



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112028043 B

(45) 授权公告日 2022. 03. 15

(21) 申请号 202010914453.0

B82Y 30/00 (2011.01)

(22) 申请日 2020.09.03

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 105251521 A, 2016.01.20

申请公布号 CN 112028043 A

CN 105819418 A, 2016.08.03

CN 107999105 A, 2018.05.08

(43) 申请公布日 2020.12.04

WO 2010115199 A1, 2010.10.07

(73) 专利权人 中国科学院地球化学研究所

CN 108511714 A, 2018.09.07

地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

Pengliang Liang et al., Novel

synthesis of dispersed nickel phosphide

nanospheres on carbon support via

carbothermal reduction route.《Phosphorus,

Sulfur, and Silicon and the Related

Elements》.2017,第1-7页.

(72) 发明人 刘庆友 么志伟 崔延昭 岑凌

(74) 专利代理机构 北京盛询知识产权代理有限公司

11901

代理人 方亚兵

审查员 王倩

(51) Int. Cl.

C01B 25/08 (2006.01)

B01J 27/185 (2006.01)

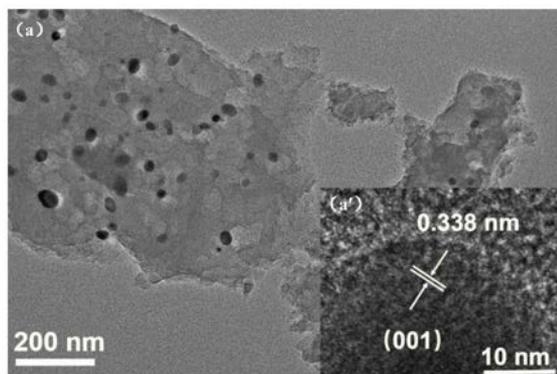
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

一种Ni₂P的碳热还原制备方法、产品及应用

(57) 摘要

本发明属于催化剂技术领域,具体涉及一种Ni₂P的碳热还原制备方法、产品及应用,制备方法包括取磷源、镍源分别配制成水溶液后混合均匀,加入葡萄糖溶液,再次混匀后恒温烘干,产物研磨得粉状物;所得粉状物500℃焙烧后冷却得前驱体;将所得前驱体氩气气氛下900℃焙烧后,在室温下通入1%O₂/Ar的混合气流钝化,得目标产物Ni₂P。与传统H₂-TPR磷化物制备方法比较,以葡萄糖为碳源的碳热还原法产生的气态产物主要是CO_x,能够大大降低H₂O在气态产物中的分压,避免Ni₂P发生水热烧结现象,增加Ni₂P的分散度。另外,该碳热还原法不受反应空速和升温速率的影响,操作更加简单,节省成本,有利于工业化生产。



1. 一种纯相纳米 Ni_2P 的碳热还原制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 取磷源、镍源分别配制成水溶液后混合均匀,加入葡萄糖溶液,再次混匀后恒温烘干,产物研磨得粉状物;

(2) 步骤(1)所得粉状物 500°C 焙烧后冷却得前驱体;

(3) 将步骤(2)所得前驱体氩气气氛下 900°C 焙烧后通入 O_2/Ar 的混合气流钝化,得目标产物形貌为纳米级颗粒 Ni_2P ;

磷源为磷酸氢二胺,镍源为硝酸镍,镍源、磷源、葡萄糖中镍磷碳的摩尔比为2:2:64;

所述步骤(1)中,恒温烘干条件为 110°C 恒温;

所述步骤(2)中, 500°C 焙烧3h后冷却降至室温;

所述步骤(3)中,将步骤(2)所得前驱体在 $30\text{ml}/\text{min}$ 氩气流环境下以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温加热至 900°C ,保温1小时,继续通 Ar 气并冷却至室温,然后通入 $1\%\text{O}_2/\text{Ar}$ 的混合气流钝化2小时,得目标产物 Ni_2P 。

2. 一种根据权利要求1所述的 Ni_2P 的碳热还原制备方法所制备的 Ni_2P 产品。

3. 一种根据权利要求2所述的 Ni_2P 作为催化剂的应用。

一种Ni₂P的碳热还原制备方法、产品及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂技术领域,具体涉及一种Ni₂P的碳热还原制备方法、产品及应用。

背景技术

[0002] 在光子学,磁学,催化等众多领域,过渡金属磷化物都有广泛应用。过渡金属磷化物,具有与贵金属类似的结构,使其具有相似的特性,在NO还原、N₂H₄分解和加氢处理等反应中都具有高的催化活性,随着研究的深入,越来越引起更多关注与研究。因此其过渡金属磷化物的合成方法成为了在各个领域广泛使用过渡金属磷化物的关键。然而目前的制备方法中,大多数反应需要高温高压,有些需要涉及有毒物质,还有的在操作方面相对比较复杂且困难。因此,寻求一种绿色简单便捷的合成路线是非常有必要的。

发明内容

[0003] 为解决上述技术问题,本发明提供一种利用葡萄糖为碳源,经过热处理过程,合成过渡金属磷化镍的制备方法,实现绿色简单便捷的合成磷化镍的技术目的。

[0004] 一种Ni₂P的碳热还原制备方法,包括以下步骤:

[0005] (1) 取磷源、镍源分别配制成水溶液后混合均匀,加入葡萄糖溶液,再次混匀后恒温烘干,产物研磨得粉状物;

[0006] (2) 步骤(1)所得粉状物空气氛围500℃焙烧后冷却得前驱体;由于混合液体烘干后的样品含有多种组分如硝酸根等和大量的水,通过低温焙烧除去不参与碳热反应的物种;

[0007] (3) 将步骤(2)所得前驱体氩气气氛下900℃焙烧后通入O₂/Ar的混合气流钝化,得目标产物Ni₂P。新鲜过渡金属磷化物具有较强的亲氧性,直接暴露空气易发生强烈的表面氧化反应,甚至发生燃烧导致体相氧化。通过稀薄含氧气体钝化后,能保证在空气中其结构稳定性。

[0008] 进一步地,所述步骤(1)中,磷源为磷酸氢二胺,镍源为硝酸镍,混合溶液中镍磷碳摩尔比为2:(1~2):(16~64)。

[0009] 进一步地,所述步骤(1)中,恒温烘干条件为110℃恒温。

[0010] 进一步地,所述步骤(2)中,500℃焙烧3h后冷却降至室温。

[0011] 进一步地,所述步骤(3)中,将步骤(2)所得前驱体在30ml/min氩气流环境下以10℃/min的速率从室温加热至900℃,保温1小时,继续通Ar气并冷却至室温,然后通入1%O₂/Ar(氩气气氛氧气占比1%)的混合气流钝化2小时,得目标产物Ni₂P。

[0012] 本发明还提供上述的Ni₂P的碳热还原制备方法所制备的Ni₂P产品。

[0013] 本发明还提供上述Ni₂P作为催化剂的应用。

[0014] 与现有技术相比本发明具有以下有益效果:

[0015] 本发明采用葡萄糖高温碳化法合成了高度分散的Ni₂P纳米粒子。镍源溶液,磷源

溶液和葡萄糖溶液的混合物经过干燥、焙烧和高温碳化制得Ni₂P产物。与传统H₂-TPR磷化物制备方法比较,以葡萄糖为碳源的碳热还原法中,反应产物中除了H₂O以外,还有大量的CO_x,从而能够降低H₂O在气态产物中的分压,避免了Ni₂P发生水热烧结现象,增加了Ni₂P的分散度。同时固体还原剂代替气体还原剂可以减少气体扩散效应的影响。相比在H₂氛围下,操作更加简单,节省成本。另外,该碳热还原法不受反应空速和升温速率的影响,操作更加简单,节省成本,有利于工业化生产。

附图说明

- [0016] 图1为本发明实施例当镍磷摩尔比2:1时制备的Ni/P-900的碳化产物XRD 图谱;
- [0017] 图2为本发明实施例不同镍磷碳摩尔比下Ni/P碳化产物的XRD图谱;
- [0018] 图3为本发明实施例不同温度下的Ni/P碳化产物的XRD图谱;
- [0019] 图4为本发明实施例当摩尔比为Ni:P:C=2:2:64时制备的Ni/P-900磷化物P 2p XPS谱图;
- [0020] 图5为本发明实施例当摩尔比为Ni:P:C=2:2:64时制备的Ni/P-900磷化物Ni 2p XPS谱图;
- [0021] 图6为本发明实施例当摩尔比为Ni:P:C=2:2:64时制备的Ni/P-900磷化物O 1s XPS谱图;
- [0022] 图7为本发明实施例当摩尔比为Ni:P:C=2:2:64时制备的Ni/P-900的透射电镜图像;
- [0023] 图8为本发明实施例传统方法获得的Ni₂P/H₂的透射电镜图像;
- [0024] 图9为本发明实施例当摩尔比为Ni:P:C=2:2:64时制备的Ni/P-900和Ni₂P/H₂的CH₄-CO₂重整催化活性图。

具体实施方式

[0025] 现详细说明本发明的多种示例性实施方式,该详细说明不应认为是对本发明的限制,而应理解为是对本发明的某些方面、特性和实施方案的更详细的描述。

[0026] 应理解本发明中所述的术语仅仅是为描述特别的实施方式,并非用于限制本发明。另外,对于本发明中的数值范围,应理解为还具体公开了该范围的上限和下限之间的每个中间值。在任何陈述值或陈述范围内的中间值以及任何其他陈述值或在所述范围内的中间值之间的每个较小的范围也包括在本发明内。这些较小范围的上限和下限可独立地包括或排除在范围内。

[0027] 除非另有说明,否则本文使用的所有技术和科学术语具有本发明所述领域的常规技术人员通常理解的含义。虽然本发明仅描述了优选的方法和材料,但是在本发明的实施或测试中也可以使用与本文所述相似或等同的任何方法和材料。本说明书中提到的所有文献通过引用并入,用以公开和描述与所述文献相关的方法和/或材料。在与任何并入的文献冲突时,以本说明书的内容为准。

[0028] 在不背离本发明的范围或精神的情况下,可对本发明说明书的具体实施方式做多种改进和变化,这对本领域技术人员而言是显而易见的。由本发明的说明书得到的其他实施方式对技术人员而言是显而易见的。本申请说明书和实施例仅是示例性的。

[0029] 关于本文中所使用的“包含”、“包括”、“具有”、“含有”等等,均为开放性的用语,即意指包含但不限于。

[0030] 实施例1

[0031] (1) 用电子天平称取硝酸镍 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 5.8170g、磷酸氢二胺 ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) 1.3206g和葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 1.3211g (镍磷碳摩尔比 $\text{Ni}:\text{P}:\text{C}=2:1:4$);

[0032] (2) 分别加入适量去离子水配成溶液,并分别置于磁力搅拌器上搅拌15min。待硝酸镍 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、磷酸氢二胺 ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) 溶解完全后,将两种水溶液混合,搅拌均匀,倒入葡萄糖溶液并用磁力搅拌器搅拌均匀,在恒温干燥箱中 110°C 加热14个小时烘干;

[0033] (3) 用研钵研磨成细粉状,然后在马弗炉 500°C 焙烧3h,焙烧后冷却降至室温,得到Ni/P-500前驱物样品;

[0034] (4) 将Ni/P-500前驱物放入石英管反应器中,在氩气流 ($30\text{ml}/\text{min}$) 环境下,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温加热至 900°C ,保温1小时,继续通Ar气并冷却至室温,然后通入 $1\% \text{O}_2/\text{Ar}$ 的混合气流钝化催化剂2个小时,制得磷化物Ni/P-900。

[0035] 实施例2-7

[0036] 同实施例1,区别在于镍磷碳摩尔比分别为 $\text{Ni}:\text{P}:\text{C}=2:1:16$ 、 $\text{Ni}:\text{P}:\text{C}=2:1.5:16$ 、 $\text{Ni}:\text{P}:\text{C}=2:1.5:24$ 、 $\text{Ni}:\text{P}:\text{C}=2:1.5:48$ 、 $\text{Ni}:\text{P}:\text{C}=2:1.5:64$ 和 $\text{Ni}:\text{P}:\text{C}=2:2:64$ 。

[0037] 效果验证1

[0038] 实施例1和实施例2当镍磷碳摩尔比为 $\text{Ni}:\text{P}:\text{C}=2:1:4$ 和 $\text{Ni}:\text{P}:\text{C}=2:1:16$ 时所制备的磷化物开展了XRD表征。结果见图1;

[0039] 图1显示了在Ar气氛下 900°C 处理的前驱物镍磷碳摩尔比为 $\text{Ni}:\text{P}:\text{C}=2:1:4$ 和 $\text{Ni}:\text{P}:\text{C}=2:1:16$ 所获得的磷化物的XRD谱图。当 $\text{Ni}:\text{P}:\text{C}=2:1:4$ 时,发现了一系列的衍射峰,其中在 20.8° 、 23.5° 、 25.9° 、 30.6° 、 32.6° 、 36.4° 、 37.5° 、 38.5° 、 39.1° 、 39.3° 、 40.5° 、 42.4° 、 45.1° 、 49.0° 、 51.5° 、 53.2° 、 55.9° 、 56.5° 、 58.4° 、 63.1° 、 64.4° 、 67.8° 、和 70.5° 处显示出特征衍射峰,分别与 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ 的标准卡片PDF-00-038-1473的(110)、(201)、(111)、(002)、(310)、(311)、(112)、(-401)、(401)、(120)、(410)、(121)、(-221)、(510)、(-113)、(420)、(421)、(-601)、(-512)、(-602)、(602)、(710)和(-232)晶面相对应。同时还有少量的衍射峰,在 43.2° 、 62.9° 和 67.1° 位置上,分别对应于NiO的卡片PDF-01-089-3080的(202)、(024)和(131)晶面,并没有所求磷化物。当 $\text{Ni}:\text{P}:\text{C}=2:1:16$ 时,出现了 Ni_{12}P_5 和 Ni_2P 混合相,在 29.1° 、 32.7° 、 35.8° 、 38.4° 、 41.6° 、 41.7° 、 44.4° 、 46.9° 、 48.9° 、 56.1° 、 74.0° 、 74.8° 、和 88.7° 位置处的特征衍射峰,分别与 Ni_{12}P_5 卡片PDF-01-074-1381的(220)、(310)、(301)、(112)、(103)、(231)、(400)、(330)、(240)、(312)、(501)、(352)、(004)和(552)晶面相对应。在 30.4° 、 31.7° 、 35.3° 、 40.7° 、 44.6° 、 47.3° 、 54.2° 、 54.9° 、 66.3° 、 72.7° 、 74.7° 和 80.2° 处出现了一些 Ni_2P 晶体衍射峰,对照标准卡片PDF-03-065-1989,分别归属于 Ni_2P 的(110)、(101)、(200)、(111)、(201)、(210)、(300)、(211)、(310)、(311)、(400)和(302)晶面。上述结果表明,尽管出现了一定数量的 Ni_2P 晶体衍射峰,但是有大量的 Ni_{12}P_5 峰,产物是 Ni_2P 和 Ni_{12}P_5 的混合相,其中原因可能是由于制备过程中磷的损失。

[0040] 进一步,改变镍磷摩尔比 $\text{Ni}:\text{P}=2:1.5$ 和 $\text{Ni}:\text{P}=2:2$,同时改变 $\text{Ni}:\text{C}$ 摩尔比,获得镍磷碳摩尔比为 $\text{Ni}:\text{P}:\text{C}=2:1.5:16$ 、 $\text{Ni}:\text{P}:\text{C}=2:1.5:24$ 、 $\text{Ni}:\text{P}:\text{C}=2:1.5:48$ 、 $\text{Ni}:\text{P}:\text{C}=2:1.5:64$ 和 $\text{Ni}:\text{P}:\text{C}=2:2:64$ 的前驱物。经过碳化以后,所得到的磷化物的XRD结果如图2所

示。当镍磷碳摩尔比为Ni:P:C=2:1.5:16时,出现了一些较弱的衍射峰。当Ni:P:C=2:1.5:24时,在 20.4° 、 21.6° 、 23.5° 、 24.1° 、 29.8° 、 30.3° 、 31.8° 、 35.7° 、 39.3° 、 40.8° 、 42.3° 、 43.2° 、 44.6° 、 49.5° 、 56.7° 、 58.5° 和 62.9° 位置处的特征衍射峰,分别与Ni₂P₂O₇卡片PDF-01-074-1604的(002)、(-202)、(-311)、(-212)、(212)、(-402)、(-113)、(420)、(402)、(412)、(-513)、(232)、(-133)、(-424)、(-541)、(414)和(820)晶面对应。在 23.5° 、 24.3° 、 26.0° 、 32.6° 、 36.5° 和 37.5° 处出现了Ni₃(PO₄)₂晶体衍射峰,对照标准卡片PDF-00-035-0987,分别归属于Ni₂P₂O₇的(201)、(011)、(210)、(310)、(311)和(112)晶面。最后还有几个峰,在 37.4° 、 43.5° 、 63.2° 处,对照标准卡片PDF-01-074-1604,归属于NiO的(111)、(200)和(220)晶面。当镍磷碳摩尔比为Ni:P:C=2:1.5:48时, Ni₂P₂O₇、Ni₃(PO₄)₂和NiO混合相衍射峰消失,仅出现Ni₁₂P₅和Ni₂P晶体衍射峰,在 35.8° 、 38.4° 、 41.6° 、 41.7° 、 46.9° 、 48.9° 和 56.1° 处出现了Ni₁₂P₅晶体衍射峰,对照标准卡片PDF-00-022-1190,分别归属于Ni₁₂P₅的(301)、(112)、(321)、(400)、(420)、(312)和(501)晶面。当镍磷碳摩尔比为Ni:P:C=2:1.5:64时,出现Ni₂P的弱衍射峰增多,与标准卡片对比属于Ni₂P衍射峰,但衍射峰不是很多且不明显,推测可能磷的量还是有损耗。接着改变镍磷摩尔比Ni:P=2:2,当Ni:P:C=2:2:64时,在 30.5° 、 31.7° 、 35.3° 、 40.7° 、 44.6° 、 47.4° 、 54.2° 、 54.9° 、 66.3° 、 72.7° 、 74.7° 、 80.2° 和 88.8° 处出现了Ni₂P清晰且多晶体衍射峰,对照标准卡片PDF-03-065-1989,分别归属于Ni₂P的(110)、(101)、(200)、(111)、(201)、(210)、(300)、(211)、(310)、(311)、(400)、(302)和(321)晶面。总结起来,当Ni:P:C=2:2:64时,从XRD结果表明,在该条件下可以获得纯相的Ni₂P。

[0041] 实施例8

[0042] 同实施例1,区别在于,Ni:P:C=2:2:64,步骤(4)在Ar气氛下,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温加热至 600°C 、 700°C 、 800°C 温度下处理的磷化镍的Ni/P-600、Ni/P-700和Ni/P-800。

[0043] 效果验证2

[0044] 对实施例8制备的产品进行XRD图谱分析,见图3;可以看出,刚开始谱图并没有显示可识别的峰,当温度升高到 700°C ,显示的特征衍射峰与Ni₅P₁₂标准卡片PDF-01-074-1381相符,其中在 38.4° 、 41.6° 、 44.4° 、 46.9° 和 48.9° 位置处显示的特征衍射峰,分别与标准卡片PDF-01-074-1381的(112)、(231)、(330)、(240)和(312)晶面对应。当温度升高到 800°C 时,Ni₂P₂O₇与Ni₅P₁₂两相共存,其中在 29.8° 、 35.9° 、 43.5° 、 49.5° 、 54.1° 、 58.5° 、 63.8° 和 71.7° 处显示出的新的特征衍射峰,分别与Ni₂P₂O₇的标准卡片PDF-01-074-1604的(212)、(-511)、(430)、(-424)、(-442)、(414)、(-444)和(-236)晶面对应,从混合相的成分可以看出磷可能有损失。因此,结果表明只有温度达到 900°C 才能合成纯相的Ni₂P(见图2)。

[0045] 效果验证3

[0046] 对Ni:P:C=2:2:64时制备的Ni/P-900磷化物样品进行了XPS分析。图4-图6显示其P 2p、Ni 2p、O 1s区域的XPS光谱。通过曲线拟合分析,Ni 2p_{3/2}、P 2p_{3/2}和O 1s的结合能见表1。由于制备好的金属磷化物暴露空气中会被钝化,因此样品的表面区域主要是氧化物种和与磷化物物种。从图4的XPS光谱中,可以看到在 $129.6\sim 129.9\text{eV}$ 和 $133.3\sim 133.5\text{eV}$ 处有两个P 2p峰,分别属于磷化物物种(P^{δ-})和氧化物物种(P^{δ+}),因此可以确定有Ni的磷化物。图5显示Ni 2p_{3/2}有两个峰,分别对应Ni²⁺在 853.4eV 处的峰和 856.3eV Ni₂P中的Ni^{δ+}物种的峰。

图6显示O 1s在533.1eV-533.3eV和531.4eV-531.9eV处有两个明显峰,分别对应P-O-P 和 PO_x 。从图4到图6的XPS光谱图没有发现属于NiO (529.7eV) 的峰值,因此可以确定诱导钝化的氧化物种是金属磷酸盐而非金属氧化物。

[0047] 表1

结合能(eV)					
Ni 2p _{3/2}		P 2p _{3/2}		O 1s	
Ni ^{δ+}	Ni ²⁺	P ^{δ-}	P ⁵⁺	P-O-P	-PO _x
853.4	856.3	129.6	133.5	533.3	531.9

[0049] 效果验证4

[0050] 利用透射电镜分别对以葡萄糖为碳源制备的Ni₂P/葡萄糖样品Ni/P-900和传统方法获得的样品Ni₂P/H₂(按照Ni₂P的化学计量比(Ni:P=2:1)将硝酸镍与磷酸氢二铵溶液混合,经过干燥和焙烧得到前驱物。在氢气气氛(150ml/min)下,将此前驱物(2g)先在55min内升到300℃,后以1℃/min的速率升至最终温度(550℃),并在此温度下保持2h,在H₂气氛下降至室温后,通入1%O₂/Ar混合气将表面钝化,即可得到Ni₂P催化剂)进行形貌表征(图7-8)。从图7Ni₂P/葡萄糖样品的透射电镜图像能够看到尺寸范围为20~200nm大小的颗粒且分布良好。图7(a')显示了与Ni₂P/葡萄糖样品相对应的晶面,图上晶格条纹之间的间距是0.338nm,与Ni₂P(卡号03-065-1989)的(001)晶面对应,这与之前的XRD表征结果是一致的。对于传统H₂还原方法制备的Ni₂P/H₂产物,其TEM图像(图8(a))能够看到尺寸范围为20~200nm大小的颗粒,但其形貌与前者制备的过渡金属磷化物不一样,颗粒多呈现聚集形态。图8(a')显示了与Ni₂P/H₂样品相对应的晶面,晶格条纹之间的间距也是0.338nm,同样与Ni₂P(卡号03-065-1989)的(001)晶面对应。总结来说,以葡萄糖为碳源制备的Ni/P-900和传统氢气还原制备的Ni₂P/H₂产物晶格形貌一样,且金属磷化物颗粒都是纳米级的。但是,以葡萄糖为碳源制备的Ni₂P比氢气还原制备的Ni₂P具有更好的分散性,颗粒也更小。

[0051] 效果验证5

[0052] 为了检验以葡萄糖为碳源制备的Ni₂P的催化活性,并将其与传统氢气还原制备的Ni₂P的催化活性进行对比,开展上述两种方法下制备的Ni₂P/葡萄糖样品 Ni/P-900和品Ni₂P/H₂样品在甲烷二氧化碳重整反应的催化效果。称量效果验证 4所述两种磷化镍样品各0.3g,置于反应气质量空速为6000mL/(g·h),体积比CH₄/CO₂/Ar=2.5/2.5/5的混合气环境下,半小时进样反应一次,反应一个小时。催化活性实验结果如图9所示,实验结果表明:以葡萄糖为碳源制备的过渡金属磷化镍对甲烷二氧化碳重整反应具有很好的催化活性,跟传统氢气还原制备的过渡金属磷化镍相比,其在甲烷的转化率、二氧化碳的转化率和氢气的选择性上都要好很多。

[0053] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

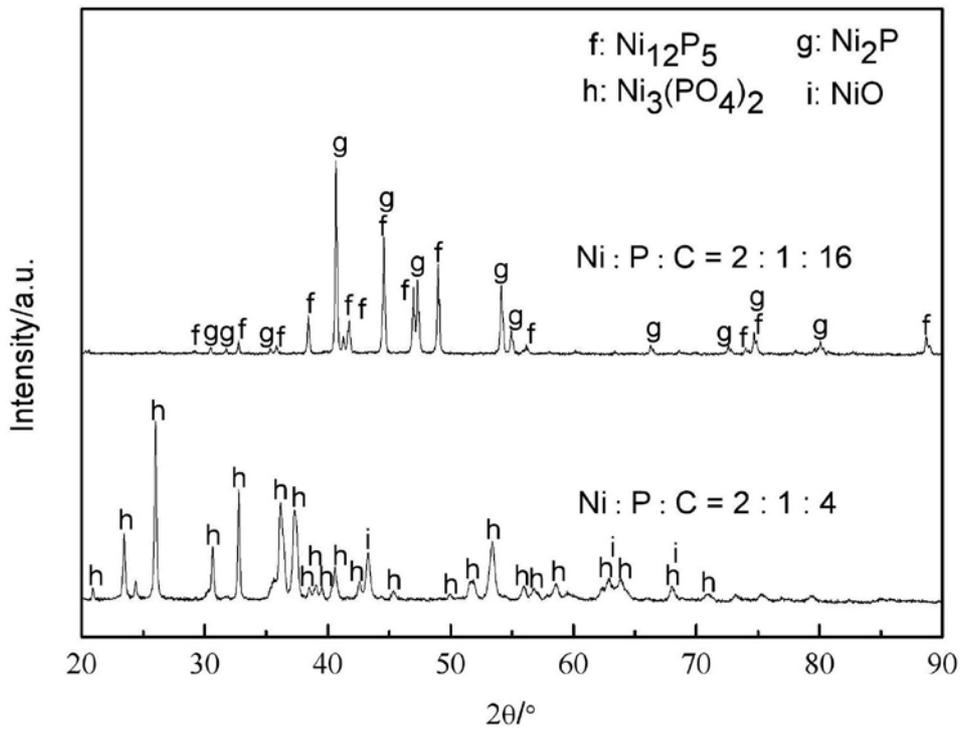


图1

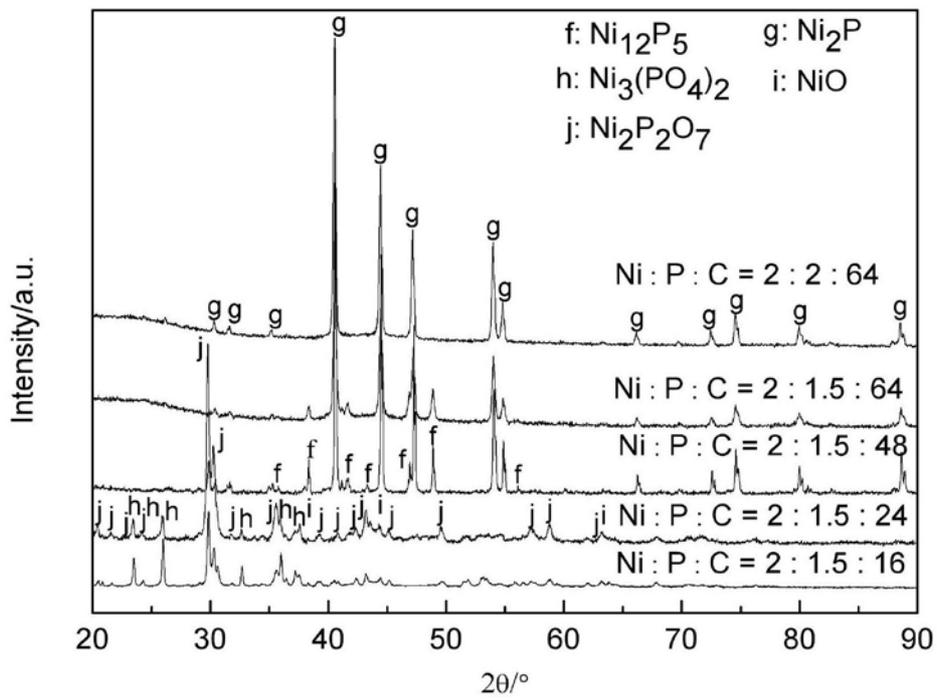


图2

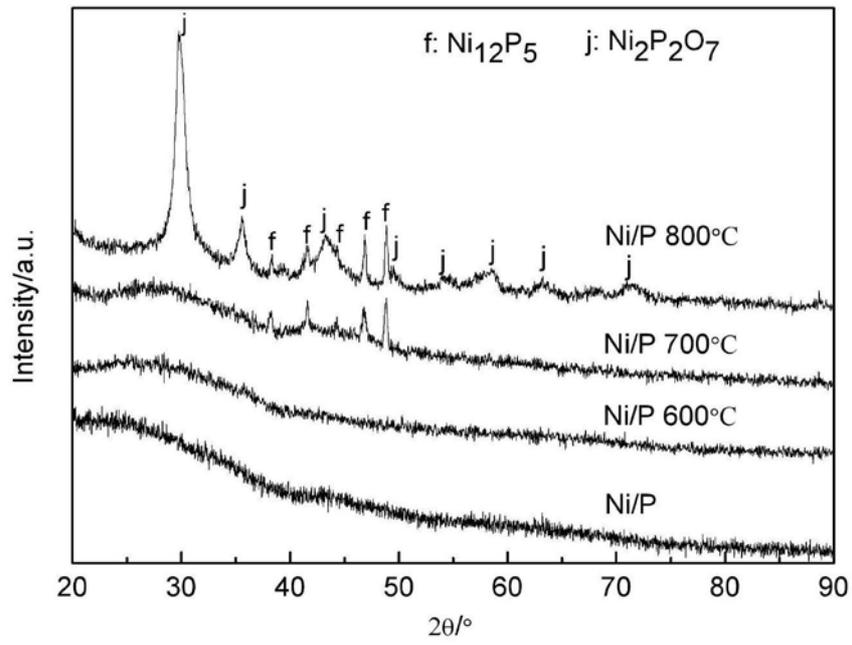


图3

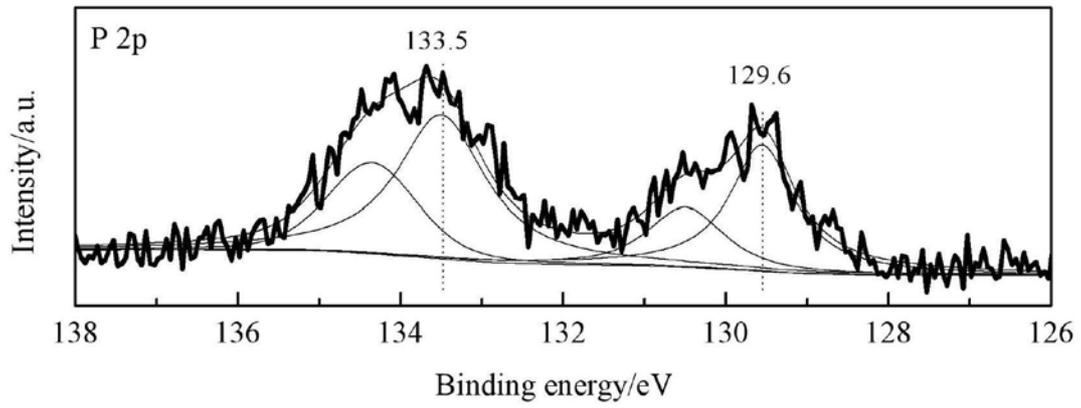


图4

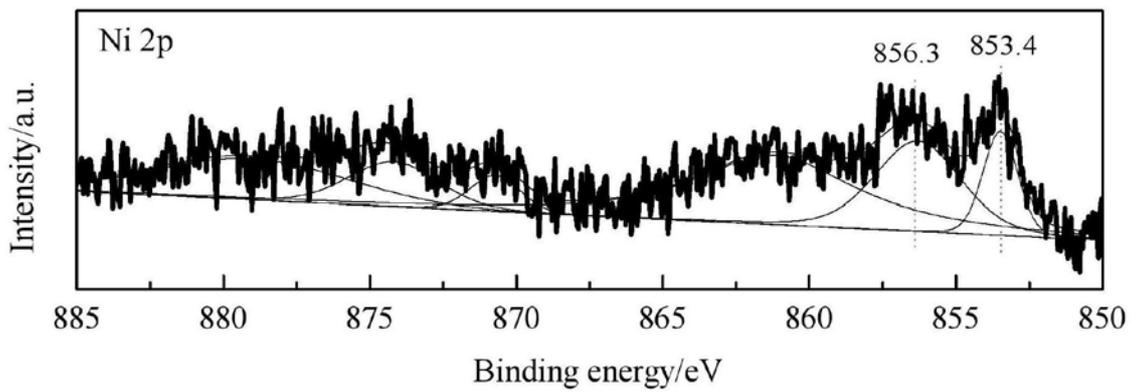


图5

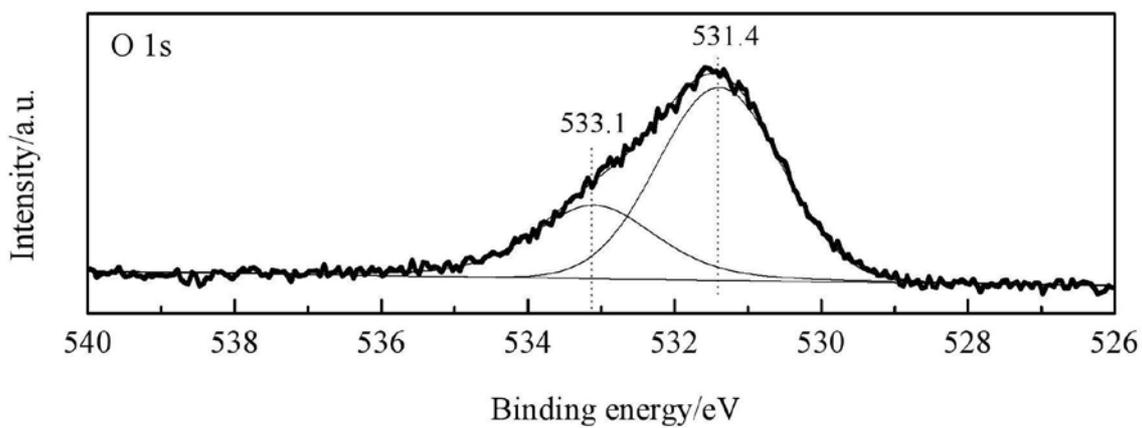


图6

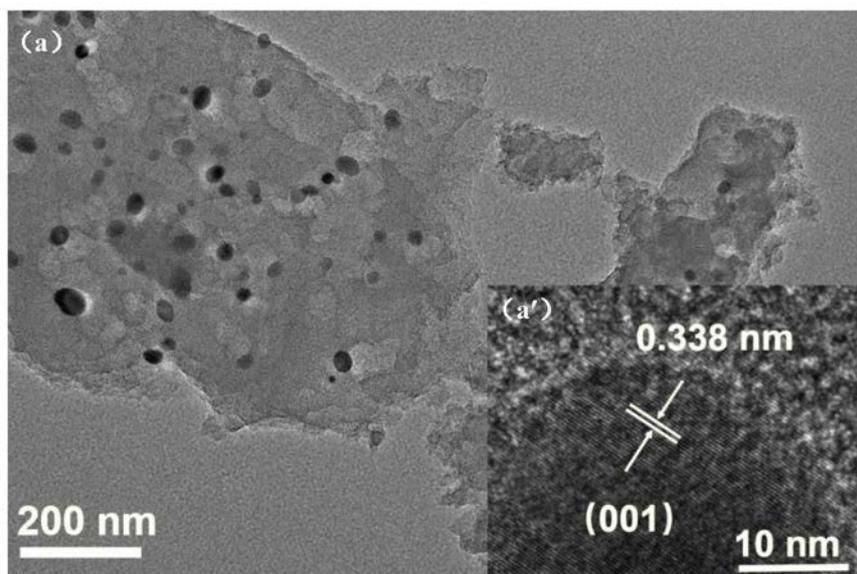


图7

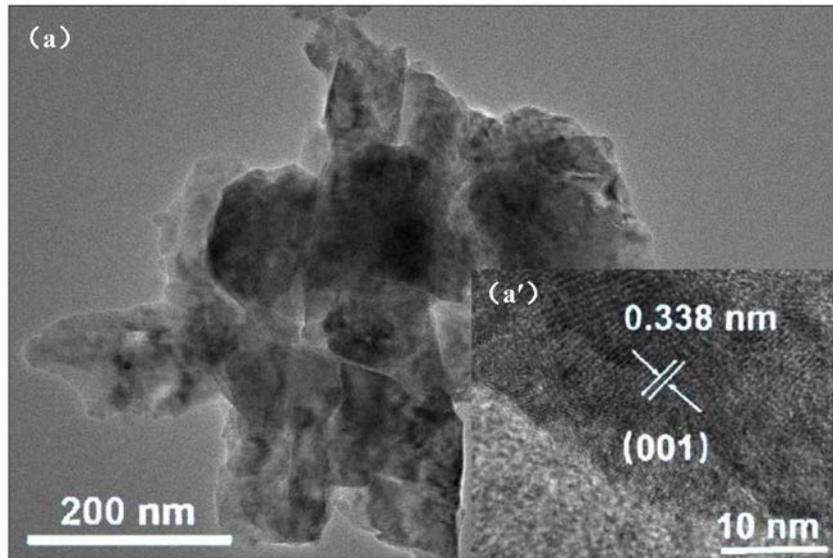


图8

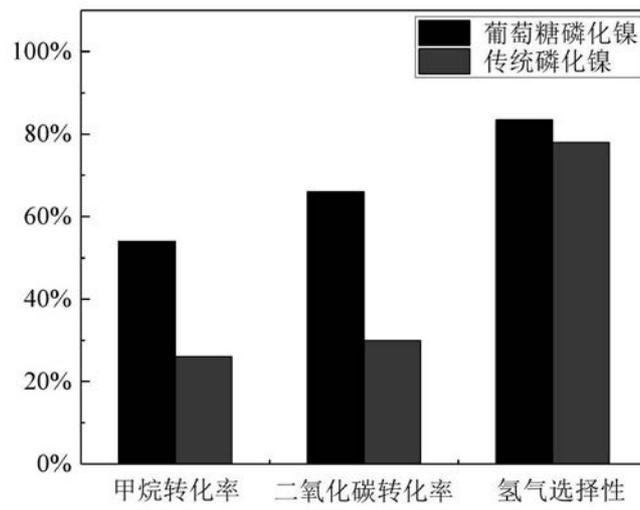


图9