



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111663152 A

(43)申请公布日 2020.09.15

(21)申请号 202010556343.1

C25B 1/04(2006.01)

(22)申请日 2020.06.17

C25B 3/02(2006.01)

C25B 11/03(2006.01)

(71)申请人 哈尔滨工业大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区西
大直街92号

(72)发明人 邱云峰 马卓 应余欣 朱忆雪
蒋轶男 纪心阳

(74)专利代理机构 哈尔滨龙科专利代理有限公
司 23206

代理人 高媛

(51)Int.Cl.

C25B 11/04(2006.01)

C25B 11/06(2006.01)

B01J 27/19(2006.01)

B01J 37/02(2006.01)

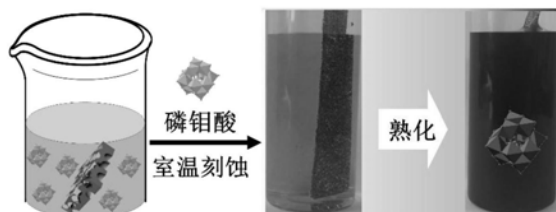
权利要求书1页 说明书6页 附图8页

(54)发明名称

一种泡沫镍负载无定型磷掺杂钼酸镍双功能电催化电极的制备方法及应用

(57)摘要

本发明提供了一种泡沫镍负载无定型磷掺杂钼酸镍双功能电催化电极的制备方法及应用,属于氢能和燃料电池技术领域。本发明通过将泡沫镍浸泡到HCl溶液中,去除表面金属氧化物,将酸洗过的泡沫镍浸入到磷钼酸水溶液中,进行自发氧化还原反应,取出用去离子水冲洗干净,干燥备用,制得泡沫镍负载的无定型磷掺杂钼酸镍纳米结构。本发明利用磷钼酸水溶液刻蚀泡沫镍,干燥后直接使用,可以作为双功能电极材料同时用于尿素电氧化和水电还原,并且利用氧化电位低的尿素电氧化反应代替电催化析氧反应,在碱性溶液中构建了基于双功能电催化剂的两电极尿素辅助电解制氢系统,实现了低成本、低能耗、稳定的电化学制氢,适于大规模工业电化学制氢应用。



1. 一种泡沫镍负载的无定型磷掺杂钼酸镍纳米结构双功能电极的制备方法,其特征在于,制备方法的具体步骤如下:

步骤一、将泡沫镍于室温浸泡到0.5~5mol/L盐酸水溶液中,去除表面的金属氧化物,浸泡时间为10~60分钟,取出泡沫镍用去离子水冲洗干净;

步骤二、将酸洗过的泡沫镍浸入到10~100mg/mL磷钼酸水溶液中,反应温度为室温,浸泡时间12~48小时之间,取出泡沫镍用去离子水冲洗干净,干燥备用,制得泡沫镍负载的无定型磷掺杂钼酸镍纳米结构。

2. 根据权利要求1所述的一种泡沫镍负载的无定型磷掺杂钼酸镍纳米结构双功能电极的制备方法,其特征在于,所述步骤二中制得的泡沫镍负载的无定型磷掺杂钼酸镍,表面纳米结构为网格状。

3. 根据权利要求1所述的一种泡沫镍负载的无定型磷掺杂钼酸镍纳米结构双功能电极的制备方法,其特征在于,所述步骤二中磷钼酸水溶液反应后转变为磷钼酸杂多蓝溶液,添加适量双氧水重新变为磷钼酸,可继续作为刻蚀液使用多次。

4. 根据权利要求3所述的一种泡沫镍负载的无定型磷掺杂钼酸镍纳米结构双功能电极的制备方法,其特征在于,所述双氧水的质量浓度为0.5~5%,加入体积通过溶液颜色判断,溶液从黑蓝色变为淡黄色停止加入双氧水。

5. 根据权利要求1所述方法制备得到的一种泡沫镍负载的无定型磷掺杂钼酸镍纳米结构双功能电极的应用,其特征在于,一种泡沫镍负载的无定型磷掺杂钼酸镍纳米结构双功能电极具有水电还原的用途,所述的泡沫镍负载的无定型磷掺杂钼酸镍纳米结构可以在碱性溶液中在低过电势下电催化析出氢气。

6. 根据权利要求1所述方法制备得到的一种泡沫镍负载的无定型磷掺杂钼酸镍纳米结构双功能电极的应用,其特征在于,一种泡沫镍负载的无定型磷掺杂钼酸镍纳米结构双功能电极具有尿素电氧化的用途,所述的泡沫镍负载的无定型磷掺杂钼酸镍纳米结构可以在碱性溶液中在低电势下电催化氧化尿素。

7. 根据权利要求5或6所述的一种泡沫镍负载的无定型磷掺杂钼酸镍纳米结构双功能电极的应用,其特征在于,所述的一种泡沫镍负载的无定型磷掺杂钼酸镍纳米结构可以同时作为正极和负极,在碱性溶液中实现尿素辅助电解制氢系统,所述的泡沫镍负载的无定型磷掺杂钼酸镍纳米结构可以在低电压下电催化析出氢气。

一种泡沫镍负载无定型磷掺杂钼酸镍双功能电催化电极的制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种泡沫镍负载无定型磷掺杂钼酸镍双功能电催化电极的制备方法及应用,属于氢能和燃料电池技术领域。

背景技术

[0002] 化石能源的日益枯竭和逐渐恶化的环境迫切要求人们开发可再生能源和清洁能源。氢能是清洁的二次能源,是改善环境的重要技术研究方向,电解水制氢是目前最有前景的制氢技术之一(Science 2017,355,eaad4998)。电解水过程包含电化学析氢反应(HER)和电化学析氧反应(OER)两个过程,受限的反应动力学往往需要较高的过电位才能产生氢气,导致严重的电能损耗(Mater.Chem.Front.2017,1,2155-2173)。活性最佳的HER或OER催化剂仍然主要基于Pt基催化剂,或者IrO₂和RuO₂等贵金属催化剂,贵金属可以显著降低电化学反应的活化能垒,但是其高成本、储量低、长期运行稳定性差等缺点限制了大规模应用。因此,制备低成本、高催化活性、高稳定性的电催化剂实现低能耗电解水产氢具有重要的意义(Energy Environ.Sci.,2019,12,2620-2645;Adv.Mater.2019,31,1808167)。

[0003] OER是电解水制氢过程中阳极非常重要的电极反应,动力学过程缓慢,反应路径复杂,决定着电解水制氢的能耗和法拉第效率,是电解水制氢的瓶颈反应(Journal of Power Sources 2018,400,31-68;Angew.Chem.Int.Ed.2019,58,4227-4231)。尿素电催化氧化反应(UOR)可以在理论电位为0.37V时进行,远低于OER(1.23V)。UOR可以代替OER制备混合水电解槽(Acc.Chem.Res.2018,51,1571),用较少的能源消耗生产氢气。但是UOR需要经历复杂的6e⁻电子转移过程CO(NH₂)₂+6OH⁻→N₂+CO₂+5H₂O+6e⁻,这需要高活性位点来促进C-N键断裂为N₂和CO₂。贵金属铂、铑等能有效催化UOR反应,但成本高、储量低、长期稳定性差,严重阻碍了其实际应用。为了实现大规模工业化,过渡金属基电催化剂因其成本低、性能优异、来源广泛等优点而受到人们的特别关注。专利(CN106498430A)公布了基于双功能纳米阵列电极的低能耗电化学制氢系统,利用氧化电位低的小分子电氧化反应代替电化学OER反应,但是催化剂的制备需要在惰性气体保护下,在磷源、硫源、硒源、氮源存在下退火得到,而且前驱体需要通过水热反应、电沉积、化学浴沉积等方法制备。专利(CN110227480A)公开了一种钼酸镍析氢电催化剂的制备方法,需要依赖水热反应和管式炉高温热处理。总体来看上述制备过程繁琐,能耗高,不利于大规模工业化。

[0004] 鉴于以上原因,本发明拟提供一种具有一种泡沫镍负载无定型磷掺杂钼酸镍双功能电催化电极的制备方法及应用。

发明内容

[0005] 本发明的目的是为了解决上述现有技术存在的问题,进而提供一种泡沫镍负载无定型磷掺杂钼酸镍双功能电催化电极的制备方法及应用。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

[0007] 一种泡沫镍负载无定型磷掺杂钼酸镍双功能电催化电极的制备方法,所述的一种泡沫镍负载的无定型磷掺杂钼酸镍纳米结构可以同时作为正极和负极,在碱性溶液中实现尿素辅助电解制氢系统,所述的泡沫镍负载的无定型磷掺杂钼酸镍纳米结构可以在低电压下电催化析出氢气。

[0008] 所述的双功能电催化材料包括泡沫镍基底和磷掺杂的无定型钼酸镍活性层。

[0009] 可选地,所述的镍基底选自镍片、镍网、泡沫镍或者镍粉中的一种。

[0010] 所述泡沫镍的表观形貌在引入磷掺杂的无定型钼酸镍后呈现网格状纳米结构。

[0011] 本发明所述的制备方法,至少包括以下步骤:泡沫镍清洗、浸渍于含有磷钼酸的水溶液中静置后,经洗涤、干燥,即可得到所述的磷掺杂的无定型钼酸镍电催化材料。

[0012] 优选地,所述电催化材料的制备方法,至少包括以下步骤:

[0013] (1) 将商业化购买的泡沫镍浸泡到一定浓度的HCl溶液中,除掉表面的氧化镍。

[0014] (2) 将新鲜刻蚀的泡沫镍浸泡到一定浓度磷钼酸水溶液中,静置一定时间,进行自发氧化还原反应,清水冲洗,烘干待用。

[0015] (3) 磷钼酸水溶液转变为磷钼酸杂多蓝溶液,添加适量双氧水可以重新变为磷钼酸,继续作为刻蚀液使用多次。

[0016] 可选地,步骤(1)中也可以利用含有氢气的气氛中进行处理,除掉表面的氧化镍。本领域技术人员可以根据实际需要选择盐酸刻蚀工艺或者氢气还原工艺。优选地,步骤(1)所述盐酸浓度为0.5~5mol/L,时间10~60分钟。可选地,氢气退火工艺中氢气/氮气或者氢气/氩气混合气体比例为1~50:100sccm,温度为200~400度,时间1~5小时。

[0017] 优选地,步骤(2)中磷钼酸水溶液的浓度为10~100mg/mL,室温(20~25度)浸泡时间为12~48小时。如果提高反应温度为40~80度,可以缩短浸泡时间为0.5~10小时。步骤(2)中磷钼酸和金属的镍的自发反应如下:

[0018] 磷钼酸: $H_3PMo^{VI}_{12}O_{40} + 8e^- = H_{11}PMo^{VI}_4Mo^V_8O_{40}$ (1.616V)

[0019] 金属镍: $Ni = Ni^{2+} + 2e^-$ (-0.257V)

[0020] 电极电势差 $\Delta E = E_{PMo12} - E_{Ni} > 0$

[0021] 氧化剂的电极电势和还原剂的电极电势差大于零,反应自发进行。

[0022] 优选地,步骤(3)中双氧水的质量浓度为0.5~5%,加入体积通过溶液颜色判断,溶液从黑蓝色变为淡黄色停止加入双氧水。

[0023] 根据本发明的又一方面,提供上述任一泡沫镍负载无定型磷掺杂钼酸镍双功能电催化电极材料,根据上述任一方法制备的催化材料在碱性溶液中通过UOR辅助电解水制氢的应用。

[0024] 根据本发明的又一方面,提供一种通过UOR辅助电解水制氢的方法,包括将阳极和阴极置于包含尿素的碱性电解液中,电解水制备氢气,其中:

[0025] 所述的阳极包含阳极催化剂,所述阳极催化剂选自上述任一泡沫镍负载无定型磷掺杂钼酸镍材料,根据上述方法制备的催化材料中的至少一种;

[0026] 所述的阴极包含阴极催化剂,所述阴极催化剂选自上述任一泡沫镍负载无定型磷掺杂钼酸镍材料,根据上述方法制备的催化材料中的至少一种。

[0027] 可选地,所述碱性电解液中含有碱金属氢氧化物中的至少一种。

[0028] 可选地,所述碱性电解液中含有KOH,NaOH,LiOH中的至少一种。

[0029] 可选地,所述碱性电解液中碱金属氢氧化物的浓度为1-6mol/L。

[0030] 可选地,所述电解水的实验温度为20-90度。

[0031] 本发明的有益效果为:

[0032] 本发明的目的在于提供一种泡沫镍负载无定型磷掺杂钼酸镍双功能电催化电极的制备方法及其在尿素辅助电解水制氢中的应用,其核心技术内容针对碱性电解水电极材料的要求,通过简单、温和的条件制备高活性双功能电催化材料,并应用于低能耗电解水制氢。

[0033] 本发明提供的双功能电催化材料,制备工艺简单、条件温和,该方法室温即可操作,如果提高温度可以加快刻蚀反应速度,可以大面积刻蚀泡沫镍,并且磷钼酸刻蚀液可以重复使用多次,便于工业化应用。并且通过该方法合成的电催化剂具有表面网格状纳米结构,可以暴露更多的催化活性位点,更好的稳定性,可以在碱性溶液中利用尿素辅助电解水装置制备氢气。利用刻蚀后的材料作为阴极和阳极,可以实现尿素辅助电解水制备氢气,其制备10mA/cm²电流密度的氢气需要1.48V,然而商业化贵金属Pt/C和Ir/C作为阴阳极的对照组需要1.51V,并且在10mA/cm²电流密度下反应10小时后,磷钼酸刻蚀材料构筑的制氢装置性能保持率高于贵金属对照组。本发明为在碱性电解液中低能耗、稳定电解水制氢提供了新思路和实验材料。

[0034] 本发明的重要创新在于,以除掉表面金属氧化物的泡沫镍为基础,在温和的室温条件下仅使用磷钼酸溶液一种反应物即可制备高活性UOR和HER双功能催化剂。对比现有的专利和文献中的双功能电催化材料,该无定型磷掺杂钼酸镍材料制备过程简单,易于大量制备,并且可以利用UOR代替OER反应有效的降低在碱性溶液中电解水制氢的能耗,并且在能够长时间稳定运行产氢,从而提高尿素辅助电解水制氢装置的运行能效。

[0035] 本发明要解决的其中一个问题是现有水热、溶剂热和化学气相沉积法在泡沫镍表面引入纳米结构成本高、实验过程繁琐;解决的另一个问题是钼酸镍材料本身电催化性能较低而且电催化功能单一,需要后续高温氮化、硫化、磷化等处理活化,能耗高,限制了工业化应用。本发明通过泡沫镍负载的无定型磷掺杂钼酸镍纳米结构作为尿素电氧化和水电还原双功能催化电极用于在碱性溶液中低能耗电解水制氢。本发明首次利用磷钼酸水溶液在室温刻蚀泡沫镍,干燥后直接使用,可以作为双功能电极材料同时用于尿素电氧化和水电还原,并且利用氧化电位低的尿素电氧化反应代替电催化析氧反应,在碱性溶液中构建了基于双功能电催化剂的两电极尿素辅助电解制氢系统,实现了低成本、低能耗、稳定的电化学生制氢,适于大规模的工业电化学生制氢应用。

附图说明

[0036] 图1为磷钼酸和除掉表面氧化镍的泡沫镍氧化还原反应示意图;

[0037] 图2为实施例1中除掉表面氧化镍的泡沫镍扫描电子显微镜图;

[0038] 图3为实施例1中磷钼酸刻蚀泡沫镍的表面形貌扫描电子显微镜图;

[0039] 图4为实施例1中磷钼酸刻蚀泡沫镍的表面元素分析图;

[0040] 图5为实施例1中磷钼酸刻蚀泡沫镍的表面形貌图,其中(a)为磷钼酸刻蚀泡沫镍的表面形貌的透射电子显微镜图,(b)为选取电子衍射图;

[0041] 图6为实施例1中磷钼酸和杂多蓝的紫外可见吸收光谱;

- [0042] 图7为实施例1中磷钼酸刻蚀泡沫镍表面新生成的无定型钼酸镍的XRD图；
- [0043] 图8为实施例1中磷钼酸刻蚀泡沫镍表面新生成的磷掺杂无定型钼酸镍的XPS图；
- [0044] 图9为实施例2中磷钼酸刻蚀泡沫镍的表面形貌扫描电子显微镜图；
- [0045] 图10为实施例3中磷钼酸刻蚀泡沫镍的表面形貌扫描电子显微镜图；
- [0046] 图11为实施例4中HER的极化曲线图；
- [0047] 图12为实施例5中UOR的极化曲线图；
- [0048] 图13为实施例6中两电极尿素辅助电解水的极化曲线图；
- [0049] 图14为实施例6中电极表面生成气体的示意图；
- [0050] 图15为实施例7中两电极尿素辅助电解水的电流-时间图。

具体实施方式

[0051] 下面将结合附图对本发明做进一步的详细说明：本实施例在以本发明技术方案为前提下进行实施，给出了详细的实施方式，但本发明的保护范围不限于下述实施例。

[0052] 如图1至图15所示，本实施例所涉及的一种泡沫镍负载无定型磷掺杂钼酸镍双功能电催化电极的制备方法，制备方法的具体步骤如下：

[0053] 步骤一、将泡沫镍于室温浸泡到0.5~5mol/L盐酸水溶液中，去除表面的金属氧化物，浸泡时间为10~60分钟，取出泡沫镍用去离子水冲洗干净；

[0054] 步骤二、将酸洗过的泡沫镍浸入到10~100mg/mL磷钼酸水溶液中，反应温度为室温，浸泡时间12~48小时之间，取出泡沫镍用去离子水冲洗干净，干燥备用，制得泡沫镍负载的无定型磷掺杂钼酸镍纳米结构。

[0055] 一种泡沫镍负载的无定型磷掺杂钼酸镍纳米结构双功能电极的应用，一种泡沫镍负载的无定型磷掺杂钼酸镍纳米结构双功能电极具有水电还原的用途，可以在碱性溶液中在低过电势下电催化析出氢气。

[0056] 一种泡沫镍负载的无定型磷掺杂钼酸镍纳米结构双功能电极的应用，一种泡沫镍负载的无定型磷掺杂钼酸镍纳米结构双功能电极具有尿素电氧化的用途，可以在碱性溶液中在低电势下电催化氧化尿素。

[0057] 所述的一种泡沫镍负载的无定型磷掺杂钼酸镍纳米结构可以同时作为正极和负极，在碱性溶液中实现尿素辅助电解制氢系统，所述的泡沫镍负载的无定型磷掺杂钼酸镍纳米结构可以在低电压下电催化析出氢气。

[0058] 实施例1：

[0059] 本实例中磷钼酸的浓度为20mg/mL，具体制备步骤如下：

[0060] 首先，将2cm×5cm大小的泡沫镍浸没到3mol/L HCl中10min以除去表面的氧化物。结束后，用去离子水将泡沫镍清洗干净。室温条件，将上述除掉表面金属氧化物的泡沫镍浸泡在10毫升磷钼酸水溶液中，磷钼酸浓度为20mg/mL，浸泡时间为24小时。反应结束后，用去离子水将其冲洗干净并烘干，待用。

[0061] 实施例中，氧化还原反应示意图如图1所示。

[0062] 实施例中，除掉泡沫镍表面金属氧化物的表面形貌采用FEI Quanta 200扫描电子显微镜分析，如图2所示，显示了平滑的表面。

[0063] 实施例中，磷钼酸刻蚀泡沫镍的表面形貌和表面元素分析采用带有能谱的FEI

Quanta 200扫描电子显微镜分析,如图3和图4所示,显示了网格状纳米结构和Ni,Mo,O,P元素的存在。

[0064] 实施例中,磷钼酸刻蚀泡沫镍的表面形貌和选区电子衍射采用FEITecnaiG2F30透射电子显微镜分析,如图5所示,显示了网格状纳米结构和无定型物相。

[0065] 实施例中,磷钼酸被还原为杂多蓝的过程采用了紫外-可见吸收光谱仪测试分析,与新鲜配置的磷钼酸溶液比较,还原后磷钼酸溶液在400~1200纳米出现的新吸收峰,证明了杂多蓝的存在,如图6所示。

[0066] 实施例中,磷钼酸刻蚀泡沫镍表面新生成的无定型钼酸镍采用ShimadzuLabX-XRD-6000分析。如图7所示,#表示单质镍的XRD衍射峰,源于泡沫镍基底;*表示钼酸镍的XRD衍射峰,峰强度很弱,说明结晶性不好。

[0067] 实施例中,磷钼酸刻蚀泡沫镍表面新生成的磷掺杂无定型钼酸镍中Ni,O,Mo,P元素采用Thermo Scientific K-Alpha XPS分析,如图8所示。

[0068] 实施例2:

[0069] 本实例中磷钼酸的浓度为10mg/mL,具体制备步骤如下:

[0070] 首先,将2cm×5cm大小的泡沫镍浸没到3mol/L HCl中10min以除去表面的氧化物。结束后,用去离子水将泡沫镍清洗干净。室温条件,将上述除掉表面金属氧化物的泡沫镍浸泡在10毫升磷钼酸水溶液中,磷钼酸浓度为10mg/mL,浸泡时间为24h。反应结束后,用去离子水将其冲洗干净并烘干,待用。

[0071] 实施例中,除掉泡沫镍表面金属氧化物的表面形貌采用FEI Quanta 200扫描电子显微镜分析,如图9所示,显示了网格状纳米结构。

[0072] 实施例3:

[0073] 本实例中磷钼酸的浓度为40mg/mL,具体制备步骤如下:

[0074] 首先,将2cm×5cm大小的泡沫镍浸没到3mol/L HCl中10min以除去表面的氧化物。结束后,用去离子水将泡沫镍清洗干净。室温条件,将上述除掉表面金属氧化物的泡沫镍浸泡在10毫升磷钼酸水溶液中,磷钼酸浓度为40mg/mL,浸泡时间为24h。反应结束后,用去离子水将其冲洗干净并烘干,待用。

[0075] 实施例中,除掉泡沫镍表面金属氧化物的表面形貌采用FEI Quanta 200扫描电子显微镜分析,如图10所示,显示了网格状纳米结构。

[0076] 实施例4:

[0077] 使用CHI-660E型电化学工作站对催化剂进行电化学HER性能测试。在1.0MKOH溶液中,以Hg/HgO作为参比电极,对电极为碳棒,实施例1中的材料为工作电极。并且直接购买的泡沫镍,除掉表面氧化镍的泡沫镍,以及贵金属Pt/C对照催化剂也采用相同的三电极结构进行电化学HER测试。HER的极化曲线如图11所示,实施例1中的材料在80mA/cm²以下比Pt/C性能差,但是大于80mA/cm²时比Pt/C性能好;同时比泡沫镍,除掉表面氧化镍的泡沫镍的HER性能优异。

[0078] 实施例5:

[0079] 使用CHI-660E型电化学工作站对催化剂进行电化学UOR性能测试。在1.0MKOH溶液中,混入0.33mol/L的尿素,以Hg/HgO作为参比电极,对电极为碳棒,实施例1中的材料为工作电极。并且直接购买的泡沫镍,除掉表面氧化镍的泡沫镍,以及贵金属Ir/C对照催化剂也

采用相同的三电极结构进行电化学UOR测试。UOR的极化曲线如图12所示,实施例1中的材料比Ir/C、泡沫镍,除掉表面氧化镍的泡沫镍的UOR性能都要优异。

[0080] 实施例6:

[0081] 使用CHI-660E型电化学工作站对催化剂进行尿素辅助电解水性能测试。在1.0M KOH溶液中,混入0.33mol/L的尿素,实施例1中的材料分别为阴极和阳极。对照组,贵金属Ir/C和Pt/C分别作为阳极和阴极。电解水的极化曲线如图13所示,由实施例1中的材料构筑的电解水装置电压小于贵金属对照组。

[0082] 实施例中,图14显示了阴极和阳极表面产生的氢气,以及氮气和二氧化碳。

[0083] 实施例7:

[0084] 使用CHI-660E型电化学工作站对催化剂进行尿素辅助电解水稳定性测试。在1.0M KOH溶液中,混入0.33mol/L的尿素,实施例1中的材料分别为阴极和阳极。对照组,贵金属Pt/C和Ir/C分别作为阳极和阴极。电解水的电流-时间曲线如图15所示,由实施例1中的材料构筑的电解水装置稳定性优于贵金属对照组。

[0085] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,这些具体实施方式都是基于本发明整体构思下的不同实现方式,而且本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应该以权利要求书的保护范围为准。

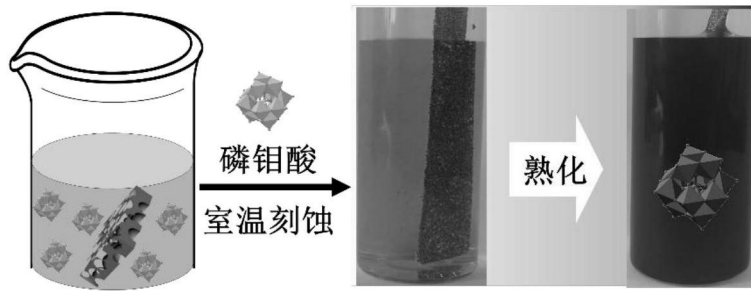


图1

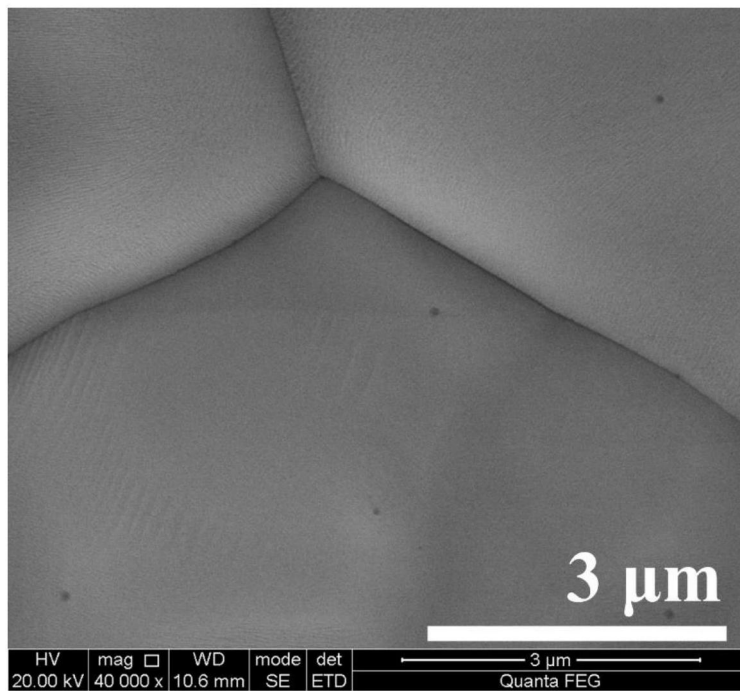


图2

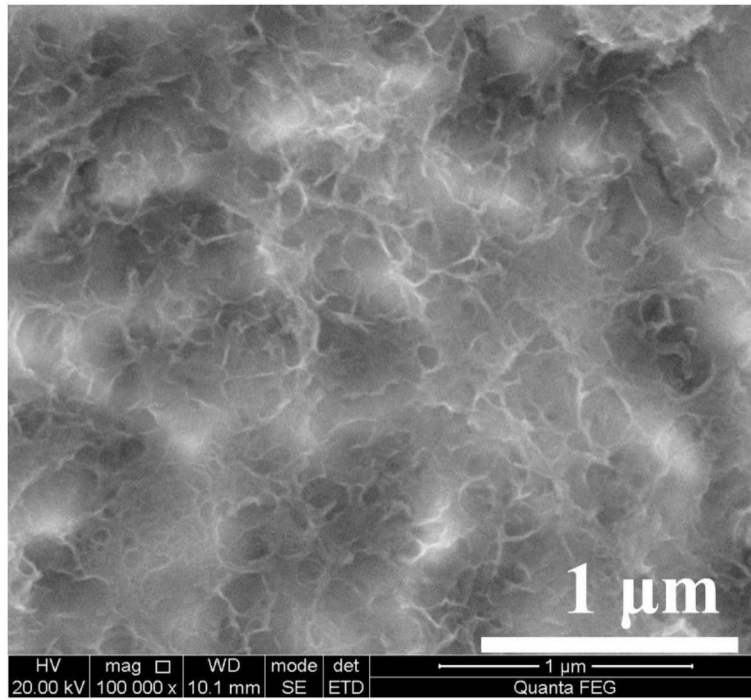


图3

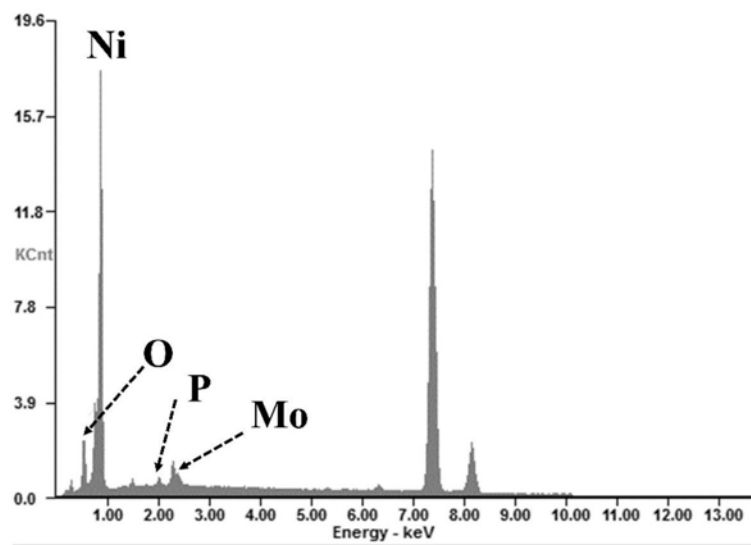


图4

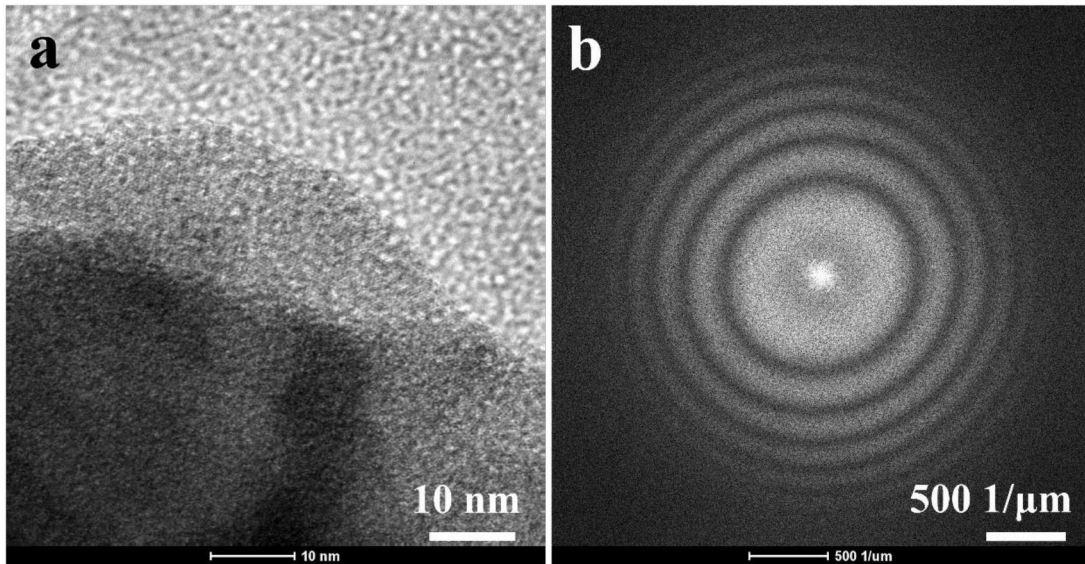


图5

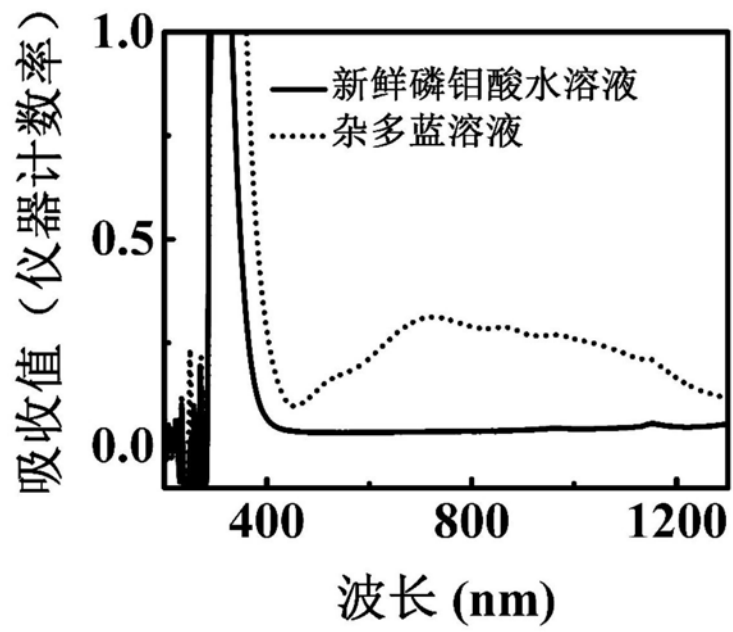


图6

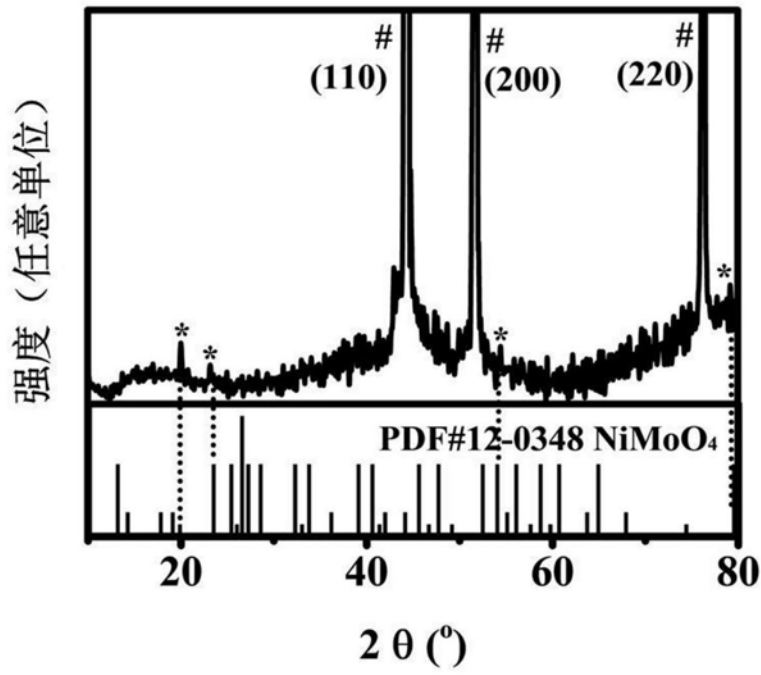


图7

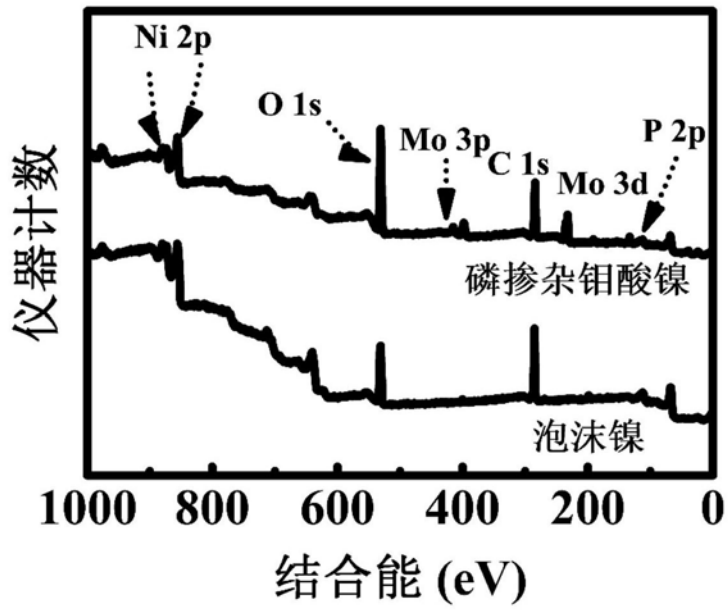


图8

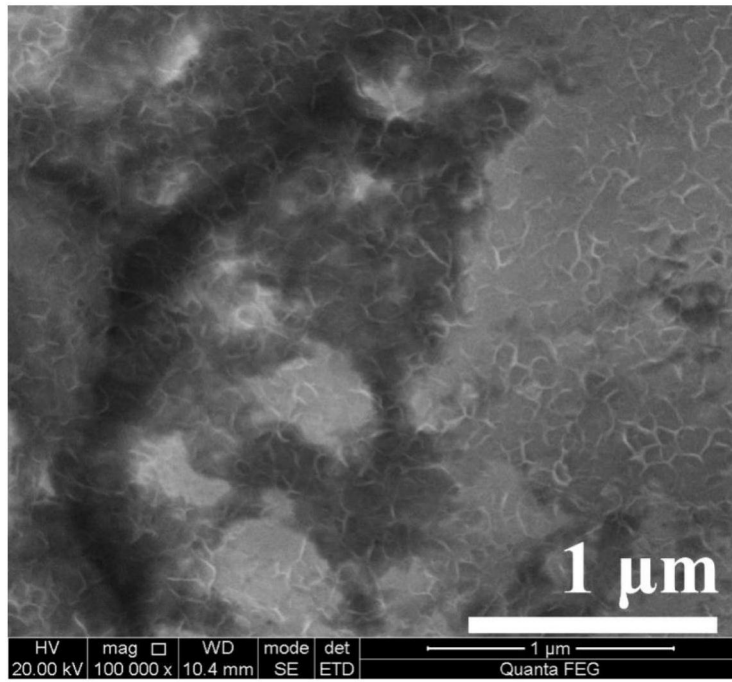


图9

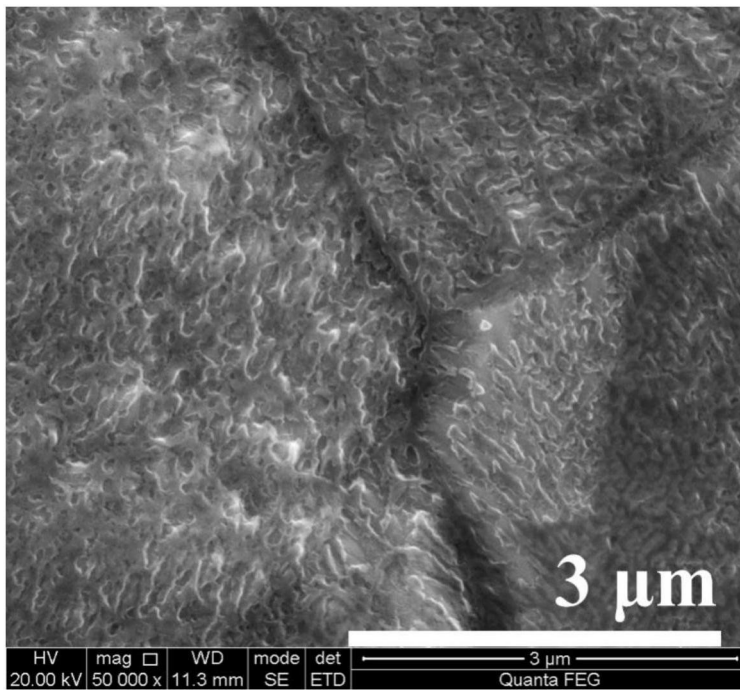


图10

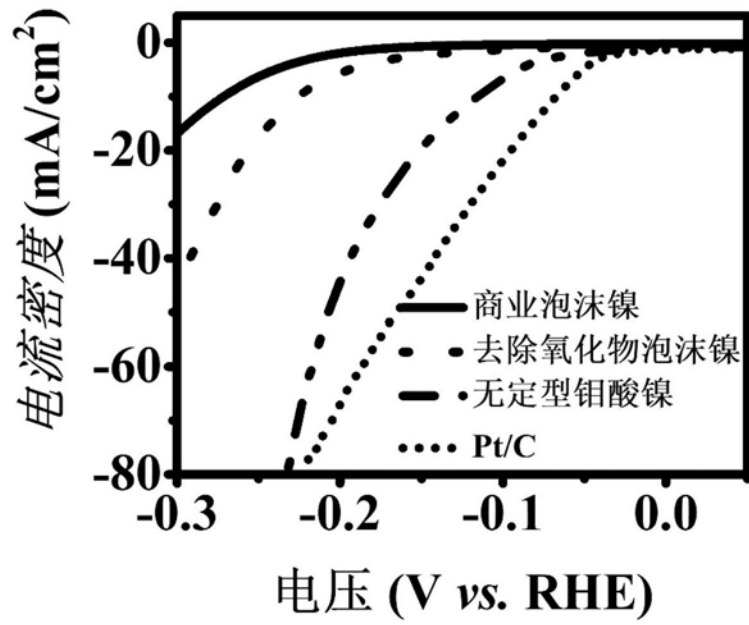


图11

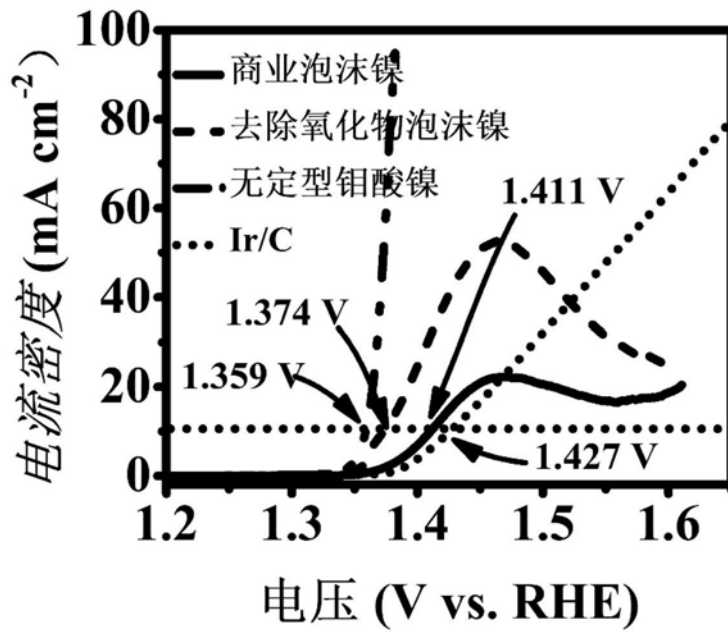


图12

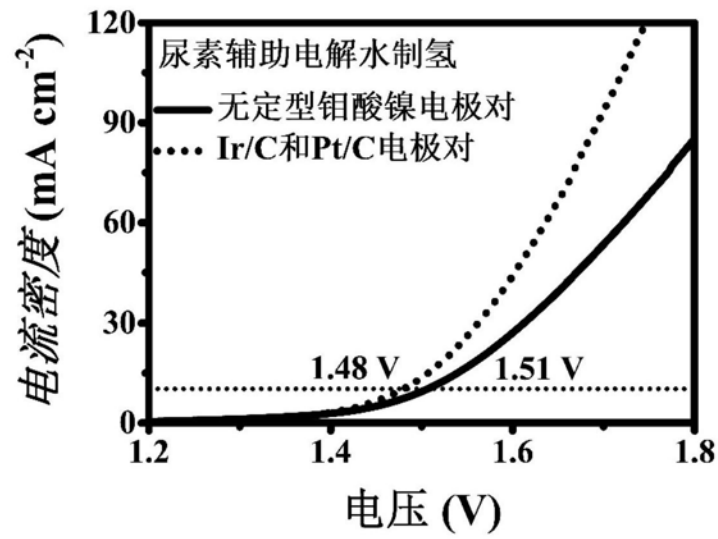


图13

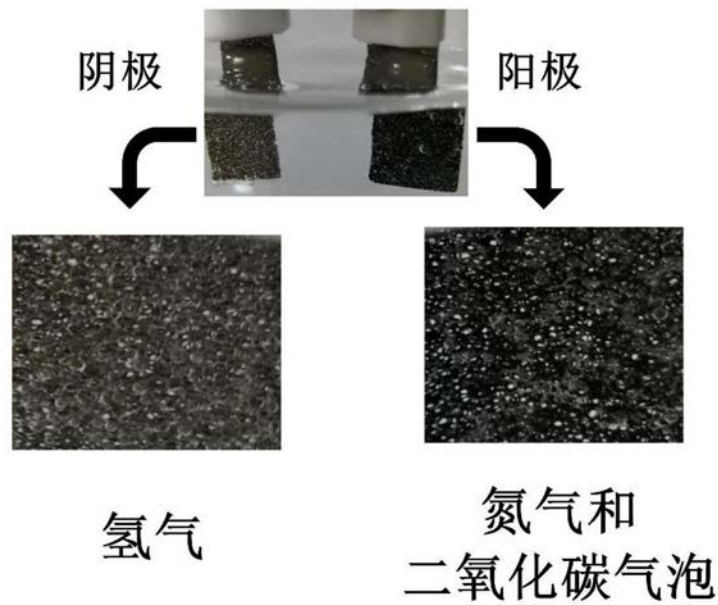


图14

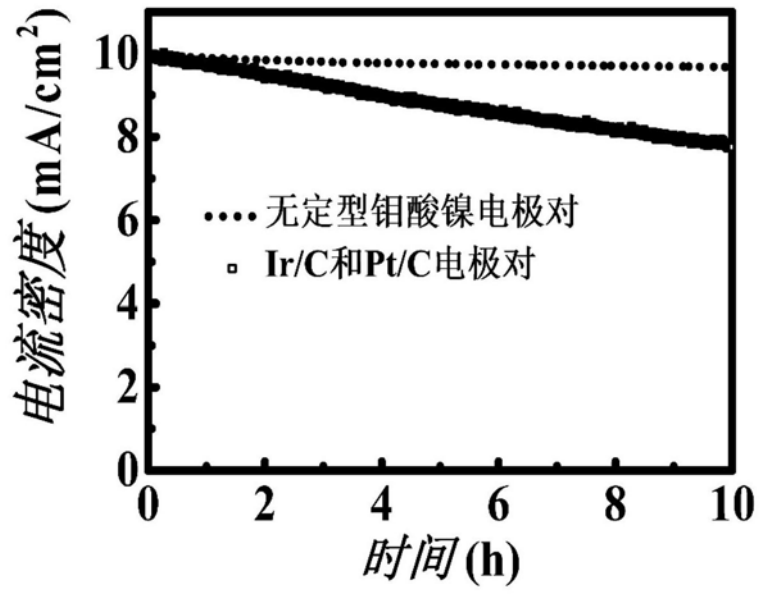


图15