



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118231670 A

(43) 申请公布日 2024. 06. 21

(21) 申请号 202311101708.1

H01M 4/66 (2006.01)

(22) 申请日 2023.08.30

H01M 10/0525 (2010.01)

(30) 优先权数据

10-2022-0177948 2022.12.19 KR

(71) 申请人 现代自动车株式会社

地址 韩国首尔

申请人 起亚株式会社

高丽大学校产学协力团

(72) 发明人 林佳炫 闵泓锡 金润星 俞承镐

李智贤 赵范根 李泓柱

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限

公司 11314

专利代理师 程伟 李兵霞

(51) Int. Cl.

H01M 4/64 (2006.01)

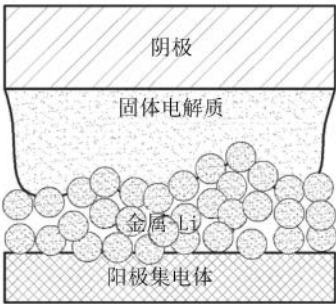
权利要求书1页 说明书7页 附图9页

(54) 发明名称

用于无阳极全固态电池的集电极及包括其
的无阳极全固态电池

(57) 摘要

本发明涉及一种用于无阳极全固态电池的集电极及包括其的无阳极全固态电池,所述集电极包括阳极集电极和在所述阳极集电极的一个表面上设置的金属纳米颗粒层,所述金属纳米颗粒层包含亲锂金属,所述集电极能够有效地增加电解质与集电极之间的物理接触面积并有效地减少电解质与集电极之间的界面空隙。此外,提供的无阳极全固态电池能够稳定地增加循环寿命而不会出现过电压。



1. 一种用于无阳极全固态电池的集电体,其包括:
阳极集电体;以及
设置在所述阳极集电体的一个表面上的金属纳米颗粒层;
其中,所述金属纳米颗粒层包含亲锂金属。
2. 根据权利要求1所述的用于无阳极全固态电池的集电体,其中,所述亲锂金属以颗粒形状存在于所述金属纳米颗粒层中。
3. 根据权利要求2所述的用于无阳极全固态电池的集电体,其中,所述亲锂金属的平均粒径D50为50nm至200nm。
4. 根据权利要求1所述的用于无阳极全固态电池的集电体,其中,所述金属纳米颗粒层的厚度为100nm至1000nm。
5. 根据权利要求1所述的用于无阳极全固态电池的集电体,其中所述亲锂金属包括银、镁、锡、铋、锌、铟或其任意组合中的至少一种。
6. 根据权利要求1所述的用于无阳极全固态电池的集电体,其中,所述阳极集电体包含镍、铜、不锈钢或其任意组合中的至少一种。
7. 根据权利要求1所述的用于无阳极全固态电池的集电体,其中,所述金属纳米颗粒层是通过溅射而形成的。
8. 一种无阳极全固态电池,其包括:
阴极;
根据权利要求1所述的集电体;以及
插置在所述阴极与所述集电体之间的固体电解质层;
其中,金属纳米颗粒层中的亲锂金属的平均粒径D50小于固体电解质层中电解质的平均粒径D50。
9. 一种制造用于无阳极全固态电池的集电体的方法,其包括:
制备阳极集电体;以及
通过以下方式形成金属纳米颗粒层:将亲锂金属通过以20W至50W的功率进行的溅射沉积在所述阳极集电体的一个表面上。
10. 根据权利要求9所述的制造用于无阳极全固态电池的集电体的方法,其中,所述金属纳米颗粒层配置成使得所述亲锂金属以颗粒形式分布。
11. 根据权利要求10所述的制造用于无阳极全固态电池的集电体的方法,其中,所述亲锂金属的平均粒径D50为50nm至200nm。
12. 根据权利要求9所述的制造用于无阳极全固态电池的集电体的方法,其中,所述金属纳米颗粒层的厚度为100nm至1000nm。
13. 根据权利要求9所述的制造用于无阳极全固态电池的集电体的方法,其中,所述亲锂金属包括银、镁、锡、铋、锌、铟或其任意组合中的至少一种。
14. 根据权利要求9所述的制造用于无阳极全固态电池的集电体的方法,其中,所述阳极集电体包含镍、铜、不锈钢或其任意组合中的至少一种。

用于无阳极全固态电池的集电体及包括其的无阳极全固态电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于无阳极全固态电池的集电体以及包括该集电体的无阳极全固态电池。

背景技术

[0002] 能够充电和放电的二次电池不仅用作诸如移动电话、笔记本电脑等的小型电子设备的能源,而且还用作诸如混合动力车辆、电动车辆等的大型车辆的能源。因此,需要开发具有更高稳定性和能量密度的二次电池。

[0003] 常规的二次电池在提高稳定性和能量密度方面存在技术限制,因为大多数电池是基于有机溶剂(有机液体电解质)配置的。

[0004] 为了提高二次电池的稳定性,已经提出了使用固体电解质的全固态电池。具体地,全固态电池可以配置成包括由如下组成的三层层压体:结合至阴极集电体的阴极活性材料层,结合至阳极集电体的阳极活性材料层,以及插置在阴极活性材料层与阳极活性材料层之间的固体电解质。

[0005] 通常,全固态电池中的阳极活性材料层通过混合固体电解质和活性材料来形成以获得离子传导性。由于固体电解质具有比液体电解质高的比重,因此常规全固态电池的能量密度比锂离子电池低。

[0006] 为了提高全固态电池的能量密度,已经研究了锂金属作为阳极的应用,但是诸如界面连接、枝晶生长、价格、难以大面积形成等的实际问题是已知的。

[0007] 目前,为了提高二次电池的能量密度,正在进行对无阳极全固态电池的研究。无阳极全固态电池在充电过程中,锂离子从阴极移动到阳极集电体,阳极集电体表面的锂离子通过与电子的还原反应转化为锂金属。在放电过程中,发生相反的电化学反应。简单来说,无阳极全固态电池是一种无需阳极活性材料即可充电和放电的电池系统。为了对无阳极全固态电池进行可逆的充电和放电,锂金属必须均匀地析出在电池内部的阳极集电体的表面上,并且在充电过程中必须抑制锂枝晶的生长。

[0008] 目前有用的阳极集电体使用不与锂离子发生电化学反应且疏锂的材料制得。在这方面,已经提出了一种方法,其通过将能够与锂离子形成合金的亲锂金属膜施用到阳极集电体的表面上来诱导锂在阳极集电体的表面上均匀沉积。然而,由于固体电解质的粒度不规则以及金属膜的硬度,导致固体电解质与金属膜之间不可避免地存在空隙,因此在固体电解质与金属膜之间形成均匀的界面方面存在技术限制。

发明内容

[0009] 本发明的目的是提供一种用于无阳极全固态电池的集电体,其能够增加电解质与集电体之间的物理接触面积并减少界面空隙。

[0010] 本发明的另一目的是提供一种能够稳定地增加循环寿命而不会出现过电压的无

阳极全固态电池。

[0011] 在本文中使用的术语“全固态电池”是指包括固态电解质的可再充电二次电池。在某些实施方案中,全固态电池可以是无阳极全固态电池。

[0012] 在本文中使用的术语“无阳极全固态电池”、“无阳极的全固态电池”、“无阳极电池”或“无阳极的电池”是指在其阳极侧包括裸露的集电体的全固态电池,这与使用锂金属或包含阳极活性材料和固体电解质的层作为阳极的电池形成对比。无阳极全固态电池可以包括在裸露的集电体上的涂层,所述涂层包含诱导锂离子传导至裸露的集电体表面的材料。

[0013] 本发明的目的不限于前述内容。本发明的目的将能够通过以下描述来清楚地加以理解并且能够通过权利要求中描述的手段及其组合来实现。

[0014] 本发明的实施方案提供了一种用于无阳极全固态电池的集电体,其包括阳极集电体和在该阳极集电体的一个表面上设置的金属纳米颗粒层。

[0015] 金属纳米颗粒层可以包含亲锂金属。

[0016] 亲锂金属可以以颗粒形状存在于金属纳米颗粒层中。

[0017] 亲锂金属的平均粒径(D50)可以为50nm至200nm。

[0018] 金属纳米颗粒层的厚度可以为100nm至1000nm。

[0019] 亲锂金属可以包括银(Ag)、镁(Mg)、锡(Sn)、铋(Bi)、锌(Zn)、铟(In)或其任意组合中的至少一种。

[0020] 阳极集电体可以包含镍(Ni)、铜(Cu)、不锈钢(SUS)或其任意组合中的至少一种。

[0021] 金属纳米颗粒层可以通过溅射形成。

[0022] 本发明的另一实施方案提供了一种无阳极全固态电池,其包括阴极、上述集电体以及插置在阴极和集电体之间的固体电解质层,其中,金属纳米颗粒层中的亲锂金属的平均粒径(D50)可以小于固体电解质层中的电解质的平均粒径(D50)。

[0023] 本发明的又一实施方案提供了一种制造用于无阳极全固态电池的集电体的方法,其包括制备阳极集电体以及通过以下方式形成金属纳米颗粒层:将亲锂金属通过以20W至50W的功率进行的溅射沉积在阳极集电体的一个表面上。

[0024] 金属纳米颗粒层可以配置成使得亲锂金属以颗粒的形式分布。

附图说明

[0025] 现在将参考示于附图中的某些示例性实施方案来详细描述本发明的上述特征和其它特征,所述附图在下文中仅以举例说明的方式给出,因此对本发明是非限制性的,其中:

[0026] 图1A、图1B和图1C示意性地示出了一种无阳极全固态电池在充电过程中的不均匀锂析出机理,所述无阳极全固态电池应用了具有金属膜的阳极集电体;

[0027] 图2A、图2B和图2C示意性地示出了一种无阳极全固态电池在充电过程中的电化学反应,所述无阳极全固态电池应用了根据本发明一方面的用于无阳极全固态电池的集电体;

[0028] 图3和图4示出了在样品上形成的银(Ag)薄膜的表面的扫描电子显微镜(SEM)图像;

[0029] 图5示出了对使用测试实施例1的各个样品制得的对称电池的循环特性的评价结果；

[0030] 图6示出了对使用不具有金属纳米颗粒层的阳极集电体制得的对称电池的循环的评价结果；

[0031] 图7和图8示出了在样品上形成的铟(In)-银(Ag)混合薄膜的表面的SEM图像；

[0032] 图9示出了铟(In)-银(Ag)混合薄膜的表面的SEM和EDS图像；以及

[0033] 图10示出了对使用测试实施例3的各个样品制得的对称电池的循环特性的评价结果。

具体实施方式

[0034] 通过以下结合附图所呈现的优选实施方案将更为清楚地理解本发明的上述及其它目的、特征和优点。然而，本发明并不限于在本文公开的实施方案，而是可以改变成不同形式。提供这些实施方案以彻底地说明本发明并且向本领域技术人员充分传递本发明的精神。

[0035] 贯穿于这些附图中，相同的附图标记将指代相同或相似的元件。为了使本发明清楚，结构的尺寸被描绘为大于其实际大小。将理解的是，虽然在本文可以使用诸如“第一”、“第二”等术语来描述各元件，但是这些元件并不被这些术语所限制。这些术语仅用于将一个元件与另一个元件进行区分。例如，在不脱离本发明的范围的情况下，以下所讨论的“第一”元件可以被称为“第二”元件。类似地，“第二”元件也可以被称为“第一”元件。如在本文所使用的，单数形式旨在也包括复数形式，除非上下文另有明确说明。

[0036] 将进一步理解的是，当在本说明书中使用术语“包含”、“包括”、“具有”等指明存在所述的特征、数值、步骤、操作、元件、组分或它们的组合，但是不排除存在或加入一种或多种其它的特征、数值、步骤、操作、元件、组分或它们的组合。另外，将理解的是，当诸如层、膜、区域或片的元件被称为在另一元件“上面”时，其可以是直接在另一元件上面，或者在它们之间可以存在中间元件。类似地，当诸如层、膜、区域或片的元件被称为在另一元件“下面”时，其可以是直接在另一元件下面，或者在它们之间可以存在中间元件。

[0037] 除非另有说明，否则在本文中使用的表示组分、反应条件、聚合物组合物和混合物的量的所有数字、值和/或表述均应被视为包含各种不确定性(尤其在获得这些值时固有地存在，会影响测量值)的近似值，因此应理解为在所有情况下均由术语“约”修饰。此外，当在本说明书中公开数值范围时，所述范围是连续的，并且包括从所述范围的最小值到其最大值的所有值，除非另有说明。此外，当这样的范围涉及整数值时，包含最小值到最大值的所有整数均被包含在内，除非另有说明。

[0038] 图1A至图1C示意性地示出了一种无阳极全固态电池在充电过程中的不均匀锂析出机理，所述无阳极全固态电池应用了具有金属膜的阳极集电体。

[0039] 如图1A所示，由亲锂金属制成的金属膜设置在阳极集电体上，并且固体电解质设置在阴极与阳极集电体之间。如图1B所示，随着充电的进行，金属膜的亲锂金属与锂离子反应形成合金。由于固体电解质的粒度不规则且金属膜因合金化而具有较大的硬度，因此在固体电解质与合金化金属膜之间不可避免地形成空隙，合金化金属膜与固体电解质在局部区域彼此接触。如图1C所示，随着充电的进行，锂仅在固体电解质与合金化金属膜物理接触

的部分中析出,从而在固体电解质与合金化金属膜之间形成不均匀的界面,因此,对于能量密度的改善存在技术限制。

[0040] 本发明人对有效增加固体电解质与集电体之间的物理接触面积以及有效减少电解质与集电体之间的界面空隙的方法进行了深入研究,从而完成了本发明。

[0041] 在下文中,将详细描述根据本发明一方面的用于无阳极全固态电池的集电体。

[0042] 图2A至图2C示意性地示出了一种无阳极全固态电池在充电过程中的电化学反应,所述无阳极全固态电池应用了根据本发明一方面的用于无阳极全固态电池的集电体。

[0043] 如图2A所示,根据本发明一方面的用于无阳极全固态电池的集电体可以包括阳极集电体和金属纳米颗粒层,该金属纳米颗粒层设置在阳极集电体的一个表面上并且配置成使得亲锂金属以颗粒的形式均匀分布。

[0044] 对阳极集电体没有特别限制,只要其由不与锂离子发生电化学反应且疏锂的材料制成即可,并且其优选由选自镍(Ni)、铜(Cu)、不锈钢(SUS)及其组合中的任意一种材料制成。

[0045] 阳极集电体可以是具有导电性的板状基材,并且可以是孔隙率小于约1%的高密度金属薄膜。作为非限制性示例,阳极集电体的厚度可以为1 μ m至20 μ m,优选5 μ m至15 μ m。

[0046] 本发明的金属纳米颗粒层可以设置在阳极集电体的一个表面上,并且可以配置成使得亲锂金属以颗粒的形式均匀分布。这里,“以颗粒的形式均匀分布”可以意指亲锂金属形成金属纳米颗粒层,同时即使在最终产品中也保持颗粒形状。

[0047] 对颗粒的形状没有特别限制,但可以是球形、椭圆形、细长棒形、不规则形状等,优选球形。

[0048] 对亲锂金属没有特别限制,但优选为选自银(Ag)、镁(Mg)、锡(Sn)、铋(Bi)、锌(Zn)、铟(In)及其组合中的任意一种。

[0049] 本发明的金属纳米颗粒层可以通过溅射亲锂金属来形成,并且可以设置为薄膜层的形式,其中通过在溅射过程中将功率控制在特定范围内来使得具有限定粒度的金属颗粒均匀分布。

[0050] 如图2B所示,随着充电的进行,亲锂金属颗粒以填充固体电解质与金属纳米颗粒层之间形成的空隙的方式移动,使得可以有效地增加金属纳米颗粒层与固体电解质之间的物理接触面积。如图2C所示,随着充电的进行,包含在金属纳米颗粒层中的亲锂金属颗粒在与固体电解质形成均匀界面的状态下合金化,从而可以有效地抑制锂在局部区域中的析出。

[0051] 金属纳米颗粒层中所含的亲锂金属的平均粒径(D50)优选为50nm至200nm。如果亲锂金属的平均粒径(D50)小于50nm,则当亲锂金属保持颗粒形式时所产生的效果可能不充分。另一方面,如果亲锂金属的平均粒径(D50)超过200nm,则金属纳米颗粒层中可能会过度地产生空隙,使得填充金属纳米颗粒层与固体电解质层之间的空隙的效果可能不充分。平均粒径(D50)可以使用市售的激光衍射散射式粒度分布分析仪(例如微通道粒度分布分析仪(micro track particle size distribution analyzer))来测量。或者,可以从电子显微镜图像中随机提取200个颗粒,并且可以计算其平均粒径。

[0052] 对金属纳米颗粒层的厚度没有特别限制,但金属纳米颗粒层的优选厚度为100nm至1000nm。如果金属纳米颗粒层的厚度小于100nm,则形成亲锂金属薄膜的效果可能不充

分。另一方面,如果金属纳米颗粒层的厚度超过1000nm,则由于亲锂金属颗粒的过度生长而不能实现期望的效果。

[0053] 根据本发明另一方面的无阳极全固态电池可以包括:阴极、如上所述的集电体、以及插置在阴极与集电体之间的固体电解质层。

[0054] 为了抑制固体电解质与金属纳米颗粒层之间的空隙形成并且为了在固体电解质与金属纳米颗粒层之间形成均匀的界面,优选金属纳米颗粒层中所包含的亲锂金属的平均粒径(D50)小于固体电解质层中所包含的电解质的平均粒径(D50)。

[0055] 下面将详细描述根据本发明一方面的用于无阳极全固态电池的集电体的制造方法。

[0056] 根据本发明一方面的用于无阳极全固态电池的集电体的制造方法可以包括:制备阳极集电体;以及通过将亲锂金属经由溅射沉积在阳极集电体的一个表面上来形成金属纳米颗粒层。

[0057] 对用于形成金属纳米颗粒层的溅射工艺没有特别限制,并且可以进行通常用于沉积金属薄膜的溅射工艺。优选地,金属纳米颗粒层通过选自DC溅射和RF溅射中的任意一种工艺形成。

[0058] 这里,重要的是调节溅射功率以形成其中亲锂金属以颗粒形式分布的金属纳米颗粒层。溅射利用了这样一种现象:当具有一定能量的离子通过与源材料碰撞而将能量传递给碰撞周围的原子时,如果能量大于原子之间的结合力,则部分原子会发生键断裂并弹射出去而被沉积在基材上。因此,只有当具有适当强度的离子与源材料碰撞时,构成源材料的原子才可以以颗粒形式沉积在基材上。

[0059] 根据本发明,在形成金属纳米颗粒层时,优选的是将溅射功率限制在20W至50W的范围内。如果溅射功率小于20W,则从亲锂金属的源材料中释放出来的原子可能难以以颗粒的形式沉积在阳极集电体上。另一方面,如果溅射功率超过50W,则亲锂金属颗粒可能过度生长,使得填充金属纳米颗粒层与固体电解质层之间的空隙的效果可能不充分。

[0060] 通过以下实施例和比较实施例可以获得对本发明的更好理解。然而,陈述这些实施例仅用于说明本发明,这些实施例不应被解释为限制本发明的范围。

[0061] 测试实施例1

[0062] 以如下方式制造样品:制备由SUS316制成的10 μ m厚的阳极集电体,然后进行DC溅射以在阳极集电体的表面上形成银(Ag)薄膜。这里,在制造样品时将溅射功率设定为10W、20W、30W和50W。使用扫描电子显微镜(SEM)观察在每个样品上形成的薄膜的表面,其结果示于图3和图4中。图3和图4示出了在不同放大倍数下所测量的样品的图像。

[0063] 如图3和图4所示,在施加10W溅射功率的样品中,颗粒形式的分布并不显著,而在施加20W、30W和50W功率的样品中,银(Ag)保持颗粒形式并均匀分布。另外,在施加20W、30W和50W功率的样品中,银(Ag)的平均粒径(D50)分别为61.41nm、86.73nm和108.32nm,满足了50nm至200nm的粒径范围。

[0064] 基于使用扫描电子显微镜(SEM)观察每个样品的横截面的结果,在使用10W溅射功率的样品中,几乎未形成金属纳米颗粒层,使得无法确定金属纳米颗粒层的厚度。在使用20W、30W和50W功率的样品中,薄膜的厚度分别确定为256.3nm、269.0nm和341.5nm。

[0065] 测试实施例2

[0066] 使用测试实施例1的各个样品作为阳极集电体,通过层压固体电解质和阴极来制造全固态电池。而且,为了与具有金属纳米颗粒层的阳极集电体进行性能比较,另外制造了使用SUS316作为阳极集电体而不具有金属纳米颗粒层的全固态电池。采用 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度、 $2\text{mAh}/\text{cm}^2$ 的沉积容量和 50°C 的电池工作温度,其循环寿命评价结果示于图5和图6中。如图5和图6所示,可以确认,与不具有金属纳米颗粒层的图6相比,具有金属纳米颗粒层的图5的循环寿命有所增加。另外,如图5所示,可以确认,随着溅射功率的增加,循环寿命趋于增加。当通过以20W至50W的功率进行溅射来形成金属纳米颗粒层时,由于固体电解质与金属纳米颗粒层之间的物理接触面积增加,大大提高了效率。

[0067] 测试实施例3

[0068] 以如下方式制造样品:制备由SUS316制成的 $10\mu\text{m}$ 厚的阳极集电体,然后进行DC溅射以在阳极集电体的表面上形成铟(In)-银(Ag)混合薄膜。这里,在制造样品时将溅射功率设定为10W、20W、30W和50W。使用扫描电子显微镜(SEM)观察在每个样品上形成的薄膜的表面,其结果示于图7和图8中。图7和图8示出了在不同放大倍数下所测量的样品的图像。另外,图9示出了在30W功率下的样品表面的SEM和EDS图像,证实了银(Ag)和铟(In)分布均匀。

[0069] 如图7和图8所示,在施加10W溅射功率的样品中,颗粒形式的分布并不显著,而在施加20W、30W和50W功率的样品中,颗粒形式的铟(In)和银(Ag)分布均匀。另外,在施加10W功率的样品中,颗粒形式的铟(In)和银(Ag)的平均直径为 45.5nm ,不满足 50nm 至 200nm 的范围。然而,在施加20W、30W和50W功率的样品中,颗粒形式的铟(In)和银(Ag)的平均直径分别为 162.0nm 、 114.1nm 和 154.7nm ,满足 50nm 至 200nm 的范围。

[0070] 基于使用扫描电子显微镜(SEM)观察各个样品的横截面的结果,在施加10W、20W、30W和50W功率的样品中的薄膜的厚度分别确定为 271.0nm 、 259.0nm 、 270.8nm 和 400.3nm 。

[0071] 测试实施例4

[0072] 使用测试实施例3的各个样品作为阳极集电体,通过层压固体电解质和阴极来制造全固态电池。采用 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度、 $2\text{mAh}/\text{cm}^2$ 的沉积容量和 50°C 的电池工作温度,其循环寿命评价结果示于图10中。如图10所示,当通过以20W至50W的功率进行溅射来形成金属纳米颗粒层时,由于固体电解质与金属纳米颗粒层之间的物理接触面积增加,大大提高了效率。

[0073] 因此,根据本发明一方面的用于无阳极全固态电池的集电体能够有效地增加电解质与集电体之间的物理接触面积并且有效地减少电解质与集电体之间的界面空隙,使用该集电体制造的无阳极全固态电池能够稳定地增加循环寿命而不会出现过电压。

[0074] 从以上描述可以明显看出,根据本发明一方面的用于无阳极全固态电池的集电体能够有效地增加电解质与集电体之间的物理接触面积,并且能够有效地减少电解质与集电体之间的界面空隙。

[0075] 根据本发明另一方面的无阳极全固态电池能够稳定地增加循环寿命而不会出现过电压。

[0076] 本发明的效果不限于上述效果。应理解的是,本发明的效果包括可以从本发明的描述中推断出的所有效果。

[0077] 如上所述,尽管已经参考限定的实施方案和附图描述了实施例,但是本领域技术人员可以根据以上描述进行各种修改和变化。例如,即使所描述的技术以与所描述的方法

不同的顺序执行,和/或所描述的组件以与所描述的方法不同的形式联接或组合,或者被其他组件或等效物取代或替代,也可以获得适当的结果。因此,其他实施方式、其他实施方案以及权利要求的等效形式也落入所附权利要求的范围内。

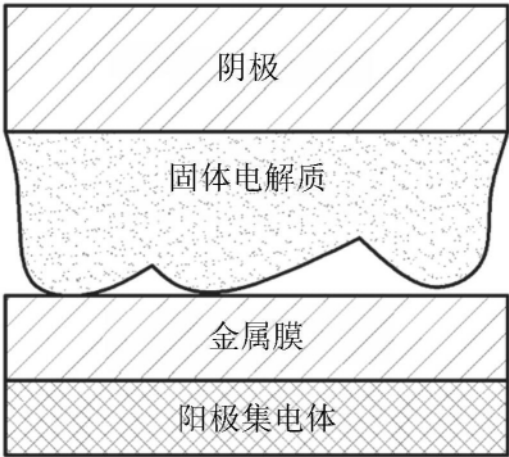


图1A

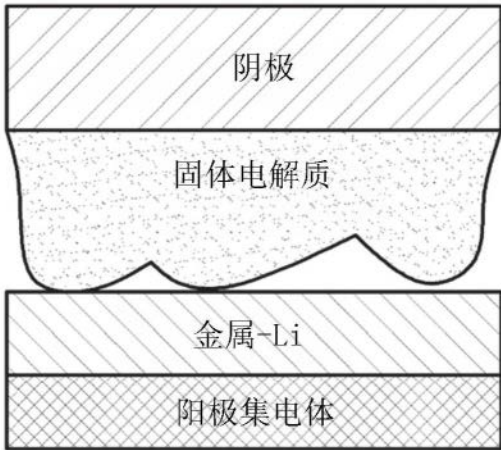


图1B

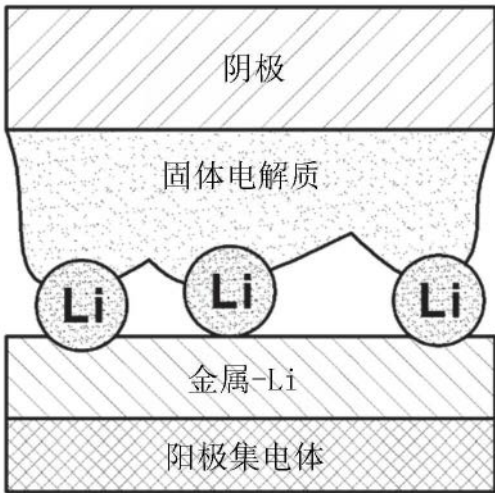


图1C

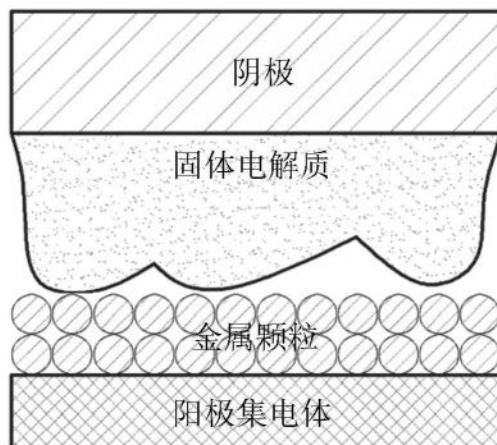


图2A

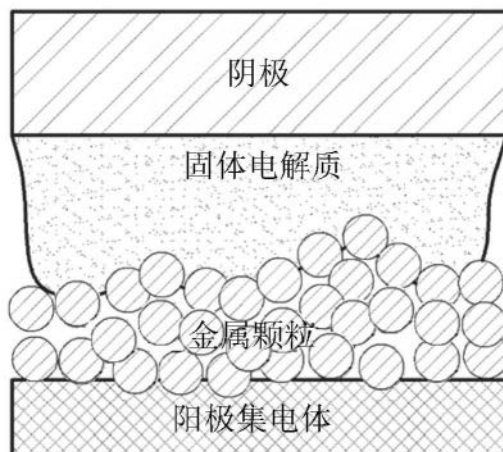


图2B

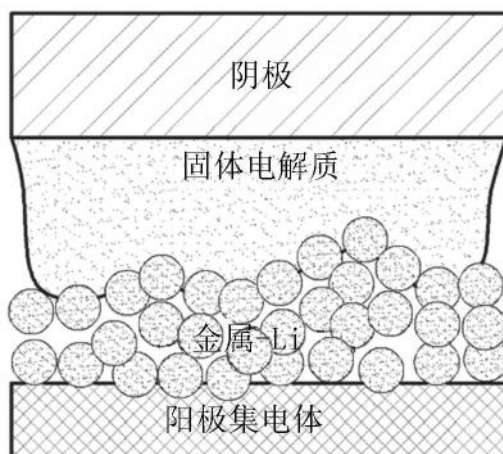


图2C

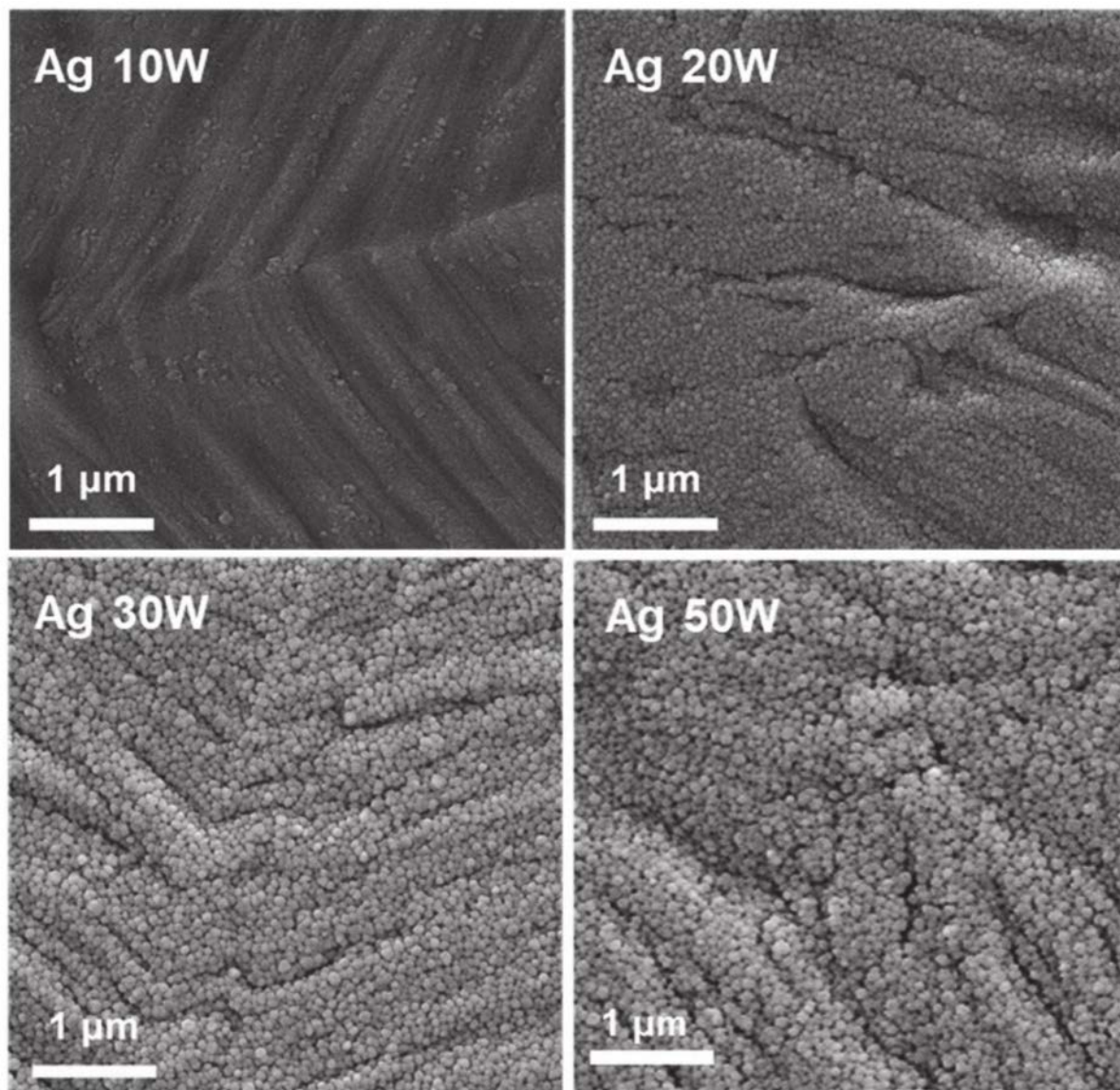


图3

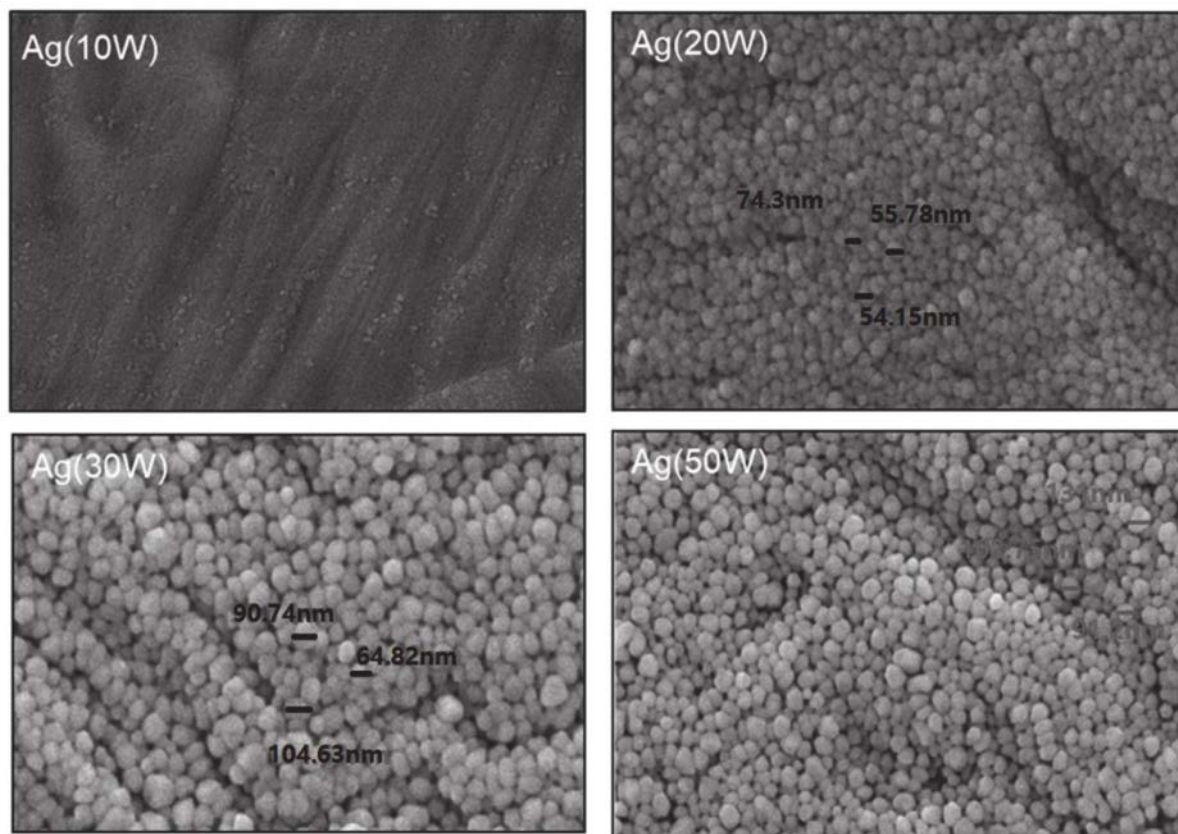


图4

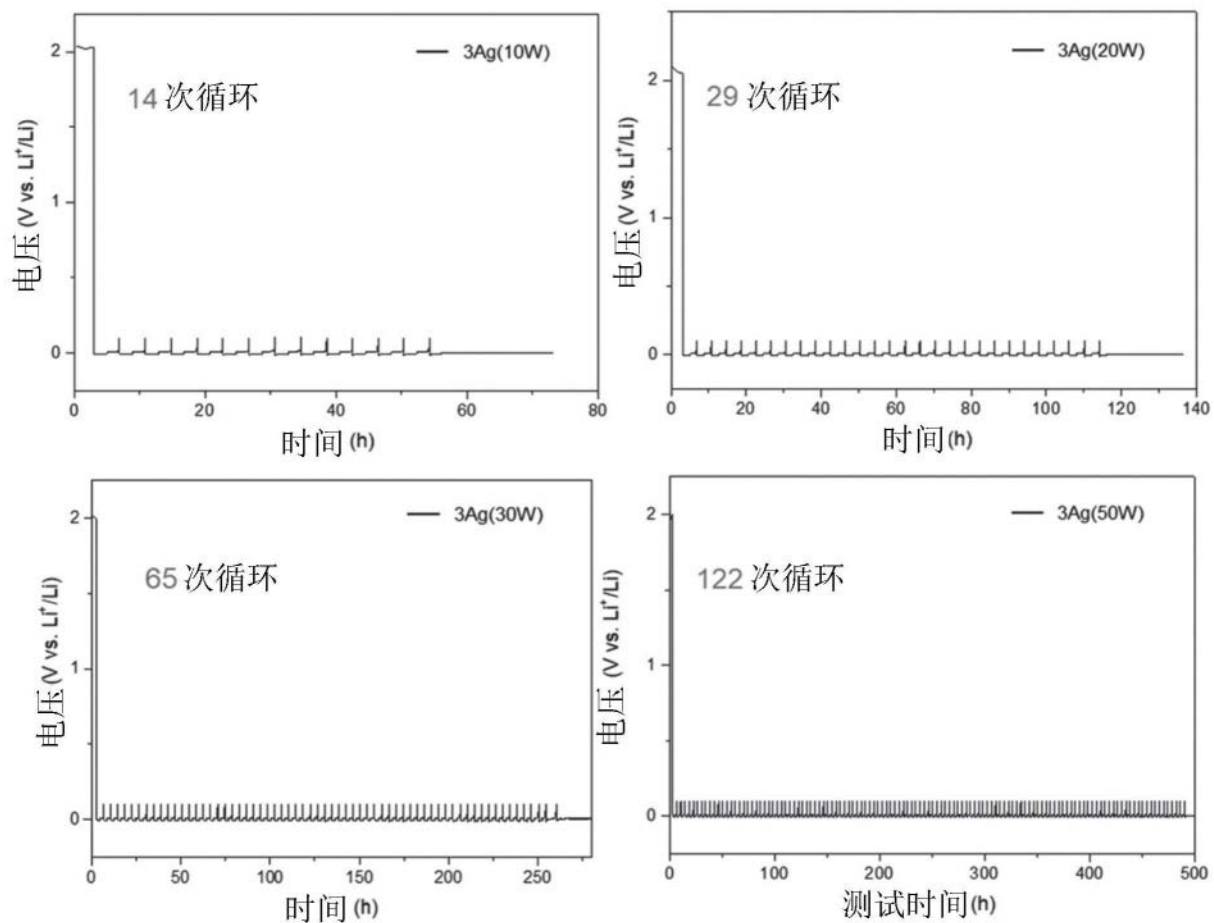


图5

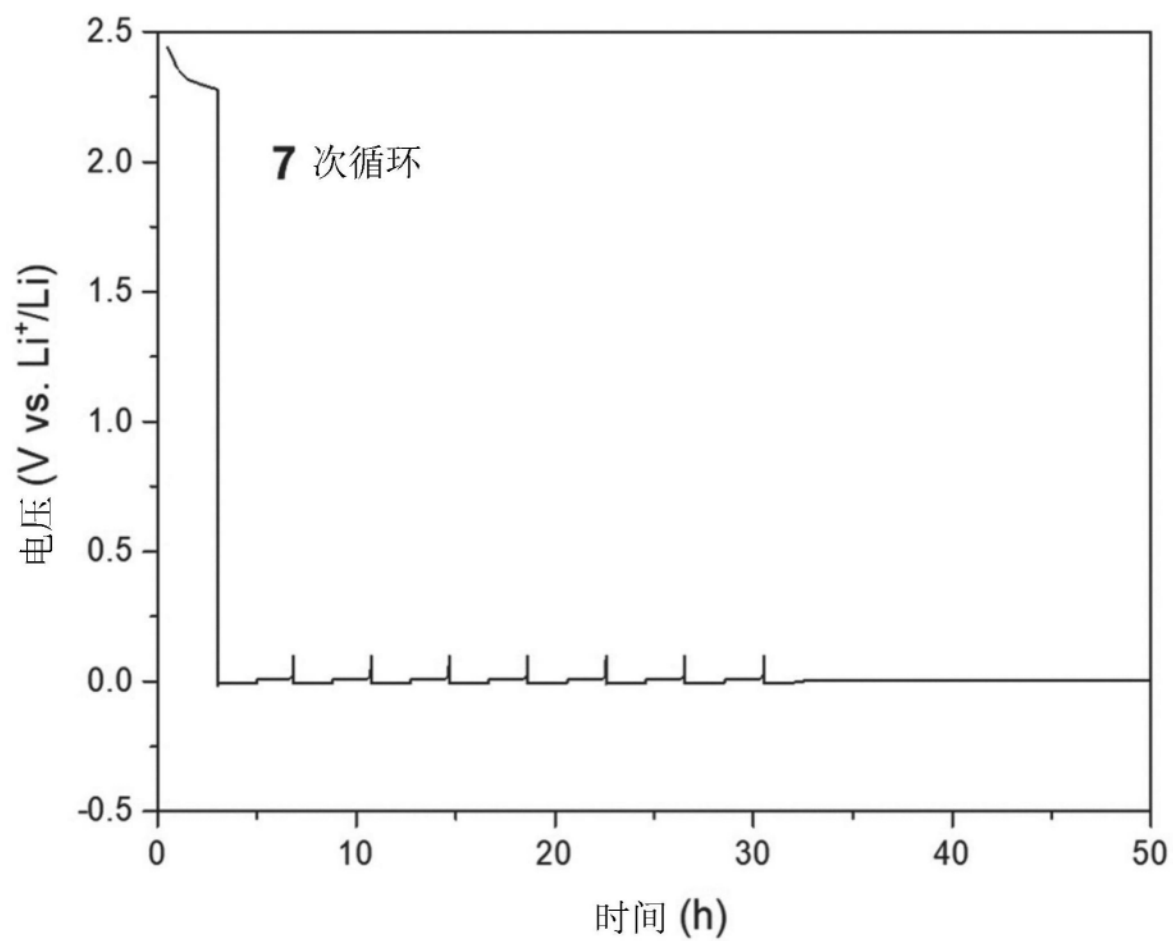


图6

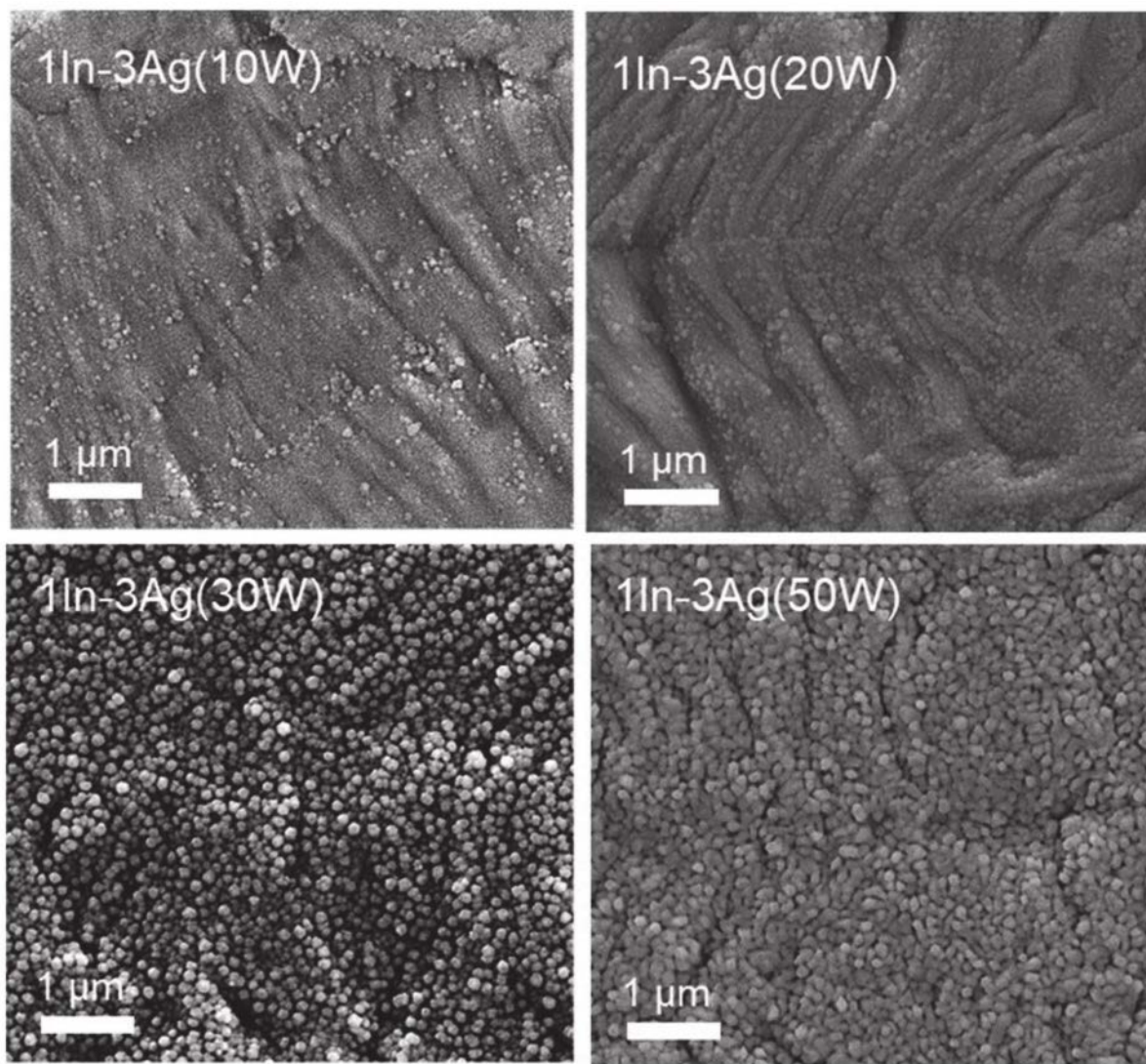


图7

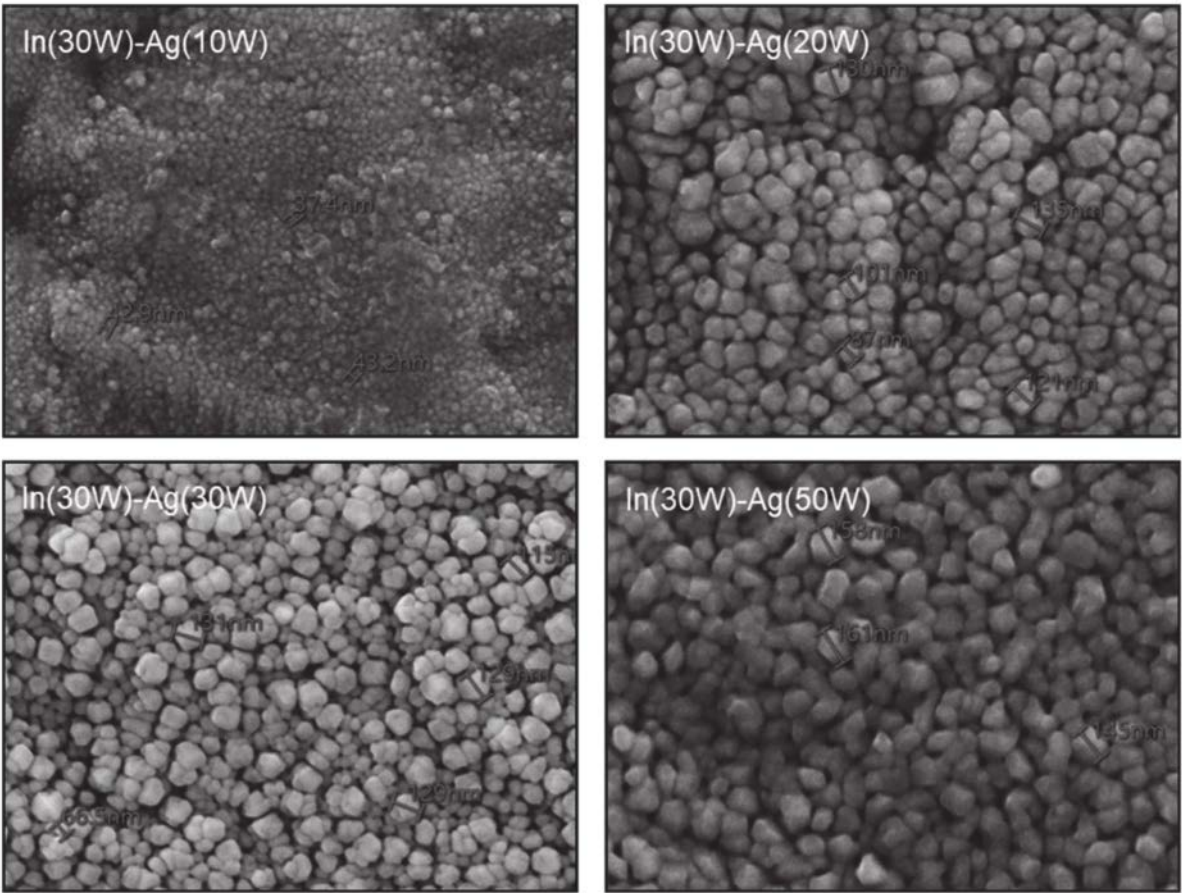


图8

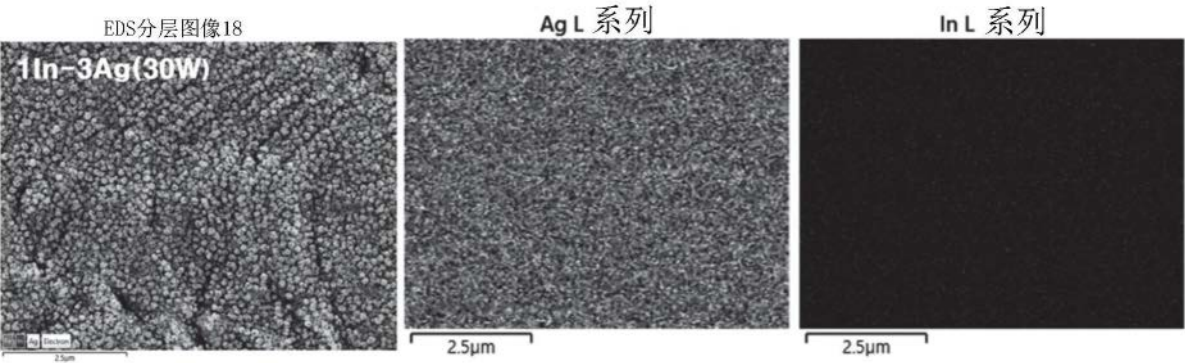


图9

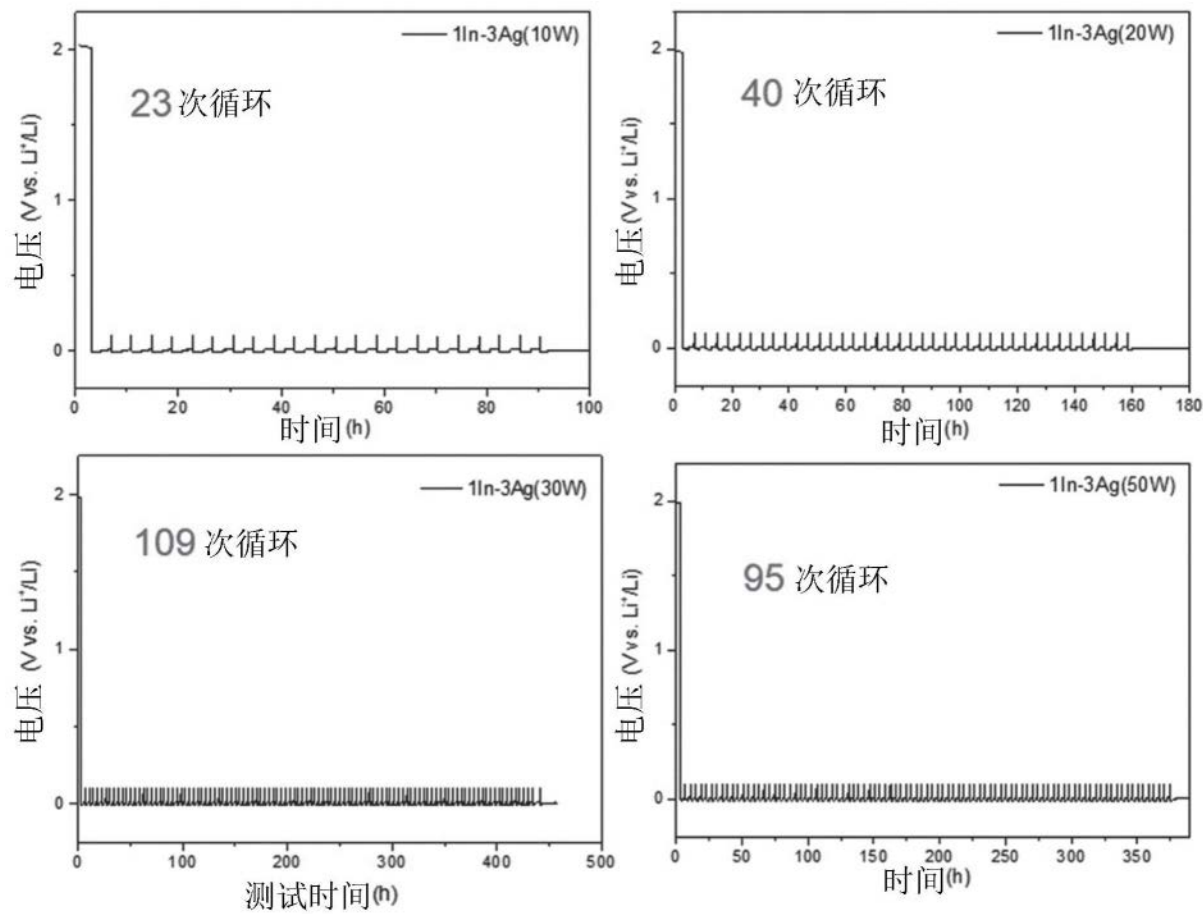


图10