



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113178564 B

(45) 授权公告日 2023. 01. 03

(21) 申请号 202110466437.4

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2021.04.25

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 108199023 A, 2018.06.22

申请公布号 CN 113178564 A

CN 104300124 A, 2015.01.21

(43) 申请公布日 2021.07.27

CN 104518209 A, 2015.04.15

(73) 专利权人 陈庆

CN 110429264 A, 2019.11.08

地址 518000 广东省深圳市南山区桃园路
160号

CN 111470508 A, 2020.07.31

CA 2772307 A1, 2011.03.03

JP 2017195102 A, 2017.10.26

(72) 发明人 陈庆

审查员 林娟

(74) 专利代理机构 杭州知闲专利代理事务所

(特殊普通合伙) 33315

专利代理师 朱朦琪

(51) Int. Cl.

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

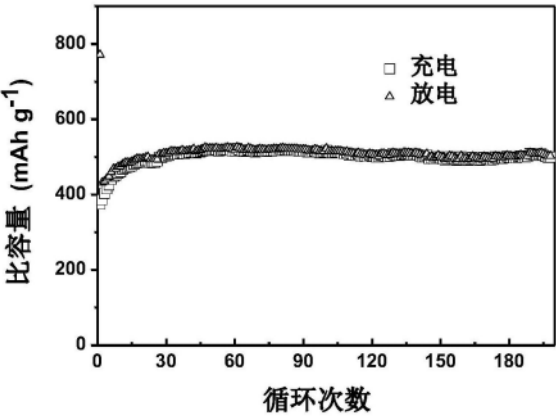
权利要求书2页 说明书7页 附图4页

(54) 发明名称

一种二氧化硅-碳复合材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种二氧化硅-碳复合材料及其制备方法和应用,涉及锂离子电池技术领域。制备方法包括:S1,通过酸性溶液对稻壳进行酸洗预处理;S2,将稻壳烘干并粉碎;S3,将稻壳在惰性气体的保护下煅烧制得二氧化硅-碳复合材料;其中,步骤S1中,酸性溶液的浓度为3-9wt%;酸性溶液的温度为30-70℃。本发明通过酸洗预处理工艺,控制柠檬酸溶液浓度、溶液温度、搅拌速度和时间,得到稳定的二氧化硅和有机物的比例,经过碳化处理后,得到比例合适的二氧化硅-碳复合材料。制备方法简单易行、低成本、无污染;制备得到的二氧化硅-碳复合材料作为锂离子电池的负极材料,具有比容量大、循环稳定性高、循环寿命长等优点。



1. 一种二氧化硅-碳复合材料的制备方法,其特征在于,包括:

(1) 将纯度为99.55%的柠檬酸按照质量浓度5wt%加入到去离子水中搅拌均匀,并加热至40℃待用;

(2) 将稻壳按照固液质量比为1:10加入容器,搅拌均匀后,浸泡45分钟,待用;

(3) 将浸泡完的稻壳,使用螺旋搅拌机,转速为300r/min,持续50分钟,滤干水分,待用;

(4) 将清洗后的稻壳,按照固液质量比为1:10加入30℃的去离子水,浸泡30分钟,搅拌30分钟,转速为300r/min,脱洗原料残留杂质,滤干水分后待用;

(5) 将稻壳烘干并粉碎;

(6) 将稻壳按照炉体比例为1:3的容积,载入稻壳;

(7) 煅烧,所述煅烧条件为:煅烧温度900℃,保温3小时;所述煅烧过程的升温速率为5℃/min;

所述煅烧的气氛选自氮气或氩气;

所述二氧化硅-碳复合材料中碳含量为26.33%。

2. 一种二氧化硅-碳复合材料的制备方法,其特征在于,包括:

(1) 将纯度为99.55%的柠檬酸按照质量浓度6wt%加入到去离子水中搅拌均匀,并加热至50℃待用;

(2) 将稻壳按照固液质量比为1:10加入容器,搅拌均匀后,浸泡50分钟;

(3) 将浸泡完的稻壳,使用螺旋搅拌机,转速为400r/min,持续60分钟,滤干水分,待用;

(4) 将清洗后的稻壳,按照固液质量比为1:10加入30℃的去离子水,浸泡30分钟,搅拌30分钟,转速为300r/min,脱洗原料残留杂质,滤干水分后待用;

(5) 将稻壳烘干并粉碎;

(6) 将稻壳按照炉体比例为1:3的容积,载入稻壳;

(7) 煅烧,所述煅烧条件为:煅烧温度900℃,保温3小时;所述煅烧过程的升温速率为5℃/min;

所述煅烧的气氛选自氮气或氩气;

所述二氧化硅-碳复合材料中碳含量为37.85%。

3. 一种二氧化硅-碳复合材料的制备方法,其特征在于,包括:

(1) 将纯度为99.55%的柠檬酸按照质量浓度7wt%加入到去离子水中搅拌均匀,并加热至60℃待用;

(2) 将稻壳按照固液质量比为1:10加入容器,搅拌均匀后,浸泡60分钟,待用;

(3) 将浸泡完的稻壳,使用螺旋搅拌机,转速为500r/min,持续70分钟,滤干水分,待用;

(4) 将清洗后的稻壳,按照固液质量比为1:10加入去离子水,浸泡30分钟,搅拌50分钟,转速为350r/min,脱洗原料残留杂质,滤干水分后待用;

(5) 将稻壳烘干并粉碎;

(6) 将稻壳按照炉体比例为1:3的容积,载入稻壳;

(7) 煅烧;所述煅烧条件为:煅烧温度900℃,保温3小时;所述煅烧过程的升温速率为5

°C/min;

所述煅烧的气氛选自氮气或氩气;

所述二氧化硅-碳复合材料中碳含量为51.32%。

一种二氧化硅-碳复合材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,尤其涉及一种二氧化硅-碳复合材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 随着科学技术的快速发展,各种电子设备和电动汽车都有了广泛的应用,对化学电源的要求也越来越高。锂离子电池由于其体积小、比容量高、绿色环保、可多次充放电等优势,已经被广泛应用于电子设备中。目前商品化的锂离子电池的负极材料多为石墨,但是石墨较低的理论比容量(372mAh/g),限制了高容量锂离子电池的进一步发展。研究发现、硅基及其他合金材料的可逆储锂容量远大于石墨,但是由于锂离子脱嵌过程中的体积效应,导致这些材料的循环稳定性较差,无法商业化。所以,开发高性能负极材料是当前锂离子电池研究中的热点问题。

[0003] 在非石墨系负极材料中,二氧化硅由于其理论比容量较高的优势得到了广泛的关注。但是在锂离子脱嵌过程中体积膨胀与收缩严重,会导致材料粉碎脱落,比容量下降快,循环稳定性差。二氧化硅和碳复合所得的材料可望克服上述不足。

[0004] 如公开号为CN112397701A、CN110752358A、CN104300124B、CN106848249A以及CN110429264A的中国专利文献公开了几种从稻壳制备二氧化硅-碳负极材料的制作方法,但是这些制备方法一般工艺制程复杂,有的还需要和其他材料复合,操作技术难度较高,无法实现高性价比的商业化量产;更为重要的是,上述方法均不能有效控制产品中的二氧化硅和碳的相对含量,难以有效调控电池负极的比容量。

发明内容

[0005] 本发明实施例所要解决现有技术不能有效控制产品中的二氧化硅和碳的相对含量,难以有效调控电池负极的比容量以及工艺制程复杂的问题。

[0006] 为了解决上述问题,本发明实施例提出如下技术方案:

[0007] 第一方面,本发明实施例提出一种二氧化硅-碳复合材料的制备方法,包括:

[0008] S1,通过酸性溶液对稻壳进行酸洗预处理;

[0009] S2,将稻壳烘干并粉碎;

[0010] S3,将稻壳在惰性气体的保护下煅烧制得二氧化硅-碳复合材料;

[0011] 其中,步骤S1中,酸性溶液的浓度为3-9wt%;酸性溶液的温度为30-70℃。

[0012] 其进一步的技术方案为,步骤S1之前,所述方法还包括:对稻壳进行过筛处理。

[0013] 其进一步的技术方案为,步骤S1之前,所述方法还包括:通过酸性溶液对稻壳进行浸泡。

[0014] 其进一步的技术方案为,浸泡时间为20-60min;浸泡温度为30-70℃。

[0015] 其进一步的技术方案为,步骤S1中,通过螺旋式搅拌清洗设备对稻壳进行搅拌;搅拌转速为200-500r/min;搅拌时间为30-90min。

[0016] 其进一步的技术方案为,所述酸性溶液为柠檬酸溶液。

[0017] 其进一步的技术方案为,步骤S3中,煅烧温度为700-1100℃;煅烧时间为5-10h;升温速率为1-5℃/min。

[0018] 其进一步的技术方案为,步骤S3中,惰性气体为氮气或氩气。

[0019] 第二方面,本发明实施例提出一种二氧化硅-碳复合材料,所述二氧化硅-碳复合材料由第一方面所述的方法制备得到。

[0020] 第三方面,本发明实施例提出如第二方面所述的二氧化硅-碳复合材料在锂离子电池中的应用。

[0021] 与现有技术相比,本发明实施例所能达到的技术效果包括:

[0022] 本发明采用稻壳为原料,将其高温碳化后得到二氧化硅-碳复合材料。稻壳来源广泛,价格低廉,所述的制备方法简单易行、低成本、无污染;制备得到的二氧化硅-碳复合材料作为锂离子电池的负极材料,具有比容量大、循环稳定性高、循环寿命长等优点。

[0023] 天然稻壳含有二氧化硅成分,将稻壳经过本发明的工艺清洗干净后高温碳化,其含有的有机物质转变为碳并包裹着原来的二氧化硅成分,即得到所述的二氧化硅-碳复合材料。本发明通过设定的酸洗预处理工艺,控制柠檬酸溶液浓度、溶液温度、搅拌速度和时间,得到稳定的二氧化硅和有机物的比例,经过碳化处理后,得到比例合适的二氧化硅-碳复合材料。该方法对该二氧化硅-碳复合材料中的碳含量达到了有效控制。该材料用作锂离子电池负极材料时,利用碳成分的支持及缓冲作用克服了二氧化硅在锂脱嵌时产生的严重体积效应,达到了较高的电池容量和较好的循环稳定性。

[0024] 具体地优点包括以下方面:

[0025] 1、本发明选用稻壳为材料,来源广泛,价格低;所制备得到的二氧化硅-碳复合材料具有较高的比表面积,有利于和电解液成分接触和促进载流子的传输,达到较好的电池性能。

[0026] 2、本发明中的制备方法工艺简单、成本低廉、无污染,能够有效控制复合材料中的二氧化硅和碳成分的含量。

[0027] 3、本发明制备得到的二氧化硅-碳复合材料作为锂离子电池负极材料具有比容量大、循环稳定性高、循环寿命长等优点。

附图说明

[0028] 为了更清楚地说明本发明实施例技术方案,下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0029] 图1为实施例1制备的二氧化硅-碳复合材料在不同放大倍数下的扫描电镜图;

[0030] 图2为实施例2制备的二氧化硅-碳复合材料在不同放大倍数下的扫描电镜图;

[0031] 图3为实施例3制备的二氧化硅-碳复合材料在不同放大倍数下的扫描电镜图;

[0032] 图4为实施例4制备的二氧化硅-碳复合材料在不同放大倍数下的扫描电镜图;

[0033] 图5为实施例5制备的二氧化硅-碳复合材料在不同放大倍数下的扫描电镜图;

[0034] 图6为实施例1制备的二氧化硅-碳复合材料用作锂离子电池负极材料的恒电流充放电循环曲线图;

[0035] 图7为实施例2制备的二氧化硅-碳复合材料用作锂离子电池负极材料的恒电流充放电循环曲线图；

[0036] 图8为实施例3制备的二氧化硅-碳复合材料用作锂离子电池负极材料的恒电流充放电循环曲线图；

[0037] 图9为实施例4制备的二氧化硅-碳复合材料用作锂离子电池负极材料的恒电流充放电循环曲线图；

[0038] 图10为实施例5制备的二氧化硅-碳复合材料用作锂离子电池负极材料的恒电流充放电循环曲线图。

具体实施方式

[0039] 下面将结合本发明实施例中的附图,对实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,附图中类似的组件标号代表类似的组件。显然,以下将描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0040] 应当理解,当在本说明书和所附权利要求书中使用时,术语“包括”和“包含”指示所描述特征、整体、步骤、操作、元素和/或组件的存在,但并不排除一个或多个其它特征、整体、步骤、操作、元素、组件和/或其集合的存在或添加。

[0041] 还应当理解,在此本发明实施例说明书中所使用的术语仅仅是出于描述特定实施例的目的而并不意在限制本发明实施例。如在本发明实施例说明书和所附权利要求书中所使用的那样,除非上下文清楚地指明其它情况,否则单数形式的“一”、“一个”及“该”意在包括复数形式。

[0042] 实施例1:

[0043] (1) 将纯度为99.55%的柠檬酸按照质量浓度3wt%加入到去离子水中搅拌均匀,并加热至30℃待用;

[0044] (2) 将稻壳(稻壳预先经过过筛处理,去除大颗粒杂质)按照固液质量比(1:10)加入容器,搅拌均匀后,浸泡20分钟,待用;

[0045] (3) 将浸泡完的稻壳,使用螺旋式搅拌清洗设备(例如,螺旋搅拌机)搅拌,控制搅拌转速为200r/min,持续30分钟,滤干水份,待用。(即酸洗预处理)

[0046] (4) 将清洗后的稻壳,按照固液质量比(1:10)加入30℃的去离子水,浸泡30分钟,搅拌30分钟,转速为300r/min,脱洗原料残留杂质,滤干水份后待用。

[0047] (5) 将稻壳烘干并粉碎。

[0048] (6) 将稻壳按照炉体比例(1:3)容积,载入稻壳。

[0049] (7) 煅烧;所述煅烧条件为:煅烧温度900℃,保温3小时,所述煅烧过程的升温速率为5℃/min。

[0050] 本实施例制备的二氧化硅-碳复合材料的扫描电镜图如图1所示。图中可看到样品没有保持稻壳的原始结构并且大部分碳烧失,EDX测试表明该样品中碳含量为11.42%。

[0051] 需要说明的是,煅烧时,为保证稻壳受热均匀、煅烧完全,稻壳载入量为炉体容积的1/3为最佳。

[0052] 实施例2:

[0053] (1) 将纯度为99.55%的柠檬酸按照质量浓度4wt%加入到去离子水中搅拌均匀,并加热至40℃待用;

[0054] (2) 将稻壳按照固液质量比(1:10)加入容器,搅拌均匀后,浸泡30分钟,待用;

[0055] (3) 将浸泡完的稻壳,使用螺旋搅拌机,转速为250r/min,持续40分钟,滤干水份,待用。

[0056] (4) 将清洗后的稻壳,按照固液质量比(1:10)加入30℃的去离子水,浸泡30分钟,搅拌30分钟,转速为300r/min,脱洗原料残留杂质,滤干水份后待用。

[0057] (5) 将稻壳烘干并粉碎。

[0058] (6) 将稻壳按照炉体比例(1:3)容积,载入稻壳。

[0059] (7) 煅烧;所述煅烧条件为:煅烧温度900℃,保温3小时;所述煅烧过程的升温速率为5℃/min;或者,进一步优选为2℃/min。

[0060] 本实施例制备的二氧化硅-碳复合材料的扫描电镜图如图2所示。图中可看到样品的多孔结构及分散在碳基质上的二氧化硅颗粒结构,基本保持了稻壳的原始多孔结构,EDX测试表明该样品中碳含量为13.08%。

[0061] 实施例3:

[0062] (1) 将纯度为99.55%的柠檬酸按照质量浓度5wt%加入到去离子水中搅拌均匀,并加热至40℃待用;

[0063] (2) 将稻壳按照固液质量比(1:10)加入容器,搅拌均匀后,浸泡45分钟,待用;

[0064] (3) 将浸泡完的稻壳,使用螺旋搅拌机,转速为300r/min,持续50分钟,滤干水份,待用。

[0065] (4) 将清洗后的稻壳,按照固液质量比(1:10)加入30℃的去离子水,浸泡30分钟,搅拌30分钟,转速为300r/min,脱洗原料残留杂质,滤干水份后待用。

[0066] (5) 将稻壳烘干并粉碎。

[0067] (6) 将稻壳按照炉体比例(1:3)容积,载入稻壳。

[0068] (7) 所述煅烧条件为:煅烧温度900℃,保温3小时;所述煅烧过程的升温速率为5℃/min;进一步优选为2℃/min。

[0069] 本实施例制备的二氧化硅-碳复合材料的扫描电镜图如图3所示。图中可看到样品的多孔结构及分散在碳基质上的二氧化硅颗粒结构,基本保持了稻壳的原始多孔结构,EDX测试表明该样品中碳含量为26.33%。

[0070] 实施例4:

[0071] (1) 将纯度为99.55%的柠檬酸按照质量浓度6wt%加入到去离子水中搅拌均匀,并加热至50℃待用;

[0072] (2) 将稻壳按照固液质量比(1:10)加入容器,搅拌均匀后,浸泡50分钟。

[0073] (3) 将浸泡完的稻壳,使用螺旋搅拌机,转速为400r/min,持续60分钟,滤干水份,待用。

[0074] (4) 将清洗后的稻壳,按照固液质量比(1:10)加入30℃的去离子水,浸泡30分钟,搅拌30分钟,转速为300r/min,脱洗原料残留杂质,滤干水份后待用。

[0075] (5) 将稻壳烘干并粉碎。

[0076] (6) 将稻壳按照炉体比例(1:3)容积,载入稻壳。

[0077] (7) 煅烧, 所述煅烧条件为: 煅烧温度 900°C , 保温3小时; 所述煅烧过程的升温速率为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 进一步优选为 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

[0078] 本实施例制备的二氧化硅-碳复合材料的扫描电镜图如图4所示。图中可看到样品的多孔结构及分散在碳基质上的二氧化硅颗粒结构, 基本保持了稻壳的原始多孔结构, EDX测试表明该样品中碳含量为37.85%。

[0079] 实施例5:

[0080] (1) 将纯度为99.55%的柠檬酸按照质量浓度7wt%加入到去离子水中搅拌均匀, 并加热至 60°C 待用;

[0081] (2) 将稻壳按照固液质量比(1:10)加入容器, 搅拌均匀后, 浸泡60分钟, 待用;

[0082] (3) 将浸泡完的稻壳, 使用螺旋搅拌机, 转速为500r/min, 持续70分钟, 滤干水份, 待用。

[0083] (4) 将清洗后的稻壳, 按照固液质量比(1:10)加入去离子水, 浸泡30分钟, 搅拌50分钟, 转速为350r/min, 脱洗原料残留杂质, 滤干水份后待用。

[0084] (5) 将稻壳烘干并粉碎。

[0085] (6) 将稻壳按照炉体比例(1:3)容积, 载入稻壳。

[0086] (7) 煅烧; 所述煅烧条件为: 煅烧温度 900°C , 保温3小时; 所述煅烧过程的升温速率为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 进一步优选为 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

[0087] 本实施例制备的二氧化硅-碳复合材料的扫描电镜图如图5所示。图中可看到样品的多孔结构及分散在碳基质上的二氧化硅颗粒结构, 基本保持了稻壳的原始多孔结构, EDX测试表明该样品中碳含量为51.32%。

[0088] 应用例

[0089] 将所制备的二氧化硅-碳复合材料材料于玛瑙研钵中研磨1h, 称量40mg并以质量比70:15:15与导电剂乙炔黑和粘结剂PVDF混合, 80°C 下真空干燥过夜; 之后制成糊状浆料, 超声1h后加入磁子搅拌过夜, 后涂于泡沫铜上, 真空干燥12h后, 压片。

[0090] 当材料为实施例1制备得到的纳米二氧化硅/碳复合材料时, 制备成的锂离子电池负极片记为1;

[0091] 当材料为实施例2制备得到的纳米二氧化硅/碳复合材料时, 制备成的锂离子电池负极片记为2。

[0092] 当材料为实施例3制备得到的纳米二氧化硅/碳复合材料时, 制备成的锂离子电池负极片记为3。

[0093] 当材料为实施例4制备得到的纳米二氧化硅/碳复合材料时, 制备成的锂离子电池负极片记为4。

[0094] 当材料为实施例5制备得到的纳米二氧化硅/碳复合材料时, 制备成的锂离子电池负极片记为5。

[0095] 将锂离子电池负极片分别与正极片(锂片)在充满氩气的手套箱中分别组装, 得到CR2025型扣式电池。使用电解液为以 LiPF_6 为溶质, 以体积比为1:1:1的碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)以及碳酸甲乙酯(EMC)为溶剂, 使用隔膜为Celgard 2300。

[0096] 通过负极片1-5制备得到的电池1-5。电池1-5的测试结果如下:

[0097] 对组装的纽扣电池进行测试, 采用电池系统分别测试电池1-5在恒电流下的充放

电循环性能,充放电电压范围为0.01-3.0V。

[0098] 电池1的恒电流充放电循环性能如图6所示,从图中可以看出,首圈放电/充电比容量为346.358/150.749mAh/g,首圈库伦效率为43.50%,材料循环至第90圈时,放电/充电比容量为106.40/104.58mAh/g,对应库仑效率为98.29%。

[0099] 电池2的恒电流充放电循环性能如图7所示,从图中可以看出,首圈放电/充电比容量为440.84/217.46mAh/g,首圈库伦效率为49.33%;材料循环至第70圈时,放电/充电比容量为168.59/165.65mAh/g,库伦效率为98.26%。

[0100] 电池3的恒电流充放电循环性能如图8所示,从图中可以看出,首圈放电/充电比容量为963.36/451.45mAh/g,首圈库伦效率为46.86%;材料循环至第210圈时,放电/充电比容量为495.052/484.535mAh/g,库伦效率为97.88%。

[0101] 电池4的恒电流充放电循环性能如图9所示,从图中可以看出,首圈放电/充电比容量为771.606/375.174mAh/g,首圈库伦效率为48.62%;材料循环至第200圈时,放电/充电比容量为502.581/499.867mAh/g,库伦效率为99.46%。

[0102] 电池5的恒电流充放电循环性能如图10所示,从图中可以看出,首圈放电/充电比容量为745.7246/362.9072mAh/g,首圈库伦效率为48.67%;材料循环至第110圈时,放电/充电比容量为408.5812/403.4385mAh/g,库伦效率为98.74%。

[0103] 表1为实施例1-5的锂离子电池在100mA电流下进行充放电测试所测得的循环比容量和库伦效率数据。

[0104]	电池序号	碳含量	循环比容量 (mAh/g)	库伦效率	备注
	1	11.42%	106.40/104.58 (90 圈)	98.29%	
	2	13.08%	168.59/165.65 (70 圈)	98.26%	
[0105]	3	26.33%	495.052/484.535 (210 圈)	97.88%	
	4	37.85%	502.581/499.867 (200 圈)	99.46%	最优
	5	51.32%	408.5812/403.4385 (110 圈)	98.74%	

[0106] 表1. 试验结果表

[0107] 对比上述五种电池的性能可见,二氧化硅-碳复合材料用作锂离子电池负极材料时其碳成分的含量对电池的可逆比容量有明显影响,电池的可逆比容量随碳含量的增加而升高,这是因为碳含量的提高改善了电极材料的导电性并且碳含量较高时材料较好地保持了稻壳的原始多孔结构,相应电池性能得到改善。但是在碳含量超过一定比例时电池比容量开始下降,表明产品中硅和碳的含量比很重要,合适的比例能得到高比容量的二氧化硅-碳负极材料。

[0108] 在上述实施例中,对各个实施例的描述都各有侧重,某个实施例中未详细描述的部分,可以参见其他实施例的相关描述。

[0109] 显然,本领域的技术人员可以对本发明进行各种改动和变型而不脱离本发明的精神和范围。这样,尚且本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内,则本发明也意图包含这些改动和变型在内。

[0110] 以上所述,为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到各种等效的修改或替换,这些修改或替换都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应以权利要求的保护范围为准。

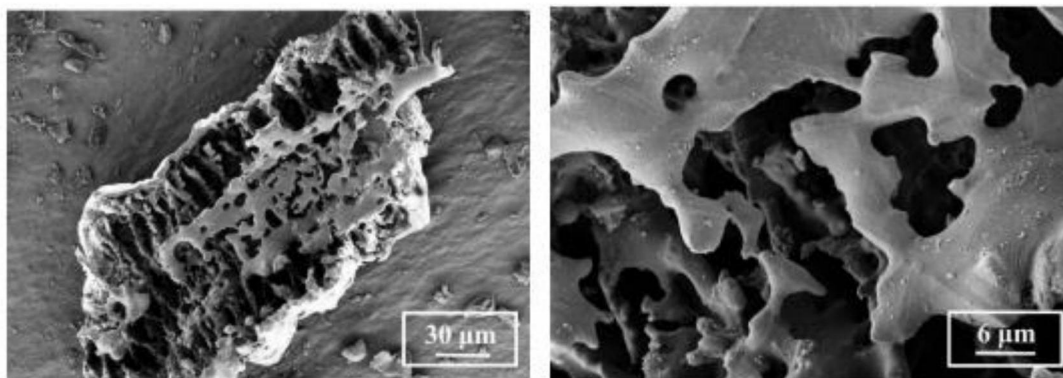


图1

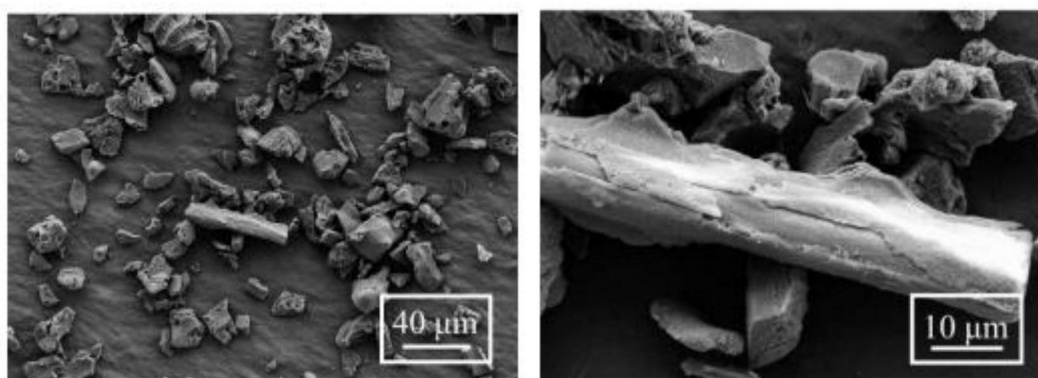


图2

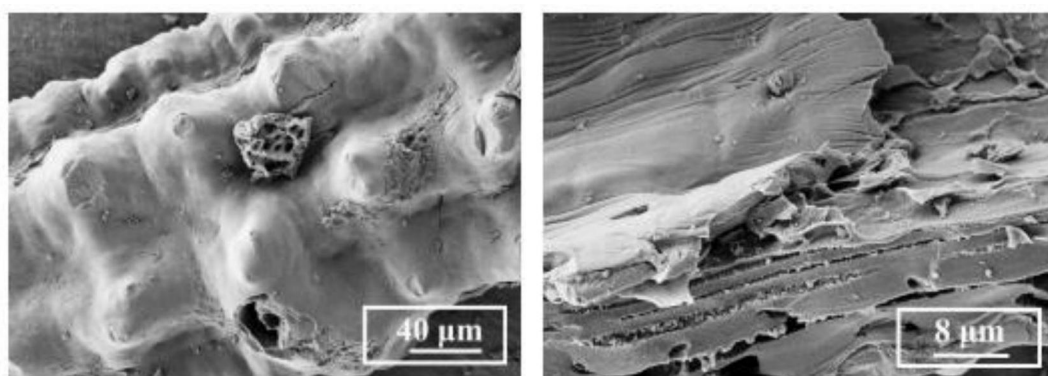


图3

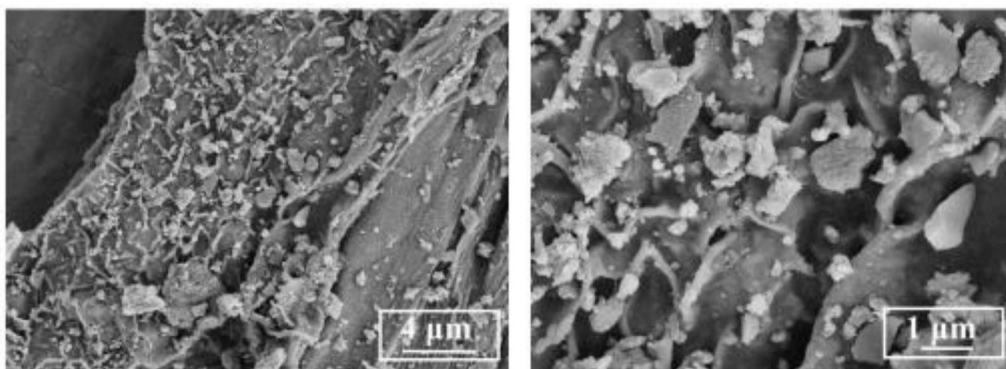


图4

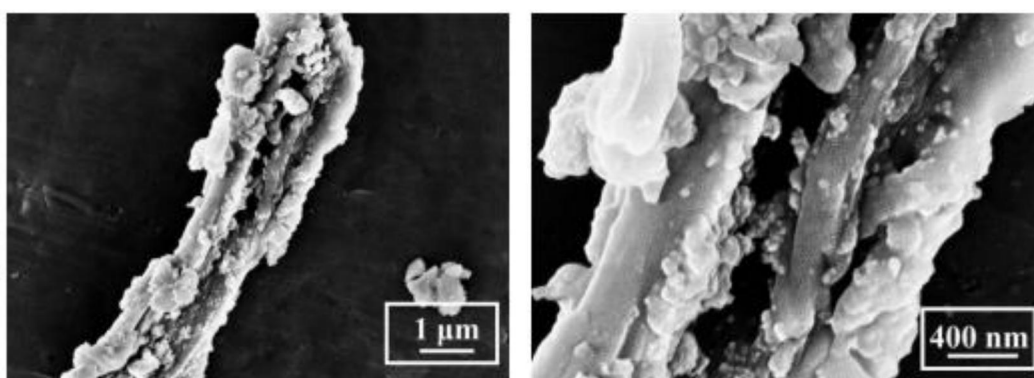


图5

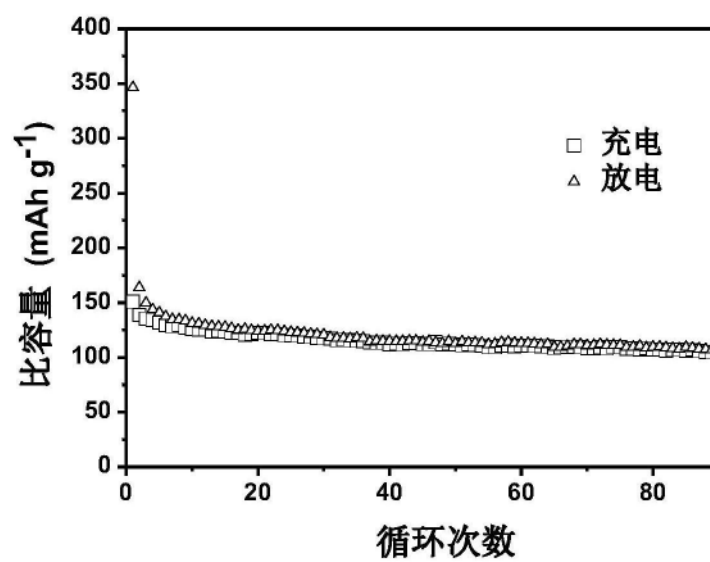


图6

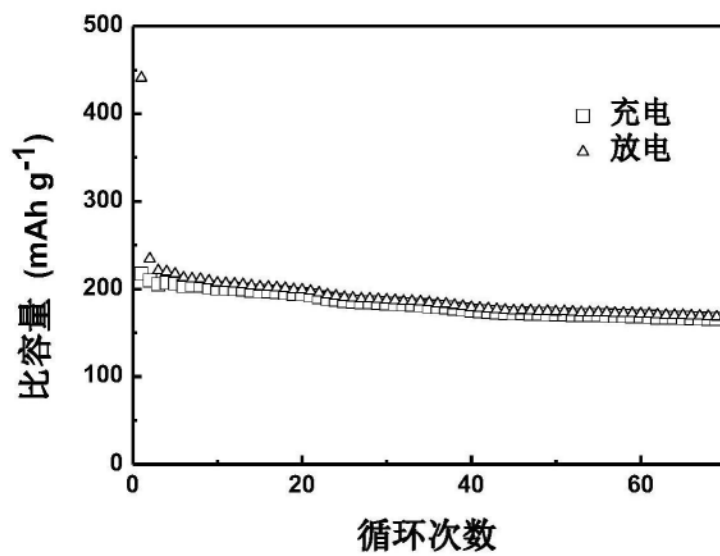


图7

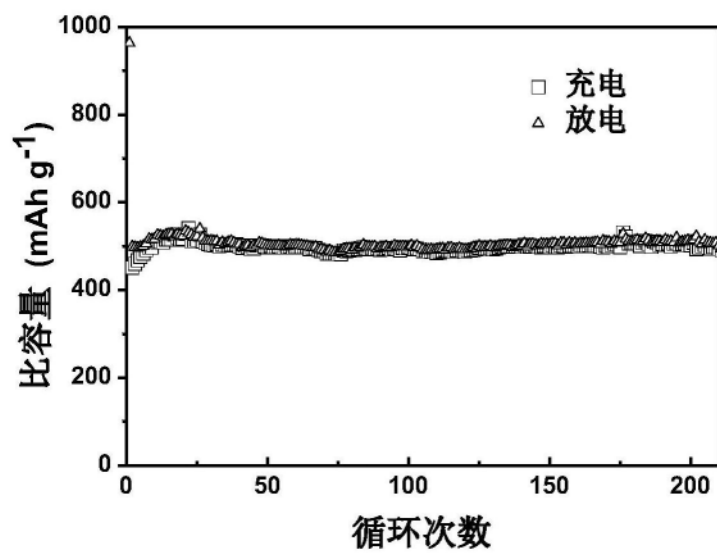


图8

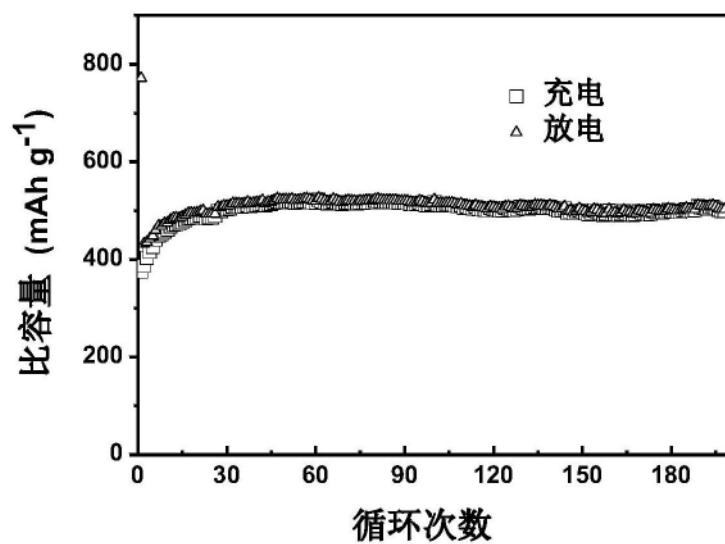


图9

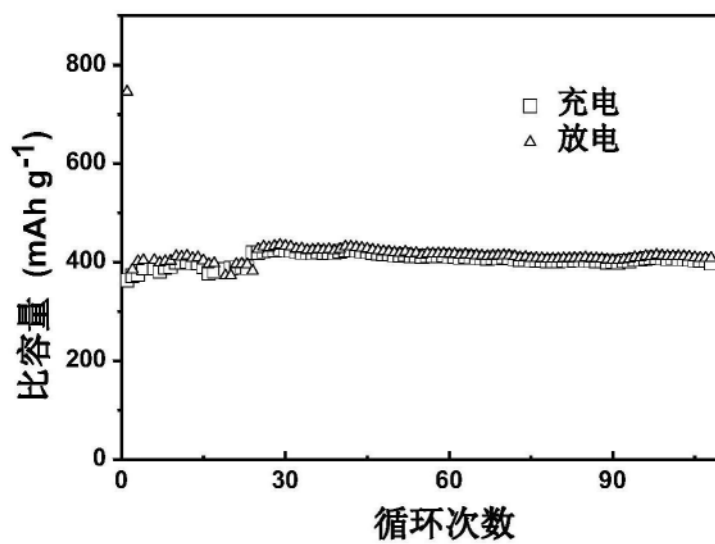


图10