



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112888757 A

(43) 申请公布日 2021.06.01

(21) 申请号 201980066258.2

艾米丽·简·戈达德

(22) 申请日 2019.10.08

吉伦·奥德林 凯特·费希尔

(30) 优先权数据

1816380.8 2018.10.08 GB

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 蔡胜有 孙雅雯

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.04.08

(51) Int.Cl.

G09K 5/06 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2019/052851 2019.10.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/074883 EN 2020.04.16

(71) 申请人 松耐普有限公司

地址 英国洛锡安爱丁堡

(72) 发明人 安德鲁·约翰·比塞尔

大卫·奥利弗

科林·理查德·普勒姆

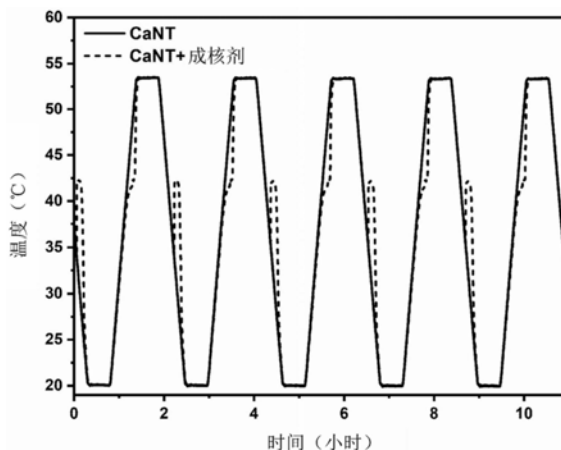
权利要求书4页 说明书12页 附图20页

(54) 发明名称

用作相变材料的基于金属硝酸盐的组合物

(57) 摘要

本文中公开了作为相变材料(PCM)的金属硝酸盐水合物。更具体地,本文中公开了包含第II族金属硝酸盐作为成核剂的金属硝酸盐水合物PCM。本文中的另一个公开内容是在PCM制剂中的多种化学物质的组合,所述多种化学物质共同起作用以引发金属硝酸盐PCM的成核。此外,公开了使基于金属硝酸盐水合物的PCM的成核和结晶速率提高的物理机制。



1. 金属硝酸盐或金属硝酸盐水合物作为具有基于第II族金属硝酸盐或金属硝酸盐水合物的成核剂的相变材料 (PCM) 的用途。

2. 根据权利要求1所述的用途, 其中通过用以克服过冷的加晶种过程, 即添加与所述PCM的组分化学特性相同的晶体, 来实现成核。

3. 根据任一前述权利要求所述的用途, 其中所述成核剂为具有多于一种不同的阳离子的硝酸盐。

4. 根据任一前述权利要求所述的用途, 其中所述成核剂包含一种或更多种第II族金属硝酸盐和/或金属硝酸盐水合物。

5. 根据任一前述权利要求所述的用途, 其中所述PCM利用在熔融过程期间保持在高压下的成核剂来成核。

6. 根据权利要求5所述的成核的方法, 其中所述成核剂为所述PCM的一种或更多种组分的晶体, 所述晶体通过处于金属样品表面上的裂纹中的高压区域中而已在高于所述晶体的熔点下保持为固体。

7. 根据权利要求5和6中任一项所述的成核的方法, 其中使具有机械加工的凹槽的薄金属盘弯曲以将所述成核剂释放到本体PCM中。

8. 根据任一前述权利要求所述的用途, 其中包含第II族金属硝酸盐的所述成核剂为硝酸镁或其任何水合物形式。

9. 根据任一前述权利要求所述的用途, 其中包含第II族金属硝酸盐的所述成核剂为硝酸锶或其任何水合物形式。

10. 根据任一前述权利要求所述的用途, 其中包含第II族金属硝酸盐的所述成核剂为硝酸钙或其任何水合物形式。

11. 根据任一前述权利要求所述的用途, 其中包含第II族金属硝酸盐的所述成核剂为硝酸钡或其任何水合物形式。

12. 根据任一前述权利要求所述的用途, 其中所述成核剂为两种或更多种第II族金属硝酸盐的组合, 涵盖其无水形式和水合形式的任何组合。

13. 根据任一前述权利要求所述的用途, 其中所述成核剂为硝酸锶和硝酸镁或其任何水合物形式的组合。

14. 根据任一前述权利要求所述的用途, 其中所述成核剂为硝酸钙和硝酸镁或其任何水合物形式的组合。

15. 根据任一前述权利要求所述的用途, 其中所述成核剂为硝酸镁和硝酸钡或其任何水合物形式的组合。

16. 根据任一前述权利要求所述的用途, 其中所述成核剂为硝酸锶和硝酸钡或其任何水合物形式的组合。

17. 根据任一前述权利要求所述的用途, 其中所述成核剂为硝酸锶、硝酸钡和硝酸镁或其任何水合物形式的组合。

18. 根据任一项权利要求所述的用途, 其中所述成核剂以高于在所述本体PCM中的溶解度极限的浓度存在。

19. 根据任一前述权利要求所述的用途, 其中所述成核剂以所述PCM的至少约0.1重量%存在。

20. 一种PCM, 包含:

至少一种金属硝酸盐水合物, 所述至少一种金属硝酸盐水合物选自包括以下的列表中的任一者或其组合:

硝酸锂、硝酸钠、硝酸钾、硝酸钙、硝酸钡、硝酸铟、硝酸铊、硝酸铋、硝酸铊、硝酸铋、硝酸铊、硝酸铋、任何镧系金属硝酸盐、硝酸铵、硝酸铝、硝酸铋、硝酸镓、硝酸镁、硝酸铅,

和/或其任何水合物形式;

和根据任一前述权利要求所述的成核剂。

21. 根据权利要求20所述的PCM, 其中除所述成核剂外, 所述PCM为多于一种金属硝酸盐和/或金属硝酸盐水合物的混合物。

22. 根据权利要求20和21中任一项所述的PCM, 其中所述PCM的熔融温度低于各所选择的组分单独的熔融温度。

23. 根据权利要求20至22中任一项所述的PCM, 其中通过改变所选择的金属硝酸盐和/或其水合物的量, 所述PCM的熔点能够被调节至数值范围内的特定点。

24. 根据权利要求20至23中任一项所述的PCM, 其中所述PCM为所选择的组分的低共熔混合物。

25. 根据权利要求20至24中任一项所述的PCM, 其中所述PCM为所选择的组分的二元低共熔混合物、三元低共熔混合物或四元低共熔混合物。

26. 根据权利要求20至25中任一项所述的PCM, 其中所述PCM包含: 约98重量%至99.6重量%的至少一种金属硝酸盐水合物、约0.2重量%至1重量%的硝酸铋或其任何水合物和约0.2重量%至1重量%的硝酸镁或其任何水合物。

27. 根据权利要求20至26中任一项所述的PCM, 其中所述PCM包含: 约0重量%至99.8重量%的硝酸钙四水合物; 约0重量%至1重量%的硝酸铋四水合物; 约0重量%至1重量%的硝酸镁六水合物; 约0重量%至1重量%的硝酸钡; 约0重量%至99.8重量%的硝酸锂三水合物; 约0重量%至50重量%的硝酸锰四水合物; 约0重量%至99.8重量%的硝酸锰六水合物; 约0重量%至99.8重量%的硝酸铊六水合物; 约0重量%至99.8重量%的硝酸铜六水合物; 约0重量%至40重量%的硝酸铜三水合物; 约0重量%至40重量%的硝酸铜半五水合物; 约0重量%至99.8重量%的硝酸铁九水合物; 约0重量%至10重量%的硝酸钠; 和约0重量%至30重量%的硝酸钾。

28. 根据权利要求20至27中任一项所述的PCM, 其中所述PCM包含: 约99.2重量%的硝酸钙四水合物、约0.4重量%的硝酸铋四水合物和约0.4重量%的硝酸镁六水合物。

29. 根据权利要求20至28中任一项所述的PCM, 其中所述PCM包含: 约99.3重量%的硝酸钙四水合物、约0.3重量%的硝酸钡和约0.4重量%的硝酸镁六水合物。

30. 根据权利要求20至29中任一项所述的PCM, 其中所述PCM包含: 约99.4重量%的硝酸钙四水合物、约0.3重量%的硝酸铋和约0.3重量%的硝酸镁二水合物。

31. 根据权利要求20至31中任一项所述的PCM, 其中所述PCM包含: 约57.2重量%的硝酸钙四水合物、约42.0重量%的硝酸锂三水合物、约0.4重量%的硝酸镁六水合物和约0.4重量%的硝酸铋四水合物。

32. 根据权利要求20至31中任一项所述的PCM, 其中所述PCM包含: 约40.0重量%的硝酸

钙四水合物、约29.4重量%的硝酸锂三水合物、约29.8重量%的硝酸铜六水合物、约0.4重量%的硝酸镁六水合物和约0.4重量%的硝酸镱四水合物。

33. 根据权利要求20至32中任一项所述的PCM,其中所述PCM包含:约32.1重量%的硝酸钙四水合物、约23.5重量%的硝酸锂三水合物、约23.8重量%的硝酸铜六水合物、约19.8重量%的硝酸锌六水合物、约0.4重量%的硝酸镁六水合物和约0.4重量%的硝酸镱四水合物。

34. 根据权利要求20至33中任一项所述的PCM,其中所述PCM包含:约24.0重量%的硝酸钙四水合物、约17.6重量%的硝酸锂三水合物、约17.9重量%的硝酸铜六水合物、约39.7重量%的硝酸锰六水合物、约0.4重量%的硝酸镁六水合物和约0.4重量%硝酸镱四水合物。

35. 根据权利要求20至34中任一项所述的PCM,其中所述PCM包含:约39.7重量%的硝酸钙四水合物、约59.5重量%的硝酸铜六水合物、约0.4重量%的硝酸镱四水合物和约0.4重量%的硝酸镁六水合物。

36. 根据权利要求20至35中任一项所述的PCM,其中所述PCM包含:约59.5重量%的硝酸钙四水合物、约39.7重量%的硝酸锌六水合物、约0.4重量%的硝酸镱四水合物和约0.4重量%的硝酸镁六水合物。

37. 根据权利要求20至36中任一项所述的PCM,其中所述PCM包含:约44.6重量%的硝酸钙四水合物、约54.6重量%的硝酸铁九水合物、约0.4重量%的硝酸镱四水合物和约0.4重量%的硝酸镁六水合物。

38. 根据权利要求20至37中任一项所述的PCM,其中所述PCM包含:约69.4重量%的硝酸锌六水合物、约29.8重量%的硝酸锂三水合物、约0.4重量%的硝酸镱四水合物和约0.4重量%的硝酸镁六水合物。

39. 根据权利要求20至38中任一项所述的PCM,其中所述PCM包含:约39.7重量%的硝酸铁九水合物、约34.1重量%的硝酸钙四水合物、约25.4重量%的硝酸锂三水合物、约0.4重量%的硝酸镁六水合物和约0.4重量%的硝酸镱四水合物。

40. 根据权利要求20至39中任一项所述的PCM,其中所述PCM包含:约14.7重量%的硝酸锰六水合物、约83.3重量%的硝酸锌六水合物、约1重量%的硝酸镱和约1重量%的硝酸钡。

41. 一种通过对成核中心进行机械操作来提高根据任一前述权利要求所述的PCM的结晶速率的方法,所述机械操作包括搅拌、再循环、泵送、声处理或其组合。

42. 根据权利要求41所述的提高结晶速率的方法,其中将一种或更多种生长的微晶分散在整个所述PCM中。

43. 根据权利要求41和42中任一项所述的提高结晶速率的方法,其中将成核剂分散在整个所述PCM中。

44. 根据权利要求41至43中任一项所述的提高结晶速率的方法,其中将一种或更多种生长的微晶分成更大数目的较小的微晶。

45. 一种制备根据权利要求20至40中任一项所述的PCM的方法,包括:

提供至少一种金属硝酸盐水合物和至少一种另外的金属硝酸盐和/或金属硝酸盐水合物,以及

在高于一种或更多种组分的熔融转变温度下加热混合物并搅拌以形成单一的可倾倒液体。

46. 根据权利要求45所述的制备PCM的方法,其中使用无水金属硝酸盐和/或水合数比最终PCM组合物中期望的低的金属硝酸盐水合物代替一种或更多种金属硝酸盐水合物,并添加一定量的水以提供所述最终PCM组合物。

47. 根据权利要求45和46中任一项所述的制备PCM的方法,其中使用水合数比所述PCM组合物中期望的高的金属硝酸盐水合物,并且通过一种或更多种无水金属硝酸盐和/或较小水合数的水合物金属硝酸盐除去过量的水或者用一种或更多种无水金属硝酸盐和/或较小水合数的水合物金属硝酸盐使过量的水饱和以提供所述最终PCM组合物。

48. 根据权利要求45至47中任一项所述的制备PCM的方法,其中使用金属硝酸盐溶液,并且用一种或更多种无水金属硝酸盐和/或较小水合数的水合物金属硝酸盐除去过量的水或者用一种或更多种无水金属硝酸盐和/或较小水合数的水合物金属硝酸盐使过量的水饱和以提供所述最终PCM组合物。

49. 根据权利要求45至48中任一项所述的制备PCM的方法,其中所述金属硝酸盐和/或金属硝酸盐水合物已经通过反应合成或生成。

50. 根据权利要求45至49中任一项所述的制备PCM的方法,其中所述PCM通过在使用以实现在特定的组合物的正确量的水的存在下由相应的碱性金属盐中和硝酸来形成。

51. 根据权利要求45至50中任一项所述的制备PCM的方法,其中所述PCM通过以下过程形成:在过量的水的存在下由相应的含金属的碱中和硝酸,然后用一种或更多种无水金属硝酸盐和/或较小水合数的水合物金属硝酸盐除去所述过量的水或者用一种或更多种无水金属硝酸盐和/或较小水合数的水合物金属硝酸盐使所述过量的水饱和以提供所述最终PCM组合物。

52. 根据权利要求45至51中任一项所述的制备PCM的方法,其中硝酸根之外的任何阴离子通过离子交换除去,或者用合适的金属盐沉淀然后进行物理分离来除去。

用作相变材料的基于金属硝酸盐的组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及作为相变材料 (phase-change material, PCM) 的金属硝酸盐水合物。更具体地, 本发明涉及金属硝酸盐水合物作为具有用以克服过冷 (sub-cooling) 的添加剂的 PCM。

背景技术

[0002] 潜热储存利用一阶相变 (固体到固体、固体到液体、液体到气体) 来储存热能。在首次加热时, 材料将表现出显热储存: 由于热被吸收, 温度会根据材料的比热容而上升。然后, 当由于发生相转变而吸收热能时, 温度在某个点保持恒定。一旦相变已经发生, 温度将再次上升, 因为在新相中发生显热储存。相对于显热储存的优点是可以在小得多的温度范围并以较小的体积储存相似量或更大量的热。

[0003] 具有高转变热的任何材料均可以用于潜热储存, 但是由于工程和实用性, 某些体系的操作比其他体系更可行。固体到固体相转变相对罕见, 液体到气体相变具有相关联的大体积变化并因此呈现相当大的工程挑战。为热储存而开发的大多数 PCM 表现出固体到液体转变。在固体熔化时, 其储存热-熔化潜热 (ΔH_f) - 当液体凝固时, 其释放所储存的热。

[0004] 在本领域中, 金属硝酸盐水合物是可以利用的一类 PCM。它们通常是低成本的, 在很多情况下是无毒的, 并且通常表现出大的熔化潜热。然而, 对于其应用而言存在必须克服的问题。如通常对于盐的水合物, 金属硝酸盐水合物表现出过冷, 该现象使材料可能在低于其熔点下保持液态而不自发结晶。溶液在动力学上保持陷于亚稳态中; 然而, 可以通过引入成核中心来实现结晶。

[0005] 成核是由于分子、原子或离子将其自身排列成连续的超结构而引起固相形成的初始过程。初始成核中心提供了固/液界面处的溶解或熔融材料可以排列在其上的位点, 并因此晶体生长。成核过程可以发生在本体液体中或者在特定的表面上。

[0006] 可以有意地引入成核中心。添加类似的微晶 (也被称为加晶种) 提供了成核位点, 并且在一些情况下可以影响所形成的晶体的晶体习性。成核中心也可以由物理过程例如声处理来形成。除了所讨论的材料之外, 具有特定的表面化学或形态的特定试剂也可以引发成核, 其通常被称为成核剂。

[0007] 然而, 对于许多金属硝酸盐水合物, 已知没有可以解决过冷问题的成核剂。此外, 这样的材料的结晶可能进行得缓慢, 限制了热功率输出 (来自结晶过程的热释放的速率)。

[0008] 成核剂对该成核剂向其提供过冷抑制的材料具有显著特异性, 并且在一些情况下, 可以在具有相似的化学、晶格结构和更高熔点的另外的结晶材料中发现成核剂。

[0009] 另一个问题是由金属硝酸盐水合物表现出的不同的熔融温度和结晶温度的范围, 该范围是广泛的并且可能处于对于某些应用不合适的点。

[0010] 本发明的至少一个方面的一个目的是消除或减轻至少一个或更多个前述问题。

[0011] 本发明的另一个目的是提供表现出最小过冷或没有过冷的改善的 PCM。

[0012] 本发明的另一个目的是提供可以在固体形式与液体形式之间重复可靠地热循环

的PCM。

[0013] 本发明的另一个目的是提供可以在固体形式与液体形式之间重复可靠地热循环的PCM,其中结晶速率通过物理手段例如但不限于搅拌或应用超声而提高。

[0014] 本发明的另一个目的是提供这样的PCM:其中通过将多于一种的金属硝酸盐和/或金属硝酸盐水合物组分共混、或者添加具有熔点降低作用的另外的化合物,熔融温度和结晶转变温度被降低或被调节或者是可选择的。

发明内容

[0015] 本发明涉及金属硝酸盐及其水合物与另外的金属硝酸盐水合物和/或金属硝酸盐的组合作为PCM的用途。这些材料是潜在廉价的并且通常一致地熔化,这是良好PCM的两个关键特性。

[0016] 本发明还涉及作为相变材料(PCM)的金属硝酸盐水合物。如以下更详细地讨论的,包含第II族金属硝酸盐的金属硝酸盐水合物PCM可以用作成核剂。

[0017] 本发明尤其涉及PCM制剂中多种化学物质的组合,所述多种化学物质共同起作用以引发金属硝酸盐PCM的成核。

[0018] 本发明还涉及公开了基于金属硝酸盐水合物的PCM的成核和结晶速率提高的物理机制。

[0019] 根据本发明的第一方面,提供了其中基于金属硝酸盐水合物的PCM被改善以使过冷减少或没有过冷的PCM组合物。

[0020] 由于这些原因,本发明中描述的基于金属硝酸盐水合物的PCM在不同行业中具有广泛的潜在应用。作为非限制性实例,所公开的PCM可以用于建筑中的温度控制或热缓冲。其也可以用于加热水或其他流体,或者用作可以实现使热材料快速冷却至无害温度的方法。本文中公开的一些PCM表现出低于环境的(sub-ambient)熔融转变,因此可以用于过程冷却、制冷和空气调节应用。由于如本文中描述的基于硝酸盐的PCM的相变温度被降低和调节的潜力,因此可以实现使用便宜、有效的低温热泵对PCM充载(charging)。因此,本发明是用于提供低排放、低成本加热和冷却方案的关键候选者。

[0021] 然而,为了成功应用基于金属硝酸盐的PCM,必须克服过冷的问题。

[0022] 已经发现基于金属硝酸盐的PCM可以在被称为加晶种的过程中利用所讨论的金属硝酸盐水合物的晶体自成核,例如硝酸钙四水合物的晶体可以用作用于基于硝酸钙四水合物的PCM的成核剂。已经发现,这避免了过冷,但是该方法需要在每次熔融转变之后加晶种,因为当材料被再充载时晶种也熔化。或者,可能固体硝酸钙四水合物整体从未被熔化,因此始终存在晶种,但是该方法可能是不可靠的,并导致受损的设计。

[0023] 存在可能发生通过加晶种进行成核的多种情况。本文中公开了具有凹陷(例如机械加工的凹槽)的薄金属板例如盘可以用于通过在高压下使晶种保持在所述凹陷(例如凹槽)中来引发过冷熔体中的结晶。通过弹出所述晶体产生成核点,并且可以进行本体材料的结晶。公开了该过程可以以重复的充载-卸载循环进行,从而实现可完全循环的PCM体系。

[0024] 本发明还涉及通过添加异质成核剂来克服过冷的方法。

[0025] 本发明中的另一个公开内容是可以用作成核剂的第II族硝酸盐的组合和第II族硝酸盐水合物。本文中公开了诸如硝酸铯、硝酸镁或硝酸钡的材料是用于基于金属硝酸盐

水合物的PCM的有效成核剂。

[0026] 本发明还包括通过其可以使基于一种或更多种金属硝酸盐水合物的PCM的结晶速率增加的物理手段,例如搅拌、再循环、泵送、声处理或其组合。这些方法用于将生长的微晶破碎成更多较小的微晶,为进一步的晶体生长提供更大的表面积,并将这样的颗粒分散在整个PCM中。

[0027] 本发明的一个优选实施方案为包含硝酸钙四水合物的具有添加剂硝酸锶和/或硝酸镁或任意其相应水合物的组合物,通过该组合物可以获得表现出最小过冷的可完全循环的PCM。该实施方案的扩展是用化学上非常相似的钡替代锶。

[0028] 本发明还涉及多种基于金属硝酸盐水合物的PCM,其中PCM的熔融转变温度通过添加至少一种其他金属硝酸盐或其水合物来调节。由此公开了其中操作温度范围可以根据需要而改变的多种不同PCM。作为本发明的一部分的另一个公开内容是利用作为本发明的一部分而公开的成核剂使这样的熔点降低的PCM有效地成核。

[0029] 根据本发明的第二方面,提供了金属硝酸盐或金属硝酸盐水合物作为具有基于第II族金属硝酸盐或金属硝酸盐水合物的成核剂的相变材料(PCM)的用途。

[0030] 成核可以通过用以克服过冷的加晶种过程(即,添加与PCM的组分化学特性相同的晶体)来实现。

[0031] 成核剂可以为具有多于一种不同的阳离子的硝酸盐。

[0032] 成核剂可以包含一种或更多种第II族金属硝酸盐和/或金属硝酸盐水合物。

[0033] PCM可以利用在熔融过程期间保持在高压(例如高于大气压)下的成核剂来成核。

[0034] 成核剂可以为PCM的一种或更多种组分的晶体,所述晶体已经通过处于金属样品表面上的裂纹中的高压区域中而在高于所述晶体的熔点下保持固态。

[0035] 金属样品可以例如为可以被弯曲以将成核剂释放到本体PCM中的具有机械加工的凹槽的薄金属盘。

[0036] 成核剂可以包含第II族金属硝酸盐例如硝酸镁或其任何水合物形式。

[0037] 成核剂可以包含第II族金属硝酸盐例如硝酸锶或其任何水合物形式。

[0038] 成核剂可以包含第II族金属硝酸盐例如硝酸钙或其任何水合物形式。

[0039] 成核剂可以包含第II族金属硝酸盐例如硝酸钡或其任何水合物形式。

[0040] 成核剂可以是两种或更多种第II族金属硝酸盐的组合,包括其无水形式和水合形式的任何组合。

[0041] 成核剂可以是硝酸锶和硝酸镁或其任何水合物形式的组合。

[0042] 成核剂可以是硝酸钙和硝酸镁或其任何水合物形式的组合。

[0043] 成核剂可以是硝酸镁和硝酸钡或其任何水合物形式的组合。

[0044] 成核剂可以是硝酸锶和硝酸钡或其任何水合物形式的组合。

[0045] 成核剂可以是硝酸锶、硝酸钡和硝酸镁或其任何水合物形式的组合。

[0046] 成核剂AB以高于在本体PCM中的溶解度极限的浓度存在。

[0047] 成核剂可以以PCM的至少约5重量%、约1重量%或约0.1重量%存在。

[0048] 根据本发明的第三方面,提供了PCM,其包含:

[0049] 至少一种金属硝酸盐水合物,所述至少一种金属硝酸盐水合物选自包括以下的列表中的任一者或其组合:

[0050] 硝酸锂、硝酸钠、硝酸钾、硝酸钙、硝酸钡、硝酸铟、硝酸铊、硝酸铋、硝酸铜、硝酸铁、硝酸锰、硝酸铬、硝酸锶、硝酸银、硝酸钇、硝酸锆、硝酸钛、任何镧系金属硝酸盐、硝酸铵、硝酸铝、硝酸铋、硝酸镓、硝酸镁、硝酸铅；

[0051] 和/或其任何水合物形式；

[0052] 和如本文中限定的成核剂。

[0053] 除成核剂外,PCM可以为多于一种金属硝酸盐和/或金属硝酸盐水合物的混合物。

[0054] PCM的熔融温度可以低于各所选择的组分单独的熔融温度。

[0055] 通常,通过改变所选择的金属硝酸盐和/或其水合物的量,能够将PCM的熔点调节至数值范围内的特定点。

[0056] PCM可以是所选择的组分的低共熔混合物。

[0057] PCM可以是所选择的组分的二元低共熔混合物、三元低共熔混合物或四元低共熔混合物。

[0058] PCM可以包含:约98重量%至99.6重量%的至少一种金属硝酸盐水合物、约0.2重量%至1重量%的硝酸锶或其任何水合物和约0.2重量%至1重量%的硝酸镁或其任何水合物。

[0059] PCM可以包含:约0重量%至99.8重量%的硝酸钙四水合物;约0重量%至1重量%的硝酸锶四水合物;约0重量%至1重量%的硝酸镁六水合物;约0重量%至1重量%的硝酸钡;约0重量%至99.8重量%的硝酸锂三水合物;约0重量%至50重量%的硝酸锰四水合物;约0重量%至99.8重量%的硝酸锰六水合物;约0重量%至99.8重量%的硝酸铋六水合物;约0重量%至99.8重量%的硝酸铜六水合物;约0重量%至40重量%的硝酸铜三水合物;约0重量%至40重量%的硝酸铜半五水合物;约0重量%至99.8重量%的硝酸铁九水合物;约0重量%至10重量%的硝酸钠;和约0重量%至30重量%的硝酸钾。

[0060] PCM可以包含:约99.2重量%的硝酸钙四水合物、约0.4重量%的硝酸锶四水合物和约0.4重量%的硝酸镁六水合物。

[0061] PCM可以包含:约99.3重量%的硝酸钙四水合物、约0.3重量%的硝酸钡和约0.4重量%的硝酸镁六水合物。

[0062] PCM可以包含:约99.4重量%的硝酸钙四水合物、约0.3重量%的硝酸锶和约0.3重量%的硝酸镁二水合物。

[0063] PCM可以包含:约57.2重量%的硝酸钙四水合物、约42.0重量%的硝酸锂三水合物、约0.4重量%的硝酸镁六水合物和约0.4重量%的硝酸锶四水合物。

[0064] PCM可以包含:约40.0重量%的硝酸钙四水合物、约29.4重量%的硝酸锂三水合物、约29.8重量%的硝酸铜六水合物、约0.4重量%的硝酸镁六水合物和约0.4重量%的硝酸锶四水合物。

[0065] PCM可以包含:约32.1重量%的硝酸钙四水合物、约23.5重量%的硝酸锂三水合物、约23.8重量%的硝酸铜六水合物、约19.8重量%的硝酸铋六水合物、约0.4重量%的硝酸镁六水合物和约0.4重量%的硝酸锶四水合物。

[0066] PCMA包含:约24.0重量%的硝酸钙四水合物、约17.6重量%的硝酸锂三水合物、约17.9重量%的硝酸铜六水合物、约39.7重量%的硝酸锰六水合物、约0.4重量%的硝酸镁六水合物和约0.4重量%的硝酸锶四水合物。

[0067] PCM可以包含:约39.7重量%的硝酸钙四水合物、约59.5重量%的硝酸铜六水合物、约0.4重量%的硝酸镉四水合物、和约0.4重量%的硝酸镁六水合物。

[0068] PCM可以包含:约59.5重量%的硝酸钙四水合物、约39.7重量%的硝酸锌六水合物、约0.4重量%的硝酸镉四水合物和约0.4重量%的硝酸镁六水合物。

[0069] PCM可以包含:约44.6重量%的硝酸钙四水合物、约54.6重量%的硝酸铁九水合物、约0.4重量%的硝酸镉四水合物和约0.4重量%的硝酸镁六水合物。

[0070] PCM可以包含:约69.4重量%的硝酸锌六水合物、约29.8重量%的硝酸锂三水合物、约0.4重量%的硝酸镉四水合物和约0.4重量%的硝酸镁六水合物。

[0071] PCM可以包含:约39.7重量%的硝酸铁九水合物、约34.1重量%的硝酸钙四水合物、约25.4重量%的硝酸锂三水合物、约0.4重量%的硝酸镁六水合物和约0.4重量%的硝酸镉四水合物。

[0072] PCM可以包含:约14.7重量%的硝酸锰六水合物、约83.3重量%的硝酸锌六水合物、约1重量%的硝酸镉和约1重量%的硝酸钡。

[0073] 根据本发明的第四方面,提供了通过对成核中心进行机械操作来提高根据任一前述权利要求的PCM的结晶速率的方法,所述机械操作包括搅拌、再循环、泵送、声处理或其组合。

[0074] 可以将一种或更多种生长的微晶分散在整个PCM中。

[0075] 可以将成核剂分散在整个PCM中。

[0076] 可以将一种或更多种生长的微晶分为更大数目的较小的微晶。

[0077] 根据本发明的第五方面,提供了制备如本文中限定和如第一方面至第四方面中任意限定的PCM的方法,其包括:

[0078] 提供至少一种金属硝酸盐水合物和至少一种另外的金属硝酸盐和/或金属硝酸盐水合物,以及

[0079] 在高于一种或更多种组分的熔融转变温度加热混合物并搅拌以形成单一的可倾倒液体。

[0080] 可以使用无水金属硝酸盐和/或水合数比最终PCM组合物中期望的低的金属硝酸盐水合物来代替一种或更多种金属硝酸盐水合物,并添加一定量的水以提供最终PCM组合物。

[0081] 可以使用水合数比PCM组合物中期望的高的金属硝酸盐水合物,并且通过一种或更多种无水金属硝酸盐和/或较小水合数的水合物金属硝酸盐(lower hydrate metal nitrate)除去过量的水或者用一种或更多种无水金属硝酸盐和/或较小水合数的水合物金属硝酸盐使过量的水饱和以提供最终PCM组合物。

[0082] 可以使用金属硝酸盐溶液,并且用一种或更多种无水金属硝酸盐和/或较小水合数的水合物金属硝酸盐除去过量的水或者用一种或更多种无水金属硝酸盐和/或较小水合数的水合物金属硝酸盐使过量的水饱和以提供最终PCM组合物。

[0083] 金属硝酸盐和/或金属硝酸盐水合物可以已经通过反应合成或生产。

[0084] PCM可以通过在用以实现特定组成的正确量的水的存在下由相应的碱性金属盐和硝酸来形成。

[0085] PCM可以通过以下过程形成:在过量的水的存在下由相应的含金属的碱(metal

bases)中和硝酸,然后用一种或更多种无水金属硝酸盐和/或较小水合数的水合物金属硝酸盐除去所述过量的水或者用一种或更多种无水金属硝酸盐和/或较小水合数的水合物金属硝酸盐使所述过量的水饱和以提供最终PCM组合物。

[0086] 硝酸根之外的任何阴离子可以通过离子交换除去,或者用合适的金属盐沉淀然后进行物理分离来除去。

附图说明

[0087] 现在将参照以下附图来描述本发明,其中:

[0088] 图1是根据本发明的一个实施方案的填充有钙四水合物并且具有位于其中的可弯曲金属盘的袋子的图示。

[0089] 图2示出了根据本发明的一个实施方案的从通过使位于其中的金属盘弯曲产生的成核中心进行的晶体生长。

[0090] 图3是图1中示出的袋子的图示,其中金属盘已经被弯曲以引发硝酸钙四水合物的成核,以在成核点处提供上升至42.3°C的温度。

[0091] 图4是图2中示出的袋子的图示,其中在使材料完全结晶之后,温度上升至约43°C。

[0092] 图5示出了根据本发明的另一个实施方案的包含两个硝酸镧四水合物晶体(圈出的)的熔融盐的小瓶。

[0093] 图6示出了在环境条件下,容纳有硝酸钙四水合物的小瓶、容纳有硝酸钙四水合物分别与成核剂A和B的小瓶、以及同时包含成核剂A和成核剂B二者的硝酸钙四水合物的小瓶的比较。在该图中,成核剂A和B分别被限定为硝酸镁六水合物和硝酸镧四水合物。

[0094] 图7示出了纯硝酸钙四水合物的样品和包含硝酸镁六水合物和硝酸镧四水合物成核剂的硝酸钙四水合物的样品的初始热循环。

[0095] 图8示出了如与图6中限定的相同的样品在约200小时之后的热循环。

[0096] 图9示出了填充有如本发明中公开的PCM的热电池的充载和卸载循环。

[0097] 图10示出了填充有仅由硝酸钙四水合物组成的PCM的热电池的两个充载和卸载循环。

[0098] 图11示出了与图10中进行充载和卸载的热电池相同的热电池在添加硝酸镧四水合物和硝酸镁六水合物成核剂之后的两个充载和卸载循环。

[0099] 图12和图13示出了包含不同量的硝酸锌六水合物的硝酸钙四水合物的热循环。

[0100] 图14示出了一种包含硝酸锌六水合物和成核剂的特定硝酸钙四水合物样品在3层量热法装置(3-layer calorimetry set up)中的热循环。应注意在x轴上的轴中断。

[0101] 图15示出了不具有任何成核剂的包含硝酸锂三水合物的硝酸钙四水合物的特定组合物在3层量热法装置中的热循环。

[0102] 图16示出了具有成核剂的包含硝酸锂三水合物的硝酸钙四水合物的特定组合物在3层量热法装置中的热循环。

[0103] 图17至图19示出了包含不同量的硝酸铜六水合物的硝酸钙四水合物的示例性热循环。

[0104] 图20示出了具有成核剂的包含硝酸铜六水合物的硝酸钙四水合物的特定组合物在3层量热法装置中的热循环。

机械加工的凹槽)的薄金属板(例如盘)以产生晶种。据信在机械加工的凹槽的裂纹中的微晶处在高压下,因此其在本体变得熔融的加热步骤期间不熔融。当使盘弯曲时,微晶被弹到本体中,提供成核中心,从该成核中心可以迅速地发生进一步的晶体生长。

[0122] 本发明人已经发现,使这样的盘弯曲与结晶金属硝酸盐水合物接触可以用于将微晶加载到盘中的前述机械加工的凹槽中,微晶随后可以用于提供成核点。

[0123] 因此,将金属硝酸盐水合物封装在装配有能够在足够的局部压力下将微晶保持在凹槽内的具有凹槽的可弯曲金属片的容器中,提供通过原位晶种释放进行成核的途径。

[0124] 本发明还公开了用于金属硝酸盐水合物的异质成核剂,所述异质成核剂被定义为在本体PCM的熔融转变温度附近的温度下呈固相的材料。本文中公开了虽然单独的金属硝酸盐或其水合物可能无法充当成核剂,但是当存在两种或更多种这样的物质时,则获得在最小过冷或没有过冷的情况下可靠成核的PCM。

[0125] 已经发现,多于一种金属硝酸盐水合物或无水金属硝酸盐的组合提供了用于金属硝酸盐水合物和具有熔点降低剂的金属硝酸盐水合物的成功的成核剂。通常将预期充当异质成核剂的任何添加剂应单独起作用,但是出乎意料的是,单独的硝酸盐或其水合物不使PCM成核,而仅在组合时才起作用。

[0126] 不希望受任何特定理论的约束,本文中提出硝酸镁和硝酸铯与硝酸钙的组合形成包含铯-镁-钙硝酸盐的三金属复合物。已知存在类似的三金属磷酸盐物质(CAS号:61114-28-1)。本发明人提出这样的三金属物质可以用硝酸根阴离子形成,并且该物质是用于所公开的基于金属硝酸盐的PCM的活性成核剂。当将一对阳离子添加到饱和硝酸钙溶液中时,可以在所公开的PCM制剂中发生该物质的形成。

[0127] 一个可选理论是,一种阳离子在浸入硝酸盐溶液例如熔融的硝酸钙四水合物中时会改变另一者的晶体表面或微晶面。

[0128] 在本发明中,确定了第II族金属硝酸盐及其相应水合物可以是用于基于金属硝酸盐的PCM的有效成核剂。通常,第II族硝酸盐可以作为金属硝酸盐水合物或无水金属硝酸盐来购买。已知这些材料具有不同的晶体结构,并且通常形成为不同的粒径和尺寸,因此作为成核剂将表现不同。通过水合或重结晶,可以将所选择的金属硝酸盐或其水合物转化为不同的水合物或无水形式,从而得到用于基于金属硝酸盐的PCM的不同的潜在成核剂。

[0129] 已经发现PCM的缓慢结晶限制包含所述PCM的能量储存体系的热输出功率。本发明的一个方面为通过应用多种方法将生长的微晶破碎成大量较小的微晶、将微晶分散在整个PCM中、以及将成核剂分散在整个PCM中来克服该问题。作为基于金属硝酸盐的PCM的缓慢结晶的解决方案,公开了作为本发明的一部分的诸如搅拌、再循环、泵送、声处理或其组合的方法。

[0130] 本发明的另一个方面是包含熔点降低剂和/或有效成核剂的基于金属硝酸盐水合物的PCM的制备方法。

[0131] 本发明中公开的PCM制剂可以通过金属离子前体与硝酸根离子源的反应来制备,其中金属前体可以是金属氧化物、金属碳酸盐、金属氢氧化物、带有硝酸根之外的阴离子的金属盐或其组合。

[0132] 本发明中公开的PCM制剂可以通过添加可商购的金属硝酸盐水合物或无水金属硝酸盐,或者通过将无水金属硝酸盐和得到金属硝酸盐水合物所需量的水组合来制备。

[0133] 当需要呈无水的形式时,金属硝酸盐水合物可以通过加热、在减压下、原位脱水(即,在PCM内)或其组合来脱水以提供用于所公开的PCM制剂中的无水盐。

[0134] 当使用带有硝酸根之外的阴离子的金属盐来制备本文中公开的PCM时,可以通过离子交换或用合适的金属硝酸盐沉淀(这将提供不溶的产物,其可以通过物理手段除去)来实现原始阴离子的除去。

[0135] 以下给出本发明的非限制性实施例:

[0136] 实施例1

[0137] 图1描绘了一般地指定为10的袋子的图示,所述袋子填充有钙四水合物并且具有位于其中的可弯曲金属盘12。可弯曲金属盘12具有许多表面凹槽。

[0138] 在这样的体系中,在热封、再熔并允许小袋冷却至室温之后,可以通过使金属盘12弯曲实现结晶,在金属盘12的附近产生成核中心,如图2中所示。

[0139] 可以使用热成像相机跟踪热释放,如图3和图4中所示。

[0140] 在图3中,已经通过金属盘的弯曲引发硝酸钙四水合物($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)的成核。在形成晶体的区域中,温度上升至 42.3°C 。

[0141] 在图3中,在小袋完全结晶时,温度已经上升至 42.8°C 至 42.9°C 。

[0142] 本发明人发现可以通过该方法使袋子的内容物再熔数次并可靠地结晶,从而提供用于引发硝酸钙四水合物结晶的技术。

[0143] 实施例2

[0144] 硝酸锶可容易地以无水形式获得,并且四水合物可以通过在低温下使饱和溶液重结晶从水中形成。

[0145] 将硝酸锶四水合物添加到过冷的硝酸钙四水合物的小瓶中没有引起结晶。

[0146] 图5示出了包含两个硝酸锶四水合物晶体(圈出的)的熔融盐的小瓶20。可以清楚地看到没有发生结晶。

[0147] 然而,发现将硝酸镁六水合物添加至硝酸钙四水合物和硝酸锶四水合物晶体的这种混合物中引起了硝酸钙四水合物的成核。

[0148] 图6示出了在低于硝酸钙四水合物的凝固转变温度的温度下,容纳有硝酸钙四水合物和各单独的成核剂的小瓶、以及同时容纳有两种成核剂的小瓶的比较。明显地看出纯硝酸钙四水合物的小瓶(30)以及仅包含硝酸镁六水合物(A)的硝酸钙四水合物的小瓶(40)或仅包含硝酸锶四水合物(B)的硝酸钙四水合物的小瓶(50)都是过冷的。然而,可以看出容纳有硝酸钙四水合物以及A成核剂和B成核剂二者的小瓶(60)已经结晶。

[0149] 发现硝酸镁六水合物和硝酸锶四水合物的这种组合是可重复热循环的、可靠结晶的,其中纯硝酸钙四水合物或者仅包含成核剂的两种组分中的一者的硝酸钙四水合物的样品将过冷而不成核。

[0150] 图7示出了纯硝酸钙四水合物的样品和包含硝酸镁六水合物成核剂和硝酸锶四水合物成核剂的硝酸钙四水合物的样品的初始热循环。没有观察到纯硝酸钙四水合物的成核,而在包含本文中公开的成核剂的样品中可以看到结晶稳定期和随后的熔融转变。

[0151] 图8示出了如与图6中限定的相同的样品在约200小时之后的热循环。在所示出的循环与图7中示出的循环之间没有观察到熔融和结晶稳定期的变化。因此,发现在本发明中公开的成核剂在延长的热循环期间是有效的。

[0152] 实施例3

[0153] 将一定量的碳酸钙添加到硝酸溶液中,使得实现钙离子与硝酸根离子约1:2的摩尔比。将硝酸溶液的浓度选择为使得最终混合物中的总水含量与硝酸钙四水合物的组成(约30重量%的水)相匹配,将由反应产生的中和水考虑在内。然后在搅拌下添加一定量的无水硝酸铯和相对于硝酸铯约4当量的量的水。然后添加一定量的商购硝酸镁六水合物以提供最终的PCM组合物。

[0154] 实施例4

[0155] 将包含硝酸钙四水合物、硝酸铯四水合物和硝酸镁六水合物的PCM引入到安装有换热器的热电池装置中,所述换热器具有入口管和出口管,传热流体可以经由入口管和出口管循环通过电池。然后,通过使被加热或冷却的传热流体循环通过换热器而对PCM进行热循环,并通过测量换热器的入口和出口的流量和温度来确定能量。

[0156] 图9示出了热电池-PCM装置的标准充载和卸载循环。当充载时可以在约43°C下观察到稳定期,并且在使冷的传热流体通过换热器以卸载时,发生结晶,以提供在约35°C下的结晶稳定期。

[0157] 实施例5

[0158] 准备了与实施例4中描述的热电池装置相似的热电池装置,但填充有纯硝酸钙四水合物。图10示出了该热电池的两个充载和卸载循环。发现在卸载时,材料将过冷降低至约27°C,在该点之后发生成核,产生约30°C的稳定期温度。由于本体PCM在卸载开始之前未完全熔融,因此成核是通过电池中存在的晶种驱动的。

[0159] 然后将硝酸铯四水合物和硝酸镁六水合物添加到电池中并重复测试。电池在添加成核剂之后的充载和卸载曲线在图11中示出。发现PCM成核的温度上升至约31°C,并发现稳定期温度上升至35°C。由此证明向硝酸钙四水合物中添加成核剂是使PCM的成核性能和结晶性能改善的有效方法。

[0160] 实施例6

[0161] 从硝酸锌的六水合物形式和硝酸钙的四水合物形式开始:将量的范围为总样品重量的约5重量%至50重量%的硝酸锌六水合物与余量的一定量的硝酸钙四水合物一起混合。将硝酸盐水合物的混合物加热至高于硝酸钙四水合物的熔融转变温度(约43°C)约2°C至5°C。保持该温度,搅拌混合物直至获得澄清、无色、均质的液体。然后将液体转移到受控热循环装置中,并重复地冷却和加热,同时使用热电偶记录内部温度。

[0162] 图12和图13中给出了示例性热循环。

[0163] PCM混合物的成核可以通过低温(如图12和图13中的情况)、加晶种或通过添加成核剂来引发。在添加少量硝酸镁六水合物和硝酸铯四水合物的晶体时,成核在过冷熔体中被引发。制备了包含硝酸镁六水合物-硝酸铯四水合物成核剂的硝酸钙四水合物和硝酸锌四水合物的低共熔混合物并将其添加到塑料小袋中,随后将塑料小袋密封并放置在3层量热法装置中并进行热循环。

[0164] 图14中给出了一个示例性热循环。

[0165] 在存在成核剂的情况下观察到最小的过冷。

[0166] 由此确定了包含硝酸钙四水合物和硝酸锌六水合物的几种PCM组合物,并且量化了实现的熔点降低程度。

[0167] 实施例7

[0168] 从无水硝酸锂和硝酸钙的四水合物形式开始:向无水硝酸锂中添加水使得获得三水合物组合物(56.79%LiNO₃、43.91%H₂O)。将一定量的硝酸钙四水合物添加到该材料中,使得所得的PCM包含约40%至95%的硝酸钙四水合物和余量的硝酸锂三水合物。将硝酸盐水合物的混合物加热至高于硝酸钙四水合物的熔融转变温度(约43℃)约2℃至5℃。保持该温度,搅拌混合物直至获得澄清、无色、均质的液体。然后将液体转移到塑料小袋中,随后将塑料小袋密封并放置在3层量热法装置中并进行热循环。

[0169] 图15中给出了一种特定PCM组合物的一个示例性热循环。

[0170] 在添加少量硝酸镁六水合物和硝酸镉四水合物的晶体时,不需要冷却至显著低的温度就可以在过冷熔体中引发成核。图16中给出了添加成核剂之后的一个示例性热循环。观察到在添加成核剂时过冷明显减少。

[0171] 使用该方法,获得包含硝酸钙四水合物和硝酸锂三水合物的一系列材料的熔融温度/结晶温度和能量密度。

[0172] 实施例8

[0173] 从硝酸铜的半五水合物形式和硝酸钙四水合物开始:向硝酸铜半五水合物中添加水,使得在添加全部量的水时获得硝酸铜六水合物(63.44%Cu(NO₃)₂、36.53%H₂O)的组合物。将一定量的硝酸钙四水合物添加到该材料中,使得所得的PCM包含约20%至95%的硝酸钙四水合物和硝酸铜六水合物。将硝酸盐水合物的混合物加热至高于硝酸钙四水合物的熔融转变温度(约43℃)约2℃至5℃。保持该温度,搅拌混合物直至获得澄清、蓝色、均质的液体。然后将液体转移至受控热循环装置中,并重复地冷却和加热,同时使用热电偶记录内部温度。PCM混合物的成核可以通过低温、加晶种或添加成核剂来引发。

[0174] 图17至图19中给出了示例性热循环。

[0175] 在添加少量硝酸镁六水合物和硝酸镉四水合物的晶体时,在过冷熔体中引发成核。然后将液体转移到塑料小袋中,随后将塑料小袋密封并放置在3层量热法装置中并进行热循环。

[0176] 图20中给出了包含成核剂的PCM的一个示例性热循环。

[0177] 观察到很少的过冷。

[0178] 由此确定了包含硝酸钙四水合物和硝酸铜六水合物的几种PCM组合物,并且量化了实现的熔点降低程度。

[0179] 实施例9

[0180] 从硝酸锰的四水合物形式和硝酸锌六水合物开始:向硝酸锰四水合物中添加水,使得在添加全部量的水时获得硝酸锰六水合物(62.37%Mn(NO₃)₂、37.63%H₂O)的组合物。将一定量的硝酸锌六水合物添加至该材料中,使得所得的PCM包含约15%至85%的硝酸锌六水合物和余量的硝酸锰六水合物。将硝酸盐水合物的混合物加热至约40℃。保持该温度,搅拌混合物直至获得澄清、略带粉红色、均质的液体。然后将液体转移到受控热循环装置中,并重复地冷却和加热,同时使用热电偶记录内部温度。PCM混合物的成核可以通过低温、加晶种或添加成核剂来引发。

[0181] 图21和图22中给出了不具有成核剂的示例性热循环。在这种情况下,在所有样品的熔融转变保持大致平坦的同时,实现了熔点的变化。

[0182] 由此确定了包含硝酸锰六水合物和硝酸锌六水合物的几种PCM组合物,并且量化了实现的熔点降低程度。

[0183] 为了克服过冷,将基于硝酸镁、硝酸锶和硝酸钡的组合物成核剂添加到硝酸锰六水合物和硝酸锌六水合物的一个组合的样品(样品23)中。然后使用3层量热法装置对所得的PCM进行热循环。图23中给出热循环数据。与如在图21中详细描述纯样品23形成鲜明对比的是,观察到很少的过冷。由此确定了硝酸镁、硝酸锶和硝酸钡的组合物是用于共混的硝酸锌六水合物和硝酸锰六水合物PCM的有效成核剂。

[0184] 虽然以上已经描述了本发明的具体实施方案,但是将理解的是,对所描述的实施方案的偏离仍可能落在本发明的范围内。例如,可以使用金属硝酸盐或金属硝酸盐水合物的任何合适类型的组合。此外,可以使用任何合适类型的第II族金属硝酸盐或金属硝酸盐水合物作为成核剂。

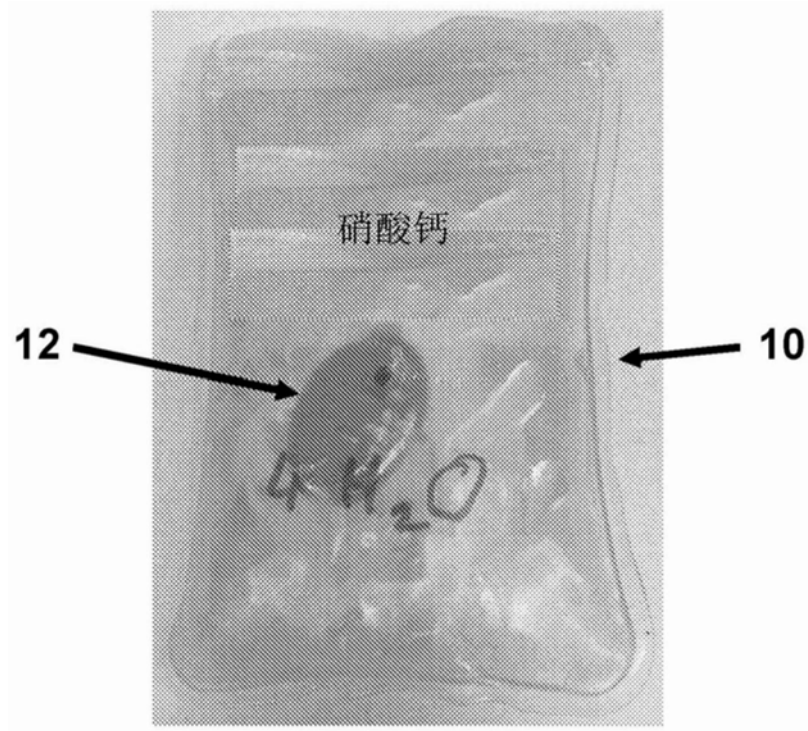


图1

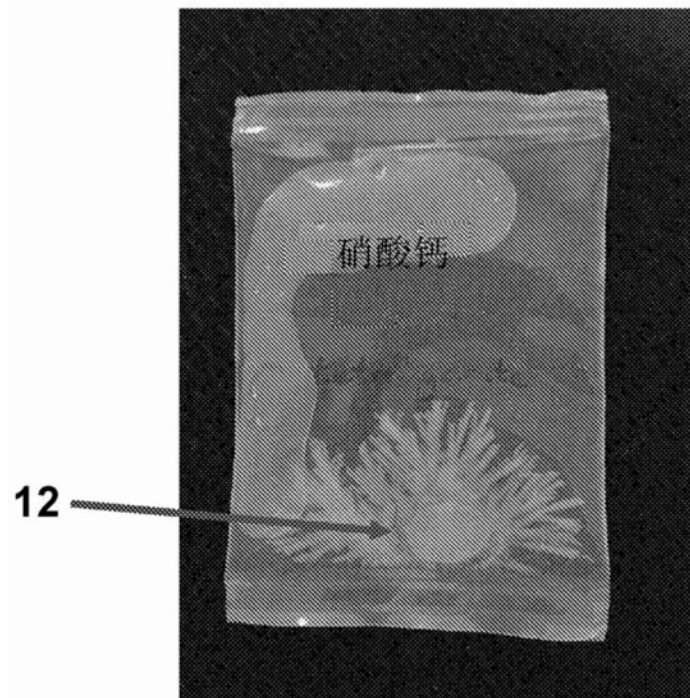


图2

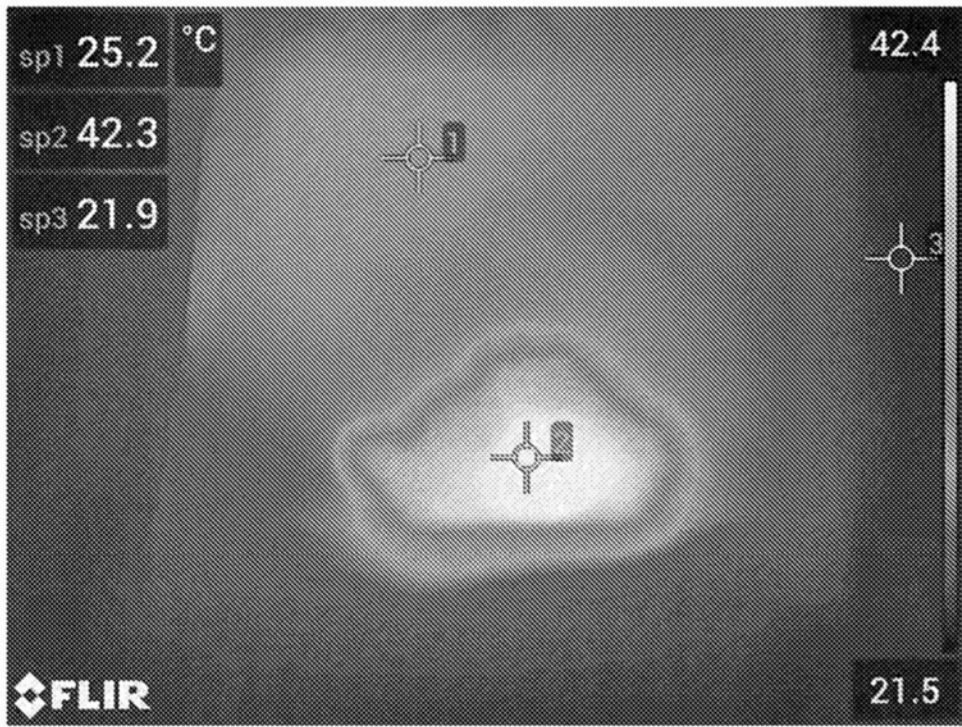


图3

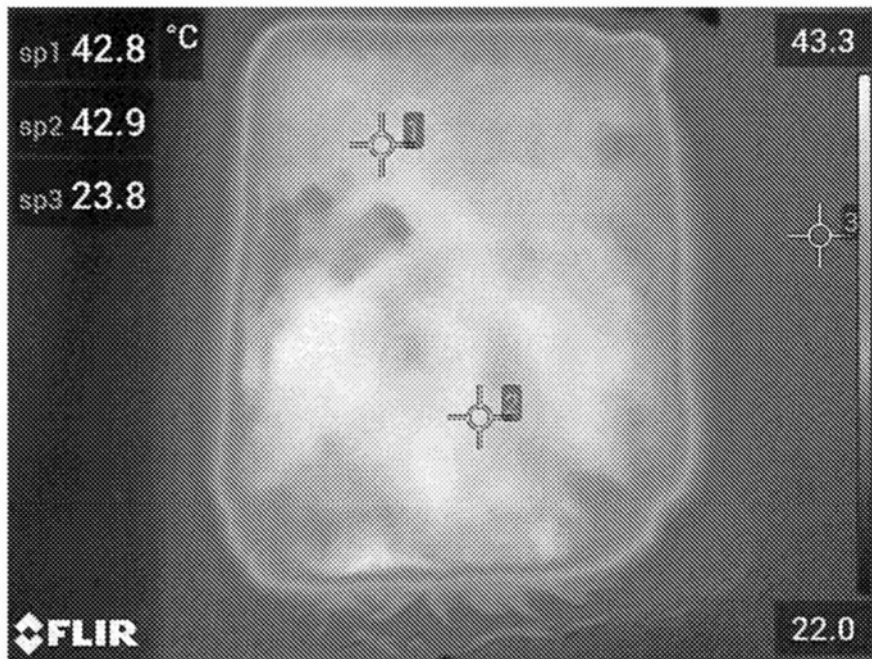


图4

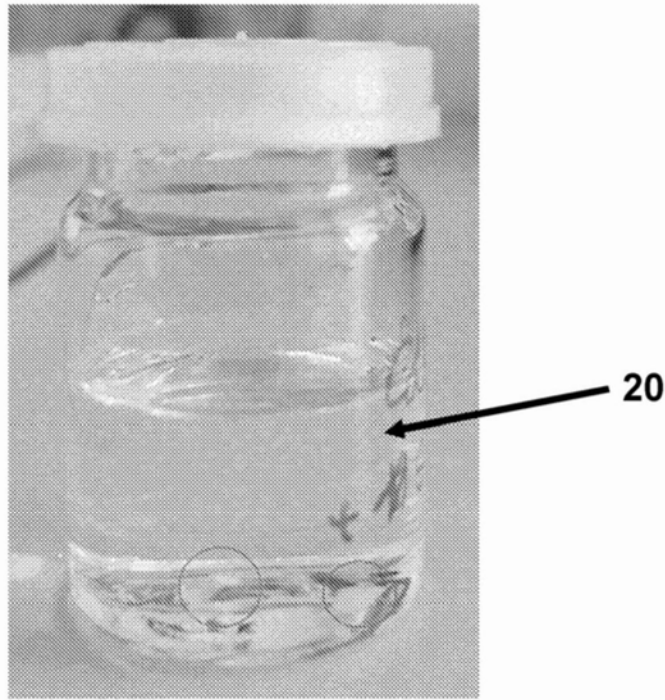


图5

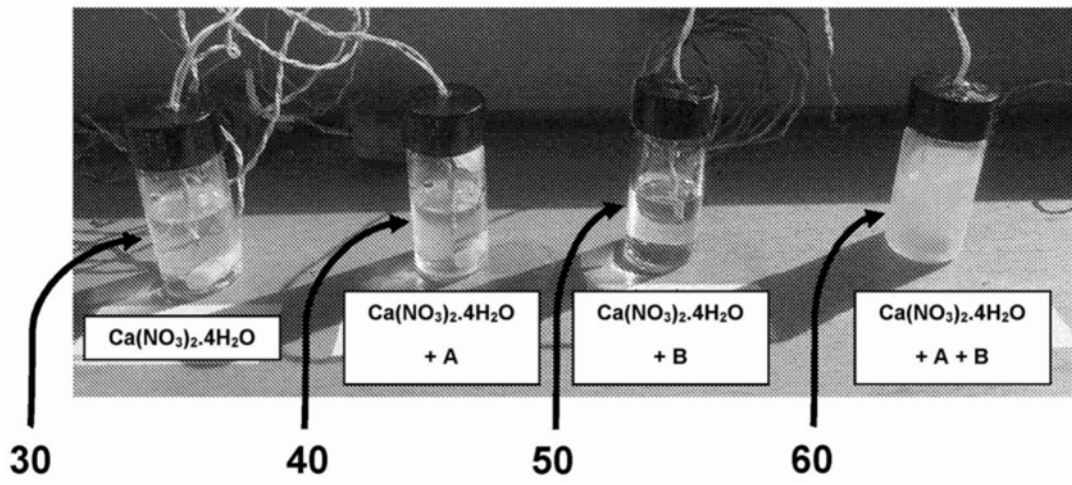


图6

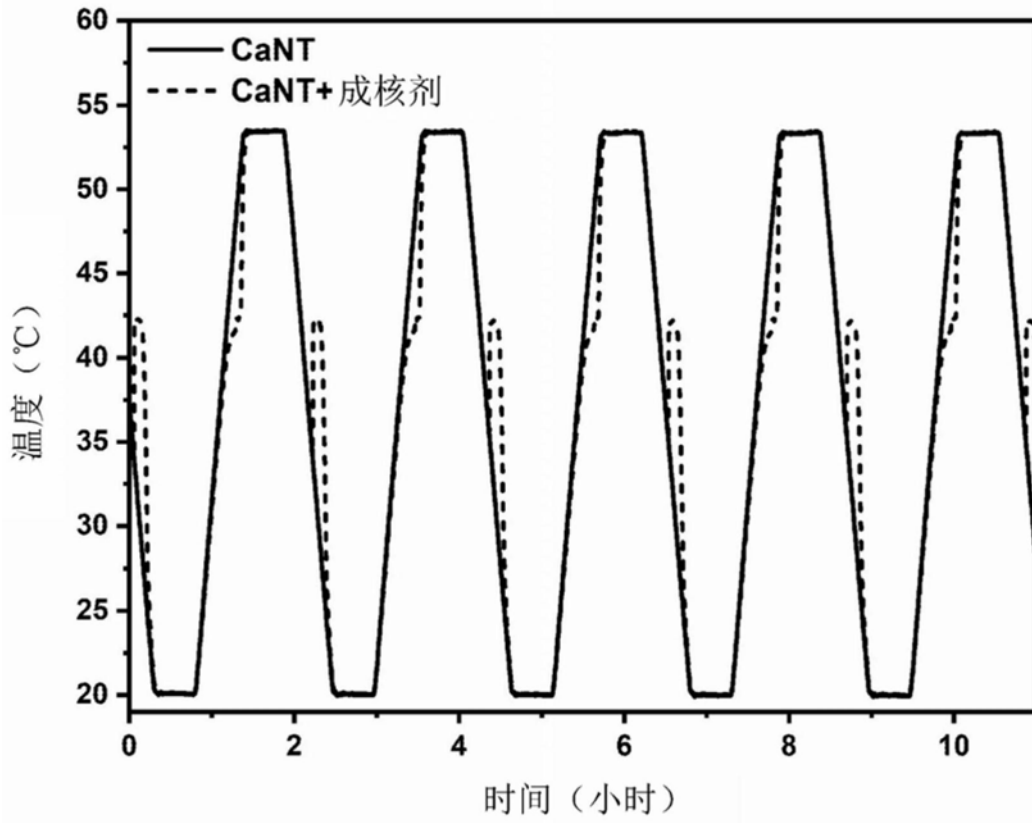


图7

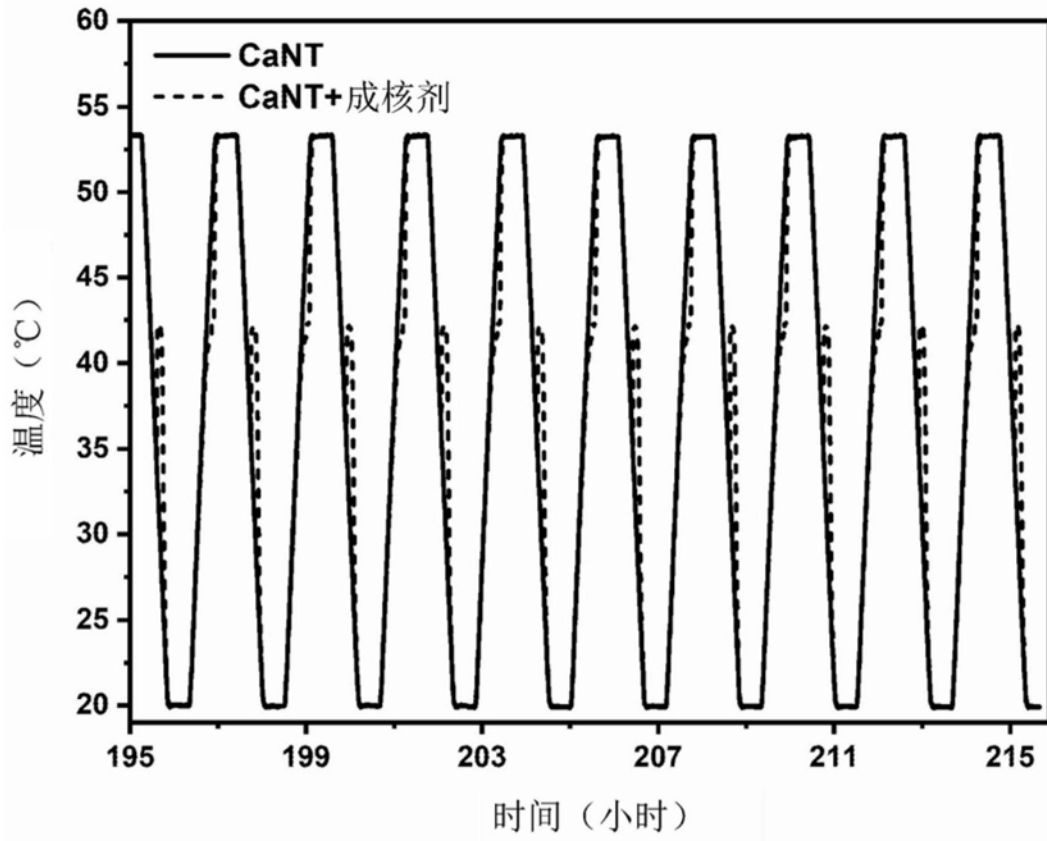


图8

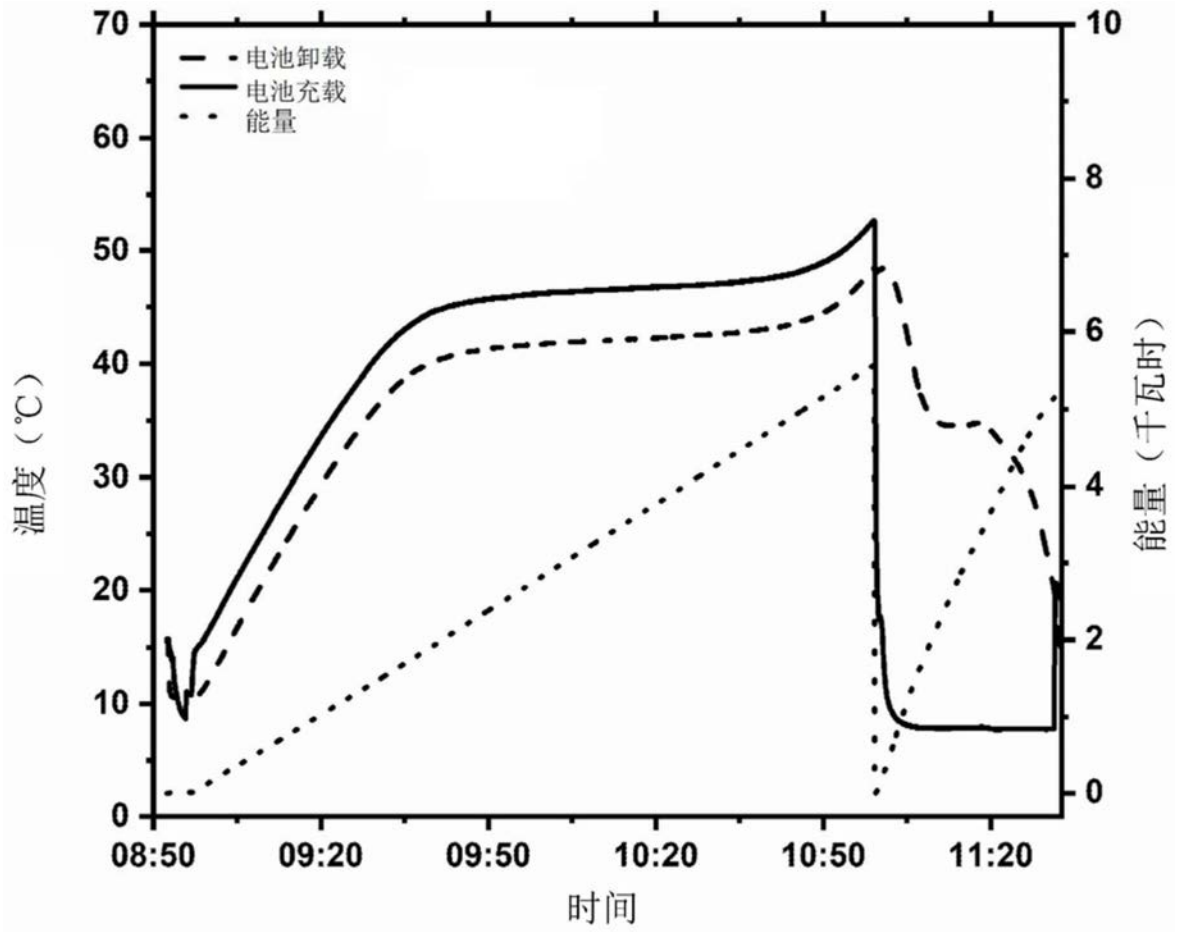


图9

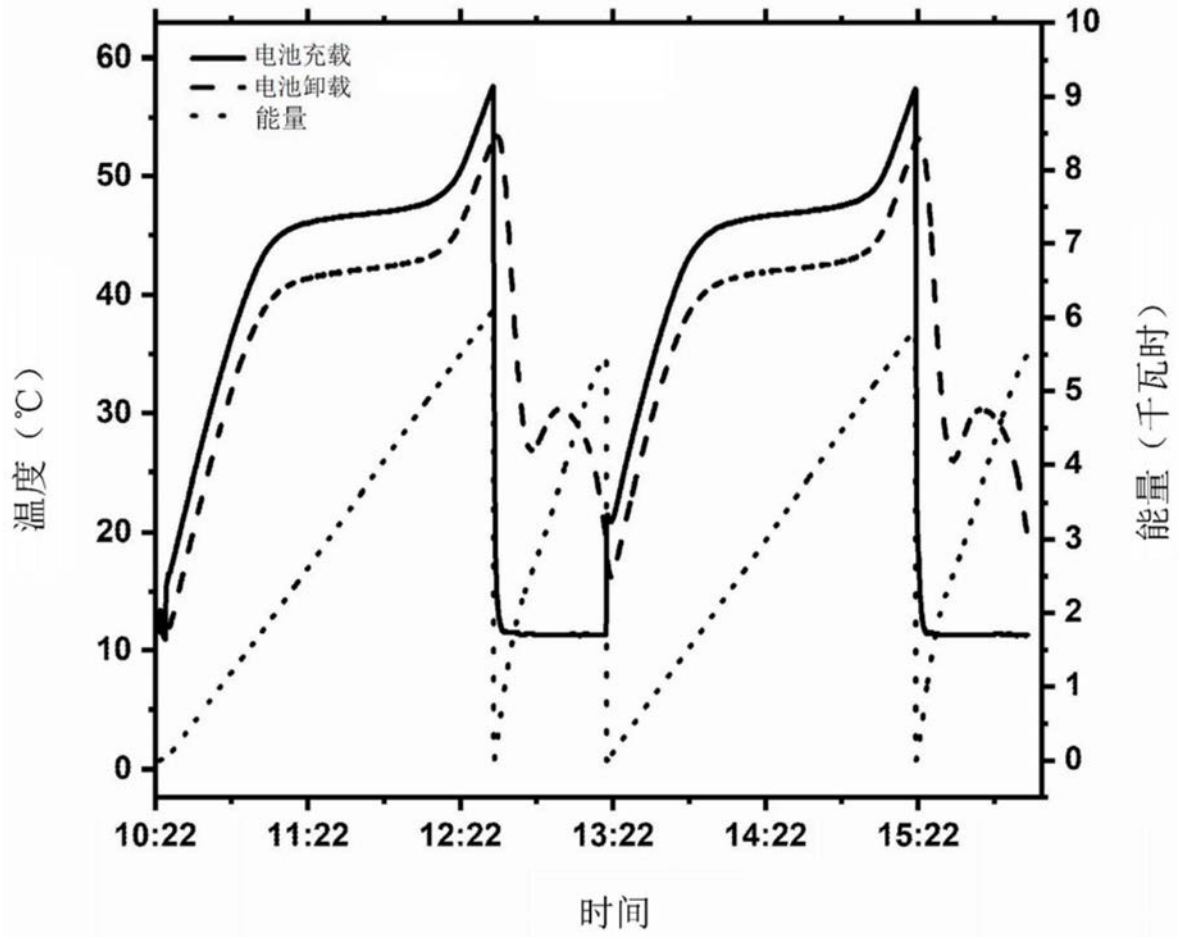


图10

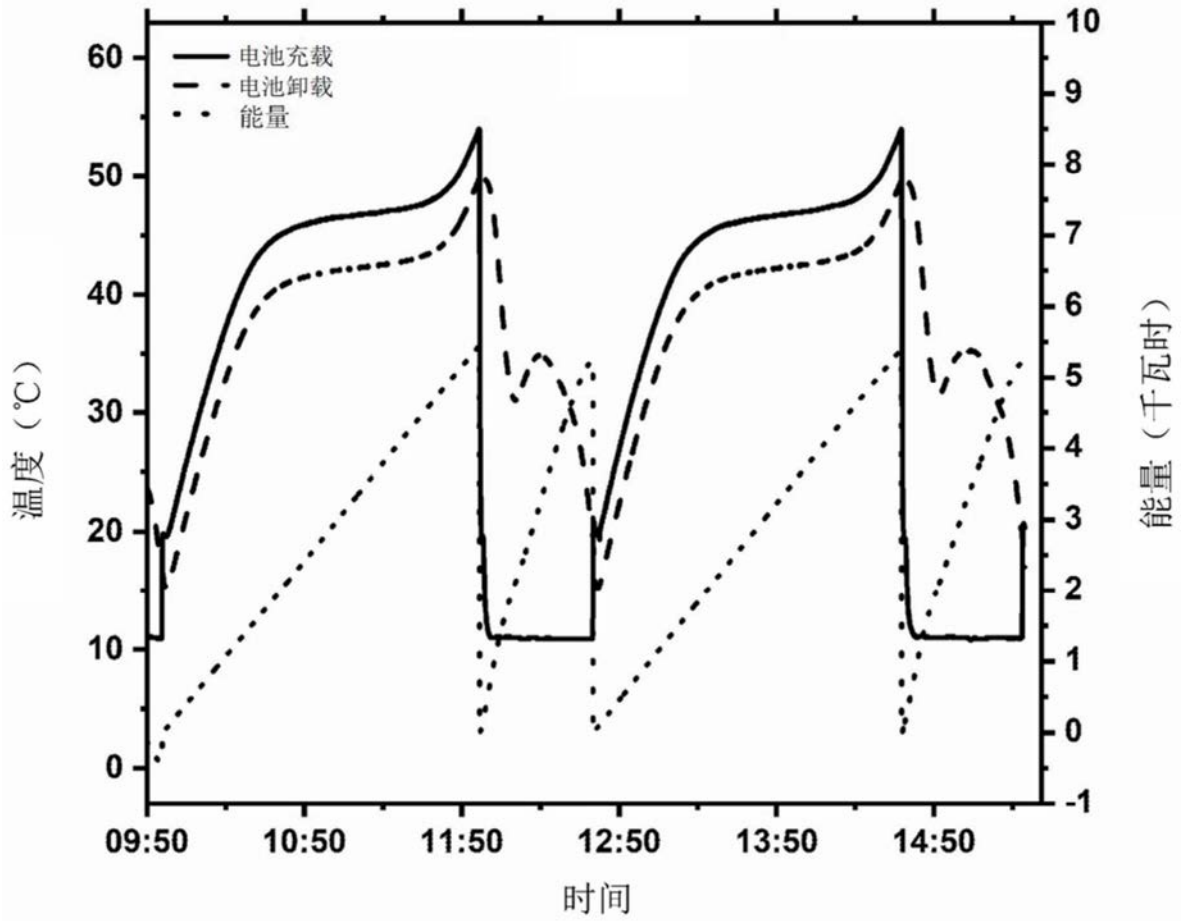


图11

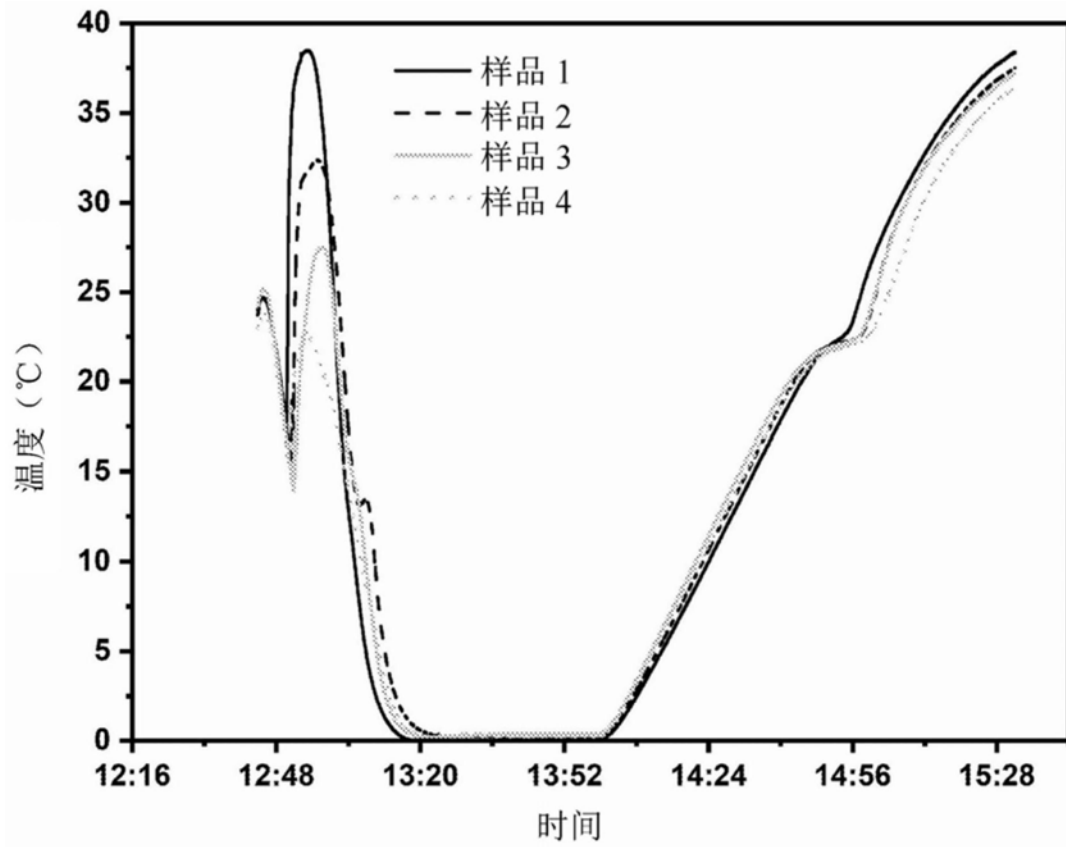


图12

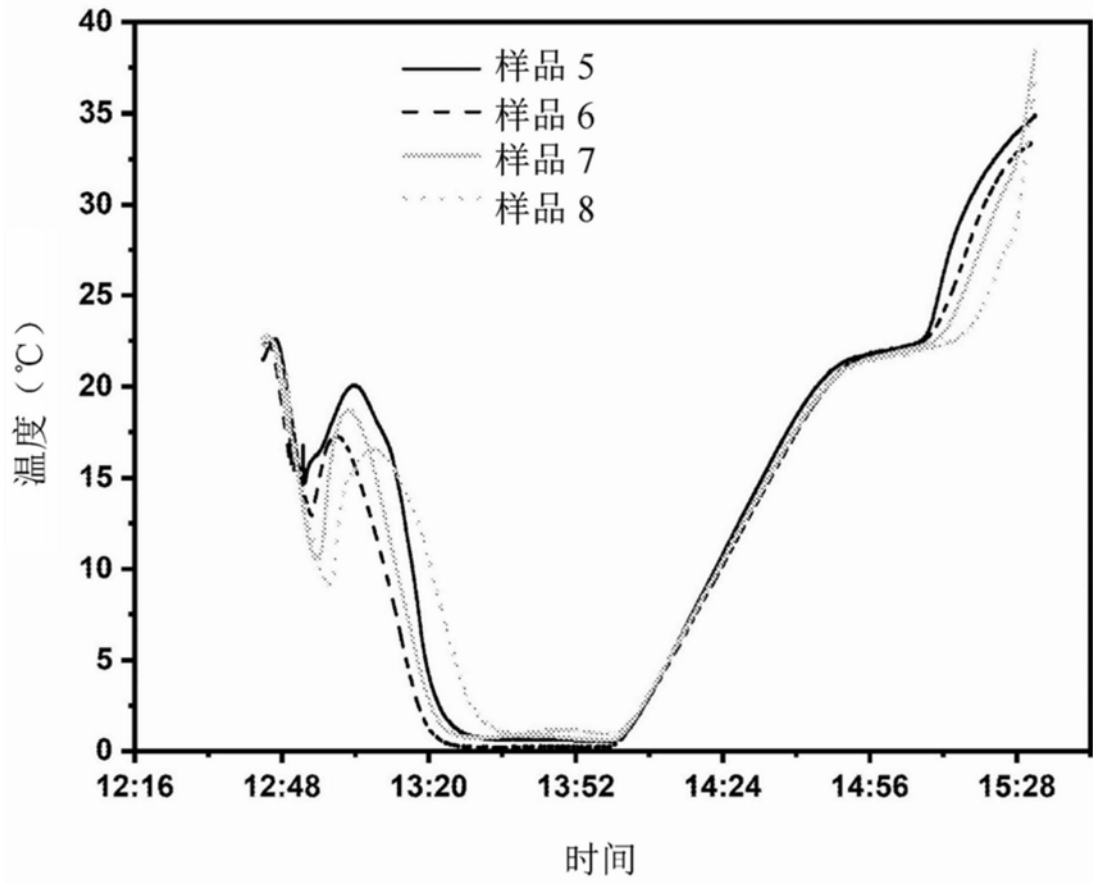


图13

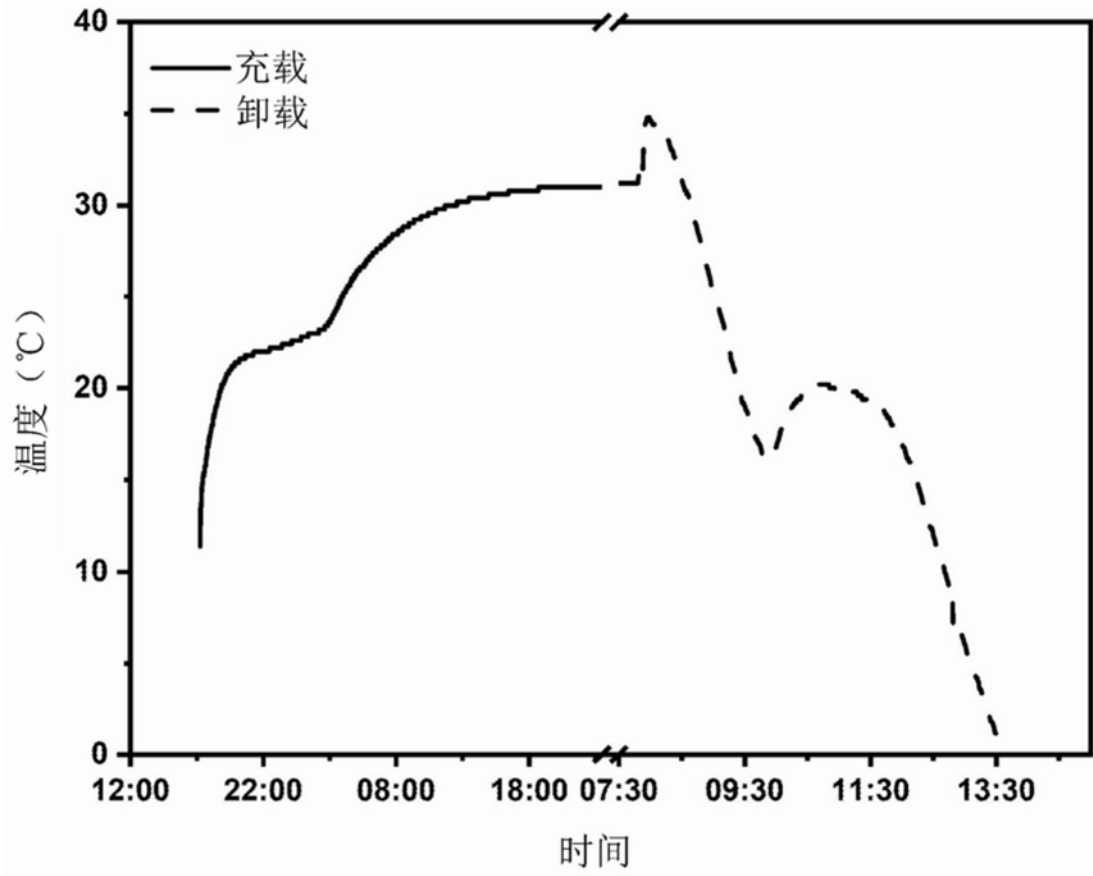


图14

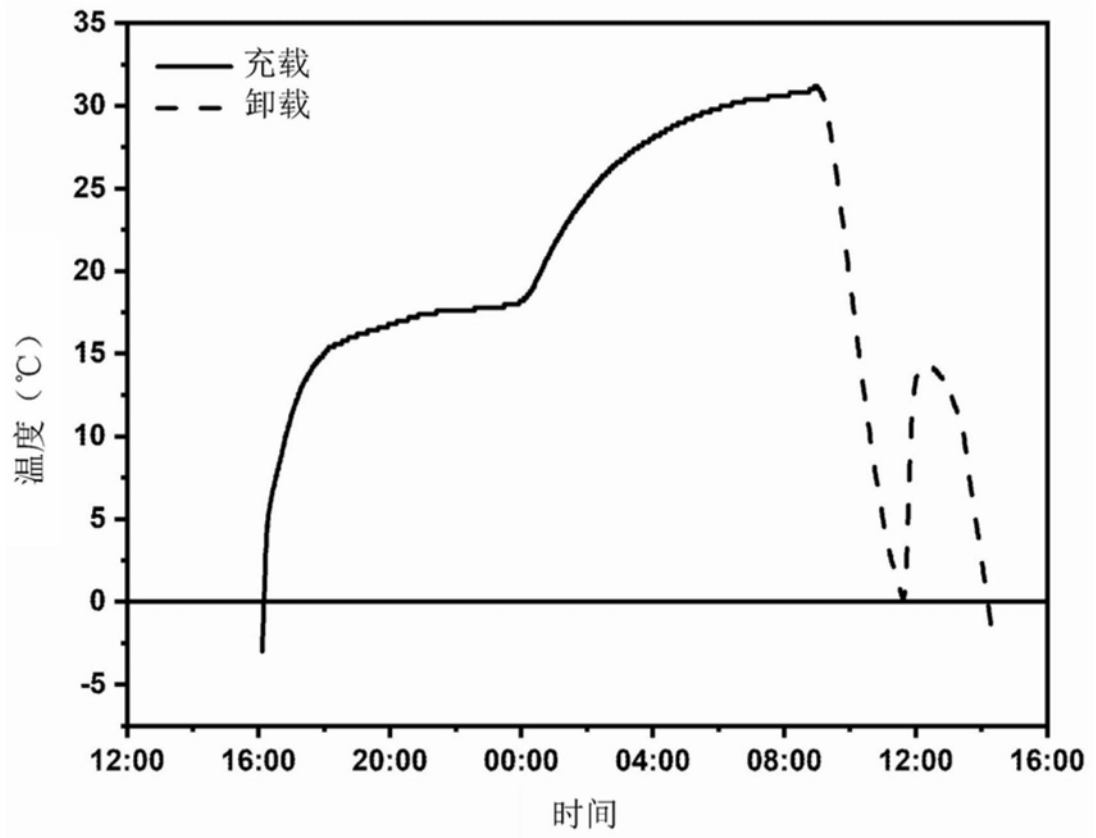


图15

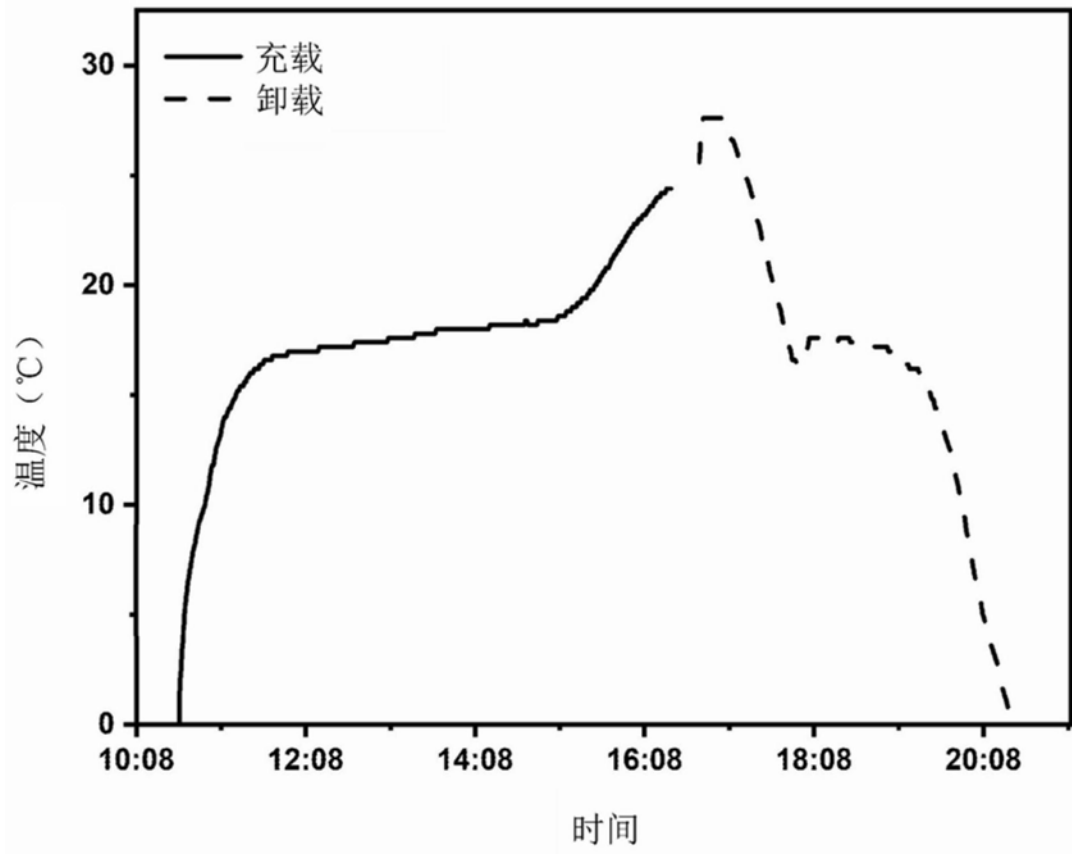


图16

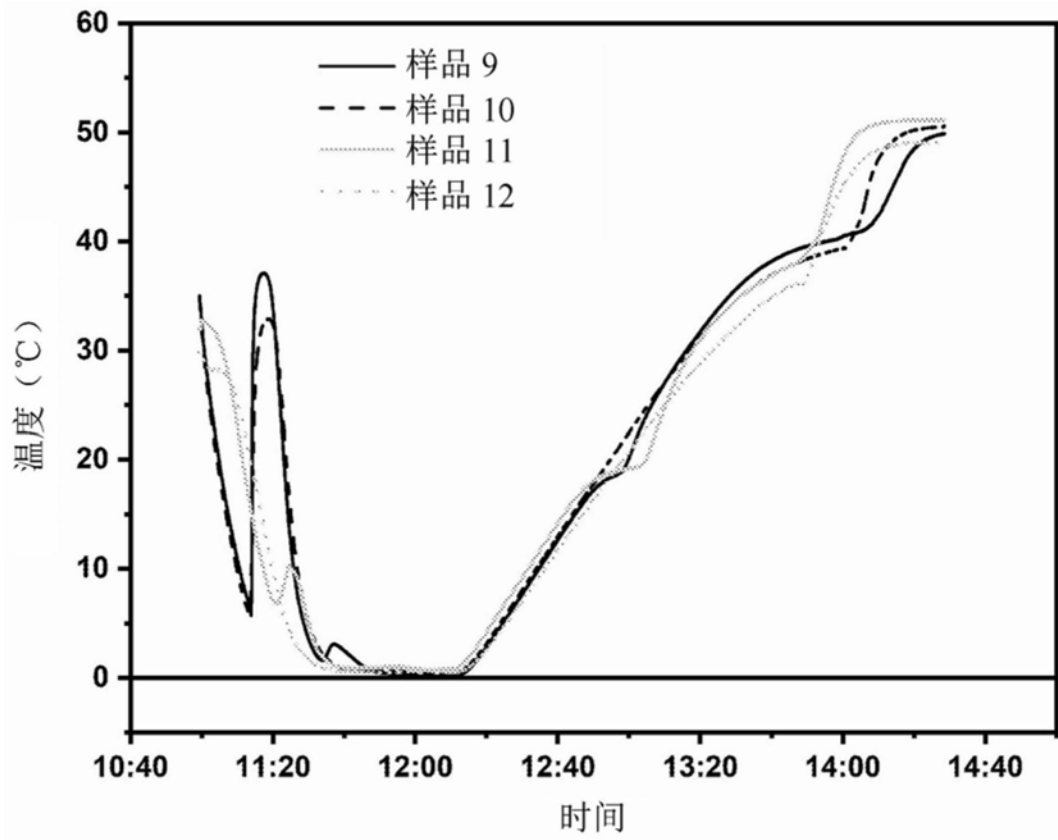


图17

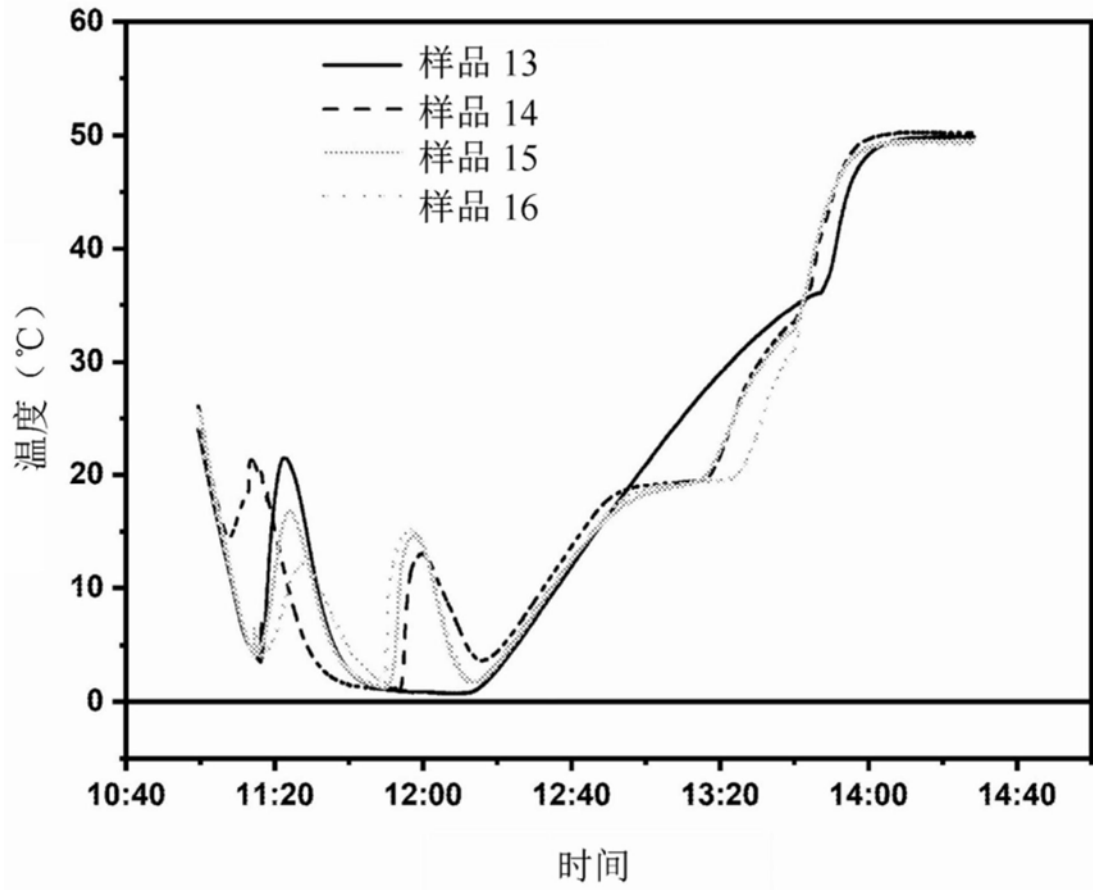


图18

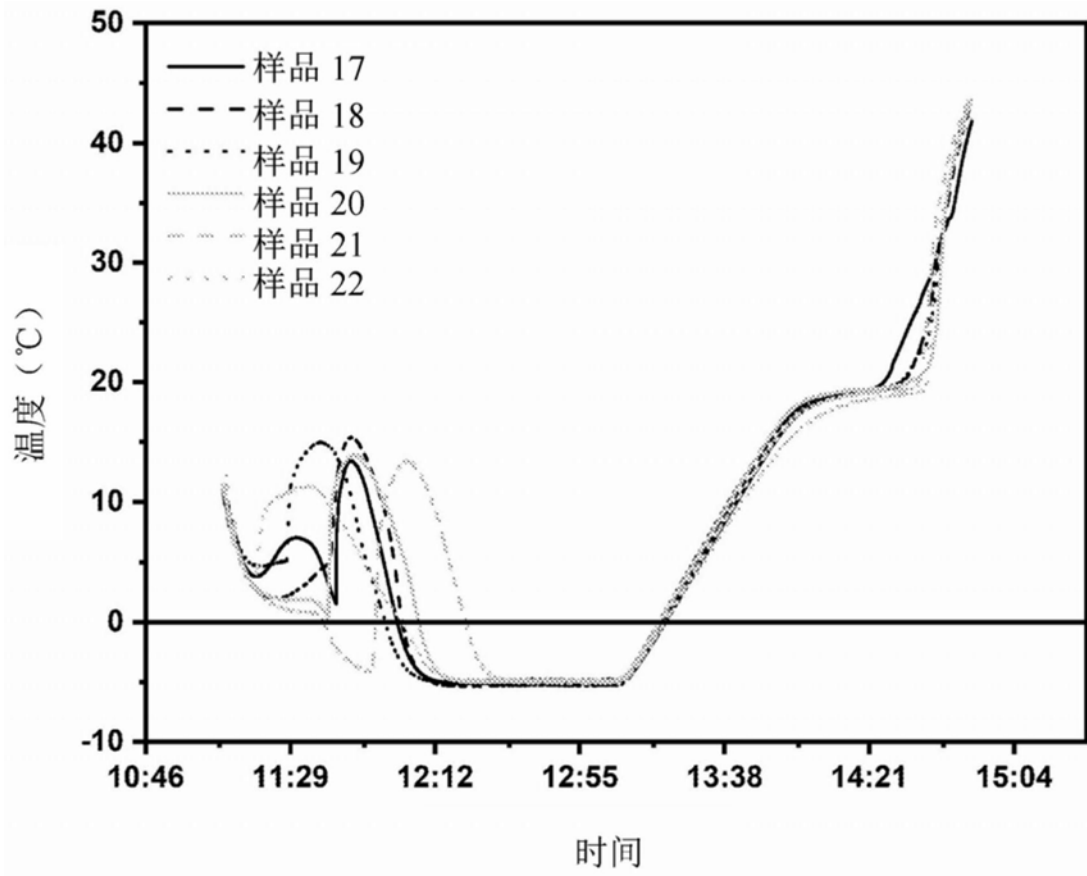


图19

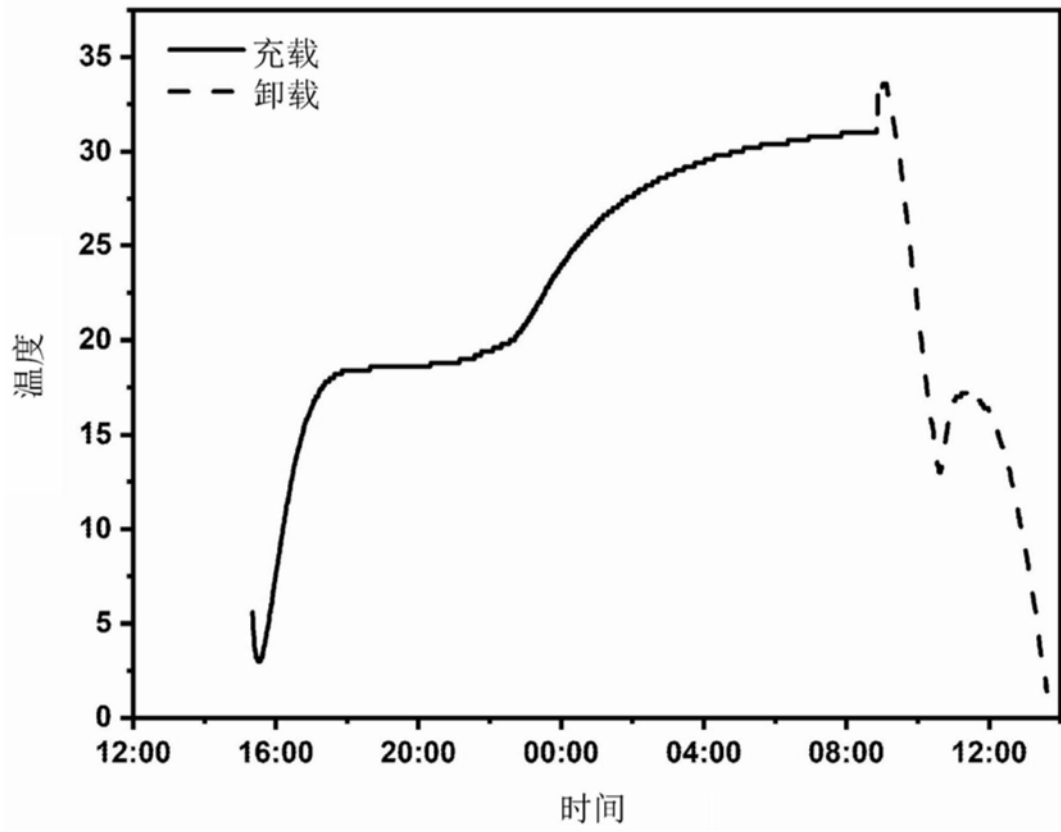


图20

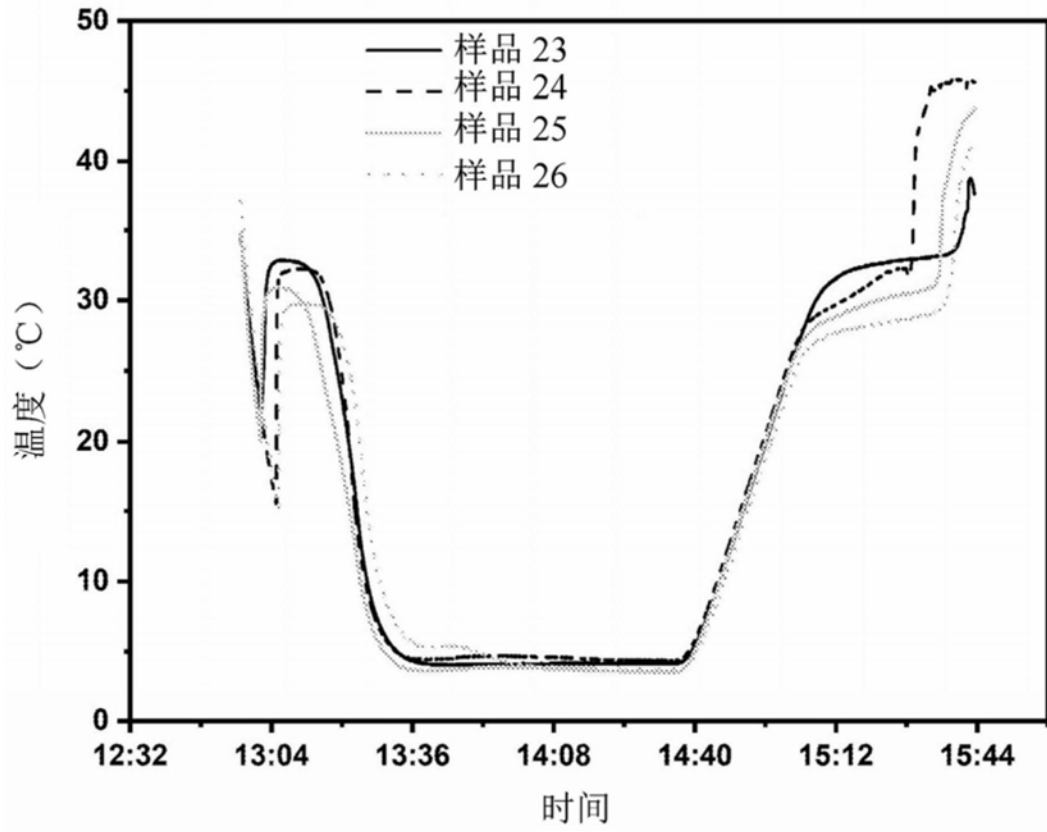


图21

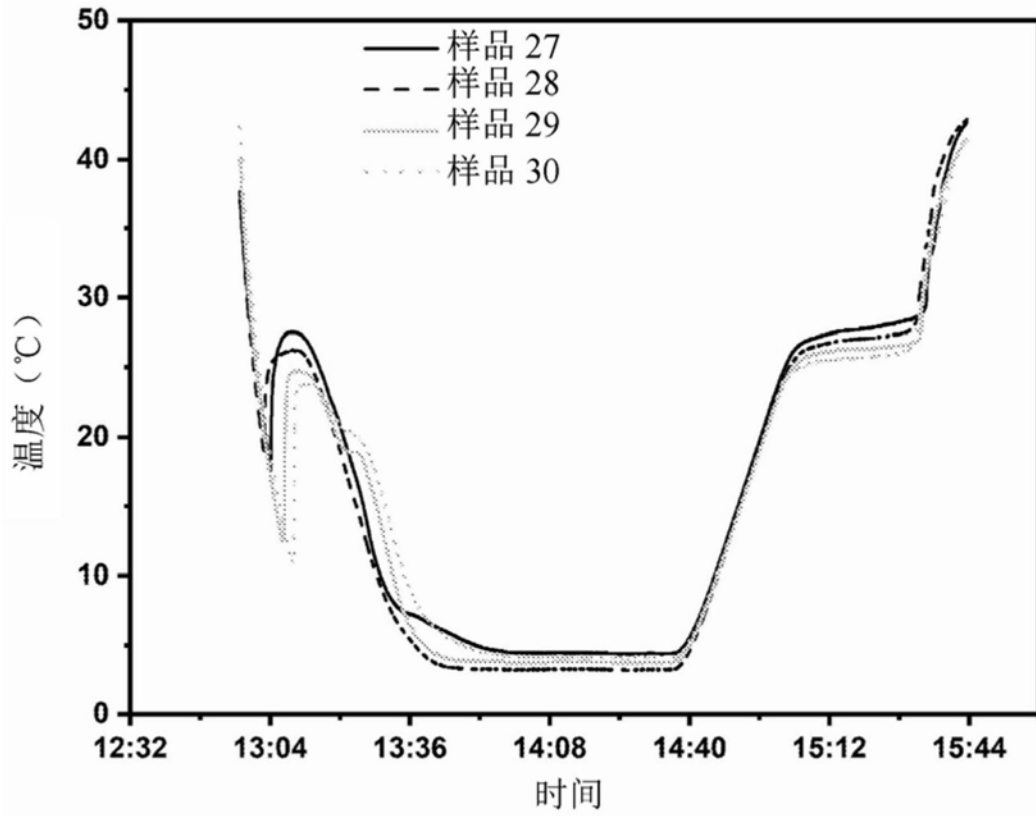


图22

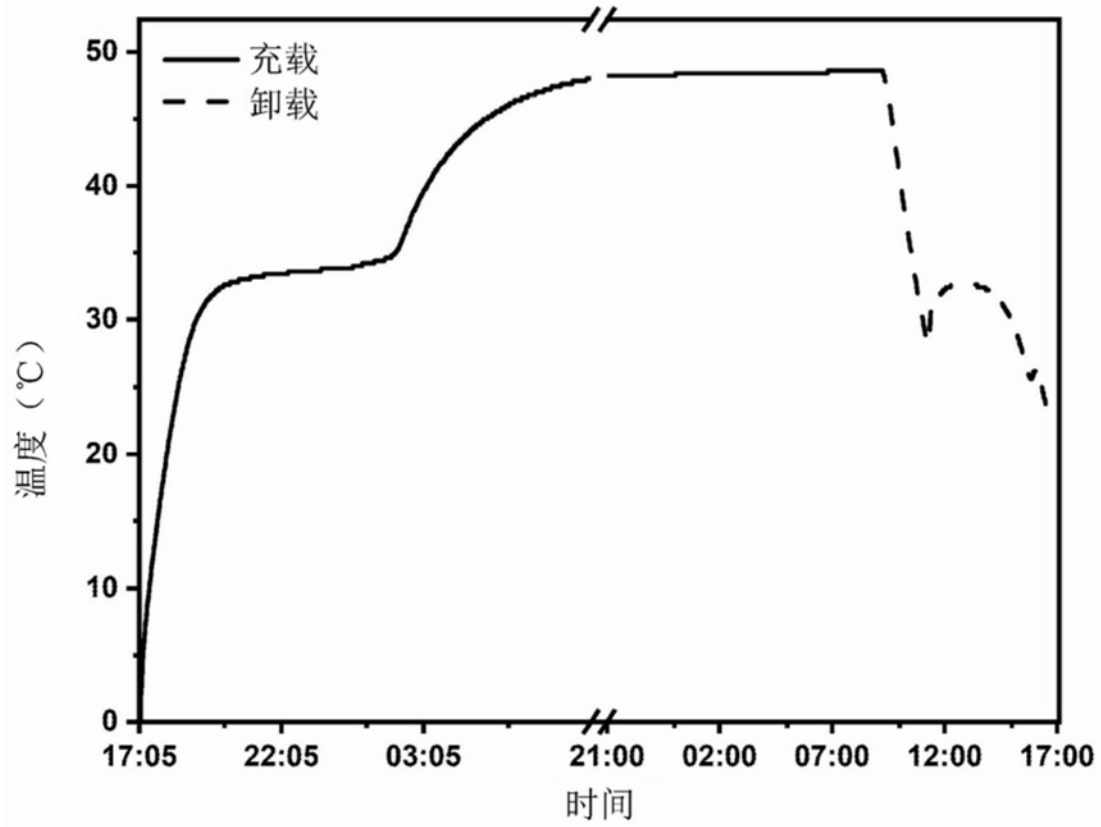


图23