



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101818058 A

(43) 申请公布日 2010.09.01

(21) 申请号 201010144795.5

(22) 申请日 2010.04.13

(71) 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130033 吉林省长春市东南湖大路 3888 号

(72) 发明人 张霞 张家骅 郝振东

(74) 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所 22210

代理人 南小平

(51) Int. Cl.

C09K 11/64 (2006.01)

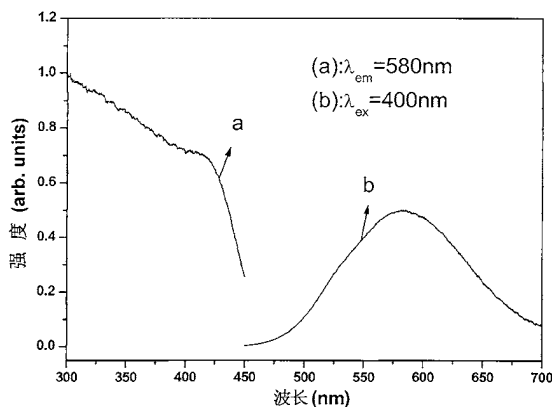
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种橘黄色长余辉荧光粉及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种橘黄色长余辉荧光粉及其制备方法,该荧光粉的化学式为: $Sr_{3-x-y-z}M_zAl_2O_5Cl_2:Eu^{2+}_x, Dy^{3+}_y$,其中 M 为 Ba、Ca、Mg 中的一种或两种, x、y、z 为摩尔分数, $0.0001 < x \leq 0.10, 0.0002 \leq y \leq 0.20, 0 \leq z \leq 0.30$ 。选择上述结构式中的氧化物、氢氧化物或相应的盐为原料,混合研磨后,在 CO 或 H₂ 还原气氛下, 1200℃ ~ 1350℃ 温度培烧 2 ~ 5 小时,自然冷却后研磨,即得橘黄色长余辉荧光粉。该荧光粉在 300nm ~ 420nm 波长激发下,去掉激发源后,具有显著的橘黄色长余辉特性,暗室里人眼可以观察到 1 小时以上的橘黄色长余辉。本发明可用于暗环境等特定场合的显示标志或警示。此长余辉荧光粉性能稳定,原料成本低、无污染,制备简单。



1. 一种橘黄色长余辉荧光粉, 其特征在于, 该荧光粉的化学式为: $\text{Sr}_{3-x-y-z}\text{M}_z\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_x, \text{Dy}^{3+}_y$, 其中, M 为 Ba、Ca、Mg 中的一种或两种, x、y、z 为摩尔分数, x、y、z 的取值范围是: $0.0001 < x \leq 0.10, 0.0002 \leq y \leq 0.20, 0 \leq z \leq 0.30$ 。

2. 如权利要求 1 所述的橘黄色长余辉荧光粉, 其特征在于, 所述长余辉荧光粉在 300nm ~ 420nm 波长照射后, 呈现 580nm 宽带的橘黄色长余辉发射。

3. 如权利要求 1 所述橘黄色长余辉荧光粉的制备方法, 其特征在于, 该方法包括如下步骤:

1) 用含有 Eu、Dy、Al 的氧化物或提供相应成分的硝酸盐、卤化物, 含有 Sr、Ba、Ca、Mg 的氧化物、碳酸盐、硝酸盐、卤化物, 含有 Cl 的 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作原料, 按荧光粉化学式中各物质的化学计量比, 计算称取原料, 进行研磨混合, 得到上述原料的混合料;

2) 将步骤 1) 得到的混合料置入刚玉坩埚中, 在 CO 或 H_2 还原气氛下培烧, 培烧温度为 $1200^\circ\text{C} \sim 1350^\circ\text{C}$, 培烧时间为 2 ~ 5 小时, 自然冷却后, 取出研碎即制得橘黄色长余辉荧光粉。

4. 如权利要求 3 所述橘黄色长余辉荧光粉的制备方法, 其特征在于, 步骤 1) 所述的混合原料中 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的配比量为按化学计量比计算量的 110% ~ 120%。

一种橘黄色长余辉荧光粉及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于发光材料技术领域,涉及一种橘黄色长余辉荧光粉及其制备方法。

背景技术

[0002] 传统的长余辉荧光材料主要是硫化锌系列,自 1991 年复旦大学宋庆梅等人报道了 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, H_3BO_3 系统中持久、高亮度的长余辉荧光现象后,长余辉荧光材料也随着各种新的应用,越来越受到研究人员的重视。现有的商用长余辉材料以稀土激活的铝酸盐和硅酸盐为主体,但长余辉发光材料的颜色一般为蓝光(如 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Nd^{3+} , 440nm; $\text{Sr}_2\text{MgSiO}_7:\text{Eu}$, 468nm)、蓝绿光($\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$, Dy, 490nm)、黄绿光($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} , 520nm)。橘黄色、红色区域的长余辉材料的余辉性能比较差。没有理想的与蓝光、绿光相配的长波(580nm~630nm)发射的长余辉材料,在很大程度上限制了长余辉材料的实际应用。

[0003] 已报道的长波发射长余辉荧光粉,包括硫化物、钛酸盐、磷酸盐、硅酸盐、铝酸盐等,如廉世勋等人合成的 $\text{Ca}(\text{Sr}, \text{Mg})\text{S}:\text{Eu}, \text{Cu}^{1+}$ (发光学报, 1997, 18(2):166);石春山等人报道的 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Tm}, \text{Mg}, \text{Ti}$ (中国发明专利号 02148858.4);周威等人合成的 $\text{CaTiO}:\text{Pr}$ (自然科学报 2001, 19, (3), 5);苏锵等人报道的 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}$ (中国发明专利号 03109879.7);郭瑞萍等人报道的 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (太原理工大学学报 2009(4))。上述的长波发射长余辉荧光粉由于含硫化合物易氧化水解,制备过程不易控制且产生含硫的有害气体,污染环境,Pr 激活的钛酸盐、Mn 激活的磷酸盐、Eu 激活的铝酸盐,发光亮度和余辉时间还没有达到实用要求。因此研发性能优良,不污染环境的长波(580nm~630nm)发射的长余辉材料,一直是人们努力的目标。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种橘黄色长余辉荧光粉及其制备方法,其原料成本低,制备方法简单,对环境无污染,荧光粉性能稳定。

[0005] 为了实现上述目的,本发明的技术方案如下:

[0006] 一种橘黄色长余辉荧光粉,其化学式为 $:\text{Sr}_{3-x-y-z}\text{M}_z\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_x, \text{Dy}^{3+}_y$,其中, M 为 Ba、Ca、Mg 中的一种或两种, x、y、z 为摩尔分数, x、y、z 的取值范围是: $0.0001 < x \leq 0.10$, $0.0002 \leq y \leq 0.20$, $0 \leq z \leq 0.30$ 。

[0007] 上述橘黄色长余辉荧光粉的制备方法包括如下步骤:

[0008] 1) 按表达式中各物质的化学计量比分别称取含有 Eu、Dy、Al 的氧化物或提供相应成分的硝酸盐、卤化物,含有 Sr、Ba、Ca、Mg 的氧化物、碳酸盐、硝酸盐、卤化物及 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 在玛瑙研钵中充分研磨混合,得到上述原料的混合料;

[0009] 2) 将步骤 1) 得到的混合料放入刚玉坩埚中加盖,置于高温炉中,在 CO 或 H_2 还原气氛下培烧,培烧温度为 $1200^\circ\text{C} \sim 1350^\circ\text{C}$,培烧时间为 3~5 小时,自然冷却后,取出研碎即得该橘黄色长余辉荧光粉。

[0010] 此步骤中,由于 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的熔点较低(873°C),在培烧时易挥发,致 Cl 损耗大,

而使荧光粉 $\text{Sr}_{3-x-y-z}\text{M}_z\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2\text{L}:\text{Eu}^{2+}_x, \text{Dy}^{3+}_y$ 中 Cl 的化学计量比失调,因此步骤 1) 所述混合原料中 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的配比量为按化学计量比计算量的 110%~120%,以补偿其在培烧中因挥发而致 Cl 计量比减小。

[0011] 将步骤 2) 得到的产物为 $\text{Sr}_{3-x-y-z}\text{M}_z\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_x, \text{Dy}^{3+}_y$ 的荧光粉,在 300nm~420nm 波长照射后,呈现出橘黄色 (580nm) 长余辉发射。

[0012] 本发明的有益效果是:该橘黄色长余辉荧光粉,激发光谱宽,范围从 300nm~420nm,余辉发射波长在 580nm;此长余辉荧光粉性能稳定,所用原料成本低,制备方法简单,不含硫,对环境无污染;在 300nm~420nm 波长(紫外~近紫外)照射后,停止激发,在 580nm 处有一宽带发射,具有显著的长余辉发射特性,余辉时间大于 60 分钟,可用于暗环境等特定场合的显示标志或警示;同时能与蓝光、绿光长余辉材料很好的匹配,扩大了长余辉材料的实际应用范围。

附图说明

[0013] 图 1 是实施例 8: $\text{Sr}_{2.92}\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}_{0.03}, \text{Dy}_{0.05}$ 的余辉发射光谱 $b(\lambda_{\text{ex}} = 400\text{nm})$ 和激发光谱 $a(\lambda_{\text{em}} = 580\text{nm})$ 示意图。

[0014] 图 2 是实施例 8: $\text{Sr}_{2.92}\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}_{0.03}, \text{Dy}_{0.05}$ 的长余辉荧光粉的余辉衰减曲线示意图 (400nm 激发,监测 580nm)。

具体实施方式

[0015] 下面结合附图和具体实施例对本发明做进一步详细地描述:

[0016] 用优级纯 $\text{Eu}_2\text{O}_3, \text{Dy}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$, 分析纯 $\text{SrCO}_3, \text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{BaCO}_3, \text{CaCO}_3, \text{MgO}$ 作原料,制备本发明各实施例的荧光粉。

[0017] 实施例 1

[0018] 制备 $\text{Sr}_{2.9985}\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_{0.0005}, \text{Dy}^{3+}_{0.0010}$ (即当 $\text{Sr}_{3-x-y-z}\text{M}_z\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_x, \text{Dy}^{3+}_y$ 中 $z = 0, x = 0.0005, y = 0.0010$ 时) 的荧光粉。

[0019] 按化学计量比称取 SrCO_3 1.4014 克, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.4664 克 (由于 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 熔点较低 (873℃) 易挥发,按计算量过量 10%), Al_2O_3 0.5100 克, Eu_2O_3 0.0004 克, Dy_2O_3 0.0009 克,在玛瑙研钵中混合研磨;放入刚玉坩埚中加盖,置于高温炉内,在 CO 或 H_2 还原气氛下,1200~1350℃ 温度下培烧 3~5 小时,自然冷却后研磨,即得到橘黄色长余辉荧光粉 $\text{Sr}_{2.9985}\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_{0.0005}, \text{Dy}^{3+}_{0.0010}$ 。

[0020] 实施例 2

[0021] 制备 $\text{Sr}_{2.997}\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_{0.001}, \text{Dy}^{3+}_{0.002}$ (即当 $\text{Sr}_{3-x-y-z}\text{M}_z\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_x, \text{Dy}^{3+}_y$ 中 $z = 0, x = 0.001, y = 0.002$ 时) 的荧光粉。

[0022] 按化学计量比称取 SrCO_3 1.4003 克, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.4664 克 (由于 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 熔点较低 (873℃) 易挥发,按计算量过量 10%), Al_2O_3 0.5100 克, Eu_2O_3 0.0009 克, Dy_2O_3 0.0019 克,在玛瑙研钵中混合研磨;放入刚玉坩埚中加盖,置于高温炉内,在 CO 或 H_2 还原气氛下,1200~1350℃ 温度下培烧 3~5 小时,自然冷却后研磨,即得到橘黄色长余辉荧光粉 $\text{Sr}_{2.997}\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_{0.001}, \text{Dy}^{3+}_{0.002}$ 。

[0023] 实施例 3

[0024] 制备 $\text{Sr}_{2.97}\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_{0.01}, \text{Dy}^{3+}_{0.02}$ (即当 $\text{Sr}_{3-x-y-z}\text{M}_z\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_x, \text{Dy}^{3+}_y$ 中 $z = 0, x = 0.01, y = 0.02$ 时) 的荧光粉。

[0025] 按化学计量比称取 SrCO_3 1.3803 克, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.4664 克 (由于 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 熔点较低 (873°C) 易挥发, 按计算量过量 10%), Al_2O_3 0.5100 克, Eu_2O_3 0.0088 克, Dy_2O_3 0.0187 克, 在玛瑙研钵中混合研磨; 放入刚玉坩埚中加盖, 置于高温炉内, 在 CO 或 H_2 还原气氛下, 在 $1200 \sim 1350^\circ\text{C}$ 温度下培烧 3 ~ 5 小时; 自然冷却后研磨, 即得到橘黄色长余辉荧光粉 $\text{Sr}_{2.97}\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_{0.01}, \text{Dy}^{3+}_{0.02}$ 。

[0026] 实施例 4

[0027] 制备 $\text{Sr}_{2.87}\text{Ca}_{0.10}\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_{0.01}, \text{Dy}^{3+}_{0.02}$ (即当 $\text{Sr}_{3-x-y-z}\text{M}_z\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_x, \text{Dy}^{3+}_y$ 中 M 为 Ca , $z = 0.10, x = 0.01, y = 0.02$ 时) 的荧光粉。

[0028] 按化学计量比称取 SrCO_3 1.2327 克, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.5997 克 (由于 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 熔点较低 (873°C) 易挥发, 按计算量过量 20%), CaCO_3 0.05 克, Al_2O_3 0.5100 克, Eu_2O_3 0.0088 克, Dy_2O_3 0.0187 克, 在玛瑙研钵中混合研磨; 放入刚玉坩埚中加盖, 置于高温炉内, 在 CO 或 H_2 还原气氛下, 在 $1200 \sim 1350^\circ\text{C}$ 温度下培烧 3 ~ 5 小时; 自然冷却后研磨, 即得到橘黄色长余辉荧光粉 $\text{Sr}_{2.87}\text{Ca}_{0.10}\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_{0.01}, \text{Dy}^{3+}_{0.02}$ 。

[0029] 实施例 5

[0030] 制备 $\text{Sr}_{2.77}\text{Ba}_{0.10}\text{Ca}_{0.10}\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_{0.01}, \text{Dy}^{3+}_{0.02}$ (即当 $\text{Sr}_{3-x-y-z}\text{M}_z\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_x, \text{Dy}^{3+}_y$ 中 M 为 Ba , Ca , $z = 0.20, x = 0.01, y = 0.02$ 时) 的荧光粉

[0031] 按化学计量比称取 SrCO_3 1.1958 克, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.5331 克 (由于 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 熔点较低 (873°C) 易挥发, 按计算量过量 15%), BaCO_3 0.0987 克, CaCO_3 0.05 克, Al_2O_3 0.5100 克, Eu_2O_3 0.0088 克, Dy_2O_3 0.0187 克, 在玛瑙研钵中混合研磨; 放入刚玉坩埚中加盖, 置于高温炉内, 在 CO 或 H_2 还原气氛下, 在 $1200 \sim 1350^\circ\text{C}$ 温度下培烧 3 ~ 5 小时; 自然冷却后研磨, 即得到橘黄色长余辉荧光粉 $\text{Sr}_{2.87}\text{Ba}_{0.10}\text{Ca}_{0.10}\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_{0.01}, \text{Dy}^{3+}_{0.02}$ 。

[0032] 实施例 6

[0033] 制备 $\text{Sr}_{2.87}\text{Ba}_{0.10}\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_{0.01}, \text{Dy}^{3+}_{0.02}$ (即当 $\text{Sr}_{3-x-y-z}\text{M}_z\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_x, \text{Dy}^{3+}_y$ 中 M 为 Ba , $z = 0.10, x = 0.01, y = 0.02$ 时) 的荧光粉。

[0034] 按化学计量比称取 SrCO_3 1.3065 克, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.4664 克 (由于 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 熔点较低 (873°C) 易挥发, 按计算量过量 10%), BaCO_3 0.0987 克, Al_2O_3 0.5100 克, Eu_2O_3 0.0088 克, Dy_2O_3 0.0187 克, 在玛瑙研钵中混合研磨; 放入刚玉坩埚中加盖, 置于高温炉内, 在 CO 或 H_2 还原气氛下, 在 $1200 \sim 1350^\circ\text{C}$ 温度下培烧 3 ~ 5 小时; 自然冷却后研磨, 即得到橘黄色长余辉荧光粉 $\text{Sr}_{2.87}\text{Ba}_{0.10}\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_{0.01}, \text{Dy}^{3+}_{0.02}$ 。

[0035] 实施例 7

[0036] 制备 $\text{Sr}_{2.87}\text{Mg}_{0.10}\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_{0.01}, \text{Dy}^{3+}_{0.02}$ (即当 $\text{Sr}_{3-x-y-z}\text{M}_z\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_x, \text{Dy}^{3+}_y$ 中 M 为 Mg , $z = 0.10, x = 0.01, y = 0.02$ 时) 的荧光粉。

[0037] 按化学计量比称取 SrCO_3 1.3065 克, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.4664 克 (由于 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 熔点较低 (873°C) 易挥发, 按计算量过量 10%), MgO 0.0202 克, Al_2O_3 0.5100 克, Eu_2O_3 0.0088 克, Dy_2O_3 0.0187 克, 在玛瑙研钵中混合研磨; 放入刚玉坩埚中加盖, 置于高温炉内, 在 CO 或 H_2 还原气氛下, 在 $1200 \sim 1350^\circ\text{C}$ 温度下培烧 3 ~ 5 小时; 自然冷却后研磨, 即得到橘黄色长余辉荧光粉 $\text{Sr}_{2.87}\text{Mg}_{0.10}\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_{0.01}, \text{Dy}^{3+}_{0.02}$ 。

[0038] 实施例 8

[0039] 制备 $\text{Sr}_{2.92}\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_{0.03}, \text{Dy}^{3+}_{0.05}$ (即当 $\text{Sr}_{3-x-y-z}\text{M}_z\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_x, \text{Dy}^{3+}_y$ 中 $z = 0, x = 0.03, y = 0.050$ 时) 的荧光粉。

[0040] 按化学计量比称取 SrCO_3 1.3434 克, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.4664 克 (由于 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 熔点较低 (873°C) 易挥发, 按计算量过量 10%), Al_2O_3 0.5100 克, Eu_2O_3 0.0264 克, Dy_2O_3 0.0466 克, 在玛瑙研钵中混合研磨; 放入刚玉坩埚中加盖, 置于高温炉内, 在 CO 或 H_2 还原气氛下, 在 $1200 \sim 1350^\circ\text{C}$ 温度下培烧 3 ~ 5 小时; 自然冷却后研磨, 即得到橘黄色长余辉荧光粉 $\text{Sr}_{2.92}\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_{0.03}, \text{Dy}^{3+}_{0.05}$ 。

[0041] 实施例 9

[0042] 制备 $\text{Sr}_{2.70}\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_{0.10}, \text{Dy}^{3+}_{0.20}$ (即当 $\text{Sr}_{3-x-y-z}\text{M}_z\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_x, \text{Dy}^{3+}_y$ 中 $z = 0, x = 0.10, y = 0.20$ 时) 的荧光粉。

[0043] 按化学计量比称取 SrCO_3 1.1810 克, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.4664 克 (由于 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 熔点较低 (873°C) 易挥发, 按计算量过量 10%), Al_2O_3 0.5100 克, Eu_2O_3 0.0880 克, Dy_2O_3 0.1865 克, 在玛瑙研钵中混合研磨; 放入刚玉坩埚中加盖, 置于高温炉内, 在 CO 或 H_2 还原气氛下, 在 $1200 \sim 1350^\circ\text{C}$ 温度下培烧 3 ~ 5 小时; 自然冷却后研磨, 即得到橘黄色长余辉荧光粉 $\text{Sr}_{2.70}\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_{0.10}, \text{Dy}^{3+}_{0.20}$ 。

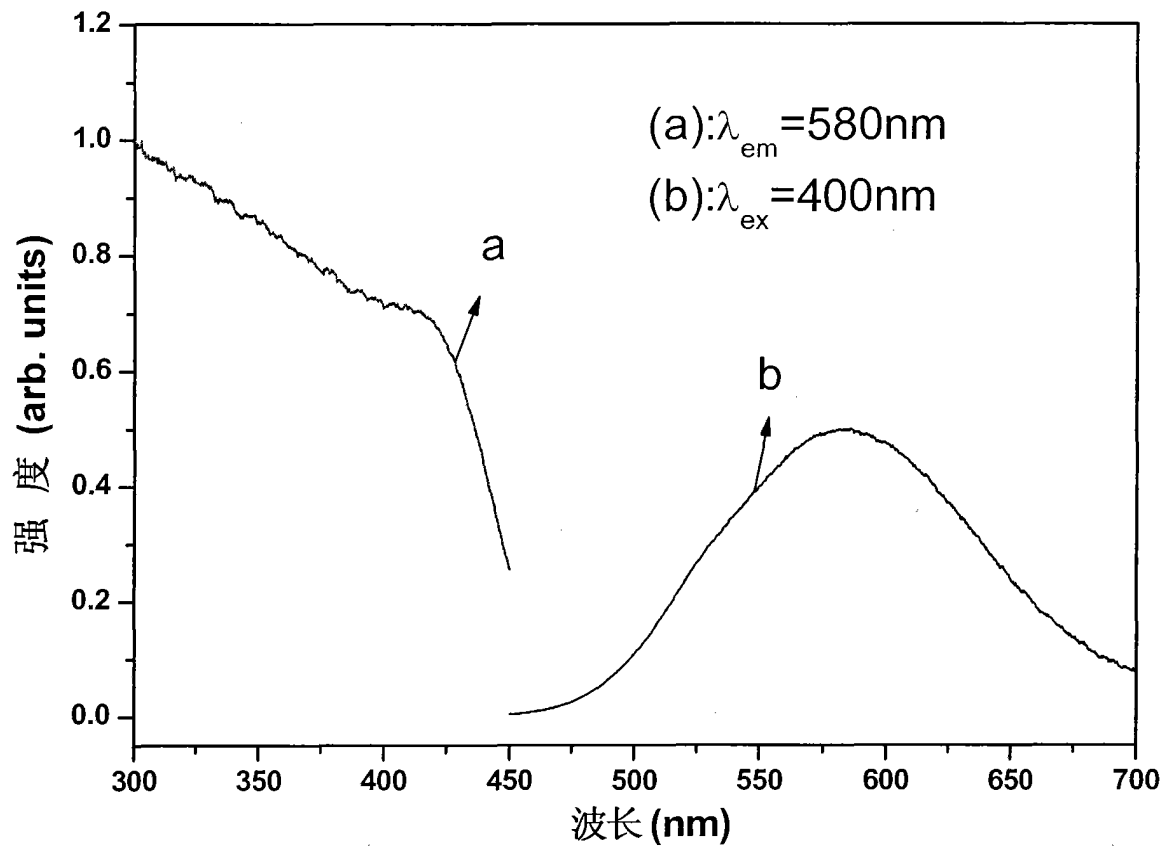


图 1

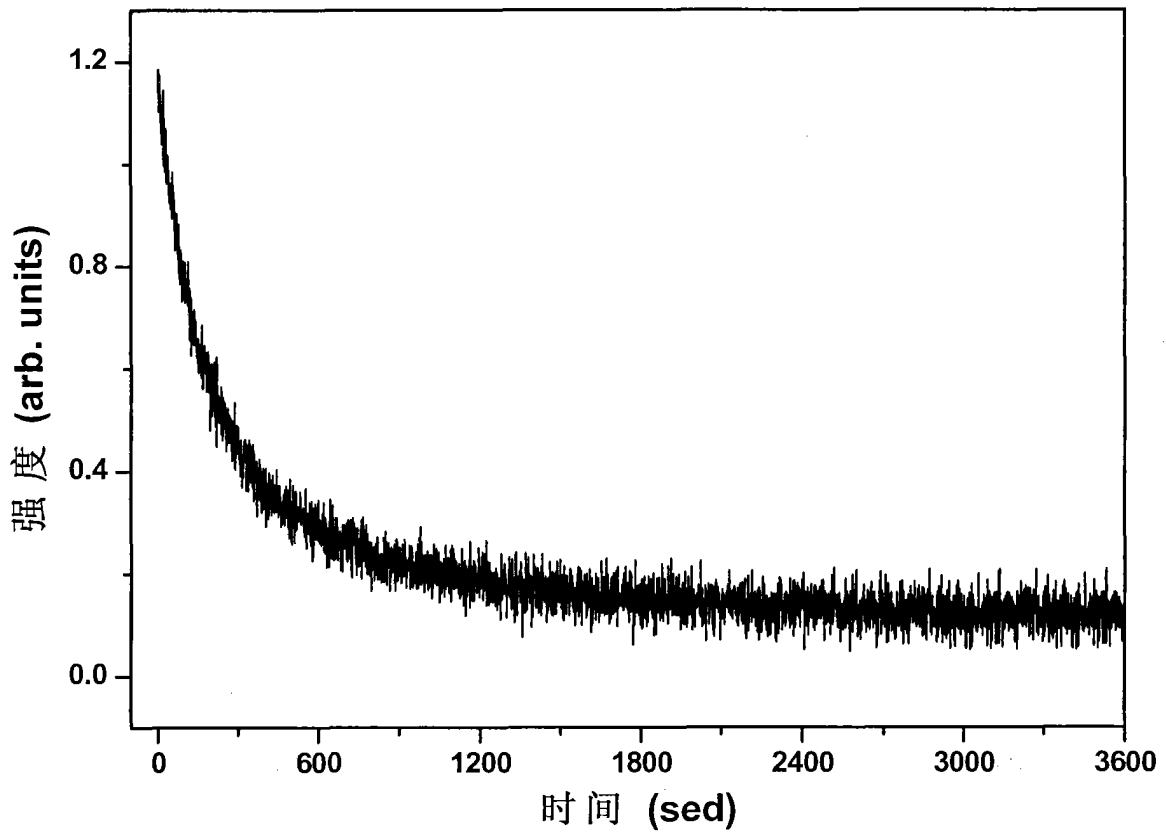


图 2