



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114011403 A

(43) 申请公布日 2022.02.08

(21) 申请号 202111543699.2

C02F 1/30 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.16

C02F 101/30 (2006.01)

(71) 申请人 广东工业大学

地址 510006 广东省广州市番禺区广州大学城外环西路100号

(72) 发明人 薛梅芳 林昭勇 李梁 蒲作城
黄少铭

(74) 专利代理机构 北京东方盛凡知识产权代理
事务所(普通合伙) 11562

代理人 袁蕾

(51) Int. Cl.

B01J 23/31 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01)

C01B 3/04 (2006.01)

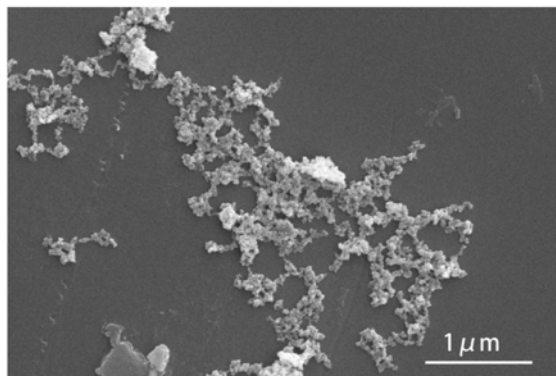
权利要求书1页 说明书7页 附图5页

(54) 发明名称

一种非晶钨酸铋光催化材料制备方法及其
应用

(57) 摘要

本发明公开了一种非晶钨酸铋光催化材料制备方法及其应用,属于光催化材料技术领域。本发明在制备非晶钨酸铋材料时,先将铋源、钨源和葡萄糖加入到醇溶液中进行恒温磁力搅拌,将搅拌后的混合液倒入反应釜进行高温高压反应,反应完成后再进行洗涤和干燥,得到非晶钨酸铋光催化材料。本发明有效解决了现有技术中钨酸铋材料光生载流子复合率高,光腐蚀严重等问题,提高了其光催化效率,也在一定程度上弥补了国内外关于非晶钨酸铋材料研究的空白。



1. 一种非晶钨酸铋光催化材料制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将铋源、钨源和葡萄糖混合后加入到醇溶液中,在0-75℃、转速为300-500r/min条件下搅拌30-60min,得到A液;将A液在120-160℃下保温12-24h,先后用去离子水和无水乙醇交替洗涤3-5次,最后在50-70℃下干燥12-24h,得到非晶钨酸铋光催化材料。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述铋源为五水合硝酸铋、次硝酸铋、氯化铋、次碳酸铋、钼酸铋中的任意一种。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述钨源为二水合钨酸钠、偏钨酸钠、钨酸铵、钨酸钾、钨酸钙中的任意一种。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述醇溶液为乙醇溶液、乙二醇溶液、甲醇溶液、丙醇溶液、丁醇溶液中的任意一种,所述醇溶液的浓度为98%及以上。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述铋源、钨源和葡萄糖的摩尔比为2:1:(0.5-3)。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述铋源、钨源和醇溶液的质量体积比为(0.5-3)g:(0.3-4)g:100mL。

7. 一种如权利要求1-6任一项所得制备方法得到的非晶钨酸铋光催化材料。

8. 一种如权利要求7所述的非晶钨酸铋光催化材料在光催化中的应用。

一种非晶钨酸铋光催化材料制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于光催化材料技术领域,具体涉及一种非晶钨酸铋光催化材料制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 随着21世纪的到来,现代先进科学技术和经济的高速发展,人们的生活水平也在不断的提高,人类享受科技发展带来高品质生活的同时,也面临着环境污染和能源枯竭等两大问题。为了解决这个问题,人们开发了多种方法。其中太阳能作为一种具有丰富、廉价和清洁等特点的可再生能源,资源潜力大,是有利于人与自然和谐发展的重要能源。而光催化技术因其可直接利用太阳能在室温下发生反应,例如通过光催化裂解水的方法制备氢气并有效的利用氢能源,通过光催化降解水中的有害污染物以及合理的使用光催化表面自清洁技术等,这些都将为我们的未来提供一个绿色健康的生存环境,由此可知,光催化技术在能源和环境领域有着重要应用前景。

[0003] 在许多可见光响应的光催化材料中,铋系光催化剂由于其较低的带隙,适宜的禁带宽度,高化学稳定性和催化活性,而被视为最有望替代 TiO_2 的窄带隙半导体之一。其独特的层堆叠异质结构,可以有效促进光催化中载流子的迁移,从而提升光催化剂的活性和稳定性,是较为有应用前景的光催化剂之一,如今已逐渐成为相关领域学者们的研究热点。铋系光催化剂中,钨酸铋由于其无毒性,可见光辐射下光催化的高量子产率以及独特的层状结构(由 WO_4^{2-} 层和 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层沿 $[100]$ 晶面交互堆叠而成的三明治结构)等良好的特性,在光催化领域受到研究人员的广泛关注。然而单一的 Bi_2WO_6 光催化剂由于比表面积低,载流子复合率高等问题,光催化活性并不高,为此,深入探究半导体催化剂的光催化机理并尝试不同手段对其改性以提高其光催化活性是众多科研工作者的共同目标。

[0004] 目前许多传统的改性手段如形貌调控、离子掺杂、半导体复合、缺陷构造等已被应用到改善钨酸铋光催化性能的研究中,已取得一定成效,但因其光生电子和空穴对复合率高,光腐蚀严重,导致其光催化效率还达不到实际应用要求。因此,寻找新的改性手段提高电子空穴对的利用率,增强其光催化性能,依旧是近期研究的热点。

[0005] 相比于传统改性手段,改变材料的原子排列结构使材料非晶化,是近年来的一种新型改性手段。自1972年光催化技术的兴起以来,国内外关于光催化剂的研究就集中在晶体材料上,而非晶材料鲜有人问津。国内外目前关于非晶钨酸铋纳米光催化材料的研究依然是空白,在某种程度上来说,这是一个全新的尝试。

发明内容

[0006] 针对现有技术中存在的问题,本发明提供了一种非晶钨酸铋光催化材料制备方法及其应用,通过简单的水热法制备了非晶钨酸铋光催化材料,制备过程简单可控,提高了光催化效率,有效解决了现有技术中光生载流子复合率高、光腐蚀严重等问题,也在一定程度上弥补了非晶钨酸铋材料研究的空白。

[0007] 为实现上述目的,本发明提供如下技术方案:

[0008] 技术方案一:一种非晶钨酸铋光催化材料制备方法,包括以下步骤:

[0009] 将铋源、钨源和葡萄糖混合后加入醇溶液中,在0-75℃(优选室温)、转速为300-500r/min条件下搅拌30-60min,得到A液;将A液加入到反应釜中,在120-160℃下保温12-24h,先后用去离子水和无水乙醇交替洗涤3-5次,最后在50-70℃下干燥12-24h,得到非晶钨酸铋光催化材料。

[0010] 进一步地,所述铋源为五水合硝酸铋、次硝酸铋、氯化铋、次碳酸铋、钼酸铋中的任意一种。

[0011] 进一步地,所述钨源为二水合钨酸钠、偏钨酸钠、钨酸铵、钨酸钾、钨酸钙中的任意一种。

[0012] 进一步地,所述醇溶液为乙醇溶液、乙二醇溶液、甲醇溶液、丙醇溶液、丁醇溶液中的任意一种,所述醇溶液的浓度为98%及以上。

[0013] 进一步地,所述铋源、钨源和葡萄糖的摩尔比为2:1:(0.5-3)。进一步地,所述铋源、钨源和醇溶液的质量体积比为(0.5-3)g:(0.3-4)g:100mL。

[0014] 技术方案二:一种利用上述制备方法得到的非晶钨酸铋光催化材料。

[0015] 技术方案三:一种非晶钨酸铋光催化材料在光催化中的应用。

[0016] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0017] 1.本发明通过简单溶剂热合成的方法制备了非晶钨酸铋纳米光催化材料,制备过程简单可控,有利于量产与推广。与传统制备手段不一样的是,本发明选取醇类物质作为溶剂,醇类物质通常可作为络合剂,易与 Bi^{3+} 与 WO_4^{2-} 形成配合物,葡萄糖加入之后,可作为还原剂,同时配合物逐渐释放 Bi^{3+} 和 WO_4^{2-} ,由于葡萄糖含有大量羟基,在大量羟基的作用下,会发生络合反应,形成非晶钨酸铋。由于非晶态材料常发生带尾吸收,而且一般存在大量的不饱和位点和缺陷,不饱和位点和缺陷作为反应的活性位点,反复捕获和释放光生电子/空穴,增强光生载流子的分离效率,进而提高其光催化效率。有效解决了现有技术中的光响应范围窄、光生电荷复合效率高和光腐蚀严重等问题。

[0018] 2.本发明填补了国内外对于非晶钨酸铋研究的空白,通过简单的溶剂热合成方法制备了非晶钨酸铋纳米光催化材料。并对材料制备过程中的铋源、钨源以及二者摩尔比进行优选,除此之外还调控了制备过程中溶剂热温度、溶剂热保温时间和葡萄糖的用量,并在反应结束后对其洗涤和干燥工艺进行优化设计,从而进一步保证能够生成光催化产氢与光降解有机物性能较好的非晶钨酸铋纳米催化剂。

附图说明

[0019] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0020] 图1为本发明实施例1所得非晶钨酸铋光催化材料的X-射线衍射(上)与标准卡(下)对照图;

- [0021] 图2为本发明实施例1所得非晶钨酸铋光催化材料的扫描电镜图；
- [0022] 图3为本发明实施例1所得非晶钨酸铋光催化材料的透射电镜图；
- [0023] 图4为本发明实施例1所得非晶钨酸铋光催化材料的选取电子衍射图；
- [0024] 图5为本发明实施例1所得非晶钨酸铋光催化材料的EDS谱图；其中 (a) 为选取样品的形貌图, (b) - (d) 分别为Bi、W、O三种元素在其上的分布图, (e) 为样品的EDX光谱图, 峰的位置是对元素的识别, 峰高反映样品中各元素浓度变化, 插图在所检测到的各元素的原子百分比；
- [0025] 图6为本发明实施例1与对比样品所得非晶钨酸铋光催化材料的光催化降解RhB曲线；
- [0026] 图7为本发明实施例1与对比样品所得非晶钨酸铋光催化材料的光解水产氢曲线。

具体实施方式

[0027] 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。

[0028] 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。

[0029] 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, 用以公开和描述与本发明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。

[0030] 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。

[0031] 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。

[0032] 本发明中所述的“份”如无特别说明, 均按重量份计。

[0033] 本发明中的“室温”指的是25℃。

[0034] 目前, 虽然 Bi_2WO_6 半导体材料作为具有窄禁带宽度的新型光催化剂, 可以在可见光照射下降解有机污染物, 但是纯 Bi_2WO_6 材料也存在着一些缺点, 如比表面积小、易团聚、光生载流子复合率高等。

[0035] 基于以上问题, 本发明人进行了大量实验研究, 提供了一种非晶钨酸铋纳米材料的制备方法, 通过以铋源、钨源和葡萄糖为原料, 高级醇类作为溶剂, 利用高温高压反应, 同时调节反应条件, 如三种原料之间的投料比, 不同醇类的体积比、水热反应的温度、反应时间等, 优选出较优的反应条件与工艺参数。此外, 本发明的制备方法操作简单, 原料便宜, 反应时间短, 可适用于大规模生产。

[0036] 实施例1

[0037] 一种非晶钨酸铋光催化材料,其制备方法如下:将0.97g五水合硝酸铋、0.33g二水合钨酸钠和0.09g葡萄糖加入到80mL浓度为98%的乙二醇中。在室温下400r/min搅拌30min,而后将混合液倒入反应釜中在160℃下保温16h,先后用去离子水和无水乙醇交替洗涤5次,最后在60℃下干燥22h,得到非晶钨酸铋光催化材料。

[0038] 实施例2

[0039] 一种非晶钨酸铋光催化材料,其制备方法如下:将0.574g次硝酸铋、0.33g二水合钨酸钠和0.18g葡萄糖加入到80mL无水乙醇中,在50℃下400r/min搅拌30min,而后将混合液倒入反应釜中在160℃下保温16h,先后用去离子水和无水乙醇交替洗涤5次,最后在60℃下干燥12h,得到非晶钨酸铋光催化材料。

[0040] 实施例3

[0041] 一种非晶钨酸铋光催化材料,其制备方法如下:将0.574g次硝酸铋、2.968g偏钨酸钠和0.09g葡萄糖加入到80mL浓度为98%的丁醇中,在75℃下400r/min搅拌30min,而后将混合液倒入反应釜中在160℃下保温16h,先后用去离子水和无水乙醇交替洗涤5次,最后在60℃下干燥22h,得到非晶钨酸铋光催化材料。

[0042] 实施例4

[0043] 一种非晶钨酸铋光催化材料,其制备方法如下:将0.63g氯化铋、0.374g钨酸铵和0.27g葡萄糖加入到80mL浓度为98%的乙二醇中,在5℃下300r/min搅拌30min,而后将混合液倒入反应釜中在160℃下保温12h,先后用去离子水和无水乙醇交替洗涤5次,最后在50℃下干燥22h,得到非晶钨酸铋光催化材料。

[0044] 实施例5

[0045] 一种非晶钨酸铋光催化材料,其制备方法如下:将0.97g五水合硝酸铋、0.33g二水合钨酸钠和0.27g葡萄糖加入到80ml浓度为98%的甲醇中,在50℃下300r/min搅拌30min,而后将混合液倒入反应釜中在160℃下保温24h,先后用去离子水和无水乙醇交替洗涤5次,最后在60℃下干燥12h,得到非晶钨酸铋光催化材料。

[0046] 实施例6

[0047] 一种非晶钨酸铋光催化材料,其制备方法如下:将1.796g钼酸铋、0.326g钨酸钾和0.18g葡萄糖加入到80mL无水乙醇中,在室温下500r/min搅拌30min,而后将混合液倒入反应釜中在160℃下保温20h,先后用去离子水和无水乙醇交替洗涤5次,最后在50℃下干燥12h,得到非晶钨酸铋光催化材料。

[0048] 实施例7

[0049] 一种非晶钨酸铋光催化材料,其制备方法如下:将1.02g次碳酸铋、0.33g二水合钨酸钠和0.36g葡萄糖加入到80mL浓度为98%的丙醇中,在50℃下300r/min搅拌30min,而后将混合液倒入反应釜中在120℃下保温12h,先后用去离子水和无水乙醇交替洗涤5次,最后在60℃下干燥22h,得到非晶钨酸铋光催化材料。

[0050] 实施例8

[0051] 一种非晶钨酸铋光催化材料,其制备方法如下:将0.97g五水硝酸铋、0.288g钨酸钙和0.36g葡萄糖加入到80mL浓度为98%的甲醇中,在室温下400r/min搅拌60min,而后将混合液倒入反应釜中在120℃下保温16h,先后用去离子水和无水乙醇交替洗涤5次,最后在

50℃下干燥16h,得到非晶钨酸铋光催化材料。

[0052] 实施例9

[0053] 一种非晶钨酸铋光催化材料,其制备方法如下:将0.63g氯化铋、0.33g二水合钨酸钠和0.36g葡萄糖加入到80mL浓度为98%乙二醇中,在75℃下500r/min搅拌60min,而后将混合液倒入反应釜中在120℃下保温24h,先后用去离子水和无水乙醇交替洗涤5次,最后在70℃下干燥24h,得到非晶钨酸铋光催化材料。

[0054] 实施例10

[0055] 一种非晶钨酸铋光催化材料,其制备方法如下:将1.02g次碳酸铋、0.288g钨酸钙和0.18g葡萄糖加入到80mL浓度为98%的丁醇中,在50℃下300r/min搅拌45min,而后将混合液倒入反应釜中在160℃下保温20h,先后用去离子水和无水乙醇交替洗涤5次,最后在60℃下干燥12h,得到非晶钨酸铋光催化材料。

[0056] 实施例11

[0057] 一种非晶钨酸铋光催化材料,其制备方法如下:将0.97g五水合硝酸铋、0.326g钨酸钾和0.36g葡萄糖加入80mL浓度为98%的丙醇中,在5℃下400r/min搅拌30min,而后将混合液倒入反应釜中在160℃下保温24h,先后用去离子水和无水乙醇交替洗涤5次,最后在50℃下干燥12h,得到非晶钨酸铋光催化材料。

[0058] 实施例12

[0059] 一种非晶钨酸铋光催化材料,其制备方法如下:将0.574g次硝酸铋、0.33二水合钨酸钠和0.27g葡萄糖加入80mL浓度为98%的丁醇中,在室温下500r/min搅拌60min,而后将混合液倒入反应釜中在160℃下保温24h,先后用去离子水和无水乙醇交替洗涤5次,最后在50℃下干燥12h,得到非晶钨酸铋光催化材料。

[0060] 实施例13

[0061] 一种非晶钨酸铋光催化材料,其制备方法如下:将1.02g次碳酸铋、0.326g钨酸钾和0.36g葡萄糖加入80mL无水乙醇中,在室温下300r/min搅拌45min,而后将混合液倒入反应釜中在160℃下保温16h,先后用去离子水和无水乙醇交替洗涤5次,最后在70℃下干燥12h,得到非晶钨酸铋光催化材料。

[0062] 实施例14

[0063] 一种非晶钨酸铋光催化材料,其制备方法如下:将1.796钼酸铋、0.374钨酸铵和0.09g葡萄糖加入80mL浓度为98%乙二醇中,在室温下400r/min搅拌30min,而后将混合液倒入反应釜中在160℃下保温20h,先后用去离子水和无水乙醇交替洗涤5次,最后在60℃下干燥12h,得到非晶钨酸铋光催化材料。

[0064] 对比实施例1-1

[0065] 同实施例1,区别在于,溶剂热160℃保温时间为12h。对得到的非晶钨酸铋光催化材料进行性能测试,分别测试其光降解RhB性能和光分解水产氢性能,并与实施例1对比,对比性能图如图6和图7所示。

[0066] 对比实施例1-2

[0067] 同实施例1,区别在于,溶剂热保温温度为120℃。对得到的非晶钨酸铋光催化材料进行性能测试,分别测试其光降解RhB性能和光分解水产氢性能,并与实施例1对比,对比性能图如图6和图7所示。

[0068] 对比实施例1-3

[0069] 同实施例1,区别在于,加入葡萄糖的量为0.54g。对得到的非晶钨酸铋光催化材料进行性能测试,分别测试其光降解RhB性能和光分解水产氢性能,并与实施例1对比,对比性能图如图6和图7所示。

[0070] 试验例1

[0071] 图1为本发明实施例1所得非晶钨酸铋光催化材料的X-射线衍射(上)与标准卡(下)对照图,从图中可以看出本发明所制得的非晶钨酸铋样品仅分别在标准钨酸铋卡片的主峰和次峰位置出现鼓包峰,在其他位置并未出现杂峰,说明所制得的样品纯净,并不含其他杂质,除此之外,样品谱图与标准钨酸铋卡片(pdf#73-2020)比对结果基本吻合,因此可基本认定所制备样品为非晶钨酸铋材料。

[0072] 图2为本发明实施例1所得非晶钨酸铋光催化材料的扫描电镜图,从图中可以看出样品的形貌为颗粒非常细小,分布良好的絮状结构。符合非晶态材料颗粒细小的特点。

[0073] 图3为本发明实施例1所得非晶钨酸铋光催化材料的透射电镜图,从图中可以看出样品的形貌为分散良好的絮状,与SEM的结果相吻合,此外,在高分辨(HRTEM)中,样品并未显示出晶格条纹,这进一步证实了样品的非晶态。

[0074] 图4为本发明实施例1所得非晶钨酸铋光催化材料的选取电子衍射图,从图中可以看出样品的选取电子衍射(SAED)图为完整的晕环,并无任何观察到衍射斑点或衍射环,揭示了样品的非晶性质。这与X-射线衍射和高分辨(HRTEM)的结果一致,进一步证实了样品的非晶态结构。

[0075] 图5为本发明实施例1所得非晶钨酸铋光催化材料的EDS谱图,从图中可以看出样品主要有Bi、W、O三种元素组成,样品中Bi和W的原子比也大致为2:1,此外我们还可观察到Bi、W、O三个元素在样品上均匀分布,通过仔细观察,可以发现Bi和W元素分布与样品基本一致,表明Bi和W元素在样品任何区域均有分布,而O元素除了在样品处有分布外在其他地方也有非常少量的分布,这可能与空气中的氧含量较高有关,在制样过程中不能做到完全去除O的干扰。这与之前xrd结果一致,可进一步证明样品为非晶钨酸铋纳米材料。

[0076] 本发明实施例1制得的非晶钨酸铋光催化材料的降解RhB性能通过UV-2600紫外可见分光光度计测得,具体测试方法为:利用300W氙灯,在光照射下,在玻璃容器中进行性了染料RhB的光降解。取20mg光催化剂样品加入到80mlRhB(10mg/L)溶液中,在黑暗中搅拌分散30min以达到吸附解吸平衡,而后打开氙灯进行光降解测试,在给定时间间隔取5ml样品溶液,离心分离,取上清液。用UV-3600plus紫外-可见分光光度计以去离子水为空白样分析对比了溶液中有机物的残留溶度,所测得的光催化降解性能如图6所示。

[0077] 图6为实施例1所制得的非晶钨酸铋样品与其对比实施例所制得的样品光降解罗丹明B的性能对比,从图6可以看出,实施例1所制得的样品在光照1h后,光降解罗丹明B的效率最高,可达到50%左右,相比于其他对比实施例有不同程度的增加,说明溶剂热温度、保温时间以及葡萄糖的添加量都对其光降解罗丹明B的性能有不同程度的影响。

[0078] 本发明实施例1制得的非晶钨酸铋光催化材料的产氢性能由泊菲莱Labsolar-6A系统测得,具体测试方法为:取10mg样品,分散在含有5ml三乙醇胺作为牺牲剂的50ml水中,加入0.03wt%的Pt作为助催化剂。在光照前,该系统被抽真空60min以去除残留空气,采用300W的氙灯作为光源,用气相色谱法(ShimadzuGC-8A,TCD,Ar载体)对产生的氢气进行定

量。所测得的产氢数据如图7所示。

[0079] 图7为实施例1所制得的非晶钨酸铋样品与其对比实施例所制得的样品光解水制氢的性能对比图。从图7中可以看出实施例1所制得非晶钨酸铋样品的光催化产氢效率最高,可达到近 $100\mu\text{mol/g/h}$,对比实施例1-1和对比实施例1-2产氢效率约为 $40\mu\text{mol/g/h}$,而对比实施例1-3的产氢效率仅为 $14\mu\text{mol/g/h}$,对比可知,实施例1的光催化产氢性能最为优异,为其他对比实施例1-1、1-2、1-3的2-5倍不等。进而可以得知,在制备过程中,溶剂热温度,保温时间以及葡萄糖添加量等都对实验结果有一定影响。

[0080] 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。

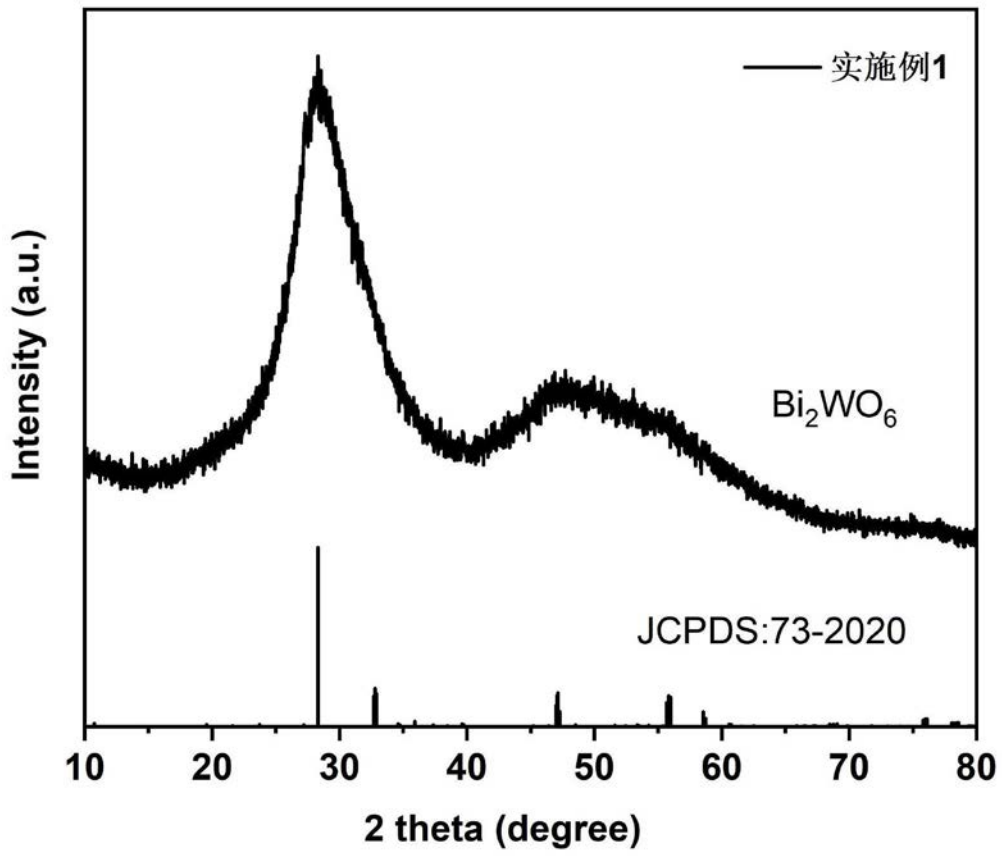


图1

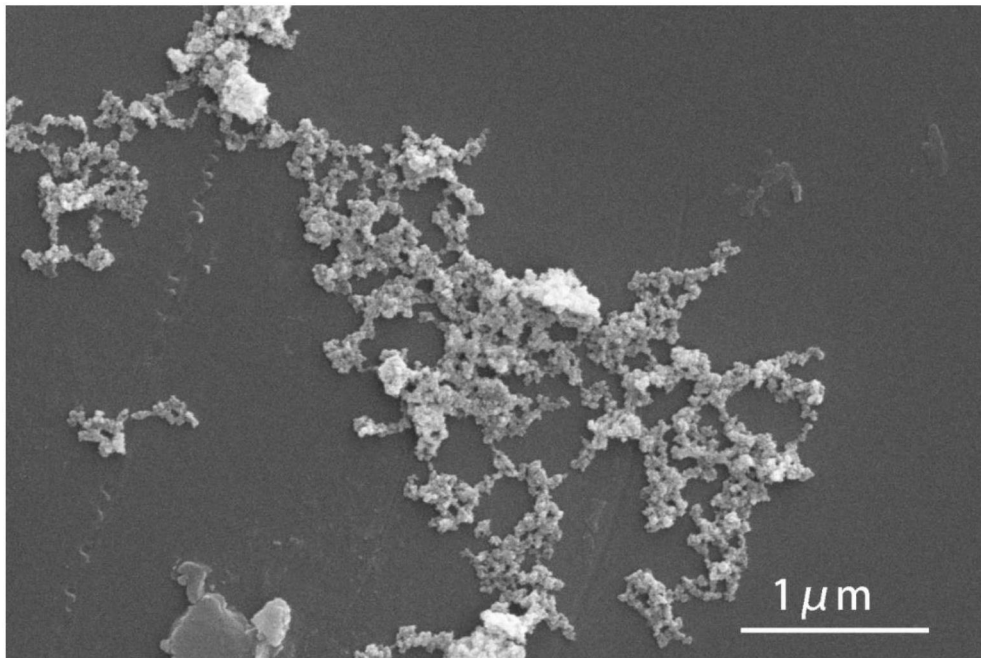


图2

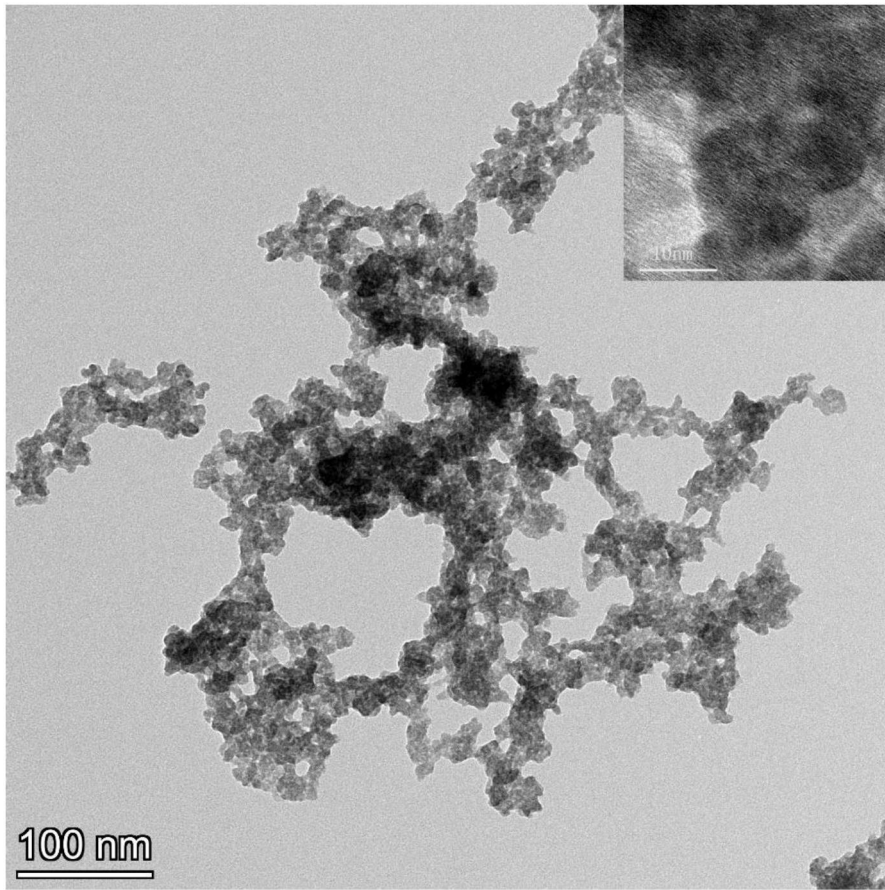


图3

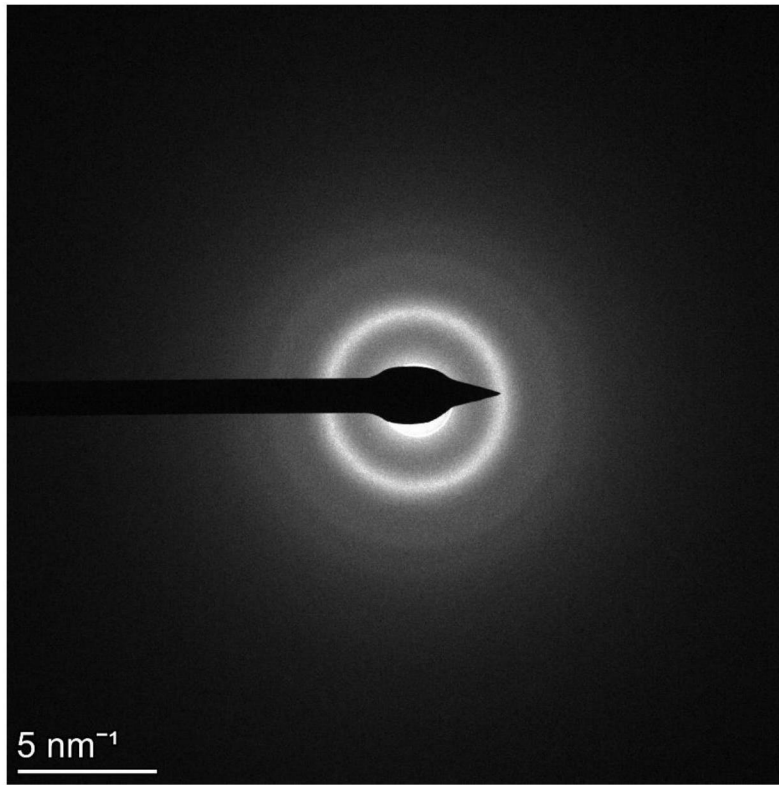


图4

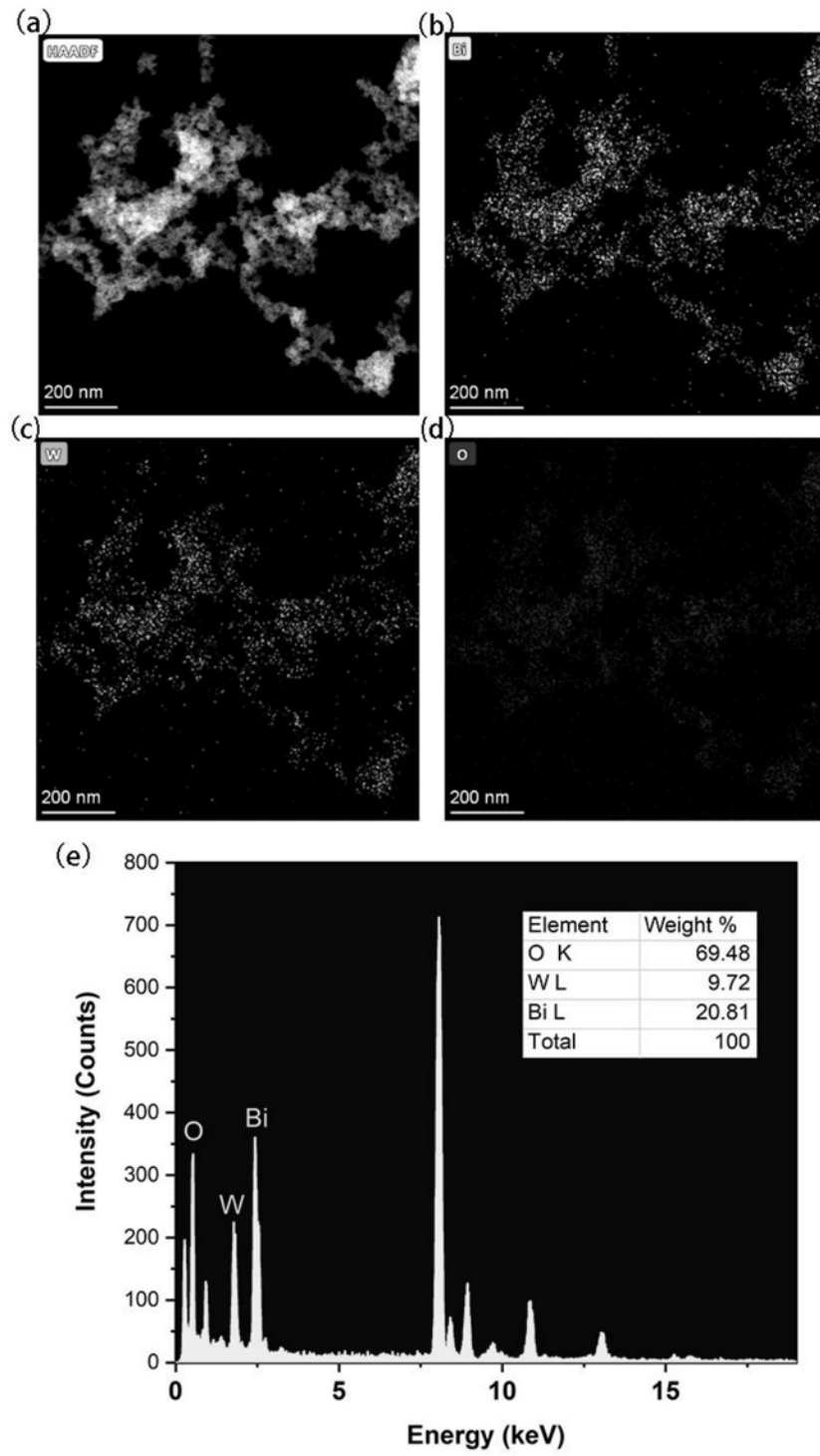


图5

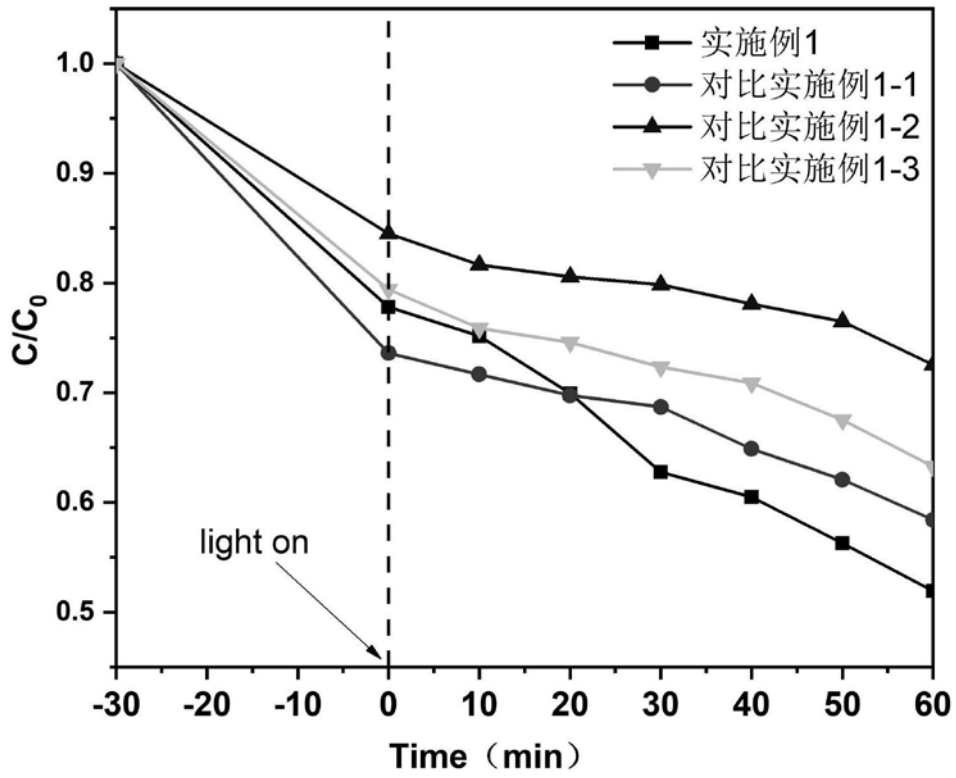


图6

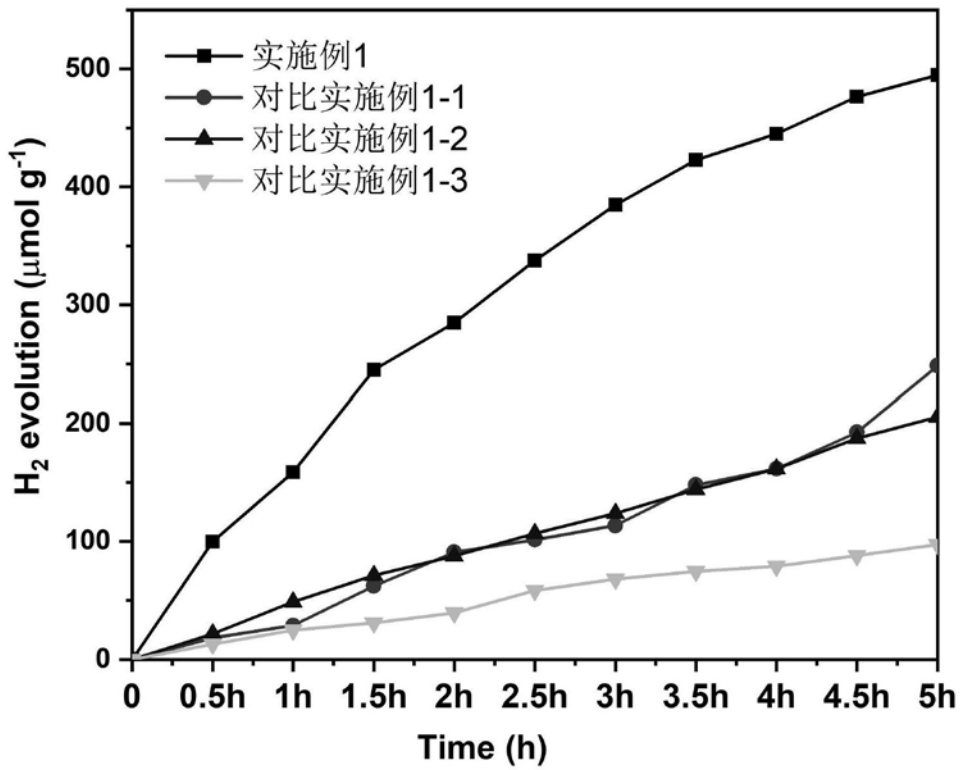


图7