



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110931770 A

(43)申请公布日 2020.03.27

(21)申请号 201911218265.8

(22)申请日 2019.12.03

(71)申请人 江南大学

地址 214000 江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道1800号

(72)发明人 张海朗 桂林峰

(74)专利代理机构 哈尔滨市阳光惠远知识产权代理有限公司 23211

代理人 彭素琴

(51) Int. Cl.

H01M 4/485(2010.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 4/36(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

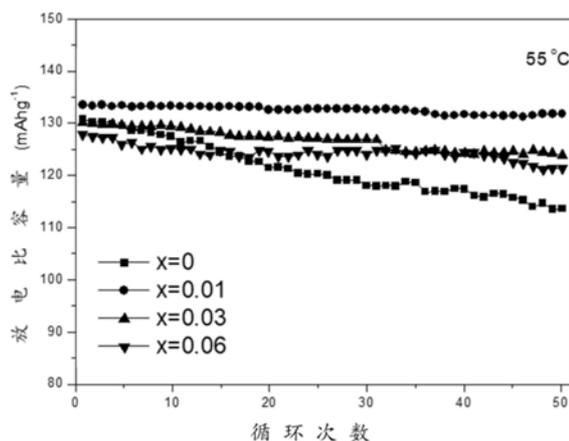
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种Cr掺杂改性高电压尖晶石正极材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种Cr掺杂改性高电压尖晶石正极材料及其制备方法,属于锂离子电池技术领域。本发明的合成方法如以下步骤:将锂盐、镍盐、锰盐、铬盐按照一定比例混合后,加入去离子水,使混合的原料成为一种糊状,球磨混合均匀成流变相,然后烘干,再经过预烧结得到前驱体,最后高温煅烧研磨后得到 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  ( $x=0,0.01,0.03,0.06$ )为改性尖晶石正极材料。本发明所述法制备出的正极材料颗粒细小而均匀,表面光滑,结晶性能好,具有较高的放电比容量和良好的倍率性能;掺杂可以改善其循环性能以及材料结构的稳定性,因而具有重大的工业化意义。



1. 一种Cr掺杂改性高电压尖晶石正极材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括如下步骤:

(1) 取锂盐、镍盐、锰盐、铬盐按照一定摩尔比混合,向混合物中加水球磨2-5h;

(2) 将步骤(1)中的球磨后的混合物烘干,在400~600℃下预烧结6~9小时得到前驱体,前驱体经冷却、研磨后,再压实750~900℃下煅烧12-24小时,得到的产品Cr掺杂改性高电压尖晶石正极材料。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述的锂盐为乙酸锂,所述的镍盐为乙酸镍,所述锰盐为乙酸锰,所述铬盐为硝酸铬。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述锂盐、镍盐、锰盐、铬盐的摩尔比为:1:0.5:1.5:x,其中 $0 \leq x \leq 0.06$ 。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述锂盐、镍盐、锰盐、铬盐的摩尔比为:1:0.5:1.5:x,其中 $x=0.01$ 。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所述预烧结的温度为500℃,时间为8小时。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所述高温煅烧的温度为800℃,时间为12h。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中预烧结和高温煅烧时的升温速率:3~8℃/min。

8. 根据权利要求1-7任一所述方法得到的Cr掺杂改性高电压尖晶石正极材料。

9. 一种新能源汽车电池,其特征在于,应用了权利要求7中所述的Cr掺杂改性高电压尖晶石正极材料。

10. 权利要求7中所述的Cr掺杂改性高电压尖晶石正极材料在微电子产品领域的应用。

## 一种Cr掺杂改性高电压尖晶石正极材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种Cr掺杂改性高电压尖晶石正极材料及其制备方法,属于锂离子电池技术领域。

### 背景技术

[0002] 自从Li/LiCoO<sub>2</sub>电池在日本第一次被商业化以来,锂离子电池吸引了大量的研究者的关注,自从1991年就有很多研究者考虑将锂离子电池作为电子产品的能量供应源,这些电子产品包含笔记本电脑,手机,以及一些微电子产品。钴酸锂具有合成方法比较简单,输出电压高等优点,但实际容量只有理论值的一半,并且钴的价格比较昂贵,重要的是,钴自身具有毒性,对环境不利。

[0003] 锂离子电池整个研究过程中,重点是寻找合适的正极活性物质以及非水溶剂,尖晶石型正极材料LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>是一种非常有前景的正极材料,因为它具有良好的热稳定性,并且相比LiCoO<sub>2</sub>,LiNiO<sub>2</sub>等材料成本低,污染更小,然而LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>正极材料在循环过程中面临着容量衰退问题,尤其是在高温的时候,正极材料的Mn元素会溶解在电解质溶液中形成Ni<sub>x</sub>O, Li<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O,或者(LiNiMn)<sub>x</sub>O杂相,伴随着在尖晶石结构内部出现氧缺陷,从而使其循环性能下降。因此,急需提供一种有效的方法改善尖晶石型正极材料LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>的电化学性能。

### 发明内容

[0004] 本发明提供了一种Cr掺杂改性高电压尖晶石正极材料及其制备方法,通过元素掺杂用Cr替换LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>正极材料中的Mn元素,因为Cr相比于Ni和Mn元素有更强的亲氧性,所以掺杂Cr元素的LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>尖晶石正极材料有更加稳定的结构,减少电极极化程度,显著地提升锂离子电池的循环性能。

[0005] 本发明的第一个目的是提供一种Cr掺杂改性高电压尖晶石正极材料的制备方法,所述制备方法包括如下步骤:

[0006] (1) 取锂盐、镍盐、锰盐、铬盐按照一定摩尔比混合,向混合物中加水球磨2-5h;

[0007] (2) 将步骤(1)中的球磨后的混合物烘干,在400~600℃下预烧结6~9小时得到前驱体,前驱体经冷却、研磨后,再压实750~900℃下煅烧12-24小时,得到的产品Cr掺杂改性高电压尖晶石正极材料。

[0008] 在本发明的一种实施方式中,步骤(1)中所述的锂盐为乙酸锂,所述的镍盐为乙酸镍,所述的锰盐为乙酸锰,所述的铬盐为硝酸铬。

[0009] 在本发明的一种实施方式中,步骤(1)中锂盐、镍盐、锰盐、铬盐的摩尔比为:1:0.5:1.5:x,其中 $0 \leq x \leq 0.06$ 。

[0010] 在本发明的一种实施方式中,步骤(1)中锂盐、镍盐、锰盐、铬盐的摩尔比为:1:0.5:1.5:x,其中 $x=0.01$ 。

[0011] 在本发明的一种实施方式中,步骤(1)中所述球磨时间为2小时或5小时。

[0012] 在本发明的一种实施方式中,步骤(2)中所述烘干的条件为:置于鼓风干燥箱中在80~120℃烘10~15小时。

[0013] 在本发明的一种实施方式中,步骤(2)中所述烘干的温度为80℃或120℃,烘干的时间为10小时。

[0014] 在本发明的一种实施方式中,步骤(2)中所述预烧结的温度为500℃,时间为8小时。

[0015] 在本发明的一种实施方式中,步骤(2)中所述高温煅烧的温度为800℃,时间为12h。

[0016] 本发明的第二个目的是提供一种Cr掺杂改性高电压尖晶石正极材料,所述Cr掺杂正极材料的化学通式为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ,其中x在0到0.06之间。

[0017] 在本发明的一种实施方式中,所述 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ 中x的值为0,0.01,0.03,0.06。

[0018] 在本发明的一种实施方式中,所述 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ 中x的值为0.01。

[0019] 本发明的第三个目的是提供一种新能源汽车电池,所述电池应用了上述Cr掺杂改性高电压尖晶石正极材料。

[0020] 本发明的第四个目的是提供上述Cr掺杂改性高电压尖晶石正极材料在微电子产品领域的应用。

[0021] 本发明的有益效果:

[0022] (1) 本发明制备的正极材料表面光滑,结晶度好,颗粒较小,提高了材料结构稳定性。

[0023] (2) 本发明制备的正极材料电化学性能优越,容量高,循环性能好,倍率性能和库伦效率得到显著改善。

[0024] (3) 本发明制备的正极材料为尖晶石结构,制备方法简单可行,原料储量丰富,价格低廉,是具有应用前景、可工业化的产品。

## 附图说明

[0025] 图1为实施例1-4中的尖晶石正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  ( $x=0,0.01,0.03,0.06$ )首次充放电图。

[0026] 图2为实施例1-4中的尖晶石正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  ( $x=0,0.01,0.03,0.06$ )在25℃时,0.2C下的循环曲线图。

[0027] 图3为实施例1-4中的尖晶石正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  ( $x=0,0.01,0.03,0.06$ )在25℃时,不同倍率下的循环放电曲线图。

[0028] 图4为实施例1-4中的尖晶石正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  ( $x=0,0.01,0.03,0.06$ )在55℃时,0.2C下的循环曲线图。

[0029] 图5实施例2中制备的正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.49}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4$ 的EDS图。

[0030] 图6为实施例1-4中的尖晶石正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  ( $x=0,0.01,0.03,0.06$ )的XRD图。

## 具体实施方式

[0031] 为了更好的理解本发明,下面结合实例进一步阐明本发明的内容,但本发明的内容不局限于下面所给出的实例。

[0032] 实施例1制备尖晶石正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 并测试材料的电性能

[0033] (1) 取乙酸锂6.1212g,乙酸镍7.6176g,乙酸锰22.2809g混合,即乙酸锂、乙酸镍、乙酸锰的摩尔比为1:0.5:1.5,向混合物中加入5ml去离子水,加水充分搅拌均匀使混合的原料成为一种糊状,球磨5小时;

[0034] (2) 将步骤(1)中的球磨后的混合物置于鼓风干燥箱中于 $80^\circ\text{C}$ 条件下干燥10小时,以蒸发驱除溶剂,得到固相产物;将固相产物置于马弗炉中进行煅烧,升温速度为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ,升温至 $500^\circ\text{C}$ ,煅烧8小时,得到前驱体;将前驱体冷却至室温后在研钵机中研磨1小时,将研磨后的前驱体压实后置于马弗炉中,在空气气氛下进行煅烧,升温速度为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ,升温至 $800^\circ\text{C}$ ,煅烧12小时,冷却至室温后即得到的锂离子电池尖晶石正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。

[0035] (3) 电池的组装和电性能测试:

[0036] 电池的组装和电性能测试方法记载于文献《溶胶凝胶辅助高温球磨合成 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 》第1.3节,该文献公开2017年5月,刊登在《东北大学学报》第38卷第5期。

[0037] 以尖晶石正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 组装成的半电池,在测试电压3.5~5.1V,0.2C的充放电条件下的首次充放电曲线见图1,由图1可以看出,该正极材料在室温首次放电比容量为 $128.5\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

[0038] 以尖晶石正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 组装成的半电池,在0.2C下循环50次放电曲线如图2所示,由图2可以看出,该正极材料在50次循环后放电比容量为 $127.5\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,容量保持率为98.6%。

[0039] 以尖晶石正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 组装成的半电池,在不同电流密度下放电比容量循环曲线图如图3所示,从图3中可以看出在高倍率5C条件下,10个循环之后,正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的放电比容量为 $36.5\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,容量保持率为71.2%。当回到0.2C时材料的容量保持率和放电比容量和第一次在0.2C测量时相差不大,表明材料在掺杂前后在5C高倍率下材料结构没有被破坏。

[0040] 以尖晶石正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 组装成的半电池,在0.2C下, $55^\circ\text{C}$ 条件下循环50次室温放电曲线如图4所示,从图4中可以看出该正极在 $55^\circ\text{C}$ 下循环50次后放电比容量为 $113.3\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,容量保持率达到为85.5%。

[0041] 实施例2制备尖晶石正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.49}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4$

[0042] (1) 取乙酸锂6.1212g,乙酸镍7.6176g,乙酸锰22.1324g,硝酸铬0.2425g混合,即乙酸锂、乙酸镍、乙酸锰的摩尔比为1:0.5:1.5:0.01,向混合物中加入5ml去离子水,使混合的原料成为一种糊状,球磨5小时;

[0043] (2) 步骤(2)与实施例1相同,制备得到的锂离子电池尖晶石正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.49}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4$ 。

[0044] (3) 通过X射线能谱仪(简称EDS),对样品的微区内Be-U的元素进行定性分析,X射线进入锂漂移硅探测器后,在晶体内产生电子一空穴对。在低温下,产生一个电子一空穴对平均消耗的能量为3.8eV,电子一空穴对形成电压脉冲信号,探测器输出的电压脉冲高度对应X射线的能量。本实施例选取美国产的Noran System Six型EDS对样品元素组成进行分

析,并观察元素的分布状况,加速电压为20K。图5为制备的正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.49}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4$ 的EDS图,由图5可看出:Cr元素形成的峰比较明显,表明Cr元素成功地掺杂到尖晶石材料晶格中。

[0045] (4) 测试材料的电性能:

[0046] 将制备得到的正极材料组装成CR2032型纽扣电池进行充放电循环测试,测试方法与实施例1相同。

[0047] 以尖晶石正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.49}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4$ 组装成的半电池,在测试电压3.5~5.1V,0.2C的充放电条件下的首次充放电曲线见图1,由图1可以看出,该正极材料在室温首次放电比容量为 $133.5\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0048] 以尖晶石正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.49}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4$ 组装成的半电池,在0.2C下循环50次放电曲线如图2所示,由图2可以看出,该正极材料在50次循环后放电比容量为 $133.2\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,容量保持率为99.8%。

[0049] 以尖晶石正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.49}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4$ 组装成的半电池,在不同电流密度下放电比容量循环曲线图如图3所示,从图3中可以看出在高倍率5C条件下,10个循环之后,正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.49}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4$ 的放电比容量为 $78.6\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,容量保持率为98.2%。当回到0.2C时材料的容量保持率和放电比容量和第一次在0.2C测量时相差不大,表明材料在掺杂前后在5C高倍率下材料结构没有被破坏。

[0050] 以尖晶石正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.49}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4$ 组装成的半电池,在0.2C下,55℃条件下循环50次室温放电曲线如图4所示,从图4中可以看出该正极在55℃下循环50次后放电比容量为 $131.9\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,容量保持率达到为98.5%。

[0051] 实施例3制备尖晶石正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.47}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_4$

[0052] (1) 取乙酸锂6.1212g,乙酸镍7.6176g,乙酸锰21.8353g,硝酸铬0.7275g混合,即乙酸锂、乙酸镍、乙酸锰的摩尔比为1:0.5:1.5:0.03,向混合物中加入5ml去离子水,使混合的原料成为一种糊状,球磨5小时;

[0053] (2) 步骤(2)与实施例1相同,制备得到的锂离子电池尖晶石正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.47}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_4$ 。

[0054] (3) 测试材料的电性能:

[0055] 将制备得到的正极材料组装成CR2032型纽扣电池进行充放电循环测试,测试方法与实施例1相同。

[0056] 以尖晶石正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.47}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_4$ 组装成的半电池,在测试电压3.5~5.1V,0.2C的充放电条件下的首次充放电曲线见图1,由图1可以看出,该正极材料在室温首次放电比容量为 $128.8\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0057] 以尖晶石正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.47}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_4$ 组装成的半电池,在0.2C下循环50次放电曲线如图2所示,由图2可以看出,该正极材料在50次循环后放电比容量为 $127.2\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,容量保持率为98.7%。

[0058] 以尖晶石正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.47}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_4$ 组装成的半电池,在不同电流密度下放电比容量循环曲线图如图3所示,从图3中可以看出在高倍率5C条件下,10个循环之后,正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的放电比容量为 $75.5\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,容量保持率为97.8%,当回到0.2C时材料的容量保持率和放电比容量和第一次在0.2C测量时相差不大,表明材料在掺杂前后在5C高倍

率下材料结构没有被破坏。

[0059] 以尖晶石正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.47}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_4$ 组装成的半电池,在0.2C下,55°C条件下循环50次室温放电曲线如图4所示,从图4中可以看出该正极在55°C下循环50次后放电比容量为 $124.2\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,容量保持率达到为95.5%。

[0060] 实施例4制备尖晶石正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.44}\text{Cr}_{0.06}\text{O}_4$

[0061] (1)取乙酸锂6.1212g,乙酸镍7.6176g,乙酸锰21.3897g,硝酸铬1.4551g混合,即乙酸锂、乙酸镍、乙酸锰的摩尔比为1:0.5:1.5:0.06,向混合物中加入5ml去离子水,使混合的原料成为一种糊状,球磨5小时;

[0062] (2)步骤(2)与实施例1相同,制备得到的锂离子电池尖晶石正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.44}\text{Cr}_{0.06}\text{O}_4$ 。

[0063] (3)测试材料的电性能:

[0064] 将制备得到的正极材料组装成CR2032型纽扣电池进行充放电循环测试,测试方法与实施例1相同。

[0065] 以尖晶石正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.44}\text{Cr}_{0.06}\text{O}_4$ 组装成的半电池,在测试电压3.5~5.1V,0.2C的充放电条件下的首次充放电曲线见图1,由图1可以看出,该正极材料在室温首次放电比容量为 $125.3\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0066] 以尖晶石正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.44}\text{Cr}_{0.06}\text{O}_4$ 组装成的半电池,在0.2C下循环50次放电曲线如图2所示,由图2可以看出,该正极材料在50次循环后放电比容量为 $124.7\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,容量保持率为99.5%。

[0067] 以尖晶石正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.44}\text{Cr}_{0.06}\text{O}_4$ 组装成的半电池,在不同电流密度下放电比容量循环曲线图如图3所示,从图3中可以看出在高倍率5C条件下,10个循环之后,正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.44}\text{Cr}_{0.06}\text{O}_4$ 的放电比容量为 $69.1\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,容量保持率为97.2%。

[0068] 以尖晶石正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.44}\text{Cr}_{0.06}\text{O}_4$ 组装成的半电池,在0.2C下,55°C条件下循环50次室温放电曲线如图4所示,从图4中可以看出该正极在55°C下循环50次后放电比容量为 $121.6\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,容量保持率达到为95.1%。

[0069] 实施例5XRD测试

[0070] 分别对实施例1-4中的尖晶石正极材料进行XRD测试,图6为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.06$ )尖晶石正极材料的XRD图,从图6中可以看出,在37.5°C、43.6°C以及63.3°C处不存在峰,表明并没有生成 $\text{Ni}_x\text{O}$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ 杂相,掺杂Cr元素后主要的衍射峰与 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 峰形大致相同,说明掺杂Cr元素后材料的晶体结构没有转变为其他的晶体结构,样品的衍射峰强度较高,表明材料的结晶状态良好。

[0071] 虽然本发明已以较佳实施例公开如上,但其并非用以限定本发明,任何熟悉此技术的人,在不脱离本发明的精神和范围内,都可做各种的改动与修饰,因此本发明的保护范围应该以权利要求书所界定的为准。

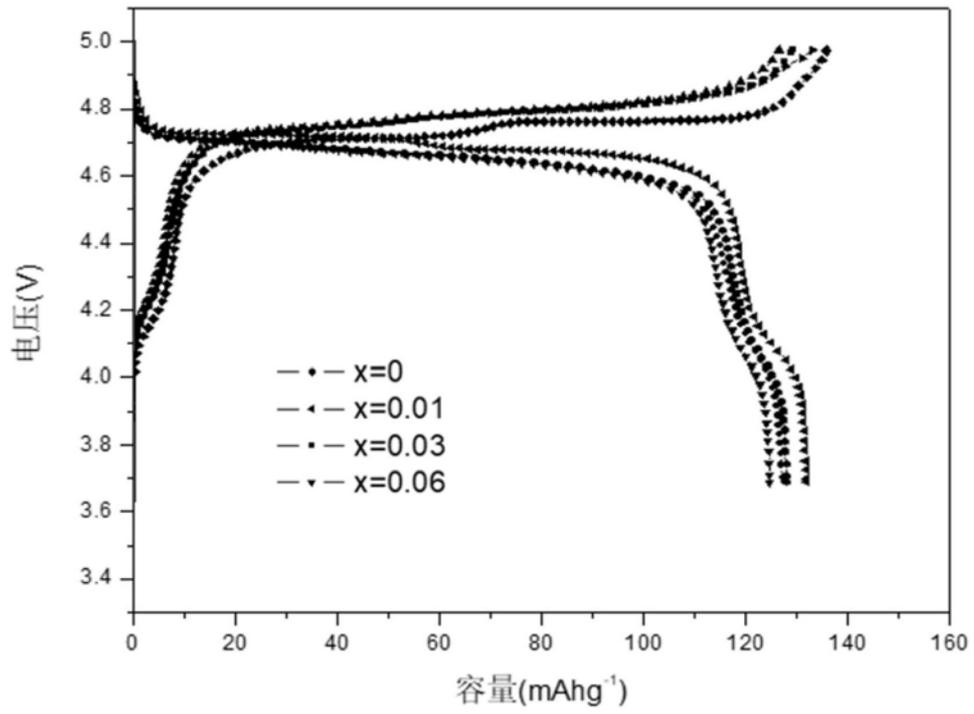


图1

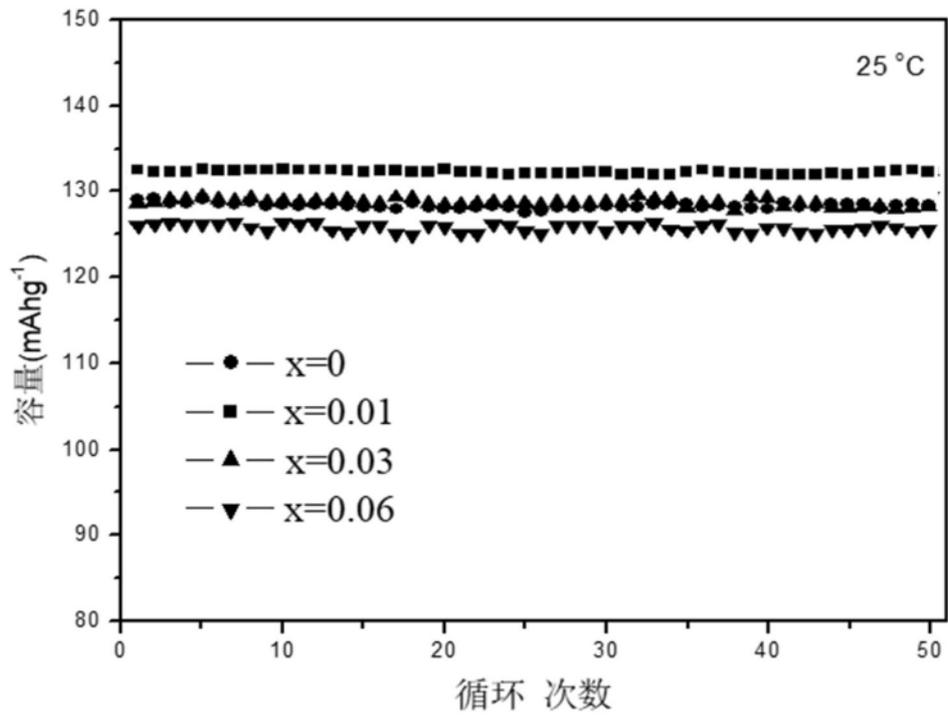


图2

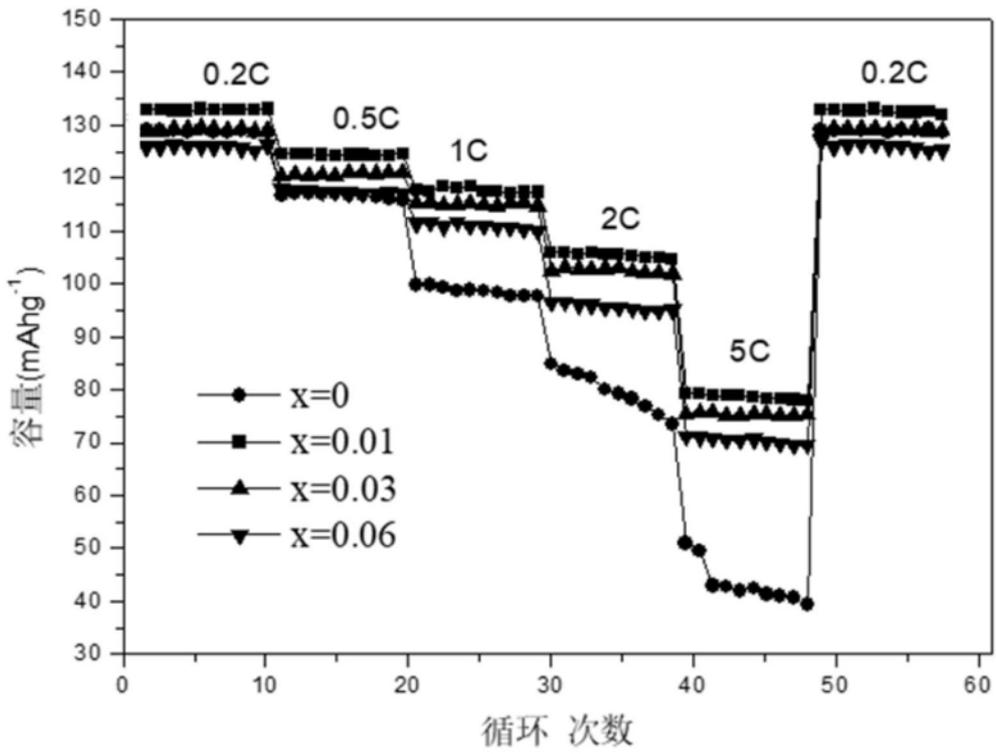


图3

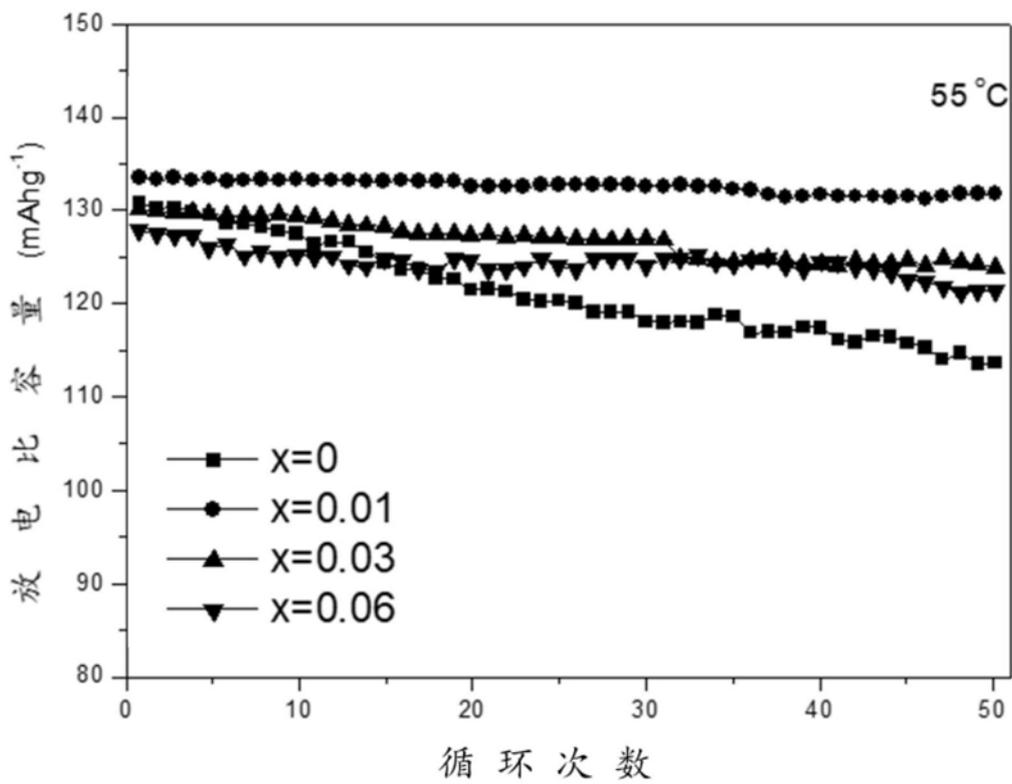


图4

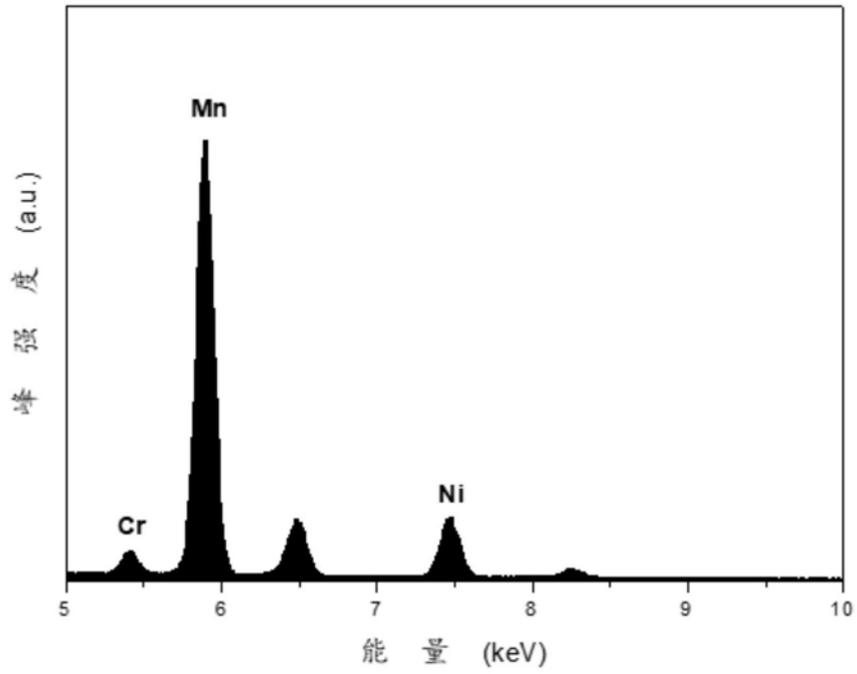


图5

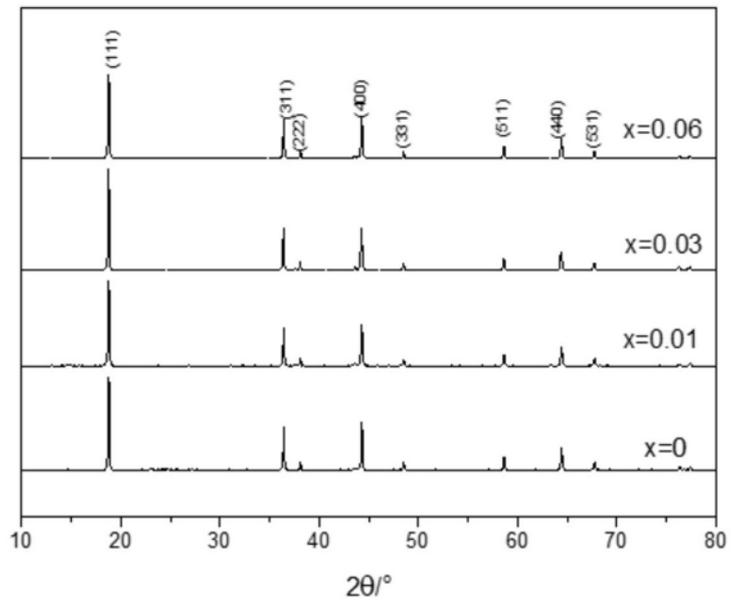


图6