



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106693996 B

(45)授权公告日 2019.12.20

(21)申请号 201611077333.X

C02F 1/30(2006.01)

(22)申请日 2016.11.30

C02F 1/72(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C02F 101/30(2006.01)

申请公布号 CN 106693996 A

C02F 101/38(2006.01)

(43)申请公布日 2017.05.24

(56)对比文件

(73)专利权人 辽宁科技大学

CN 105056973A ,2015.11.18,

地址 114044 辽宁省鞍山市高新区千山路185号

Yangyang Zhang, et al.. "Continuously enhanced photoactivity of hierarchical  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> heterostructure derived from novel Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> octagonal nanoplates". 《Applied Catalysis A: General》.2016,第514卷第146-153页.

(72)发明人 王喜全 王杲

(74)专利代理机构 鞍山嘉讯科技专利事务所 (普通合伙) 21224

审查员 秦晨晨

代理人 张群

(51)Int.Cl.

B01J 27/043(2006.01)

B01J 35/10(2006.01)

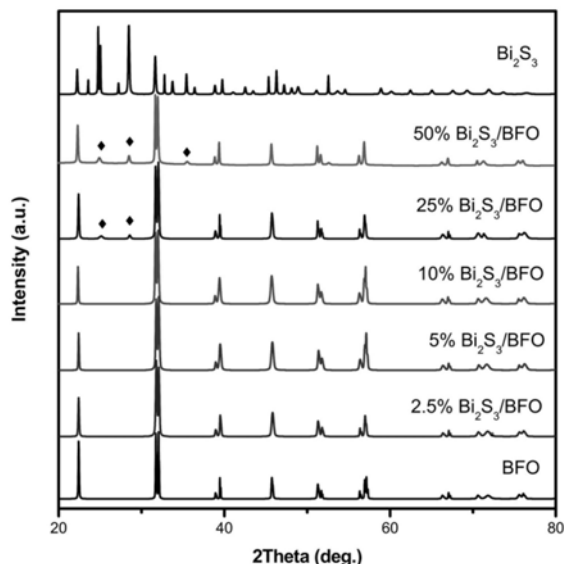
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54)发明名称

硫化铋-铁酸铋复合可见光催化剂的制备方法及其应用

(57)摘要

本发明公开了一种制备硫化铋-铁酸铋复合可见光催化剂的方法及其应用。该方法将一定量硫源和铁酸铋按比例分散到无水乙醇溶剂中,超声后,转移至聚四氟乙烯内衬反应釜进行反应;将反应后所得棕色或黑色沉淀进行离心分离、洗涤、干燥,得到不同比例的硫化铋-铁酸铋复合光催化剂;采用卤钨灯为可见光光源,以罗丹明B染料作为有机污染物,将复合催化剂粉体与罗丹明B溶液充分混合以光催化降解模拟水环境中的罗丹明B有机污染物。该方法在3小时内去除水中96%以上的罗丹明B染料,催化剂活性好且性能稳定。该硫化铋-铁酸铋为复合可见光催化剂,可直接利用太阳能光催化氧化处理污水,在污水处理方面有良好的发展前景。



1. 一种制备硫化铋-铁酸铋复合可见光催化剂的方法,其特征在于,该方法将一定量硫源和铁酸铋按比例分散到无水乙醇溶剂中,超声后,转移至聚四氟乙烯内衬反应釜进行反应;将反应后所得棕色或黑色沉淀进行离心分离、洗涤、干燥,得到不同比例的硫化铋-铁酸铋复合光催化剂;所述的硫源与铁酸铋的摩尔比为(2.5-10):100;所述的超声时间为20-30min,所述的反应温度为180-200℃,所述的反应时间为6-12h;

所述的铁酸铋的制备方法包括以下步骤:

1) 以铋源和铁源为原料,将二者按比例混合溶解于乙二醇溶剂中配置前驱液,在60-80℃温度条件下超声分散0.5-1h,获得溶胶,所述的铋源中的铋元素与铁源中的铁元素摩尔比为1:1;

2) 将制得的溶胶在110-130℃温度条件下干燥4-5天,得到干凝胶粉末;

3) 将制得的干凝胶粉末研磨均匀后,置入马弗炉进行预处理;处理温度为300-350℃,时间为2-3h;

4) 将预处理后的干凝胶粉末在温度为500-600℃的马弗炉中锻烧2-4h,然后冷却至室温,研磨后得铁酸铋样品;

所述的离心分离是以8000-12000r/min的速度分离处理10-15分钟,所述的洗涤过程分别用去离子水和乙醇依次洗涤3次,所述的干燥处理是指在60-80℃条件下烘干8-12h。

2. 根据权利要求1所述的制备硫化铋-铁酸铋复合可见光催化剂的方法所得的催化剂的应用,其特征在于,将上述方法所得的催化剂用于水环境中的罗丹明B的可见光降解,在3小时内去除水中96%以上的罗丹明B染料。

## 硫化铋-铁酸铋复合可见光催化剂的制备方法及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于水处理光催化氧化技术领域,具体涉及一种硫化铋-铁酸铋复合可见光催化剂制备在可见光催化降解有机污染物方面的应用。

### 背景技术

[0002] 全球遭遇能源危机和环境问题的背景下,使用半导体基光催化剂的光催化技术在环境保护和新能源开发方面被认为是最有前景的技术之一。其中,在环境催化领域,光催化氧化可以有效地消除有毒有害难降解有机污染物,因此,已成为污染物处理方面青睐的方法之一。 $\text{TiO}_2$ 由于具有廉价、无毒、稳定等优点成为光催化研究领域最主要的光催化剂,然而,因其带隙宽( $E_g=3.2\text{eV}$ ),只对紫外光(太阳光的利用率小于5%)响应,而不能利用到达地面的太阳光中可见光(占太阳能的45%左右),限制了其在实际中的应用。因此,研发具有可见光响应的新型半导体光催化材料,然后通过改性提高光催化活性已经成为光催化研究的主要方向之一。

[0003] 铁酸铋首先被用作多铁性材料。随着近年来发现钙钛矿铁酸铋( $\text{BiFeO}_3$ )材料在室温下呈现窄带隙(2.2eV)和良好的化学稳定性,并具有良好的载流子输运特性,使其可以运用于可见光催化技术。然而,光生电子-空穴容易再结合以及存在光腐蚀性,限制了其在光催化方面的应用。虽有研究将其进行改性(如形貌调控、离子掺杂、贵金属沉积和半导体复合),同时也提高了材料的循环性能,但要实际应用,其光量子效率仍待加强,可见光催化活性仍有待提高。

[0004]  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 是一种典型的层状半导体材料,其禁带宽度为1.3~1.7eV,是对可见光响应的光催化剂,但由于其光生载流子复合率高,单一 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 的光催化活性并不理想。因此,研究者在 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 的改性方面做了大量工作,期望在现有的性能上进一步提高其光催化活性,有研究表明将 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 与半导体材料复合能够改善原材料的光生载流子的复合作用,从而提高光量子效率。此外,硫化铋较大的比表面积有利于吸附,同时也可以提高材料的可见光催化性能。

[0005] 因此,结合铁酸铋和硫化铋材料的各自优势,利用溶胶凝胶法和阴离子交换法制备出硫化铋-铁酸铋复合材料,将该复合材料在可见光下光降解有机污染物罗丹明B,表现出良好的光催化效果,且可以多次循环使用。

[0006] CN201510417625的中国发明专利公开了一种采用化学腐蚀法原位生长制备可见光响应高效的硫化铋-铁酸铋复合光催化剂及其应用。该方法同步采用溶胶凝胶法与化学腐蚀法。先采用溶胶凝胶法合成铁酸铋。然后通过以L-半胱氨酸为硫源,在铁酸铋表面上通过化学腐蚀法原位生长以合成不同比例的硫化铋-铁酸铋复合光催化剂。采用氙灯为光源,以孔雀石绿作为有机污染物降解模型,将复合材料与孔雀石绿溶液充分混合以光催化降解模拟水环境中的孔雀石绿有机污染物。

## 发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种硫化铋-铁酸铋复合可见光催化剂的制备方法,并将该催化剂应用在可见光催化处理有机污染物方面。

[0008] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案实现:

[0009] 一种制备硫化铋-铁酸铋复合可见光催化剂的方法,其特征在于,该方法将一定量硫源和铁酸铋按比例分散到无水乙醇溶剂中,超声后,转移至聚四氟乙烯内衬反应釜进行反应;将反应后所得棕色或黑色沉淀进行离心分离、洗涤、干燥,得到不同比例的硫化铋-铁酸铋复合光催化剂;所述的硫源与铁酸铋的摩尔比为(2.5-10):100;;所述的超声时间为20-30min,所述的反应温度为180-200℃,所述的反应时间为6-12h。

[0010] 所述的离心分离是以8000-12000r/min的速度分离处理10-15分钟,所述的洗涤过程分别用去离子水和乙醇依次洗涤3次,所述的干燥处理是指在60-80℃条件下烘干8-12h。

[0011] 所述的制备硫化铋-铁酸铋复合可见光催化剂的方法,其中铁酸铋的制备方法包括以下步骤:

[0012] 1)以铋源和铁源为原料,将二者按比例混合溶解于乙二醇溶剂中配置前驱液,在60-80℃温度条件下超声分散0.5-1h,获得溶胶,所述的铋源中的铋元素与铁源中的铁元素摩尔比为1:1;

[0013] 2)将制得的溶胶在110-130℃温度条件下干燥4-5天,得到干凝胶粉末;

[0014] 3)将制得的干凝胶粉末研磨均匀后,置入马弗炉进行预处理;处理温度为300-350℃,时间为2-3h;

[0015] 4)将预处理后的干凝胶粉末在温度为500-600℃的马弗炉中煅烧2-4h,然后冷却至室温,研磨后得铁酸铋样品。

[0016] 所述的制备硫化铋-铁酸铋复合可见光催化剂的方法生产的催化剂的应用,其特征在于,将上述方法所得的催化剂用于水环境中的罗丹明B的可见光降解,在3小时内去除水中96%以上(浓度为10mg/L)的罗丹明B染料,催化剂活性好且性能稳定,反应后的催化剂可以多次循环利用,在污水治理方面具有重要的意义和良好的发展前景。

[0017] 与现有技术相比,本发明提供的硫化铋-铁酸铋复合可见光催化剂的制备方法及其应用所具有的有益效果是:

[0018] 1使用乙二醇作为溶胶助剂,在该方法制备温度下,挥发性小,不产生有毒有害气体,是一种绿色的制备方法;

[0019] 2采用无水乙醇作为溶剂热反应溶剂,克服了现有技术中以去离子水为反应溶剂,加入铁酸铋和硫源进行阴离子交换反应过程中,只产生铁的硫化物而不能生成硫化铋的问题;

[0020] 3硫源为硫脲,丰富易得,方便工业化推广。

[0021] 4材料为纳米级且形成异质结构,可提高比表面积以及增加入射光的折射次数,提高光吸收效率。

[0022] 1)纳米级材料,比表面积大,能够充分与有机污染物接触;

[0023] 2)以可见光为光源,无需外加氧化剂,可以高效的降解水中有机污染物;

[0024] 3)催化剂的制备具有很好的可重复性,无需加入表面活性剂和有毒试剂,是一种绿色的合成方法;

[0025] 4) 催化活性高,原料丰富易得,方便工业化推广。

### 附图说明

[0026] 图1为硫化铋、不同比例硫化铋-铁酸铋复合光催化剂和纯相铁酸铋的XRD图。图中◆为硫化铋的衍射峰,图1表明随着硫源的比例增大,制备的复合材料中硫化铋的峰越来越强,而2.5%—10%硫化铋-铁酸铋光催化剂中观察不到明显硫化铋的衍射峰,是由于复合材料中硫化铋含量低于检测限,但通过图2可以观察到不同形态结构的纳米颗粒可以确定硫化铋的存在。

[0027] 图2为5%硫化铋-铁酸铋复合光催化剂放大50000倍的SEM图(A)和蓝色部位的EDS图(B)。图2(A)中显示存在少量纳米棒状结构与铁酸铋不规则颗粒状晶体呈明显差异,图2(B)表明纳米棒状结构含有硫元素,是含硫化合物,结合图1可以再次证实2.5-10%硫化铋-铁酸铋复合光催化剂材料成功制备。

[0028] 图3为50%硫化铋-铁酸铋复合光催化剂放大100000倍扫描电子显微镜图,从图2中可以观察到明显存在两种纳米结构物质:铁酸铋颗粒呈不规则球形,硫化铋呈高长径比纳米棒状结构,纳米棒状晶体生长在不规则球形晶体表面形成异质结构。

[0029] 图4为5%硫化铋-铁酸铋粉体光催化降解水体中罗丹明B过程中的紫外-可见光吸收光谱随时间的变化图,从图3中可以看出罗丹明B的最大吸收波长为554nm左右,并随着时间的进行其吸光度越来越弱,没有其它波长的吸收峰产生,说明材料对罗丹明B能够降解完全。

[0030] 图5为实施例1制备硫化铋-铁酸铋复合光催化剂以及纯相铁酸铋催化活性比较图,可通过图5观察到5%硫化铋-铁酸铋具有最好的活性。

[0031] 图6为5%硫化铋-铁酸铋复合光催化剂回收实验图,从图6中可以看出复合光催化剂具有良好的使用寿命性能。

### 具体实施方式

[0032] 实现本发明关键技术是制备出硫化铋-铁酸铋光催化,所述催化剂在制备过程中硫源与铁酸铋的摩尔比为(2.5-10):100;下面结合具体实施例对本发明做进一步详细、清楚、完整的说明,所列实施例仅对本发明予以进一步的说明,并不因此而限制本发明。

[0033] 实施例1:

[0034] 一种硫化铋-铁酸铋复合可见光催化剂,其制备方法的步骤如下:

[0035] 1) 以铋源和铁源为原料,将二者按铋元素、铁元素摩尔比为1:1的比例混合溶解于有机溶剂乙二醇中配置前驱液,在60℃温度条件下超声分散0.5h,获得溶胶,铋源中的铋元素与铁源中的铁元素摩尔比为1:1;所述铋源为硝酸铋及其水合物,所述铁源为硝酸铁及其水合物;

[0036] 2) 将制得的溶胶在120℃温度条件下干燥4-5天,得到干凝胶粉末;

[0037] 3) 将制得的干凝胶粉末研磨均匀后,置入马弗炉进行预处理;处理温度为300℃,时间为2h;

[0038] 4) 将预处理后的干凝胶粉末在温度为500℃的马弗炉中锻烧3h,然后冷却至室温,研磨后得铁酸铋样品。

[0039] 5) 将一定量硫源和铁酸铋按比例分散到无水乙醇溶剂中,超声后,转移至聚四氟乙烯内衬反应釜进行反应;所述的硫源与铁酸铋的摩尔比为5:100;所述的超声时间为20min,所述的硫源为硫脲,所述的超声时间为0.5h,所述的反应温度为180℃,所述的反应时间为6h。

[0040] 6) 将反应后所得黑色沉淀进行离心分离、洗涤、干燥,得到不同比例的硫化铋-铁酸铋复合光催化剂,所述的离心分离是以9000r/min的速度处理10min,所述的洗涤是指分别用去离子水和乙醇依次洗涤3次,所述的干燥处理是在60℃条件下烘干10h。

[0041] 实施例2:

[0042] 一种硫化铋-铁酸铋复合可见光催化剂,其制备方法的步骤如下:

[0043] 1) 以铋源和铁源为原料,将二者按比例混合溶解于有机溶剂乙二醇中配置前驱液,在75℃温度条件下超声分散1h,获得溶胶,所述的铋源中的铋元素与铁源中的铁元素摩尔比为1:1;所述铋源为硝酸铋及其水合物,所述铁源为硝酸铁及其水合物;

[0044] 2) 将制得的溶胶在125℃温度条件下干燥4天,得到干凝胶粉末;

[0045] 3) 将制得的干凝胶粉末研磨均匀后,置入马弗炉进行预处理;处理温度为350℃,时间为2h;

[0046] 4) 将预处理后的干凝胶粉末在温度为550℃的马弗炉中煅烧3h,然后冷却至室温,研磨后得铁酸铋样品。

[0047] 5) 将一定量硫源和铁酸铋按比例分散到无水乙醇溶剂中,超声后,转移至聚四氟乙烯内衬反应釜进行反应;所述的硫源与铁酸铋的摩尔比为2.5:100;所述的超声时间为25min,所述的反应温度为190℃,所述的反应时间为10h。

[0048] 6) 将反应后所得黑色沉淀进行离心分离、洗涤、干燥,得到不同比例的硫化铋-铁酸铋复合光催化剂,所述的离心分离是以12000r/min的速度处理10-15min,所述的洗涤是指分别用去离子水和乙醇依次洗涤3次,所述的干燥处理是在80℃温度条件下烘干12h。

[0049] 实施例3:

[0050] 一种硫化铋-铁酸铋复合可见光催化剂,其制备方法的步骤如下:

[0051] 1) 以铋源和铁源为原料,将二者按比例混合溶解于有机溶剂乙二醇中配置前驱液,在80℃温度条件下超声分散1h,获得溶胶,所述的铋源中的铋元素与铁源中的铁元素摩尔比为1:1;所述铋源为硝酸铋及其水合物,所述铁源为硝酸铁及其水合物;

[0052] 2) 将制得的溶胶在120℃温度条件下干燥5天,得到干凝胶粉末;

[0053] 3) 将制得的干凝胶粉末研磨均匀后,置入马弗炉进行预处理;处理温度为350℃,时间为3h;

[0054] 4) 将预处理后的干凝胶粉末在温度为600℃的马弗炉中煅烧2h,然后冷却至室温,研磨后得铁酸铋样品。

[0055] 5) 将一定量硫源和铁酸铋按比例分散到无水乙醇溶剂中,超声后,转移至聚四氟乙烯内衬反应釜进行反应;所述的硫源与铁酸铋的摩尔比为10:100;所述的超声时间为25min,所述的反应温度为200℃,所述的反应时间为8h。

[0056] 6) 将反应后所得黑色沉淀进行离心分离、洗涤、干燥,得到不同比例的硫化铋-铁酸铋复合光催化剂,所述的离心分离是以12000r/min的速度处理10min,所述的洗涤是指分别用去离子水和乙醇依次洗涤3次,所述的干燥处理是在70℃温度条件下烘干10h。

[0057] 实施例4:

[0058] 一种硫化铋-铁酸铋复合可见光催化剂,其制备方法的步骤如下:

[0059] 1) 以铋源和铁源为原料,将二者按比例混合溶解于有机溶剂乙二醇中配置前驱液,在80℃温度条件下超声分散1h,获得溶胶,所述的铋源中的铋元素与铁源中的铁元素摩尔比为1:1;所述铋源为硝酸铋及其水合物,所述铁源为硝酸铁及其水合物;

[0060] 2) 将制得的溶胶在120℃温度条件下干燥5天,得到干凝胶粉末;

[0061] 3) 将制得的干凝胶粉末研磨均匀后,置入马弗炉进行预处理;处理温度为350℃,时间为2h;

[0062] 4) 将预处理后的干凝胶粉末在温度为500℃的马弗炉中煅烧2h,然后冷却至室温,研磨后得铁酸铋样品。

[0063] 5) 将一定量硫源和铁酸铋按比例分散到无水乙醇溶剂中,超声后,转移至聚四氟乙烯内衬反应釜进行反应;所述的硫源与铁酸铋的摩尔比为10:100;所述的超声时间为25min,所述的反应温度为180℃,所述的反应时间为6h。

[0064] 6) 将反应后所得黑色沉淀进行离心分离、洗涤、干燥,得到不同比例的硫化铋-铁酸铋复合光催化剂,所述的离心分离是以12000r/min的速度处理10min,所述的洗涤是指分别用去离子水和乙醇依次洗涤3次,所述的干燥处理是在70℃温度条件下烘干10h。

[0065] 实施例5:

[0066] 一种硫化铋-铁酸铋复合可见光催化剂,其制备方法的步骤如下:

[0067] 1) 以铋源和铁源为原料,将二者按比例混合溶解于有机溶剂乙二醇中配置前驱液,在80℃温度条件下超声分散1h,获得溶胶,所述的铋源中的铋元素与铁源中的铁元素摩尔比为1:1;所述铋源为硝酸铋及其水合物,所述铁源为硝酸铁及其水合物;

[0068] 2) 将制得的溶胶在120℃温度条件下干燥5天,得到干凝胶粉末;

[0069] 3) 将制得的干凝胶粉末研磨均匀后,置入马弗炉进行预处理;处理温度为350℃,时间为2h;

[0070] 4) 将预处理后的干凝胶粉末在温度为550℃的马弗炉中煅烧2h,然后冷却至室温,研磨后得铁酸铋样品。

[0071] 5) 将一定量硫源和铁酸铋按比例分散到无水乙醇溶剂中,超声后,转移至聚四氟乙烯内衬反应釜进行反应;所述的硫源与铁酸铋的摩尔比为25:100;所述的超声时间为25min,所述的反应温度为190℃,所述的反应时间为8h。

[0072] 6) 将反应后所得黑色沉淀进行离心分离、洗涤、干燥,得到不同比例的硫化铋-铁酸铋复合光催化剂,所述的离心分离是以12000r/min的速度处理10min,所述的洗涤是指分别用去离子水和乙醇依次洗涤3次,所述的干燥处理是在80℃温度条件下烘干10h。

[0073] 实施例6:

[0074] 一种硫化铋-铁酸铋复合可见光催化剂,其制备方法的步骤如下:

[0075] 1) 以铋源和铁源为原料,将二者按比例混合溶解于有机溶剂乙二醇中配置前驱液,在70℃温度条件下超声分散1h,获得溶胶,所述的铋源中的铋元素与铁源中的铁元素摩尔比为1:1;所述铋源为硝酸铋及其水合物,所述铁源为硝酸铁及其水合物;

[0076] 2) 将制得的溶胶在125℃温度条件下干燥5天,得到干凝胶粉末;

[0077] 3) 将制得的干凝胶粉末研磨均匀后,置入马弗炉进行预处理;处理温度为350℃,

时间为2h;

[0078] 4) 将预处理后的干凝胶粉末在温度为550℃的马弗炉中锻烧2h,然后冷却至室温,研磨后得铁酸铋样品。

[0079] 5) 将一定量硫源和铁酸铋按比例分散到无水乙醇溶剂中,超声后,转移至聚四氟乙烯内衬反应釜进行反应;所述的硫源与铁酸铋的摩尔比为50:100;所述的超声时间为25min,所述的反应温度为200℃,所述的反应时间为9h。

[0080] 6) 将反应后所得黑色沉淀进行离心分离、洗涤、干燥,得到不同比例的硫化铋-铁酸铋复合光催化剂,所述的离心分离是以12000r/min的速度处理10min,所述的洗涤是指分别用去离子水和乙醇依次洗涤3次,所述的干燥处理是在80℃温度条件下烘干10h。

[0081] 实施例7:

[0082] 一种硫化铋-铁酸铋复合可见光催化剂,其制备方法的步骤如下:

[0083] 1) 以铋源和铁源为原料,将二者按比例混合溶解于有机溶剂乙二醇中配置前驱液,在65℃温度条件下超声分散1h,获得溶胶,所述的铋源中的铋元素与铁源中的铁元素摩尔比为1:1;所述铋源为硝酸铋及其水合物,所述铁源为硝酸铁及其水合物;

[0084] 2) 将制得的溶胶在120℃温度条件下干燥5天,得到干凝胶粉末;

[0085] 3) 将制得的干凝胶粉末研磨均匀后,置入马弗炉进行预处理;处理温度为300℃,时间为3h;

[0086] 4) 将预处理后的干凝胶粉末在温度为600℃的马弗炉中锻烧3h,然后冷却至室温,研磨后得铁酸铋样品。

[0087] 5) 将一定量硫源和铁酸铋按比例分散到无水乙醇溶剂中,超声后,转移至聚四氟乙烯内衬反应釜进行反应;所述的硫源与铁酸铋的摩尔比为8:100;所述的超声时间为25min,所述的反应温度为200℃,所述的反应时间为8h。

[0088] 6) 将反应后所得黑色沉淀进行离心分离、洗涤、干燥,得到不同比例的硫化铋-铁酸铋复合光催化剂,所述的离心分离是以10000r/min的速度处理10min,所述的洗涤是指分别用去离子水和乙醇依次洗涤3次,所述的干燥处理是在70℃温度条件下烘干10h。

[0089] 实施例8

[0090] 取实施例1所得到的铁酸铋,采用100mL浓度为10mg/L的罗丹明B为目标反应物,调节溶液pH=3,以一只150W卤钨灯为光源(用滤光片滤去420nm以下的光),在30℃下反应3小时考察其可见光催化降解性能,结果见图4-5,可以看出本发明所得到的产品均有光催化活性,硫化铋/铁酸铋复合材料较大幅度提高了可见光催化活性,高于纯铁酸铋纳米材料的光催化活性。

[0091] 实施例9

[0092] 将实施例2反应后催化剂回收,烘干之后重复按照实施例2进行光催化反应并进行性能评价,结果见图6,可以看出本发明所得到的产品具有稳定的催化活性。



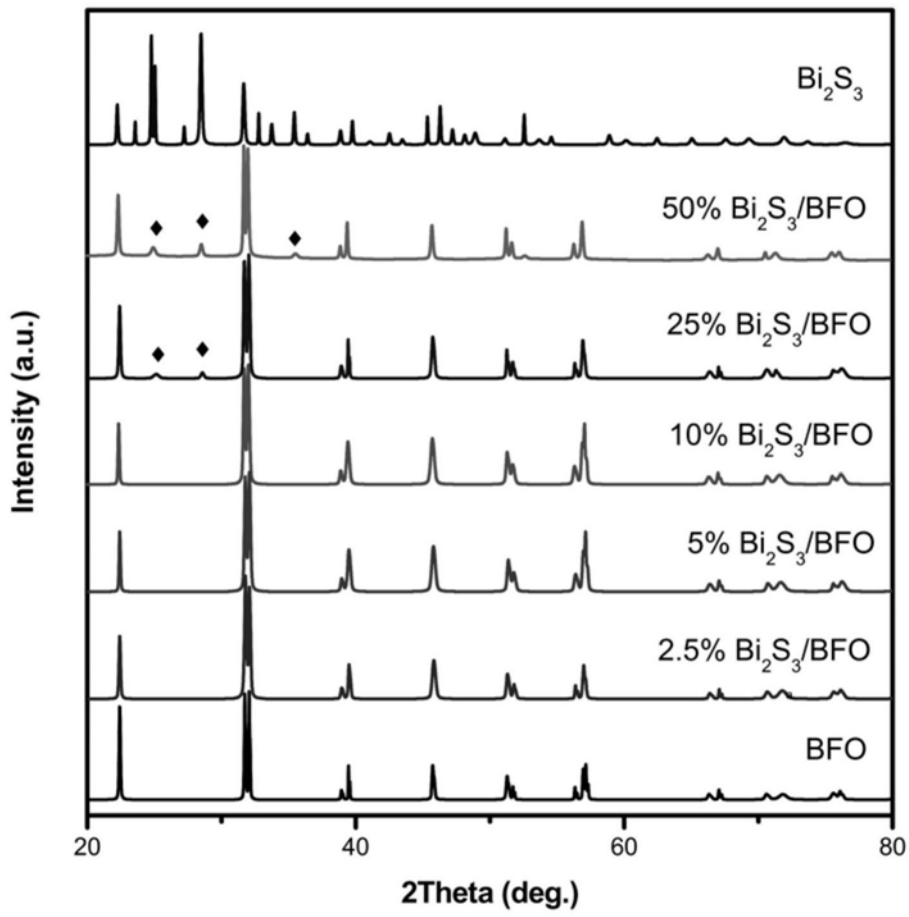


图1

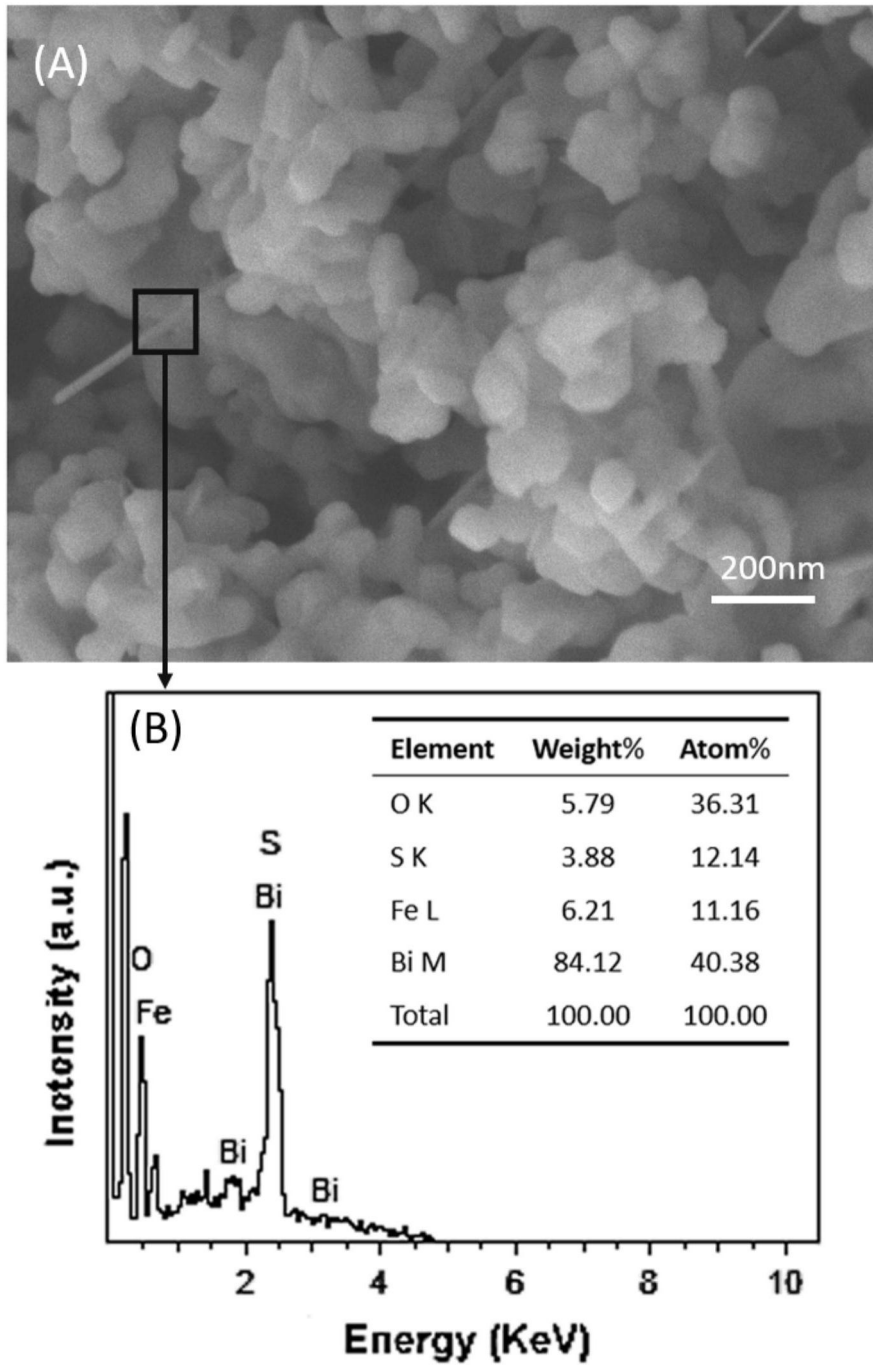


图2

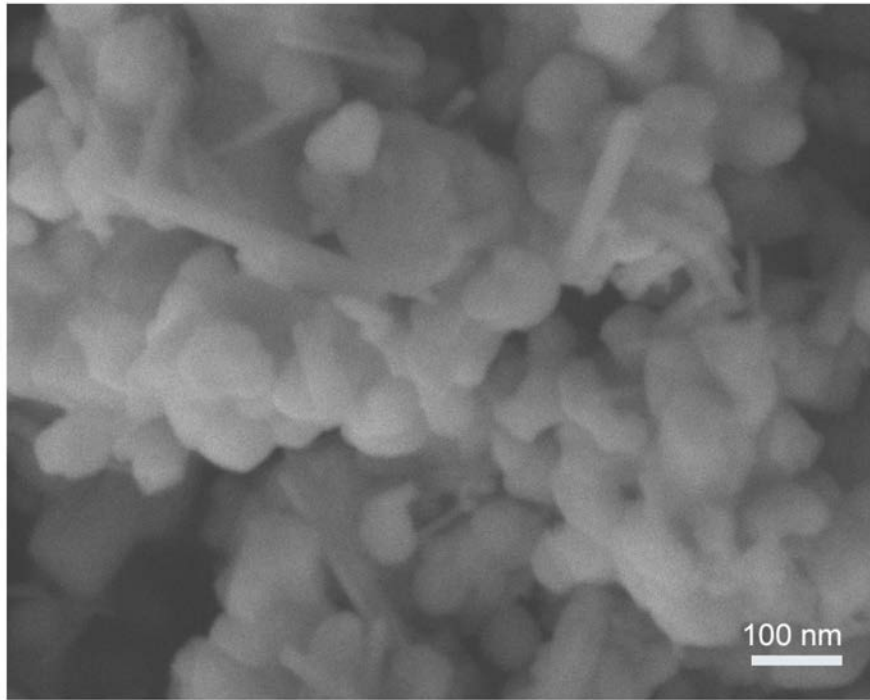


图3

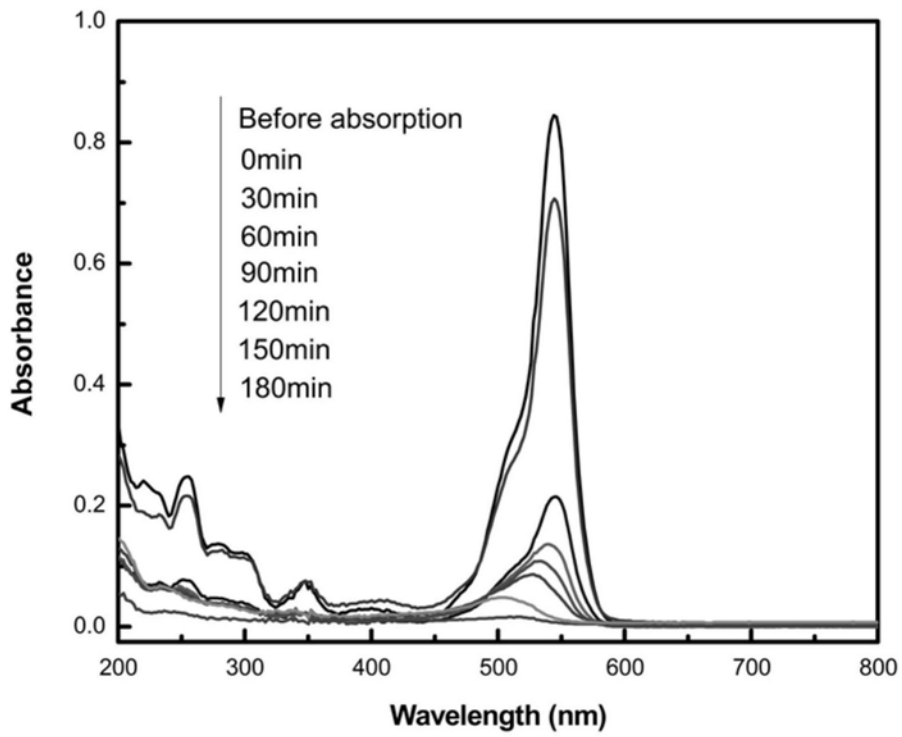


图4

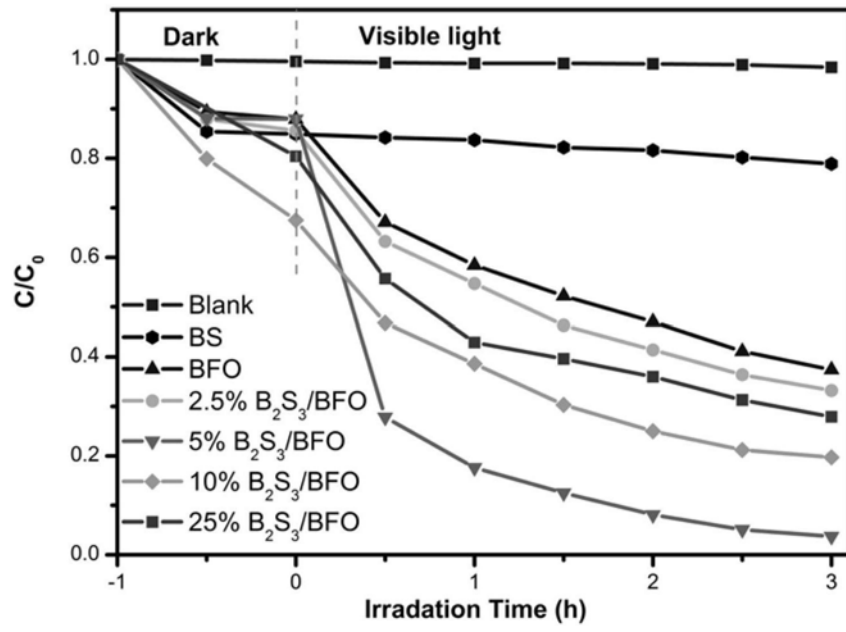


图5

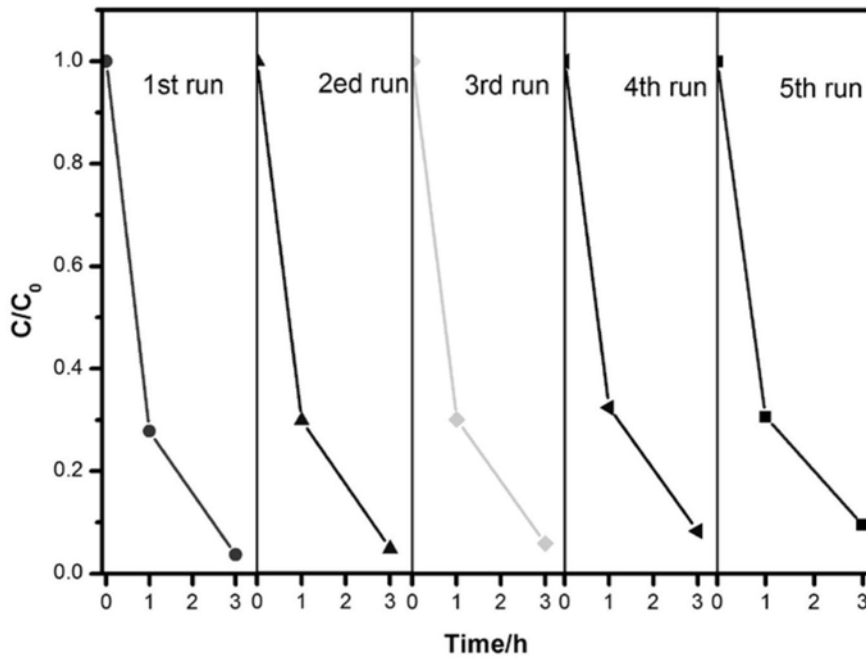


图6