳点/石墨烯复合材料,命名为S-CD/rGO(1:1)。

[0036] 实施例6

(1)以植酸为原料制备磷掺杂碳点

将0.1克植酸溶于10毫升去离子水中,分散均匀后转移入50毫升聚四氟乙烯内衬反应釜中,在250℃条件下反应24小时,之后将反应液取出过滤除去杂质并用3500 Da截留分子量的透析袋在去离子水中透析48小时,再将所得溶液冻干后得到磷掺杂碳点粉末固体。

[0037] (2)磷掺杂碳点和石墨烯复合材料的制备

该步骤同实施例1步骤(2),所得产物为本发明所述磷、硫双掺杂的碳点/石墨烯复合材料,命名为P-CD/rGO(1:1)。

[0038] 实施例7-9

除将实施例1-3中的步骤(2)中碳点的浓度变为0.4mg/mL外,分别以与实施例1-3相同的方式而实施了实施例7-9,所得掺杂型碳点和石墨烯复合材料分别命名为N,S-CD/rGO(1:5),P,S-CD/rGO(1:5),N,P-CD/rGO(1:5)。

[0039] 实施例10-12

除将实施例1-3中的步骤(2)中碳点的浓度变为10mg/mL外,分别以与实施例1-3相同的方式而实施了实施例10-12,所得掺杂型碳点和石墨烯复合材料分别命名为N,S-CD/rGO(5:1),P,S-CD/rGO(5:1),N,P-CD/rGO(5:1)。

[0040] 实施例1-12所制备的掺杂型碳点/石墨烯复合材料的氧还原性能测试见表1。

[0041] 表1

实施 例	样品名称	电子转 移数目	动力学电流密 度 (mA/cm^2)	初始还原电位 (V vs. SCE)	稳定性 (循环1000次)
1	N, S-CD/rGO(1:1)	3.9	10.29	-0.149	99.7%
2	P, S-CD/rGO(1:1)	3.2	9.54	-0.168	98.4%
3	N, P-CD/rGO(1:1)	3.9	9.93	-0.158	97.9%
4	N-CD/rGO(1:1)	2.8	9.73	-0.172	96.1%
5	S-CD/rGO(1:1)	2.9	9.20	-0.177	93.2%
6	P-CD/rGO(1:1)	2.2	8.03	-0.187	97.3%
7	N, S-CD/rGO(1:5)	3.2	7.54	-0.191	83.1%
8	P, S-CD/rGO(1:5)	2.5	6.21	-0.197	84.3%
9	N, P-CD/rGO(1:5)	3.0	7.66	-0.187	87.2%
10	N, S-CD/rGO(5:1)	2.9	7.76	-0.215	90.6%
11	P, S-CD/rGO(5:1)	2.3	5.37	-0.221	89.0%
12	N, P-CD/rGO(5:1)	3.1	6.98	-0.209	88.2%

从上表中可以看到实例1中的氮硫双掺杂的碳点-石墨烯复合材料具有最佳的氧还原反应电催化效果,因此将其作为代表性材料进行详细说明。

[0042] 形貌及结构表征

如图1所示,实例1中所合成的氮硫双掺杂的单分散的碳点尺寸为几个纳米,经过和石墨烯复合后碳点的尺寸基本不发生变化,可以看到碳点均匀地分布在石墨烯层上。

[0043] 氧还原反应电催化性能表征

图2a是使用本发明实例1中的氮、硫掺杂碳点-石墨烯复合材料制得的氧还原电极对氧气还原的循环伏安图。测试所用电解液为0.1 M 氢氧化钾溶液,参比电极为饱和甘汞电极,分别在氧气和氮气饱和的条件下进行测试。从曲线图中可以看出,在电位-0.3 V左右具有明显的氧气还原峰。

[0044] 图2b是该氧还原电极在不同转速下测得的对氧气还原的线性扫描伏安图,从该图可以得到其初始还原电位为-0.149 V。

[0045] 图2c是该氧还原电极所得到的Koutecky-Levich曲线图,通过K-L方程计算得其氧还原反应的电子转移数目。由此计算出的每个氧气分子的电子转移数目在-0.6 V时为3.9,接近于四电子转移过程,说明氧气在该材料上主要还原为水。

[0046] 图2d是使用本发明中实例1、实例4、实例5所得的氮硫双掺杂,氮掺杂以及硫掺杂的碳点-石墨烯复合材料而分别制得的氧还原电极在1600转/分钟的转速下得到的对氧气还原的线性扫描伏安曲线。从曲线图中可以看出,氮、硫双掺杂的复合材料所制得的氧还原电极相比单掺杂具有更高的电流密度和更正的起始还原电位。表1中也展示了双掺杂的材料具有更高的电子转移数目,说明氮硫双掺杂的材料具有更好的氧还原催化性能。

[0047] 同时该发明也对碳点和石墨烯的复合比例进行了调节以达到最佳性能。从图3中可以看到,将氮硫双掺杂碳点和石墨烯按质量比1:5复合得到的材料几乎观察不到氧还原的特征峰,说明在碳点含量较低时复合材料的电化学行为接近于石墨烯,即没有氧还原的催化效果。而按5:1比例复合得到的材料则表现出较低的电流密度以及较负的还原电位,这是由于碳点含量较多时复合材料整体的导电性变差,从而导致其电催化性能降低。因此按质量比1:1得到的碳点-石墨烯复合材料具有最佳的氧还原催化效果。

[0048] 图4是使用本发明实例1中的氮、硫掺杂碳点-石墨烯复合材料制得的氧还原电极的稳定性及抗甲醇毒性测试。从a图中可以看出,该电极经过1000个循环后其氧气还原的峰电流仍然可以保持接近100%,而b图中在3 M 甲醇的存在下该电极的氧还原过程几乎不受影响,说明本发明实例1中的氮、硫双掺杂的碳点-石墨烯复合材料作为氧还原催化剂具有良好的稳定性和对甲醇的耐受性。

[0049] 图5是本发明实例1中氮、硫掺杂碳点-石墨烯复合材料的制备过程示意图。

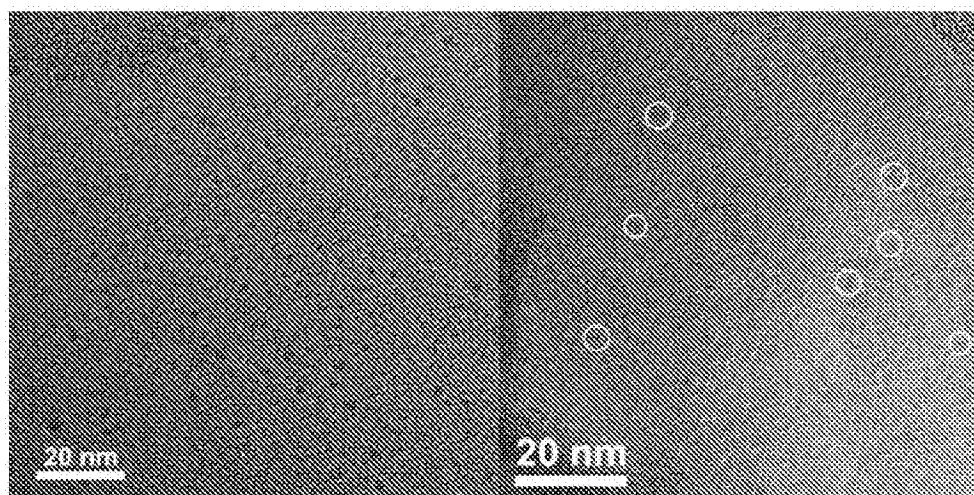


图1

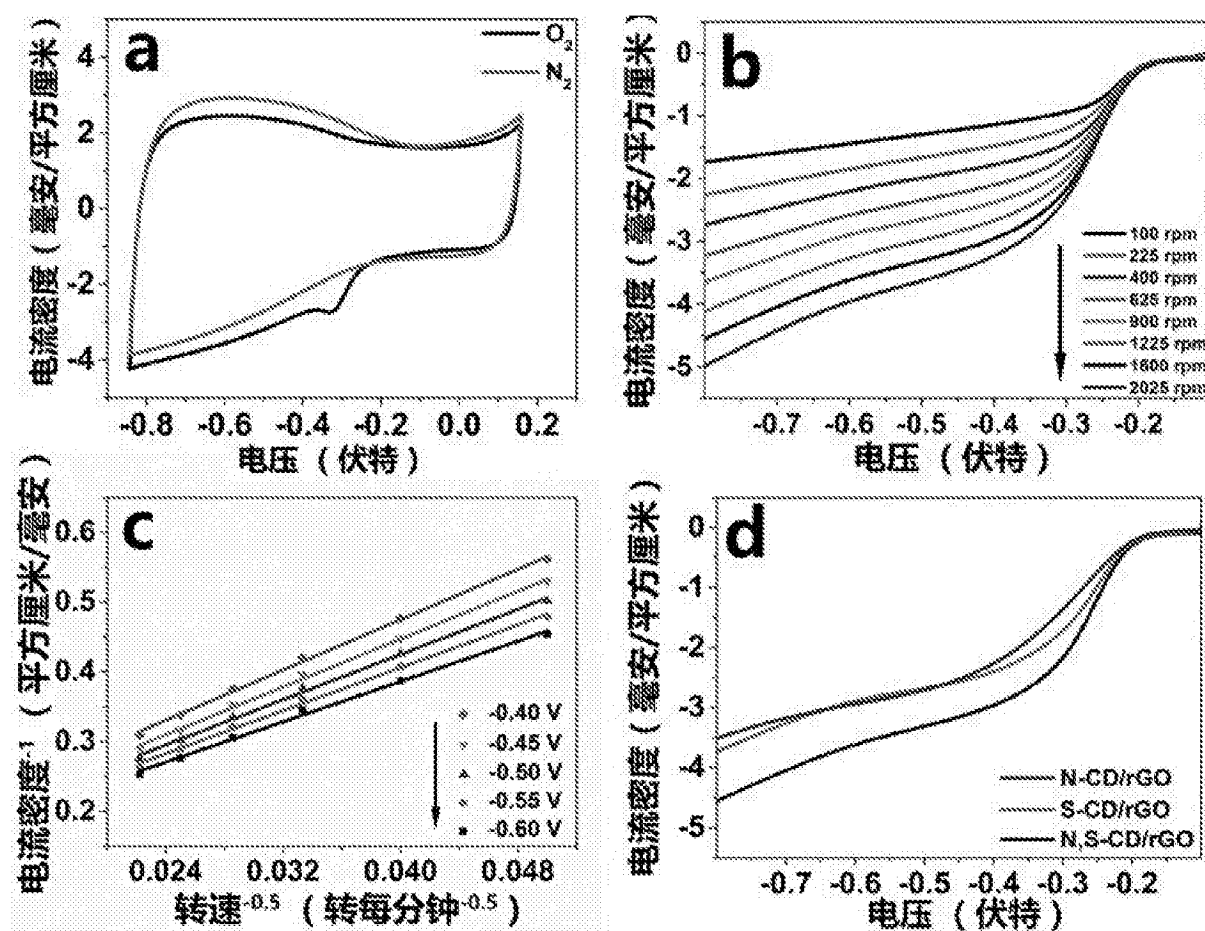


图2

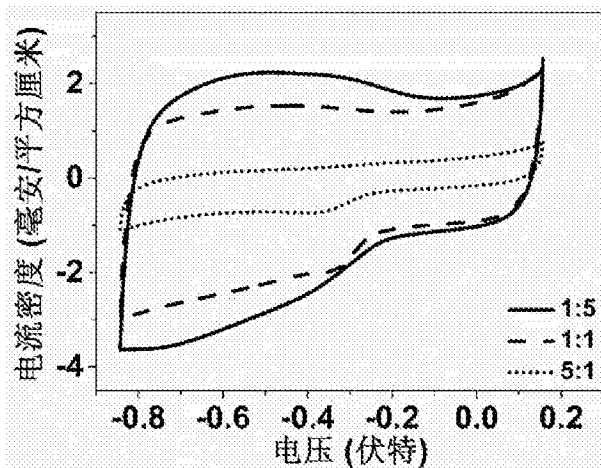


图3

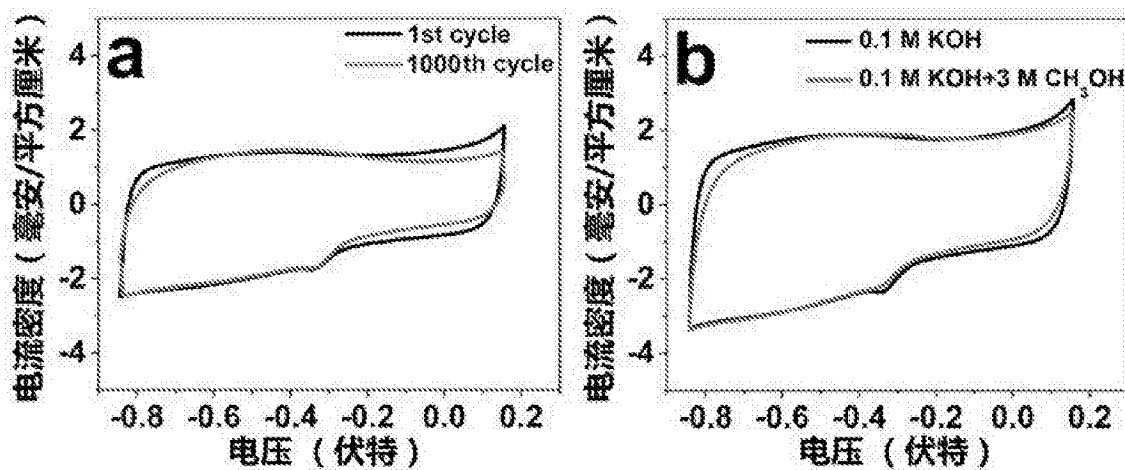


图4

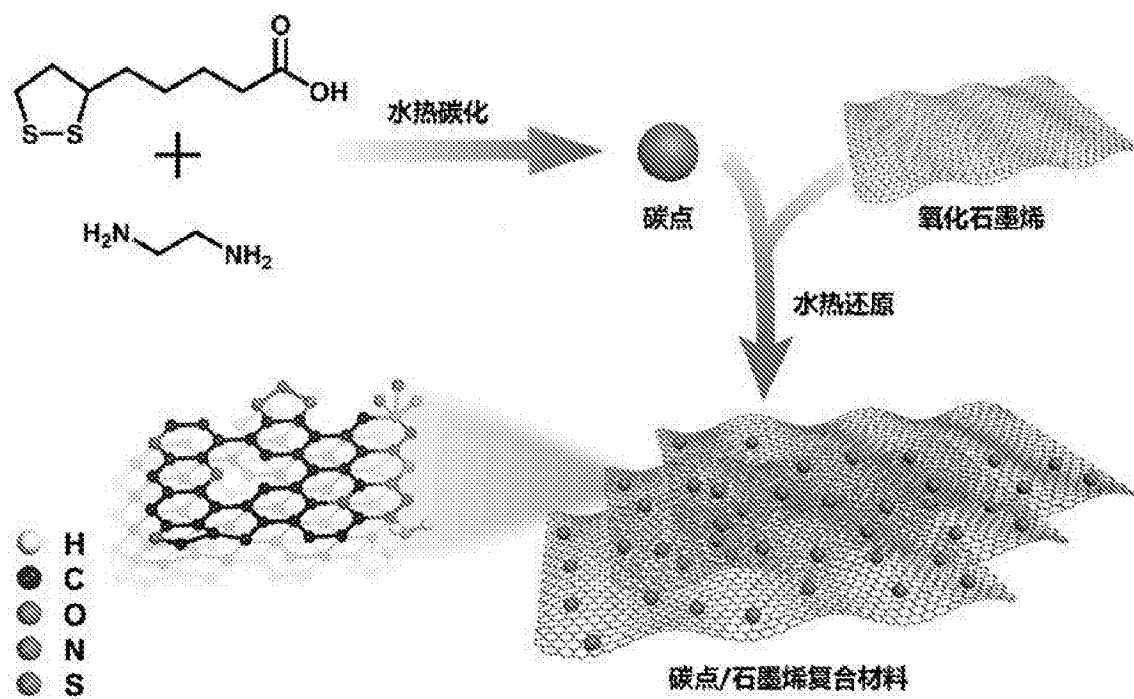


图5