



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106159220 A

(43) 申请公布日 2016. 11. 23

(21) 申请号 201510194106. 4

(22) 申请日 2015. 04. 22

(71) 申请人 南京理工大学

地址 210094 江苏省南京市孝陵卫 2 0 0 号

(72) 发明人 朱冰滢 吴状春 张怀青 钟燕

(74) 专利代理机构 南京理工大学专利中心

32203

代理人 邹伟红 朱显国

(51) Int. Cl.

H01M 4/36(2006. 01)

H01M 4/485(2010. 01)

H01M 4/525(2010. 01)

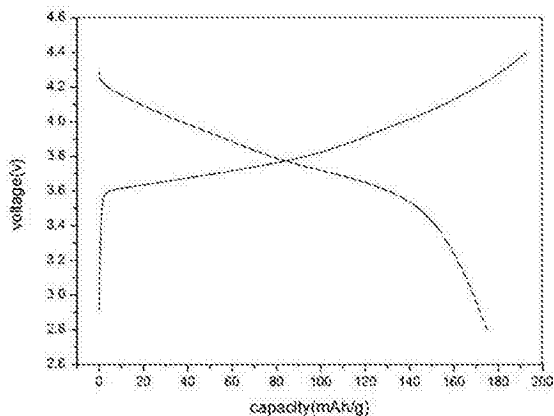
权利要求书1页 说明书5页 附图5页

(54) 发明名称

两步法制备锂离子电池正极材料  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种两步法制备锂离子电池正极材料  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的方法。先将镍盐、钴盐、铝盐与水解剂和表面活性剂一起水热反应,形成氧化镍钴铝前驱材料;然后添加锂源和络合剂得到凝胶;再在高温焙烧后得到明显层状结构、且原子排列规律有序的纳米尺度材料。本发明原材料来源广泛,操作工艺简单、所需设备成本低,煅烧温度低,节约了生产成本,合成的镍钴铝锂的粒径细小,均匀,结晶度高,使其具有较好的可逆容量和良好的循环寿命,能满足锂离子电池实际生产应用的需要。



1. 一种两步法制备锂离子电池正极材料  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

(1) 将镍源、钴源、铝源、水解剂和表面活性剂溶于水中, 在室温下搅拌得到混合溶液, 将其转移入反应釜中, 于  $110\text{--}130^\circ\text{C}$  水热反应  $6\sim 10\text{h}$ ;

(2) 将反应釜中沉淀取出, 干燥后研磨成粉末;

(3) 将所得粉末在空气中  $300^\circ\text{C}$  烧结  $3\sim 4\text{h}$ , 自然冷却到室温, 得到棒状氧化镍钴铝;

(4) 将步骤 (3) 所得氧化镍钴铝、锂源和柠檬酸溶于水中, 在室温下搅拌得到悬浊液, 将此悬浊液于  $80\sim 90^\circ\text{C}$  水浴搅拌得到凝胶;

(5) 凝胶干燥后研磨成粉末;

(6) 将粉末放置在空气中  $750^\circ\text{C}$  下烧结  $2\sim 4\text{h}$ , 自然冷却到室温, 即得  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。

2. 如权利要求 1 所述的两步法制备锂离子电池正极材料  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的方法, 其特征在于, 步骤 (1) 中, 镍源、钴源、铝源、水解剂的摩尔比为  $0.80:0.15:0.05:1$ ; 镍源为硝酸镍; 钴源为硝酸钴; 铝源为硝酸铝; 水解剂为草酸铵; 表面活性剂为三乙醇胺。

3. 如权利要求 1 所述的两步法制备锂离子电池正极材料  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的方法, 其特征在于, 步骤 (1) 中, 混合溶液中水解剂浓度为  $0.35\text{M}$ ; 表面活性剂与水的体积比例为  $1:40$ 。

4. 如权利要求 1 所述的两步法制备锂离子电池正极材料  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的方法, 其特征在于, 步骤 (1) 中, 室温下搅拌  $1\text{h}$ ; 反应釜内溶液体积占  $40\%$ ; 于  $120^\circ\text{C}$  下水热反应  $6\text{h}$ 。

5. 如权利要求 1 所述的两步法制备锂离子电池正极材料  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的方法, 其特征在于, 步骤 (2) 中, 干燥采用  $60\sim 80^\circ\text{C}$  下真空烘干。

6. 如权利要求 1 所述的两步法制备锂离子电池正极材料  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的方法, 其特征在于, 步骤 (3) 中, 升温速率为  $5\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

7. 如权利要求 1 所述的两步法制备锂离子电池正极材料  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的方法, 其特征在于, 步骤 (4) 中, 锂源、氧化镍钴铝、柠檬酸的摩尔比为  $1.04:1:1$ , 锂源为硝酸锂。

8. 如权利要求 1 所述的两步法制备锂离子电池正极材料  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的方法, 其特征在于, 步骤 (5) 中, 干燥温度为  $110^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ 。

9. 如权利要求 1 所述的两步法制备锂离子电池正极材料  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的方法, 其特征在于, 步骤 (6) 中, 升温速率为  $5\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

## 两步法制备锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备锂离子电池正极材料的方法,具体涉及一种两步法技术制备锂离子电池正极材料  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的方法,属于电池材料制备领域。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池相较铅酸电池而言,有着寿命长、使用安全、可快速充放电、耐高温、比容量大、绿色环保等优点,因此被广泛应用在通讯、交通等行业。锂离子电池正极材料镍钴铝锂 ( $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ , 也称为 NCA) 是基于层状的  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$  结构的材料,是目前正极材料研究的一个新方向。它有着高理论容量 (274mAh/g)、低成本、低毒性、热稳定性好的优点,被认为非常有希望应用在高能量、高功率动力电池上,特别是电动汽车。

[0003] 传统的合成镍钴铝锂的方法有高温固相法、共沉淀法、溶胶凝胶法等。高温固相法焙烧温度高时间长,浪费能源,且粒度和形貌难以控制。朱先军等 (朱先军, 詹晖, 周运鸿.  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  正极材料合成及表征 [J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(12):1862-1865) 将分析纯原料  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  按一定的计量比分别称量、混合、研磨,预烧后再研磨、压片,于氧气中  $725^\circ\text{C}$  焙烧 24h 即得产物  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。但是颗粒形貌和尺寸不均匀,所以导致循环性能较为一般。

[0004] 共沉淀法制备的材料容易团聚,呈片状和多角形,物理性能不佳,实用价值不大。H. Cao 等 (Hui Cao, Baojia Xia, Naixin Xu, et al. Structural and electrochemical characteristics of Co and Al co-doped lithium nickelate cathode materials for lithium-ion batteries[J], Journal of Alloys and Compounds, 2004, 376:282-286) 采用常规共沉淀法制备了  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) 正极材料。虽然循环性能尚可,但是初始容量较低,只有 160mAh/g。

[0005] 溶胶凝胶法难以控制颗粒形貌,且易形成团聚。C. J. Han 等 (Chang Joo Han, Jang Hyuk Yoon, Ho Jang, et al. Electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  prepared by a sol-gel method[J]. J Power Sources. 2004, 136:132-138) 以丙稀酸为络合剂,锂、镍、钴的醋酸盐和硝酸铝为原料制备出了镍钴铝锂材料。但是由于颗粒尺寸较大,且团聚严重,所以循环性能较为一般。

[0006] 目前国内合成镍钴铝锂主要采用共沉淀法和喷雾干燥法。

[0007] 采用共沉淀法的有如下一些专利。中国专利 CN201010624564.4 公开了一种锂离子正极材料镍钴铝酸锂的制备方法,采用镍钴铝的金属盐溶液和沉淀剂沉淀合成镍钴铝前驱体。铝离子较难与镍钴离子形成均相共沉淀,很难达到镍钴铝元素均匀分布的目的,将会导致铝在镍钴铝酸锂材料中分布不均匀,影响材料的电性能,尤其是循环性能。也有在此基础上采用络合一共沉淀法制备的镍钴铝复合氢氧化物或碳酸盐沉淀,再将此前驱体与锂源按一定比例混合后,在氧气氛中高温烧结而成。例如中国专利 CN20130055624.9, 等。由于  $\text{Al}^{3+}$  的引入,与镍钴难以形成单一的层状结构,晶格有序性变差,导致颗粒球形形貌变差,

流动性下降,得到的前驱体振实密度较低。

[0008] 采用喷雾干燥法的有如下专利。中国专利 CN201410206372.X 提出了一种采用两步喷雾干燥制备镍钴铝酸锂正极材料的方法。其中要配合球磨并且在氧气气氛中长时间高温焙烧,工艺复杂而且能耗很大。

[0009] 中国专利 CN201310697497.2 提出了一种锂离子电池镍钴铝复合三元正极材料的制备方法。跟本专利相似的是,采用结晶法先形成  $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.1}(\text{OH})_{2.05}$  前驱体。但是该专利后续采用的是高温焙烧合成 NCA 最终材料。该专利并没有控制前驱体形貌,且后续采用的是固相反应法,更难以控制颗粒尺度和形貌。

## 发明内容

[0010] 本发明的目的在于提供一种两步法技术制备锂离子电池正极材料  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的方法。此方法用料来源广泛,成本低,易于控制,形成的材料颗粒均匀细小,电化学性能优良。本方法可适用于工业化大规模生产。

[0011] 实现本发明的技术方案为:

[0012] 一种两步法制备锂离子电池正极材料  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的方法,包括以下实施步骤:

[0013] (1) 将一定化学计量比的镍源、钴源、铝源、水解剂和表面活性剂溶于水中,在室温下搅拌得到混合溶液,将其转移入反应釜中,于 110-130°C 水热反应 6 ~ 10h;

[0014] (2) 将反应釜中沉淀取出,干燥后研磨成粉末;

[0015] (3) 将所得粉末在空气中 300°C 烧结 3 ~ 4h,自然冷却到室温,得到棒状氧化镍钴铝;

[0016] (4) 将步骤 (3) 所得氧化镍钴铝和一定化学计量比的锂源和柠檬酸溶于水中,在室温下搅拌得到悬浊液,将此悬浊液于 80 ~ 90°C 水浴搅拌得到凝胶;

[0017] (5) 凝胶干燥后研磨成粉末;

[0018] (6) 将粉末放置在空气中 750°C 下烧结 2 ~ 4h,自然冷却到室温,即得  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。

[0019] 其中,步骤 (1) 中,所述的镍源、钴源、铝源、水解剂的摩尔比为 0.80:0.15:0.05:1;所述的镍源为硝酸镍;钴源为硝酸钴;铝源为硝酸铝;水解剂为草酸铵,表面活性剂为三乙醇胺;混合溶液中水解剂浓度为 0.35M;表面活性剂与水的体积比例为 1:40。

[0020] 步骤 (1) 中,室温下搅拌 1h;反应釜内溶液体积占 40%;水热反应优选 120°C 下 6h。

[0021] 步骤 (2) 中,干燥采用 60 ~ 80°C 下真空烘干。

[0022] 步骤 (3) 中,升温速率为 5 ~ 10°C /min。

[0023] 步骤 (4) 中,锂源、氧化镍钴铝、柠檬酸的摩尔比为 1.04:1:1,锂源为硝酸锂。

[0024] 步骤 (5) 中,干燥温度为 110°C ~ 150°C。

[0025] 步骤 (6) 中,升温速率为 5 ~ 10°C /min。

[0026] 本发明与其现有技术相比,具有以下几个显著优点:(1) 采用的柠檬酸法,降低了烧结温度,减少了烧结时间,节约了在生产过程中的能耗,从而大幅度降低了生产成本;(2)

通过两步合成的方式得到的材料颗粒粒径均匀可控, 结晶度好, 一致性高, 从而提升了材料的电化学性能; (3) 本方法简单易行, 制备工艺、所需设备较为简单, 成本低, 有利于大规模工业化生产。

### 附图说明

[0027] 图 1 为本发明实施例 1 中所得的  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的 XRD 图。

[0028] 图 2 为本发明实施例 1 中所得的  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的第二次充放电图。

[0029] 图 3 为本发明实施例 1 中所得的  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的循环性能图。

[0030] 图 4 为本发明实施例 1 中所得的棒状  $\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}$  的 SEM 图。

[0031] 图 5 为本发明实施例 1 中所得的  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的 SEM 图。

[0032] 图 6 为本发明实施例 2 中制备的  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的 0.1c 倍率充放电条件下第二次充放电图。

[0033] 图 7 为本发明实施例 2 中制备的  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的 1c 倍率充放电条件下 50 个循环的充放电图。

[0034] 图 8 为本发明实施例 3 中制备的  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的 0.1c 倍率充放电条件下第二次充放电图。

[0035] 图 9 为本发明实施例 3 中制备的  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的 1c 倍率充放电条件下 50 个循环的充放电图。

### 具体实施方式

[0036] 本发明两步法制备锂离子电池正极材料  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的方法, 由以下实施例进行进一步阐述。

[0037] 实例 1

[0038] (1) 混合: 按化学计量比 0.80:0.15:0.05:1 的镍源、钴源、铝源和草酸铵, 分别称取硝酸镍 3.257g, 硝酸钴 0.611g, 硝酸铝 0.263g, 草酸铵 1.990g 溶于 40ml 去离子水中, 在室温下搅拌 30min, 使其充分混合均匀, 然后加入 1ml 三乙醇胺, 继续搅拌 30min, 得到浅绿色悬浊液。

[0039] (2) 水热反应: 将悬浊液转移入 100ml 反应釜中, 在干燥箱中 120℃ 反应 6h 后随炉降至室温。

[0040] (3) 干燥烧结: 将反应釜中沉淀通过过滤取出, 用去离子水反复清洗 3~4 遍, 真空 80℃ 下一夜烘干。将沉淀研磨变成粉末。得到的粉末在空气中 300℃ 下 3h 完成烧结, 得到棒状氧化镍钴铝。

[0041] (4) 混合: 按化学计量比 1.04:1:1 的锂源、粉末和柠檬酸, 分别称取硝酸锂 0.783g, 前一步所得粉末 0.800g, 柠檬酸 2.295g, 溶于 20ml 去离子水中, 在室温下搅拌 3h, 使其充分混合均匀, 得到深棕色悬浊液。

[0042] (5) 螯合反应: 将此悬浊液于 85℃ 的水浴搅拌器中搅拌 3h, 使水分蒸干, 形成凝胶。

[0043] (6) 干燥: 将此凝胶在真空干燥箱中 140℃ 下烘干, 形成疏松多孔固体, 取出研磨形成粉末。

[0044] (7) 焙烧:将粉末放置在空气中 750℃下烧结 2h,自然冷却到室温,即得  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。

[0045] 图 1 是实例 1 条件下制备所得  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的 XRD 图,呈明显的  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  相。

[0046] 图 2 是实例 1 条件下制备所得  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的 0.1c 倍率充放电条件下第二次充放电图,从图中可知第二次循环放电比容量达到 180mAh/g。

[0047] 图 3 是实例 1 条件下制备所得  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的 1c 倍率充放电条件下 50 个循环的充放电图,从图中可以看出高倍率下仍达到 100mAh/g 的放电比容量。

[0048] 图 4 是实例 1 条件下制备第一步反应完成时得到的棒状氧化镍钴铝的 SEM 图,从图中可以看出材料呈短棒状,长度在纳米尺度上。

[0049] 图 5 是实例 1 条件下制备反应完成得到的  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的 SEM 图,从图中可以看出材料颗粒尺寸均匀细小。

[0050] 实例 2

[0051] (1) 混合:按化学计量比 0.80:0.15:0.05:1 的镍源、钴源、铝源和草酸铵,分别称取硝酸镍 3.257g,硝酸钴 0.611g,硝酸铝 0.263g,草酸铵 1.990g 溶于 40ml 去离子水中,在室温下搅拌 30min,使其充分混合均匀,然后加入 1ml 三乙醇胺,继续搅拌 30min,得到浅绿色悬浊液。

[0052] (2) 水热反应:将悬浊液转移入 50ml 反应釜中,在干燥箱中 130℃反应 8h 后随炉降至室温。

[0053] (3) 干燥烧结:将反应釜中沉淀通过过滤取出,用去离子水反复清洗 3~4 遍,真空 60℃下一夜烘干。将沉淀研磨变成粉末。得到的粉末在空气中 300℃下 3h 完成烧结,得到铝、钴离子固溶于其中的棒状  $(\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})_2\text{O}_3$ 。

[0054] (4) 混合:按化学计量比 1.04:1:1 的锂源、粉末和柠檬酸,分别称取硝酸锂 0.979g,前一步所得粉末 1.000g,柠檬酸 2.869g,溶于 15ml 去离子水中,在室温下搅拌 3h,使其充分混合均匀,得到深棕色悬浊液。

[0055] (5) 螯合反应:将此悬浊液于 80℃的水浴搅拌器中搅拌 3h,使水分蒸干,形成凝胶。

[0056] (6) 干燥:将此凝胶在真空干燥箱中 110℃下烘干,形成疏松多孔固体,取出研磨形成粉末。

[0057] (7) 焙烧:将粉末放置在空气中 750℃下烧结 3h,自然冷却到室温,即得  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。

[0058] 图 6 是实例 2 条件下制备所得  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的 0.1c 倍率充放电条件下第二次充放电图。

[0059] 图 7 是实例 2 条件下制备所得  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的 1c 倍率充放电条件下 50 个循环的充放电图。

[0060] 实例 3

[0061] (1) 混合:按化学计量比 0.80:0.15:0.05:1 的镍源、钴源、铝源和草酸铵,分别称取硝酸镍 3.257g,硝酸钴 0.611g,硝酸铝 0.263g,草酸铵 1.990g 溶于 40ml 去离子水中,在室温下搅拌 30min,使其充分混合均匀,然后加入 1ml 三乙醇胺,继续搅拌 30min,得到浅绿

色悬浊液。

[0062] (2) 水热反应 :将悬浊液转移入 50ml 反应釜中,在干燥箱中 110℃ 反应 10h 后随炉降至室温。

[0063] (3) 干燥烧结 :将反应釜中沉淀通过过滤取出,用去离子水反复清洗 3 ~ 4 遍,真空 70℃ 下一夜烘干。将沉淀研磨变成粉末。得到的粉末在空气中 300℃ 下 4h 完成烧结,得到铝、钴离子固溶于其中的棒状  $(\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})_2\text{O}_3$ 。

[0064] (4) 混合 :按化学计量比 1.04:1:1 的锂源、粉末和柠檬酸,分别称取硝酸锂 1.468g,前一步所得粉末 1.5g,柠檬酸 4.303g,溶于 25ml 去离子水中,在室温下搅拌 3h,使其充分混合均匀,得到深棕色悬浊液。

[0065] (5) 螯合反应 :将此悬浊液于 90℃ 的水浴搅拌器中搅拌 3h,使水分蒸干,形成凝胶。

[0066] (6) 干燥 :将此凝胶在真空干燥箱中 150℃ 下烘干,形成疏松多孔固体,取出研磨形成粉末。

[0067] (7) 焙烧 :将粉末放置在空气中 750℃ 下烧结 4h,自然冷却到室温,即得  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。

[0068] 图 8 是实例 3 条件下制备而成的  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的 0.1c 倍率充放电条件下第二次充放电图。

[0069] 图 9 是实例 3 条件下制备所得  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的 1c 倍率充放电条件下 50 个循环的充放电图。

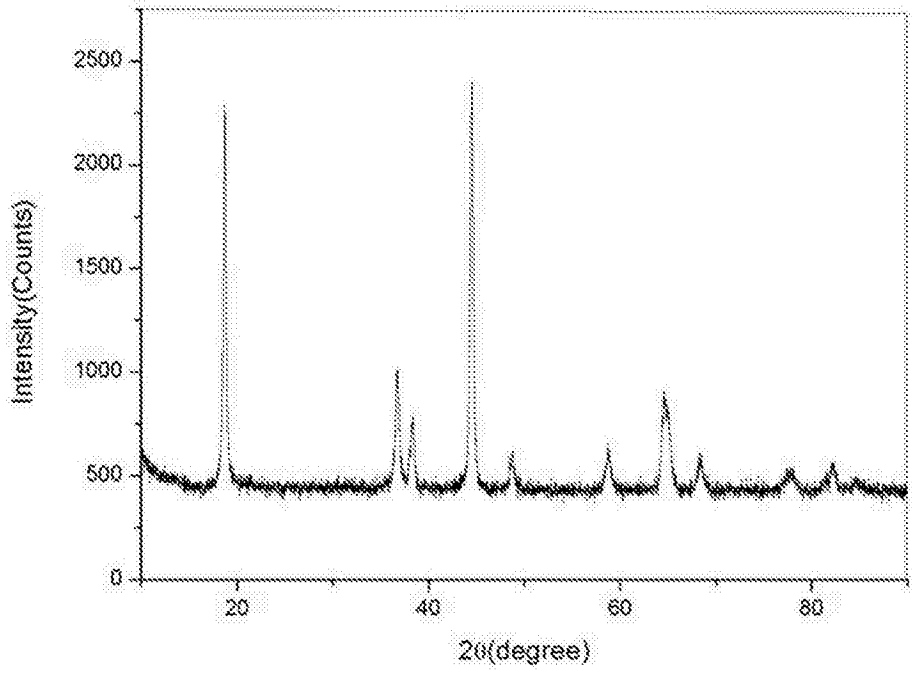


图 1

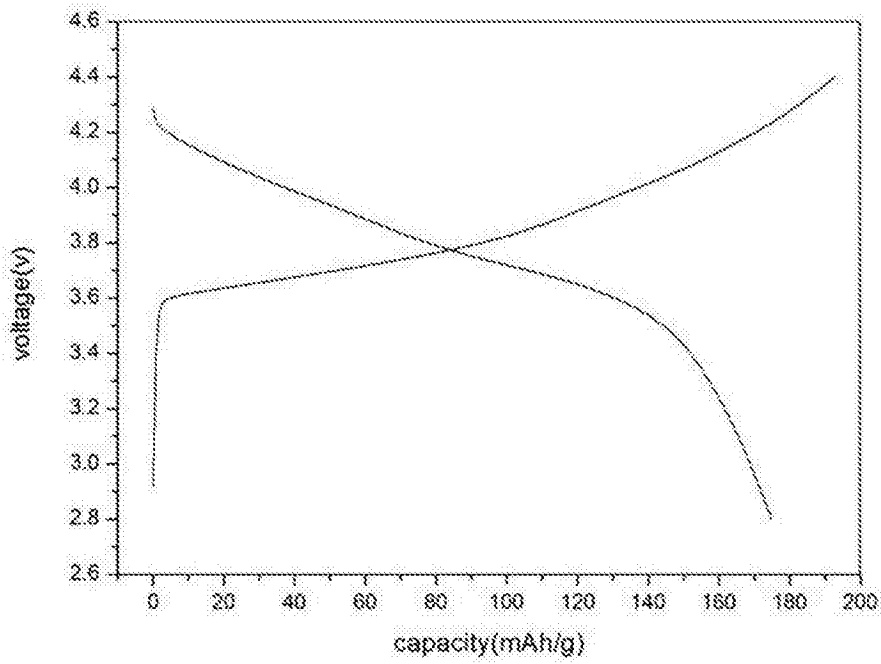


图 2



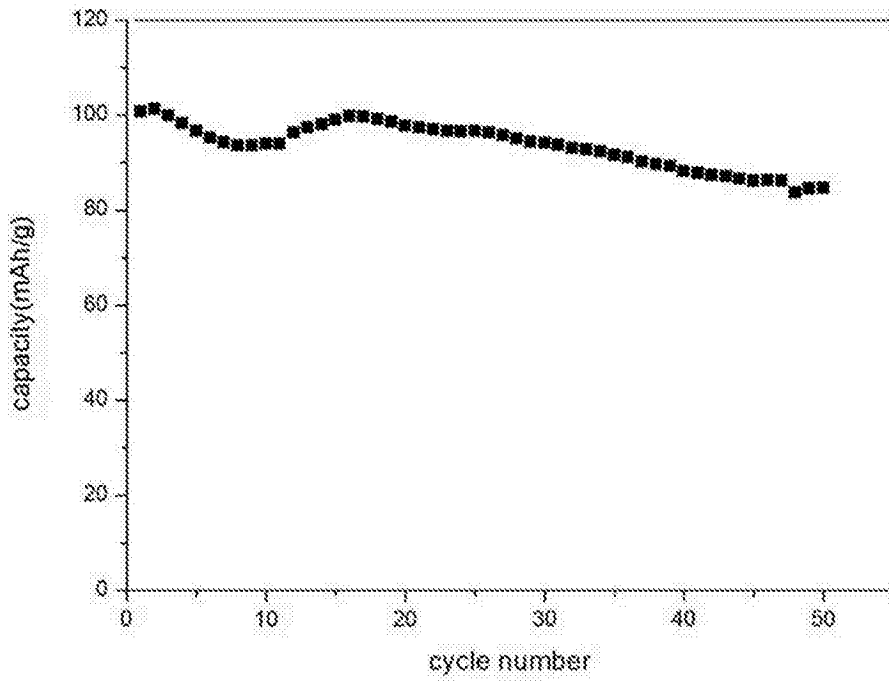


图 3

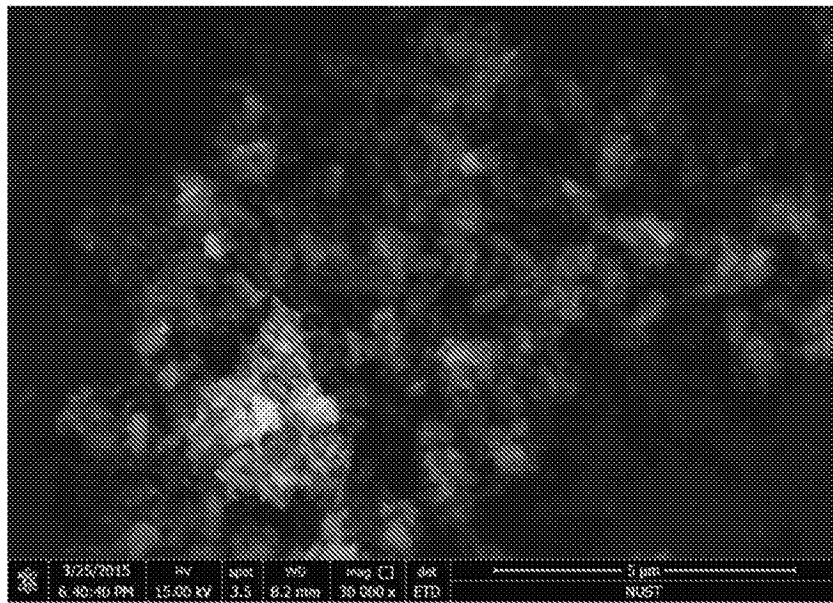


图 4

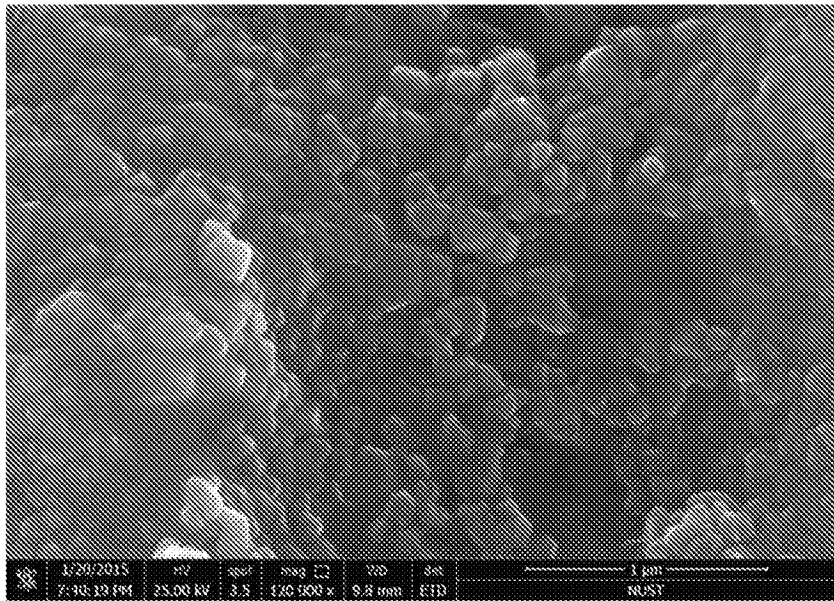


图 5

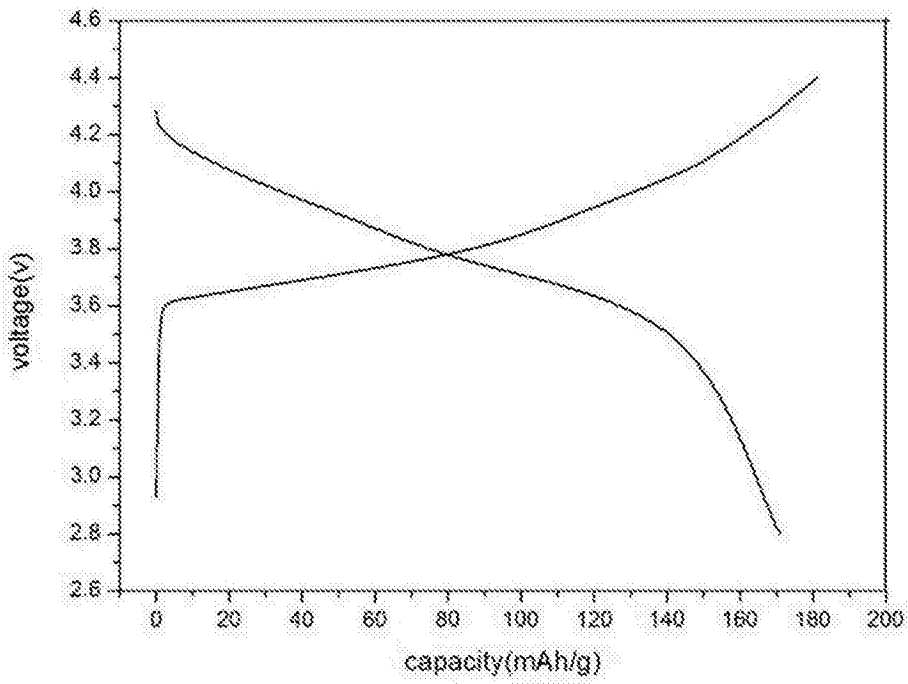


图 6

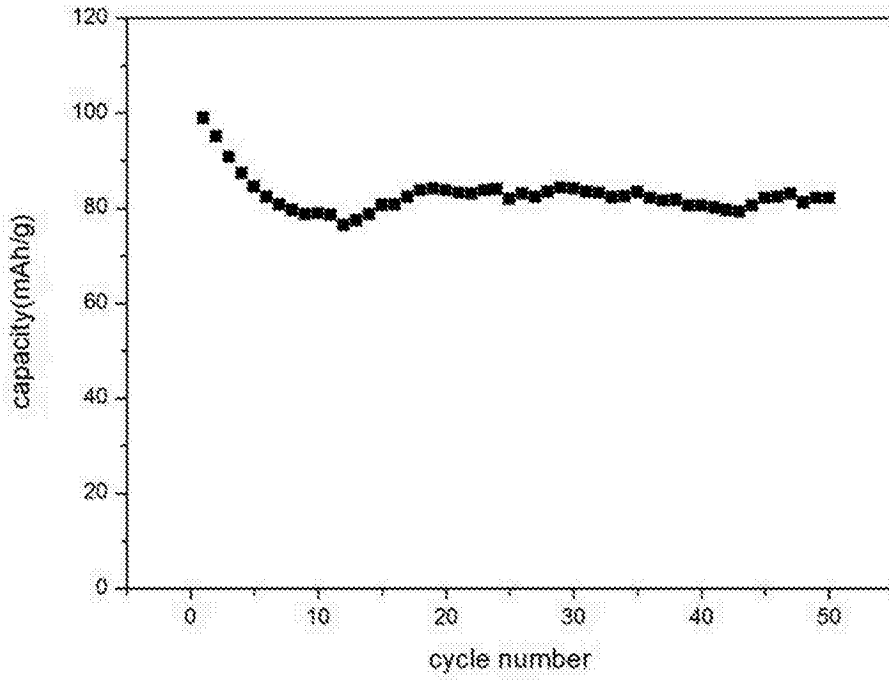


图 7

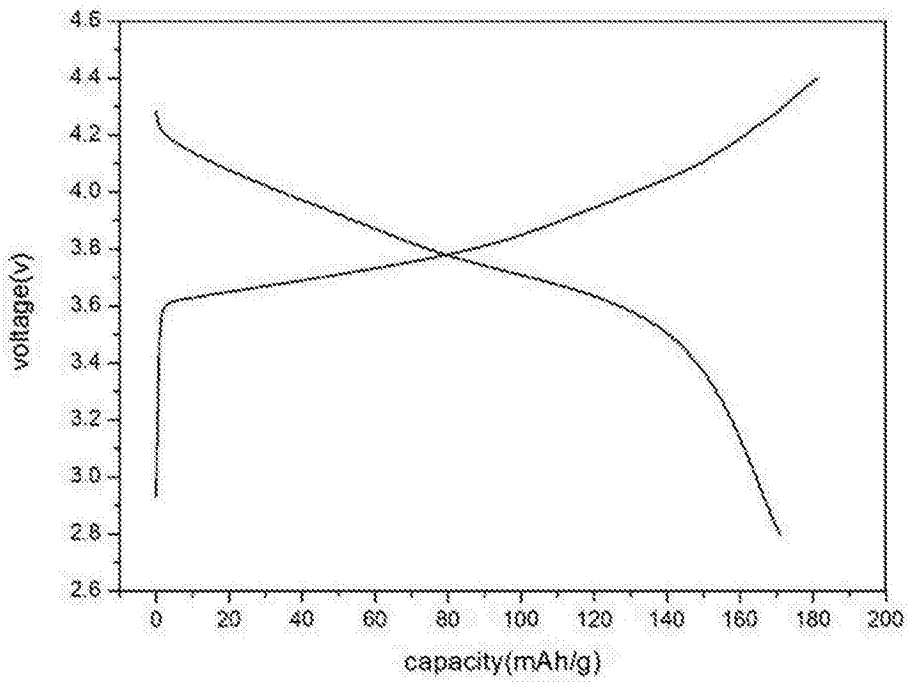


图 8

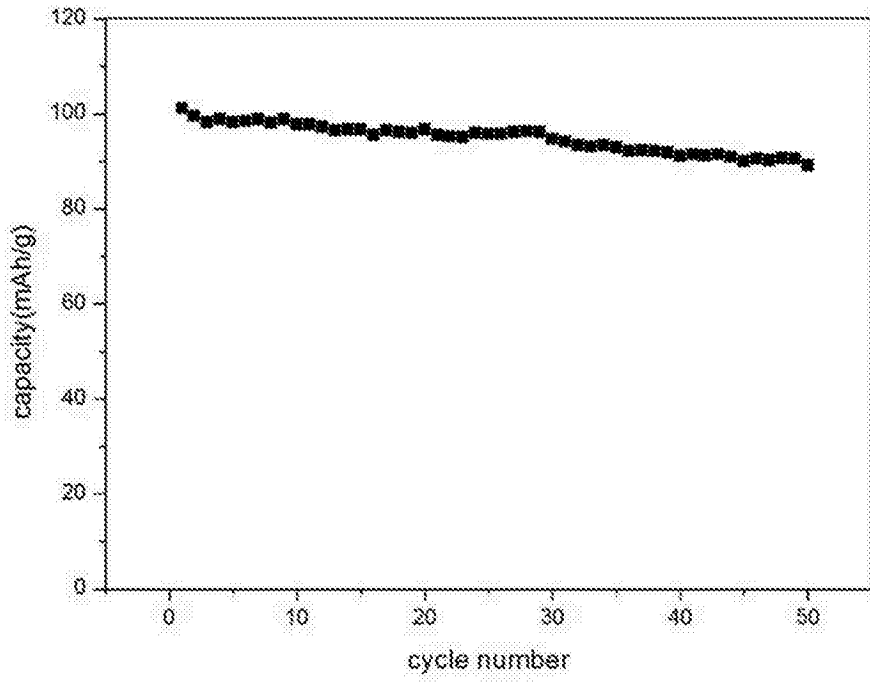


图 9