



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106935837 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(21)申请号 201710293243.2

(22)申请日 2017.04.28

(71)申请人 武汉理工大学

地址 430070 湖北省武汉市洪山区珞狮路
122号

(72)发明人 韩春华 麦立强 刘东娜 任文皓

(74)专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限
公司 42102

代理人 崔友明

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

三氧化二铁/三氧化二锰空心多孔球材料及其制备和应用

(57)摘要

本发明涉及 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球电极材料及其制备与应用,包括以下步骤:1)将硝酸铁、醋酸锰,乙二酸溶于DMF中,搅拌均匀得到混合溶液;2)将上述混合溶液水热反应后取出;3)待其冷却至室温,将所得沉淀洗涤数次,然后烘干得到前驱体粉末;4)最后将前驱体粉末在空气气氛中烧结,即得。本发明使用一步水热法生产电极材料,具有20-100nm的孔洞,增大了电极材料与电解液之间的接触面积,缩短了离子和电子的扩散距离,有足够的自由空间适应电极材料的体积变化,从而在一定程度上提高材料的循环稳定性,其作为锂离子电池负极活性材料时,表现出容量高、倍率性能好、循环稳定性好的特点。

1. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球材料,其是直径为0.9–1.2 μm 的带有孔洞的空心球,所述孔洞孔径范围在20–100nm之间,其中 Fe_2O_3 和 Mn_2O_3 直接相互接触。

2. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球电极材料的制备方法,包括以下步骤:

1) 将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于DMF中,搅拌均匀得到混合溶液;

2) 将上述混合溶液水热反应后取出;

3) 待其冷却至室温,将所得沉淀洗涤数次,然后烘干得到前驱体粉末;

4) 最后将前驱体粉末在空气气氛中烧结,即可得到 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球电极材料。

3. 如权利要求2所述的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球电极材料的制备方法,其特征在于,步骤1)所述的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比在4:6–7:3之间, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比在2:5–2:9之间。

4. 如权利要求2所述的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球电极材料的制备方法,其特征在于,步骤2)所述的水热处理的温度为160–200 $^{\circ}\text{C}$,水热处理的时间为6–60h。

5. 如权利要求2所述的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球电极材料的制备方法,其特征在于,步骤4)的烧结制度为400–500 $^{\circ}\text{C}$ 保温2–5h,600–800 $^{\circ}\text{C}$ 保温5–10h,升温速率为2–8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

6. 权利要求1所述的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球材料作为锂离子电池负极活性材料的应用。

三氧化二铁/三氧化二锰空心多孔球材料及其制备和应用

技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料与电化学技术领域,具体涉及 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球电极材料及其制备与应用。

背景技术

[0002] 锂离子电池以其高效、绿色、成本低的特点广泛应用于便携储能器件中,然而实现商业化应用的负极材料——石墨,因其低的理论容量,限制了锂离子电池能量密度和功率密度的提高,难以满足日益增长的需求。因此开发新型的具有高理论容量的负极材料成为目前亟待解决的问题。金属氧化物如 Mn_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Co_3O_4 等以其理论容量高、资源丰富的优点成为可供替代的选择。然而,这些材料在电池循环过程中往往面临着由于体积变化而引起的团聚等所导致的容量衰减快等缺点,这就限制了锂离子电池循环寿命的提高。

[0003] 在解决上述问题的众多策略中,特殊形貌设计和结构优化是最为行之有效的解决方法。在各种各样的形貌中,空心结构以其对电池在循环过程中由于结构变化而引起的张力有自适应性的特点而被广泛用来缓冲材料在电池循环过程中的体积变化。另一方面,异质结构能够有效发挥两种材料之间的协同效应以使材料获得更优异的电化学性能。那么两种策略的结合应该可以获得能够缓冲体积变化而又具有良好电化学性能的材料。

[0004] Fe_2O_3 的理论比容量高达 1007mAh g^{-1} , Mn_2O_3 则具有更高的理论比容量—— 1018mAh g^{-1} ,除此之外,两种材料在自然界的资源非常丰富,价格低廉。更为重要的是,两种材料的氧化还原电位彼此交错,这就为彼此提供了一个缓冲基体。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是针对上述现有技术而提出一种 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球电极材料,该材料生产原料储量丰富,价格低廉,生产方法易于操作,安全,且制得的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球电极材料具有优异的电化学性能,可应用于锂离子电池负极材料。

[0006] 本发明解决上述技术问题所采用的技术方案是: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球材料,其是直径为 $0.9\text{--}1.2\mu\text{m}$ 的带有孔洞的空心球,所述孔洞孔径范围在 $20\text{--}100\text{nm}$ 之间,其中 Fe_2O_3 和 Mn_2O_3 直接相互接触。

[0007] $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球电极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 1) 将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于DMF中,搅拌均匀得到混合溶液;

[0009] 2) 将上述混合溶液水热反应后取出;

[0010] 3) 待其冷却至室温,将所得沉淀洗涤数次,然后烘干得到前驱体粉末;

[0011] 4) 最后将前驱体粉末在空气气氛中烧结,即可得到 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球电极材料。

[0012] 按上述方案,步骤1)所述的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比在 $4:6\text{--}7:3$ 之间, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比在 $2:5\text{--}2:9$ 之间。

[0013] 按上述方案,步骤2)所述的水热处理的温度为160–200℃,水热处理的时间为6–60h。

[0014] 按上述方案,步骤4)的烧结制度为400–500℃保温2–5h,600–800℃保温5–10h,升温速率为2–8℃/min。

[0015] 所述的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球材料作为锂离子电池负极活性材料的应用。

[0016] 本发明的有益效果:本发明使用一步水热法生产 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球电极材料,具有20–100nm的孔洞,增大了电极材料与电解液之间的接触面积,缩短了离子和电子的扩散距离,有足够的自由空间适应电极材料的体积变化,从而在一定程度上提高材料的循环稳定性,其作为锂离子电池负极活性材料时,表现出容量高、倍率性能好、循环稳定性好的特点; Fe_2O_3 和 Mn_2O_3 互相作为彼此的基体,均匀地相互分散在彼此中,两种材料在微区直接接触,可以充分发挥材料的电化学性能以及两者之间的协同效应,其次,本发明所用的原料储量丰富、价格低廉、工艺简单易于操作,得到的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球电极材料前驱体在干燥和空气气氛下固相烧结后即可得到 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球电极材料。

[0017] 本发明可行性强,易于放大化,符合绿色化学的特点,利于市场化推广。生产 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球电极材料的方法简单易于操作,生产原料储量丰富,价格低廉,且制得的材料纯度高、结构均一。

附图说明

[0018] 图1:实施例1的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球电极材料的SEM和EDS图;

[0019] 图2:实施例1的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球电极材料的形成机理图;

[0020] 图3:实施例1的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球电极材料的XRD图;

[0021] 图4:实施例1的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球电极材料的电池倍率图;

[0022] 图5:实施例1的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球电极材料的长期电池循环性能图;

[0023] 图6:实施例1的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$, Fe_2O_3 , Mn_2O_3 三种电极材料的倍率性能图;

[0024] 图7:实施例1的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$, Fe_2O_3 , Mn_2O_3 三种电极材料的循环性能图。

具体实施方式

[0025] 下面结合实施例进一步阐释本发明的技术方案,但不作为对本发明保护范围的限制。

[0026] 实施例1

[0027] $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球电极材料的生产方法,它包括如下步骤:

[0028] 1) 将1mmol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 1mmol $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 3mmol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于35mL DMF中, 70℃水浴搅拌30min得到酒红色溶液;

[0029] 2) 将上述所得溶液转移至聚四氟乙烯内衬中并装入反应釜中在200℃下水热24h后取出;

[0030] 3) 待其冷却至室温,将所得黄褐色沉淀用酒精和去离子水洗涤数次,然后在空气气氛70℃烘箱中烘干得到前驱体粉末;

[0031] 4) 最后将前驱体在空气气氛中以5℃min⁻¹的升温速率升温至450℃保温5h后继续以5℃min⁻¹升温至750℃保温10h,即可得到 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球电极材料。

[0032] 以本实施例产物 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球电极材料为例,其结构由X射线衍射仪确定。附图1所示X射线衍射图谱(XRD)表明, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球电极材料与卡片为JCPDS:33-0664的 Fe_2O_3 和JCPDS:71-0636的 Mn_2O_3 标准样品吻合,说明我们所制备得到的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球电极材料确实是由两种纯物质复合而成。

[0033] 附图2所示SEM和EDS图像表明所生产的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球电极材料具有很好的结构稳定性、分散性。

[0034] 附图3展示了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心球异质结构的形成机理:水热30min,先形成铁的小颗粒,随着水热时间的延长,锰开始与铁结合并慢慢的形成半球壳,经过奥斯特瓦尔德熟化形成了封闭的空心球,烧结过后则形成了带有孔洞的空心球。

[0035] 本实施例所得 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球电极材料作为锂离子电池负极活性材料的应用如下:

[0036] 负极片的生产过程采用 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球电极材料作为活性材料,乙炔黑作为导电剂,10wt%羧甲基纤维素(CMC)溶于适量去离子水作为粘结剂,活性材料、乙炔黑、羧甲基纤维素的质量比为60:20:20;将活性物质与乙炔黑按比例充分混合后,研磨均匀,倒入已经超声分散60min后的CMC-Water溶液,超声分散1h,将所得混合溶液涂于铜箔上。将涂布后的电极片置于70℃的烘箱干燥24h后取出,将其制成直径为9mm的电极片备用。以1M的六氟磷酸锂(LiPF_6)溶解于体积比为1:1:1的乙烯碳酸酯(EC),碳酸二甲酯(DMC)和碳酸甲基乙基酯(EMC)中做为电解液,锂片为负极,Celgard 2325型号的微孔聚丙烯膜作为隔膜,CR2016型不锈钢为电池外壳组装成扣式锂离子电池。锂离子电池的生产方法其余步骤与通常的生产方法相同。

[0037] 附图4所示 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球电极材料在不同电流密度下的倍率性能。在 0.5A g^{-1} 、 1A g^{-1} 、 2A g^{-1} 、 4A g^{-1} 、 6A g^{-1} 和 8A g^{-1} 的电流密度下, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球电极材料的放电比容量可以分别达到1573.4、927.9、812.2、706.2、656.9、629.2 mAh g^{-1} 。材料的倍率性能优异,在经历 $0.5\text{--}8\text{A g}^{-1}$ 不同电流密度下的充放电循环后,当电流密度恢复到 0.5A g^{-1} 时容量可以恢复到1217.5 mAh g^{-1} ,说明材料的结构稳定性很好。此外,在 8A g^{-1} 的大电流密度下仍可达到629.2 mAh g^{-1} 的比容量。从附图5中可以看出材料的循环稳定性也非常突出,在 1A g^{-1} 的电流密度下,循环600次后的放电容量仍可保持60.3%。上述性能表明, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球电极材料具有非常优异的电化学性能,是一种潜在的锂离子电池负极材料。

[0038] 附图6展示了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$, Fe_2O_3 , Mn_2O_3 三种电极材料的倍率性能图,从图中可以看出,在各个倍率下, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球电极材料的放电比容量比 Fe_2O_3 和 Mn_2O_3 电极材料都更胜一筹。值得注意的是,在经历了 0.5A g^{-1} 、 1A g^{-1} 、 2A g^{-1} 、 4A g^{-1} 、 6A g^{-1} 、 8A g^{-1} 的不同电流密度的循环之后,回到 0.5A g^{-1} 的时候, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球电极材料仍能很好的回复到原来的较高的放电比容量, Fe_2O_3 和 Mn_2O_3 电极材料则不能回复到原来 0.5A g^{-1} 时的放电比容量,这说明, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球电极材料利用了两种物质之间的协同效应,为彼此提供了缓冲基体,从而具有更好的可逆性。

[0039] 附图7展示了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$, Fe_2O_3 , Mn_2O_3 三种电极材料的循环性能图,从图中可以看出,三种材料在 1A g^{-1} 的电流密度下经历了600圈的循环后, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 空心多孔球电极材料的容量保持率为60.3%,而 Fe_2O_3 和 Mn_2O_3 电极材料则遭受了容量快速衰减的过程。表明

Fe₂O₃/Mn₂O₃空心多孔球电极材料由于Fe₂O₃和Mn₂O₃在微区直接接触,为彼此提供了缓冲作用,从而有效缓解在循环过程中产生的体积变化,团聚和极化等问题,从而提高了材料的循环稳定性。

[0040] 实施例2

[0041] 1) 将1mmol Fe(NO₃)₃·9H₂O, 1mmol Mn(CH₃COO)₂·4H₂O, 2.8mmol H₂C₂O₄·2H₂O溶于35mL DMF中, 70℃水浴搅拌30min得到酒红色溶液;

[0042] 2) 将上述所得溶液转移至聚四氟乙烯内衬中并装入反应釜中在200℃下水热24h后取出;

[0043] 3) 待其冷却至室温, 将所得黄褐色沉淀用酒精和去离子水洗涤数次, 然后在空气气氛70℃烘箱中烘干得到前驱体粉末;

[0044] 4) 最后将前驱体在空气气氛中以5℃min⁻¹的升温速率升温至500℃保温5h后继续以5℃min⁻¹升温至750℃保温10h, 即可得到Fe₂O₃/Mn₂O₃空心多孔球电极材料。

[0045] 以本实施例所得的Fe₂O₃/Mn₂O₃空心多孔球电极材料为例, 在1A g⁻¹的电流密度下, 材料的初始放电容量为1514.3mAh g⁻¹, 循环600次后的放电容量保持率为60%。

[0046] 实施例3

[0047] 1) 将1mmol Fe(NO₃)₃·9H₂O, 1mmol Mn(CH₃COO)₂·4H₂O, 2.5mmol H₂C₂O₄·2H₂O溶于35mL DMF中, 70℃水浴搅拌30min得到酒红色溶液;

[0048] 2) 将上述所得溶液转移至聚四氟乙烯内衬中并装入反应釜中在200℃下水热8h后取出;

[0049] 3) 待其冷却至室温, 将所得黄褐色沉淀用酒精和去离子水洗涤数次, 然后在空气气氛70℃烘箱中烘干得到前驱体粉末;

[0050] 4) 最后将前驱体在空气气氛中以5℃min⁻¹的升温速率升温至450℃保温5h后继续以5℃min⁻¹升温至750℃保温10h, 即可得到Fe₂O₃/Mn₂O₃空心多孔球电极材料。

[0051] 以本实施例所得的Fe₂O₃/Mn₂O₃空心多孔球电极材料为例, 在1A g⁻¹的电流密度下, 材料的初始放电容量为1415.6mAh g⁻¹, 循环600次后的放电容量保持率为60.3%。

[0052] 实施例4

[0053] 1) 将1mmol Fe(NO₃)₃·9H₂O, 1mmol Mn(CH₃COO)₂·4H₂O, 3mmol H₂C₂O₄·2H₂O溶于35mL DMF中, 70℃水浴搅拌30min得到酒红色溶液;

[0054] 2) 将上述所得溶液转移至聚四氟乙烯内衬中并装入反应釜中在180℃下水热60h后取出;

[0055] 3) 待其冷却至室温, 将所得黄褐色沉淀用酒精和去离子水洗涤数次, 然后在空气气氛70℃烘箱中烘干得到前驱体粉末;

[0056] 4) 最后将前驱体在空气气氛中以5℃min⁻¹的升温速率升温至450℃保温5h后继续以5℃min⁻¹升温至750℃保温10h, 即可得到Fe₂O₃/Mn₂O₃空心多孔球电极材料。

[0057] 以本实施例所得的Fe₂O₃/Mn₂O₃空心多孔球电极材料为例, 在1Ag⁻¹的电流密度下, 材料的初始放电容量为1516.7mAh g⁻¹, 循环600次后的放电容量保持率为60.4%。

[0058] 实施例5

[0059] 1) 将1mmol Fe(NO₃)₃·9H₂O, 1mmol Mn(CH₃COO)₂·4H₂O, 3mmol H₂C₂O₄·2H₂O溶于35mL DMF中, 70℃水浴搅拌30min得到酒红色溶液;

[0060] 2) 将上述所得溶液转移至聚四氟乙烯内衬中并装入反应釜中在200℃下水热24h后取出；

[0061] 3) 待其冷却至室温，将所得黄褐色沉淀用酒精和去离子水洗涤数次，然后在空气气氛70℃烘箱中烘干得到前驱体粉末；

[0062] 4) 最后将前驱体在空气气氛中以5℃min⁻¹的升温速率升温至450℃保温2h后继续以5℃min⁻¹升温至750℃保温8h，即可得到Fe₂O₃/Mn₂O₃空心多孔球电极材料。

[0063] 以本实施例所得的Fe₂O₃/Mn₂O₃空心多孔球电极材料为例，在1A g⁻¹的电流密度下，材料的初始放电容量为1402.5mAh g⁻¹，循环600次后的放电容量保持率为61%。

[0064] 实施例6

[0065] 1) 将1mmol Fe(NO₃)₃·9H₂O, 1mmol Mn(CH₃COO)₂·4H₂O, 3mmol H₂C₂O₄·2H₂O溶于30mL DMF中，室温下搅拌60min得到酒红色溶液；

[0066] 2) 将上述所得溶液转移至聚四氟乙烯内衬中并装入反应釜中在200℃下水热24h后取出；

[0067] 3) 待其冷却至室温，将所得黄褐色沉淀用酒精和去离子水洗涤数次，然后在空气气氛70℃烘箱中烘干得到前驱体粉末；

[0068] 4) 最后将前驱体在空气气氛中以5℃min⁻¹的升温速率升温至450℃保温5h后继续以5℃min⁻¹升温至750℃保温10h，即可得到Fe₂O₃/Mn₂O₃空心多孔球电极材料。

[0069] 以本实施例所得的Fe₂O₃/Mn₂O₃空心多孔球电极材料为例，在1A g⁻¹的电流密度下，材料的初始放电容量为1411.7mAh g⁻¹，循环600次后的放电容量保持率为60.6%。

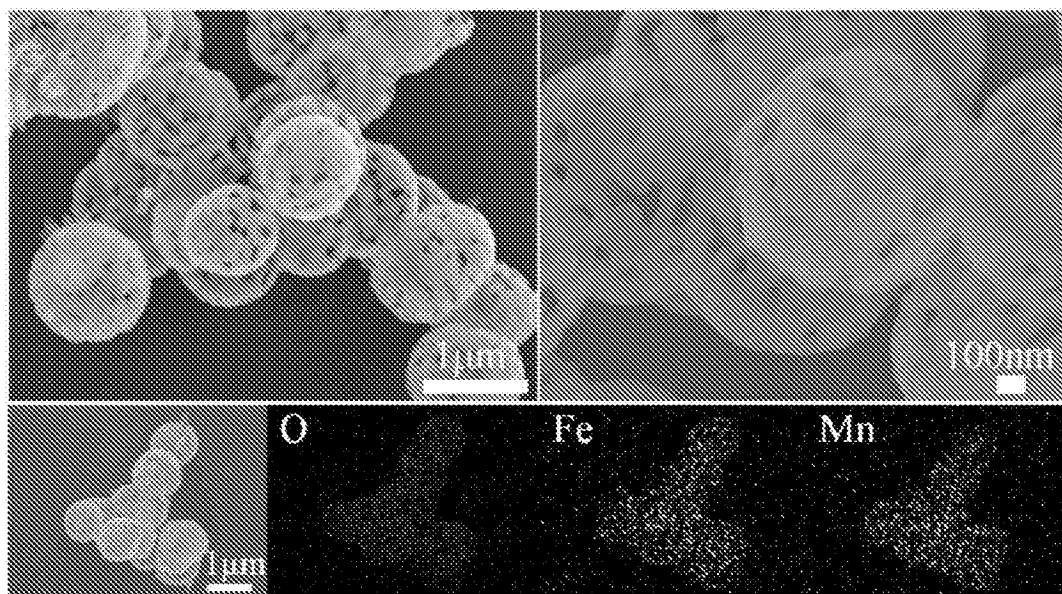


图1

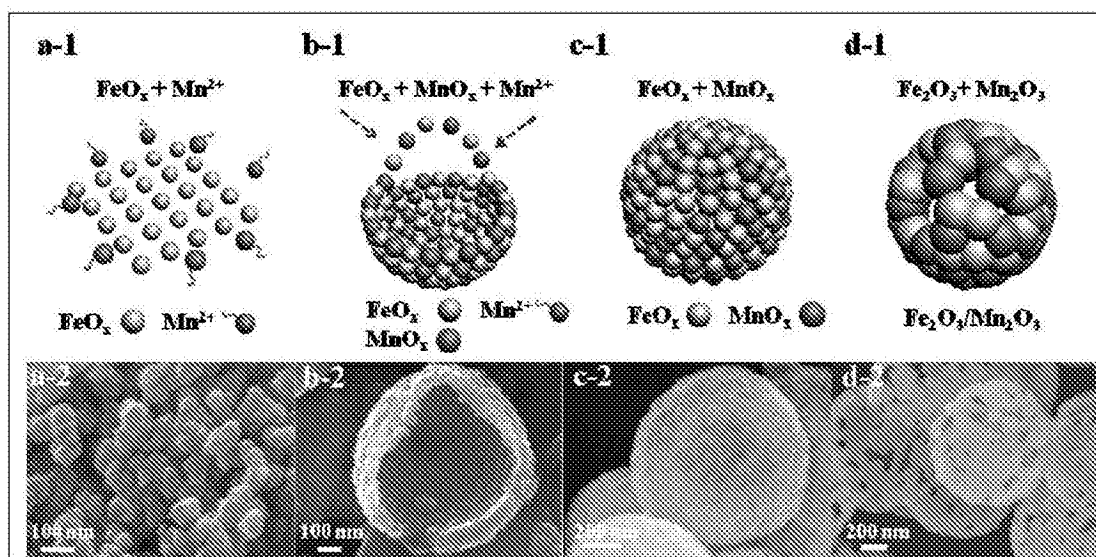


图2

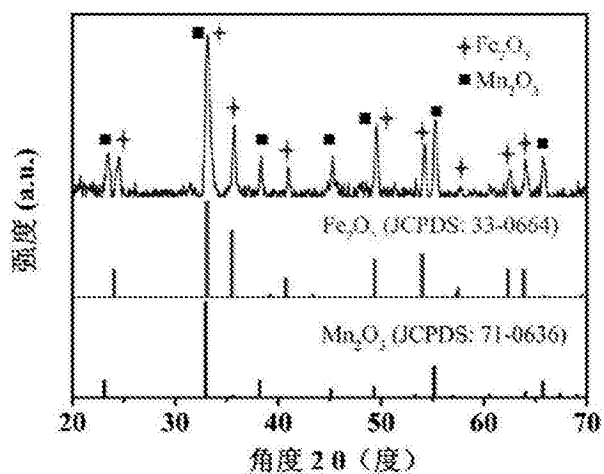


图3

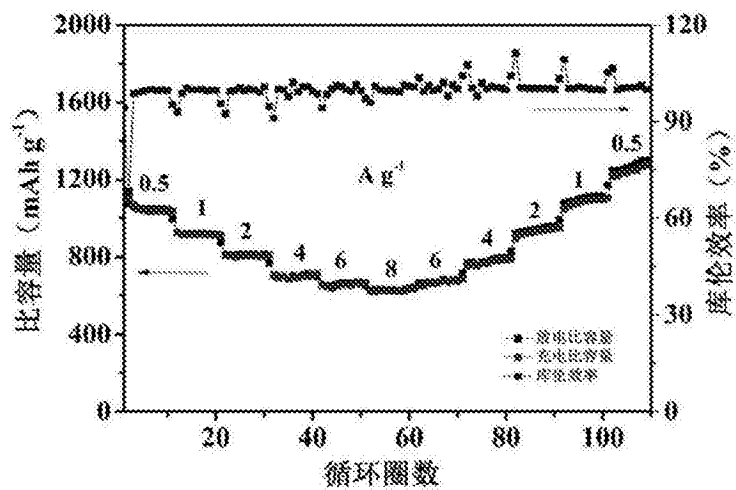


图4

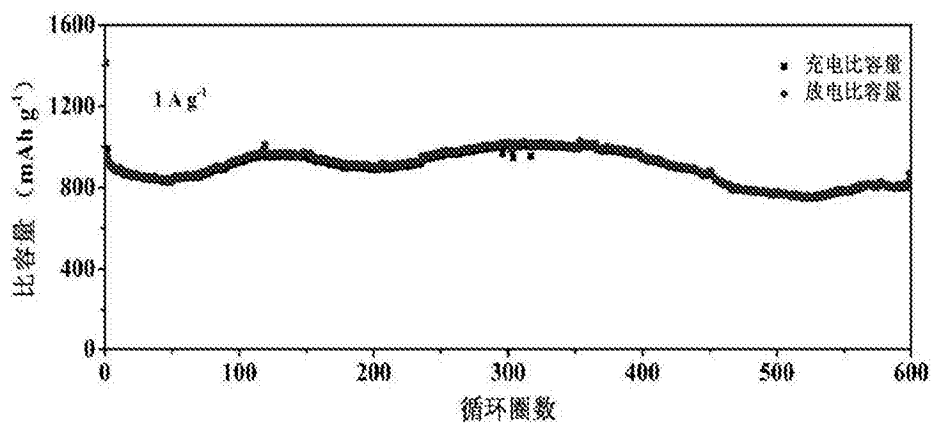


图5

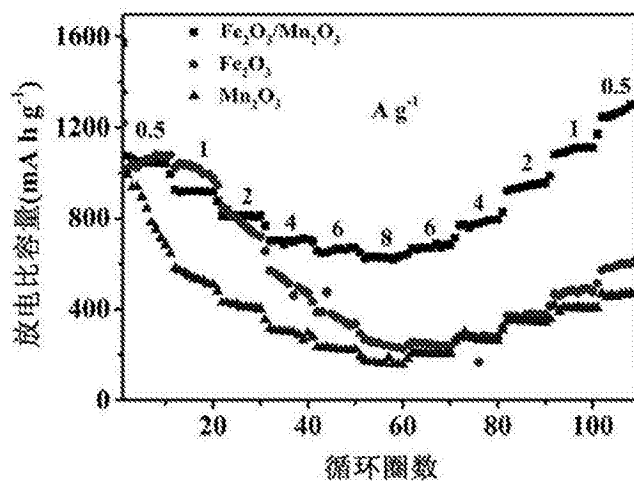


图6

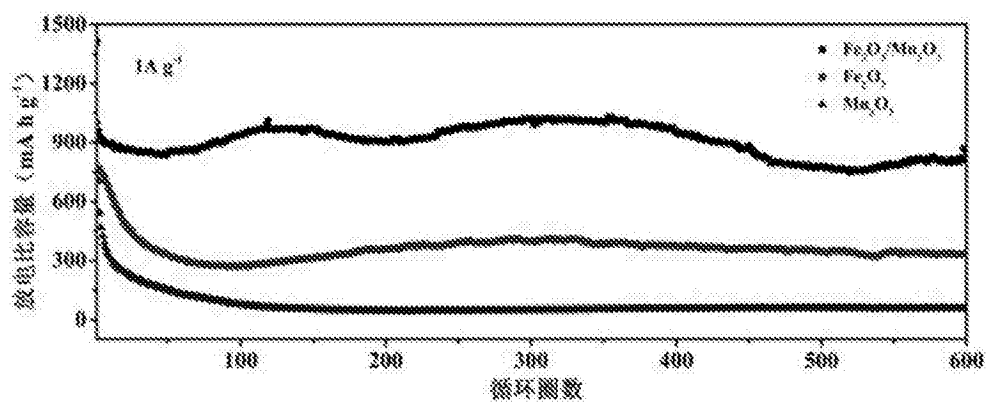


图7