



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110218277 A

(43)申请公布日 2019.09.10

(21)申请号 201910490218.2

C08J 3/28(2006.01)

(22)申请日 2019.06.06

C08K 3/04(2006.01)

F28F 21/06(2006.01)

(71)申请人 浙江理工大学

地址 310000 浙江省杭州市江干区杭州经济开发区白杨街道

(72)发明人 刘爱萍 许为中 吴化平 邢赞 刘舰 杨俊

(74)专利代理机构 杭州敦和专利代理事务所 (普通合伙) 33296

代理人 姜术丹

(51)Int.Cl.

C08F 220/56(2006.01)

C08F 222/38(2006.01)

C08J 9/28(2006.01)

C08J 3/24(2006.01)

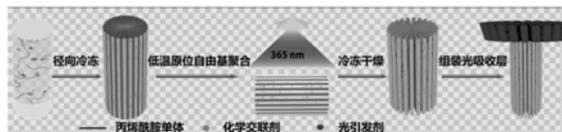
权利要求书2页 说明书11页 附图8页

(54)发明名称

双层气凝胶、制备方法及其用作太阳能蒸发器的应用

(57)摘要

一种双层气凝胶、制备方法及其用作太阳能蒸发器的应用,所述双层气凝胶由下层用作供水层的径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶和上层用作光吸收层的聚丙烯酰胺-碳纳米管复合气凝胶构成,其中。径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶的制备过程主要包括:配置溶液,径向冷冻,低温紫外辐射交联,冷冻干燥和预处理。聚丙烯酰胺-碳纳米管复合气凝胶的制备过程主要包括:配置碳纳米管分散液,在气凝胶顶部负载一层碳纳米管,冷冻干燥。此外,本发明的双层气凝胶用作太阳能蒸发器时,下层水供给层为上层光吸收层提供水份,上层光吸收层吸收的太阳能转化为热能从而蒸发水份,为下层水供给层内的毛细通道中的水的传输提供动力,实现水的蒸发提纯。



1. 一种双层气凝胶的制备方法,其特征在于:所述双层气凝胶由用作上层光吸收层的聚丙烯酰胺-碳纳米管复合气凝胶和用作下层水供给层的径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶构成,所述双层气凝胶的制备原料包括聚合反应单体、化学交联剂和光引发剂,所述双层气凝胶由以下步骤制备:

步骤(1)、在分散介质中加入制备原料,在避光条件下搅拌均匀直至制备原料完全溶解,得到透明的丙烯酰胺前驱液;其中,所述聚合反应单体为丙烯酰胺,所述化学交联剂为亚甲基双丙烯酰胺,所述光引发剂为偶氮二异丁脒盐酸盐;

步骤(2)、将所述步骤(1)中得到的丙烯酰胺前驱液注入具有径向温度梯度的径向冷冻装置进行径向冷冻形成冰晶,冰晶沿温度梯度方向生长,且冰晶生长过程会将溶液中的溶质挤出得到未交联的溶质孔壁,待所述前驱液完全冰冻后,得到径向冰晶结构的冷冻样,并将冷冻样脱模并置于低温环境;

步骤(3)、将所述步骤(2)中得到的冷冻样进行低温紫外辐射交联,待冷冻样交联完全后,将径向结构保留下来;

步骤(4)、将所述步骤(3)中交联完全的冷冻样进行冷冻干燥,从而获得未处理的径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶,所述未处理的径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶再通过预溶胀和再次冷冻干燥的预处理方法降低吸湿溶胀,从而得到径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶,即得到所述下层水供给层;

步骤(5)、配置碳纳米管溶液,并在碳纳米管溶液添加表面活性剂,其中碳纳米管的浓度为1/3/5/7mg/ml,表面活性剂的浓度为碳纳米管的两倍,然后通过超声的方法使碳纳米管溶液与表面活性剂搅拌均匀;

步骤(6)、将步骤(4)中得到的径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶取出,并取步骤(5)中碳纳米管溶液约1ml滴涂在径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶的顶端,待径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶吸收完全后,冷冻干燥,从而得到聚丙烯酰胺-碳纳米管复合气凝胶,即得到所述上层光吸收层。

2. 根据权利要求1所述的一种双层气凝胶的制备方法,其特征在于:所述分散介质为水。

3. 根据权利要求1所述的一种双层气凝胶的制备方法,其特征在于:所述冷冻装置为铜管垂直浸入低温乙醇浴,所述低温乙醇浴温度在0℃至-120℃范围内可控。

4. 根据权利要求1所述的一种双层气凝胶的制备方法,其特征在于:所述低温紫外辐射交联包括紫外灯光照和低温环境,其中,紫外灯紫外波长为365nm,循环交替的方式进行紫外光照,以避免还未交联完全就融化冷冻样。

5. 根据权利要求4所述的一种双层气凝胶的制备方法,其特征在于:所述紫外灯紫外光照时间为6小时以确保交联完全。

6. 一种双层气凝胶,其特征在于:所述双层气凝胶由用作上层光吸收层的聚丙烯酰胺-碳纳米管复合气凝胶和用作下层水供给层的径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶构成,其中,所述上层光吸收层在光的照射下通过光热转换效率蒸发水份,从而为所述下层水供给层内的毛细通道中的水的传输提供动力;所述下层水供给层的径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶具有毫米级别的径向发散通道、微米级别的褶皱和孔壁处形成的微孔以及纳米级别的分子网络的分级多孔结构,且所述毫米级别的径向发散通道分级多孔结构、微米

级别的褶皱和孔壁处形成的微孔分级多孔结构以及纳米级别的分子网络分级多孔结构组成了毛细通道。

7. 一种双层气凝胶用作太阳能蒸发器的应用,采用权利要求6所述的双层气凝胶,其特征在于:所述双层气凝胶由下层水供给层和上层光吸收层构成,工作时,下层水供给层为所述上层光吸收层提供水份,所述上层光吸收层吸收的太阳能转化为热能从而蒸发水份,为所述下层水供给层内的毛细通道中的水的传输提供动力,实现水的蒸发提纯。

8. 根据权利要求7所述的一种双层气凝胶用作太阳能蒸发器的应用,其特征在于:所述太阳能蒸发器在室外环境下实现水的蒸发提纯。

9. 根据权利要求7所述的一种双层气凝胶用作太阳能蒸发器的应用,其特征在于:所述太阳能蒸发器呈规则阵列摆放。

10. 根据权利要求7所述的一种双层气凝胶用作太阳能蒸发器的应用,其特征在于:所述太阳能蒸发器应用于海水淡化或污水处理。

双层气凝胶、制备方法及其用作太阳能蒸发器的应用

技术领域

[0001] 本发明属于流体控制、太阳能海水淡化和污水处理领域,尤其涉及一种双层气凝胶、制备方法及其用作太阳能蒸发器的应用。

背景技术

[0002] 水既是生命的物质基础又是重要的战略资源,由于全球范围的气候变暖、环境污染、人口增长、工业化和城市化进程加快等原因造成的水资源问题已经成为国际社会共同关注的焦点问题。因水资源而引起的冲突和战争,已在亚洲、非洲和中东等水资源短缺的地区愈演愈烈。我国是水资源紧缺的国家,人均水资源占有量只有2100立方米,仅为世界人均水平的 28%。据联合国估计,约占世界人口总数40%的80个国家和地区约15亿人口淡水不足,其中 26个国家约3亿人极度缺水。更可怕的是,预计到2025年,世界上将会有30亿人面临缺水, 40个国家和地区淡水严重不足。与此同时,地球的储水量是很丰富的,共有14.5亿立方千米之多。人类真正能够利用的淡水资源是江河湖泊和地下水中的一部分,约占地球总水量的 0.26%。

[0003] 海水淡化和污水处理是目前最重要、最有效的解决淡水资源短缺问题的途径之一。目前常规的海水淡化主要有多级蒸馏、多级闪蒸、压汽蒸馏、反渗透膜法、电渗析法、离子交换法和冷冻法等,这些方法都会带来大量化石燃料的消耗,加重能源危机,同时也会带来更加严重的环境污染。常规的污水处理主要有重力分离法、离心分离法、筛滤截留法、膜分离技术、生物氧化塘法、厌氧生物处理法,生物接触氧化法,这些方法有的会带来额外的化石能源消耗,有的处理得到水质有限。

[0004] 太阳能是一种可再生的清洁能源,取之不竭,用之不尽,因此利用太阳能,通过光-热转化,进行太阳能驱动的水蒸发,是实现海水淡化、污水处理,从而得到清洁水的有效途径之一。科研人员在这方面做了大量的尝试,也取得了不错的成果,目前常用的光-热转化材料主要包括如:浆金属纳米颗粒、半导体材料、碳基纳米材料等。但是如何实现增强光吸收、局域聚热、水供应和蒸汽逸散等方面的设计优化仍是一个难题,现在有的太阳能驱动水蒸发产生清洁水的速率、利用太阳能的效率仍十分有限。

[0005] 因此,基于针对下层水供给层的径向分级多孔结构聚丙烯酰胺气凝胶的长程定向运输水性能以及上层光吸收层的聚丙烯酰胺-碳纳米管复合气凝胶的优异的光热转化性能,提出了一种制备简单、成本低廉、绿色环保、无能耗,供水速率快,蒸发速率高、能量效率大的双层气凝胶基于该双层气凝胶的太阳能蒸发器。

发明内容

[0006] 针对现有技术存在的问题,本发明提供一种双层气凝胶、制备方法及其用作太阳能蒸发器的应用。

[0007] 本发明的目的一方面是通过以下技术方案实现的:

[0008] 一种双层气凝胶的制备方法,所述双层气凝胶由用作上层光吸收层的聚丙烯酰

胺-碳纳米管复合气凝胶和用作下层水供给层的径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶构成,所述双层气凝胶的制备原料包括聚合反应单体、化学交联剂和光引发剂,所述双层气凝胶由以下步骤制备:

[0009] 步骤(1)、在分散介质中加入制备原料,在避光条件下搅拌均匀直至制备原料完全溶解,得到透明的丙烯酰胺前驱液;其中,所述聚合反应单体为丙烯酰胺,所述化学交联剂为亚甲基双丙烯酰胺,所述光引发剂为偶氮二异丁腈盐酸盐;

[0010] 步骤(2)、将所述步骤(1)中得到的丙烯酰胺前驱液注入具有径向温度梯度的径向冷冻装置进行径向冷冻形成冰晶,冰晶沿温度梯度方向生长,且冰晶生长过程会将溶液中的溶质挤出得到未交联的溶质孔壁,待所述前驱液完全冰冻后,得到径向冰晶结构的冷冻样,并将冷冻样脱模并置于低温环境;

[0011] 步骤(3)、将所述步骤(2)中得到的冷冻样进行低温紫外辐射交联,待冷冻样交联完全后,将径向结构保留下来;

[0012] 步骤(4)、将所述步骤(3)中交联完全的冷冻样进行冷冻干燥,从而获得未处理的径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶,所述未处理的径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶再通过预溶胀和再次冷冻干燥的预处理方法降低吸湿溶胀,从而得到径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶,即得到所述下层水供给层;

[0013] 步骤(5)、配置碳纳米管溶液,并在碳纳米管溶液添加表面活性剂,其中碳纳米管的浓度为1/3/5/7mg/ml,表面活性剂的浓度为碳纳米管的两倍,然后通过超声的方法使碳纳米管溶液与表面活性剂搅拌均匀;

[0014] 步骤(6)、将步骤(4)中得到的径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶取出,并取步骤(5)中碳纳米管溶液约1ml滴涂在径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶的顶端,待径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶吸收完全后,冷冻干燥,从而得到聚丙烯酰胺-碳纳米管复合气凝胶,即得到所述上层光吸收层。

[0015] 进一步地,所述分散介质为水。

[0016] 进一步地,所述冷冻装置为铜管垂直浸入低温乙醇浴,所述低温乙醇浴温度在0℃至-120℃范围内可控。

[0017] 进一步地,所述低温紫外辐射交联包括紫外灯光照和低温环境,其中,紫外灯紫外波长为365nm,循环交替的方式进行紫外光照,以避免还未交联完全就融化冷冻样。

[0018] 进一步地,所述紫外灯紫外光照时间为6小时以确保交联完全。

[0019] 本发明的目的又一方面是通过以下技术方案实现的:

[0020] 一种制备双层气凝胶,所述双层气凝胶由用作上层光吸收层的聚丙烯酰胺-碳纳米管复合气凝胶和用作下层水供给层的径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶构成,其中,所述上层光吸收层在光的照射下通过光热转换效率蒸发水份,从而为所述下层水供给层内的毛细通道中的水的传输提供动力;所述下层水供给层的径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶具有毫米级别的径向发散通道、微米级别的褶皱和孔壁处形成的微孔以及纳米级别的分子网络的分级多孔结构,且所述毫米级别的径向发散通道分级多孔结构、微米级别的褶皱和孔壁处形成的微孔分级多孔结构以及纳米级别的分子网络分级多孔结构组成了毛细通道。

[0021] 本发明的目的又一方面是通过以下技术方案实现的:

[0022] 一种双层气凝胶用作太阳能蒸发器的应用,采用上述所述的双层气凝胶,所述双层气凝胶由下层水供给层和上层光吸收层构成,工作时,下层水供给层为所述上层光吸收层提供水份,所述上层光吸收层吸收的太阳能转化为热能从而蒸发水份,为所述下层水供给层内的毛细通道中的水的传输提供动力,实现水的蒸发提纯。

[0023] 在一个实施方式中,所述太阳能蒸发器在室外环境下实现水的蒸发提纯。

[0024] 在一个实施方式中,所述太阳能蒸发器呈规则阵列摆放。

[0025] 在一个实施方式中,所述太阳能蒸发器应用于海水淡化或污水处理。

[0026] 本发明的有益效果:

[0027] 1. 因为下层水供给层为径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶,其具有毫米级别的径向发散通道、微米级别的褶皱和孔壁处形成的微孔以及纳米级别的分子网络的分级多孔结构,其中,所述毫米级别的径向发散通道分级多孔结构、微米级别的褶皱和孔壁处形成的微孔分级多孔结构以及纳米级别的分子网络分级多孔结构组成了毛细通道,水在毛细通道提供的毛细力作用下,实现了反重力的长程定向运输水目的。

[0028] 2. 通过滴涂的方法在径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶表面负载一层碳纳米管层,冷冻干燥,利用碳纳米管优异的光热转化效率和高比表面积的多孔结构蒸发面,实现了高效蒸发水的目的。

[0029] 3. 该双层气凝胶具有双层结构,上层为光吸收层的多孔结构的聚丙烯酰胺-碳纳米管复合气凝胶具有优异的光热转化性能,高比表面积提供了大的蒸发面,同时该设计具有良好的热管理性能,将热量集中于表面,用于蒸发水而非加热水,更大效率的利用了太阳能;下层为水供给层的聚丙烯酰胺气凝胶具有多个层次的微结构:毫米级别的径向发散通道、微米级别的褶皱和孔壁处形成的微孔以及纳米级别的分子网络的径向分级多孔结构,这些异常丰富的毛细通道为水的运输提供了足够的毛细驱动力,可以为光吸收层提供源源不断的水,从而实现长时间的太阳能驱动蒸发清洁水。这种独特设计的双层结构的气凝胶,具有制备简单、成本低廉、绿色环保、无能耗,供给水速率快,蒸发速率高、能量效率大等优点。

附图说明

[0030] 图1为本发明双层气凝胶的结构示意图。

[0031] 图2为本发明双层气凝胶的制备流程示意图。

[0032] 图3为本发明双层气凝胶的扫描电镜图。

[0033] 图4依次为径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶、随机分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶、径向分级多孔结构的聚N-异丙基丙烯酰胺气凝胶的结构示意图。

[0034] 图5依次为径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶、随机分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶、径向分级多孔结构的聚N-异丙基丙烯酰胺气凝胶在不同时间段(0/1/60/300s)的运输水光学照片图。

[0035] 图6为径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶、随机分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶以及径向分级多孔结构的聚N-异丙基丙烯酰胺气凝胶的上升高度-时间定量关系图。

[0036] 图7为径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶、随机分级多孔结构的聚丙烯酰胺

气凝胶以及径向分级多孔结构的聚N-异丙基丙烯酰胺气凝胶的速率-时间定量关系图。

[0037] 图8为本发明双层气凝胶的水供给层再次使用情况下的运输水性能图。

[0038] 图9为本发明双层气凝胶的上升高度-速率-时间定量关系图。

[0039] 图10为本发明双层气凝胶的太阳能蒸发性能图。

[0040] 图11为本发明双层气凝胶的微观原理图。

[0041] 图12为本发明光吸收层的吸光率图。

[0042] 图13为本发明光吸收层在1kw/m²光照下的温度-时间定量关系图。

[0043] 图14为本发明双层气凝胶在不同时间下的相对质量损失关系图。

[0044] 图15为本发明双层气凝胶的蒸发速率和能量效率图。

[0045] 图16为本发明双层气凝胶的长时间循环下的蒸发速率图。

[0046] 图17为本发明双层气凝胶基于太阳能蒸发器在室外环境和阵列蒸发下一天下的温度和湿度变化关系图。

[0047] 图18为本发明双层气凝胶基于太阳能蒸发器在室外环境和阵列蒸发下一天下的太阳光强和对应的蒸发速率图。

[0048] 图19为本发明双层气凝胶基于太阳能蒸发器3*3的蒸汽器在密闭玻璃容器内的蒸发图,蒸汽产生并在遇到玻璃容器时冷凝形成液滴并流下。

[0049] 图20为本发明双层气凝胶基太阳能蒸发器获得的清洁水的水质图。

具体实施方式

[0050] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。以下实施例将有助于本领域的技术人员进一步理解本发明,但不以任何形式限制本发明。应当指出的是,对本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进。这些都属于本发明的保护范围。

[0051] 实施例1

[0052] 一种双层气凝胶的水供给层的制备方法

[0053] 步骤(1)、在分散介质中加入制备原料,在避光条件下搅拌均匀直至制备原料完全溶解,得到透明的丙烯酰胺前驱液;其中,所述分散介质为水,所述制备原料包括聚合反应单体、化学交联剂和光引发剂,所述聚合反应单体为丙烯酰胺,所述化学交联剂为亚甲基双丙烯酰胺,所述光引发剂为偶氮二异丁脒盐酸盐,具体地,配制浓度为100mg/ml的丙烯酰胺溶液(AAm/H₂O)、浓度为9.72mg/ml的亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)、浓度为12.5mg/ml的偶氮二异丁脒盐酸盐(V-50)加入水溶剂内,在避光条件下搅拌1h得到透明前驱液;

[0054] 步骤(2)、创造一个具有径向温度梯度的径向冷冻装置,冷冻装置包括铜管、塑料泡沫以及低温乙醇浴,将一铜管(长15cm,内径0.8cm,外径1cm)一端用塑料泡沫堵塞(隔热作用),垂直浸入-90℃的乙醇浴中,从而塑料泡沫固定,这样就得到铜管低温(铜导热快,温度与低温乙醇浴相同)、铜管内高温(空气导热慢,温度与环境温度相同)的四周向中间温度逐渐升高的温度梯度。取步骤(1)中前驱液8ml注入-90℃的径向冷冻装置内冷冻形成冰晶,冰晶在铜管内壁成核,并沿温度梯度方向(四周向中心)生长,且冰晶生长过程会将溶液中的溶质挤出得到未交联的溶质孔壁,待冰晶长至铜管圆心处,溶液完全冻住,从而获得径向冰晶结构的冷冻样,小心脱模并转移至低温冷阱中,其中低温冷阱温度为-90℃;

[0055] 步骤(3)、将上述冷冻样进行低温紫外辐射交,待冷冻样交联完全后,将径向结构保留下来,其中,低温紫外辐射交联包括紫外灯光照和低温环境,具体地,将上述冷冻样置于低温环境下通过紫外波长为365nm的紫外灯(250W)下进行光照,光照距约15cm,采用开20min、关20min的方法循环交替光照,以避免还未交联完全就融化冷冻样,总光照时间为6小时以确保完全交联,从而得到交联完全的冷冻样;此外,采用低温辐射交联的方法,可以让冷冻样中的单体、化学交联剂、光引发剂充分反应,从而得到聚丙烯酰胺的高分子网络;

[0056] 步骤(4)、将上述交联完全的冷冻样置于冷冻干燥机进行冷冻干燥,具体地,所述冷冻干燥温度为 -90°C ,真空度小于1Pa,干燥时间大于48h,从而得到未处理的径向多孔结构聚丙烯酰胺气凝胶。将未处理的径向多孔结构聚丙烯酰胺气凝胶进行预处理以降低吸湿溶胀,通过水中浸泡预溶胀、再次冷冻干燥的方法进行预处理,得到径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶。如图2所示,径向冷冻过程冰晶生长将单体、交联剂和光引发剂挤出得到多孔褶皱孔壁,然后低温辐射交联促进孔壁内的单体、交联剂和光引发剂发生原位自由基聚合反应,待其聚合完全后,冷冻干燥除去冰晶从而留下径向多孔结构。如图3(a)-(c)所示,该径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶具有多个层次的微结构:毫米级别的径向发散通道、微米级别的褶皱和孔壁处形成的微孔、纳米级别的分子网络,这些微结构组成了异常丰富的毛细通道,水在毛细通道提供的毛细力作用下,实现了优异的反重力的长程定向运输水目的。进一步地,该径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶的长程定向运输水性能如图4(a)和5(a)所示,前1s内上升高度为1.10cm,前1min内上升高度为5.44cm,第5min的上升高度达到了9.90cm。

[0057] 实施例2

[0058] 一种双层气凝胶的光吸收层的制备方法

[0059] 步骤(1)、在分散介质中加入制备原料,在避光条件下搅拌均匀直至制备原料完全溶解,得到透明的丙烯酸前驱液;其中,所述分散介质为水,所述原料包括聚合反应单体、化学交联剂和光引发剂,所述聚合反应单体为丙烯酸,所述化学交联剂为亚甲基双丙烯酸,所述光引发剂为偶氮二异丁脒盐酸盐,具体地,配制浓度为100mg/ml的丙烯酸溶液(AAm/H₂O)、浓度为9.72mg/ml的亚甲基双丙烯酸(MBAA)、浓度为12.5mg/ml的偶氮二异丁脒盐酸盐(V-50)加入水溶剂内,在避光条件下搅拌1h得到透明前驱液;

[0060] 步骤(2)、创造一个具有径向温度梯度的径向冷冻装置,冷冻装置包括铜管、塑料泡沫以及低温乙醇浴,将一铜管(长15cm,内径0.8cm,外径1cm)一端用塑料泡沫堵塞(隔热作用),垂直浸入 -90°C 乙醇浴中,从而塑料泡沫固定,这样就得到铜管低温、铜管内高温的四周向中间温度逐渐升高的温度梯度。取步骤(1)中前驱液8ml注入 -90°C 的径向冷冻装置内冷冻形成冰晶,冰晶在铜管内壁成核,并沿温度梯度方向(四周向中心)生长,且冰晶生长过程会将溶液中的溶质挤出得到未交联的溶质孔壁,待冰晶长至圆心处,溶液完全冻住,从而获得径向冰晶结构的冷冻样,小心脱模并转移至低温冷阱中,其中低温冷阱温度为 -90°C ;

[0061] 步骤(3)、将上述冷冻样进行低温紫外辐射交,待冷冻样交联完全后,将径向结构保留下来,其中,低温紫外辐射交联包括紫外灯光照和低温环境,具体地,将上述冷冻样置于低温环境并通过紫外波长为365nm的紫外灯(250w)下进行光照,光照距约15cm,采用开20min、关20min的方法循环交替光照,以避免还未交联完全就融化冷冻样,总光照时间为6

小时以确保完全交联,从而得到交联完全的冷冻样;此外,采用低温辐射交联的方法,可以让冷冻样中的单体、化学交联剂、光引发剂充分反应,从而得到聚丙烯酰胺的高分子网络;

[0062] 步骤(4)、将上述交联完全的冷冻样置于冷冻干燥机进行冷冻干燥,具体地,所述冷冻干燥温度为 -90°C ,真空度小于 1Pa ,干燥时间大于 48h ,从而得到未处理的径向多孔结构聚丙烯酰胺气凝胶。将未处理的径向多孔结构聚丙烯酰胺气凝胶进行预处理以降低吸湿溶胀,通过水中浸泡预溶胀、再次冷冻干燥的方法进行预处理,得到径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶;

[0063] 步骤(5)、配置碳纳米管溶液,所述碳纳米管溶液通过添加表面活性剂,然后通过超声的方法使碳纳米管溶液与表面活性剂搅拌均匀,其中碳纳米管的浓度为 $1/3/5/7\text{mg/ml}$,表面活性剂(十二烷基硫酸钠,SDS)的浓度为碳纳米管的两倍;

[0064] 步骤(6)、将步骤(4)中得到的径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶取出,并取步骤(5)中碳纳米管溶液约 1ml 滴涂在径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶的顶端,待径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶吸收完全后,冷冻干燥,得到双层气凝胶的光吸收层,下端未滴涂碳纳米管部分作为水供给层。如图2和图11所示,碳纳米管溶液在低浓度情况下($1/3\text{mg/ml}$),碳纳米管分散均匀但整体较少,碳纳米管溶液在高浓度情况下(7mg/ml),碳纳米管出现团聚现象,碳纳米管溶液在 5mg/ml 情况下,碳纳米管分散均匀,且不存在大面积堆积现象,故选用 5mg/ml 的碳纳米管浓度进行后续测试。如图12所示,光吸收层的吸光率高达 94% 。如图13所示,在一个太阳光强光照下,光吸收层表面温度在前 10min 内快速上升,由室温上升至 38°C ,光照 1h 后稳定在 43°C 左右。如图14和图15所示,双层气凝胶的蒸发速率高达 $2.0\text{kg/m}^2\text{h}$,能量效率高达 85.8% 。如图16所示,蒸发速率仍保持在 $1.8-2.1\text{kg/m}^2\text{h}$ 范围内,显示其良好的循环稳定性。

[0065] 实施例3

[0066] 一种双层气凝胶

[0067] 如图1所示,一种双层气凝胶,所述双层气凝胶由用作上层光吸收层的聚丙烯酰胺-碳纳米管复合气凝胶和用作下层水供给层的径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶构成,其中,所述上层光吸收层在光的照射下通过光热转换效率蒸发水份,从而为所述下层水供给层内的毛细通道中的水的传输提供动力。

[0068] 进一步地,下层水供给层为径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶,具有毫米级别的径向发散通道、微米级别的褶皱和孔壁处形成的微孔以及纳米级别的分子网络的分级多孔结构,且所述毫米级别的径向发散通道分级多孔结构、微米级别的褶皱和孔壁处形成的微孔分级多孔结构以及纳米级别的分子网络分级多孔结构组成了毛细通道。上层光吸收层为径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶,具有优异的吸光度和光热转换效率,从而进行太阳能蒸发水时,下层水供给层为所述上层光吸收层提供水份,所述上层光吸收层吸收的太阳能转化为热能从而蒸发水份,为所述下层水供给层内的毛细通道中的水的传输提供动力,实现水的蒸发提纯。

[0069] 实施例4

[0070] 一种双层气凝胶的制备方法及其用作太阳能蒸发器在室外环境下实现水的蒸发提纯应用

[0071] 步骤(1)、在分散介质中加入制备原料,在避光条件下搅拌均匀直至制备原料完全

溶解,得到透明的丙烯酸胺前驱液;其中,所述分散介质为水,所述原料包括聚合反应单体、化学交联剂和光引发剂,所述聚合反应单体为丙烯酸胺,所述化学交联剂为亚甲基双丙烯酸胺,所述光引发剂为偶氮二异丁脒盐酸盐,具体地,配制浓度为100mg/ml的丙烯酸胺溶液(AAm/H₂O)、浓度为9.72mg/ml的亚甲基双丙烯酸胺(MBAA)、浓度为12.5mg/ml的偶氮二异丁脒盐酸盐(V-50)加入水溶剂内,在避光条件下搅拌1h得到透明前驱液;

[0072] 步骤(2)、创造一个具有径向温度梯度的径向冷冻装置,冷冻装置包括铜管、塑料泡沫以及低温乙醇浴,将一铜管(长15cm,内径0.8cm,外径1cm)一端用塑料泡沫堵塞(隔热作用),垂直浸入-90℃的乙醇浴中预冷30分钟以确保铜管温度与低温乙醇浴温度一样,从而塑料泡沫固定,这样就得到铜管低温(铜导热快,温度与低温乙醇浴相同)、铜管内高温(空气导热慢,温度与环境温度相同)的四周向中间温度逐渐升高的温度梯度。取步骤(1)中前驱液8ml注入-90℃的径向冷冻装置,冰晶在铜管内壁成核,并沿温度梯度方向(四周向中心)生长,且冰晶生长过程会将溶液中的溶质挤出得到未交联的溶质孔壁,待冰晶长至铜管圆心处,溶液完全冻住,从而获得径向冰晶结构的冷冻样,小心脱模并转移至低温冷阱中,其中低温冷阱温度为-90℃;

[0073] 步骤(3)、将上述冷冻样进行低温紫外辐射交,待冷冻样交联完全后,将径向结构保留下来,其中,低温紫外辐射交联包括紫外灯光照和低温环境,具体地,将上述冷冻样置于低温环境下通过紫外波长为365nm的紫外灯(250W)下进行光照,光照距约15cm,采用开20min、关20min的方法循环交替光照,以避免还未交联完全就融化冷冻样,总光照时间为6小时以确保完全交联,从而得到交联完全的冷冻样;此外,采用低温辐射交联的方法,可以让冷冻样中的单体、化学交联剂、光引发剂充分反应,从而得到聚丙烯酰胺的高分子网络;

[0074] 步骤(4)、将上述交联完全的冷冻样置于冷冻干燥机进行冷冻干燥,具体地,所述冷冻干燥温度为-90℃,真空度小于1Pa,干燥时间大于48h,从而得到未处理的径向多孔结构聚丙烯酰胺气凝胶。将上述未处理的径向多孔结构聚丙烯酰胺气凝胶进行预处理以降低吸湿溶胀,通过水中浸泡预溶胀、再次冷冻干燥的方法进行预处理,得到径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶;

[0075] 步骤(5)、配置碳纳米管溶液,并在碳纳米管溶液添加表面活性剂,其中碳纳米管的浓度为1/3/5/7mg/ml,表面活性剂的浓度为碳纳米管的两倍,然后通过超声的方法使碳纳米管溶液与表面活性剂搅拌均匀;

[0076] 步骤(6)、将步骤(4)中得到的径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶取出,并取步骤(5)中碳纳米管溶液约1ml滴涂在径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶的顶端,待径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶吸收完全后,冷冻干燥,得到双层气凝胶的光吸收层,下端未滴涂碳纳米管部分作为水供给层;

[0077] 步骤(7)、将步骤(6)中得到的双层气凝胶置于40ml玻璃瓶内,瓶内盛有30ml水,采用保鲜膜、橡皮筋和热熔胶进行固定和密封,仅暴露顶部光吸收层,气凝胶下端插入水中,垂直放置,从而得到一个简易的太阳能蒸发器。然后置于室外环境进行蒸发水性能测试,如图17和图18以及图19所示,温度、湿度以及太阳光辐射强度随太阳的升落呈现有规律的变化,从而得到对应变化的蒸发速率,在下午1点左右太阳光强达到峰值:约0.8个太阳光辐射强度,其蒸发速率约1.7kg/m²h。

[0078] 实施例5

[0079] 一种双层气凝胶的制备方法及其用作太阳能蒸发器呈规则阵列摆放方式下的蒸发性能应用

[0080] 步骤(1)、在分散介质中加入制备原料,在避光条件下搅拌均匀直至制备原料完全溶解,得到透明的丙烯酰胺前驱液;其中,所述分散介质为水,所述原料包括聚合反应单体、化学交联剂和光引发剂,所述聚合反应单体为丙烯酰胺,所述化学交联剂为亚甲基双丙烯酰胺,所述光引发剂为偶氮二异丁脒盐酸盐,具体地,配制浓度为100mg/ml的丙烯酰胺溶液(AAm/H₂O)、浓度为9.72mg/ml的亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)、浓度为12.5mg/ml的偶氮二异丁脒盐酸盐(V-50)加入水溶剂内,在避光条件下搅拌1h得到透明前驱液;

[0081] 步骤(2)、创造一个具有径向温度梯度的径向冷冻装置,冷冻装置包括铜管、塑料泡沫以及低温乙醇浴,将一铜管(长15cm,内径0.8cm,外径1cm)一端用塑料泡沫堵塞(隔热作用),垂直浸入-90℃的乙醇浴中预冷30分钟以确保铜管温度与低温乙醇浴温度一样,从而塑料泡沫固定,这样就得到铜管低温(铜导热快,温度与低温乙醇浴相同)、铜管内高温(空气导热慢,温度与环境温度相同)的四周向中间温度逐渐升高的温度梯度。取步骤(1)中前驱液8ml注入-90℃的径向冷冻装置,冰晶在铜管内壁成核,并沿温度梯度方向(四周向中心)生长,且冰晶生长过程会将溶液中的溶质挤出得到未交联的溶质孔壁,待冰晶长至铜管圆心处,溶液完全冻住,从而获得径向冰晶结构的冷冻样,小心脱模并转移至低温冷阱中,其中低温冷阱温度为-90℃;

[0082] 步骤(3)、将上述冷冻样进行低温紫外辐射交,待冷冻样交联完全后,将径向结构保留下来,其中,低温紫外辐射交联包括紫外灯光照和低温环境,具体地,将上述冷冻样置于低温环境下通过紫外波长为365nm的紫外灯(250W)下进行光照,光照距约15cm,采用开20min、关20min的方法循环交替光照,以避免还未交联完全就融化冷冻样,总光照时间为6小时以确保完全交联,从而得到交联完全的冷冻样;此外,采用低温辐射交联的方法,可以让冷冻样中的单体、化学交联剂、光引发剂充分反应,从而得到聚丙烯酰胺的高分子网络;

[0083] 步骤(4)、将上述交联完全的冷冻样置于冷冻干燥机进行冷冻干燥,具体地,所述冷冻干燥温度为-90℃,真空度小于1Pa,干燥时间大于48h,从而得到未处理的径向多孔结构聚丙烯酰胺气凝胶。将上述未处理的径向多孔结构聚丙烯酰胺气凝胶进行预处理以降低吸湿溶胀,通过水中浸泡预溶胀、再次冷冻干燥的方法进行预处理,得到径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶;

[0084] 步骤(5)、配置碳纳米管溶液,所述碳纳米管溶液通过添加表面活性剂,然后通过超声的方法使碳纳米管溶液与表面活性剂搅拌均匀,其中碳纳米管的浓度为1/3/5/7mg/ml,表面活性剂(十二烷基硫酸钠,SDS)的浓度为碳纳米管的两倍;

[0085] 步骤(6)、将步骤(4)中得到的径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶取出,并取步骤(5)中碳纳米管溶液约1ml滴涂在径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶的顶端,待径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶吸收完全后,冷冻干燥,得到双层气凝胶的光吸收层,下端未滴涂碳纳米管部分作为水供给层;

[0086] 步骤(7)、将步骤(6)中得到的双层气凝胶置于40ml玻璃瓶内,瓶内盛有30ml水,采用保鲜膜、橡皮筋和热熔胶进行固定和密封,仅暴露顶部光吸收层,气凝胶下端插入水中,垂直放置,从而得到一个简易的太阳能蒸发器。按3*3的阵列摆放置于密闭玻璃容器内进行蒸发水性能测试,如图10和图19所示,蒸汽在光吸收层表面产生,但接触到冷的玻璃容器内

壁时,预冷冷凝,形成小液滴,随着时间的增加,液滴逐渐变大,并沿内壁汇流而下;进一步地,3*3共计9个气凝胶,总计蒸发面积约4.5cm²,因此,需要比较长的时间才能形成明显的液滴流下。

[0087] 实施例6

[0088] 一种双层气凝胶的制备方法及其用作太阳能蒸发器应用于海水淡化或污水处理

[0089] 步骤(1)、在分散介质中加入制备原料,在避光条件下搅拌均匀直至制备原料完全溶解,得到透明的丙烯酰胺前驱液;其中,所述分散介质为水,所述原料包括聚合反应单体、化学交联剂和光引发剂,所述聚合反应单体为丙烯酰胺,所述化学交联剂为亚甲基双丙烯酰胺,所述光引发剂为偶氮二异丁脒盐酸盐,具体地,配制浓度为100mg/ml的丙烯酰胺溶液(AAm/H₂O)、浓度为9.72mg/ml的亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)、浓度为12.5mg/ml的偶氮二异丁脒盐酸盐(V-50)加入水溶剂内,在避光条件下搅拌1h得到透明前驱液;

[0090] 步骤(2)、创造一个具有径向温度梯度的径向冷冻装置,冷冻装置包括铜管(长15cm,内径0.8cm,外径1cm)、塑料泡沫以及低温乙醇浴,将一铜管一端用塑料泡沫堵塞(隔热作用),垂直浸入-90℃的乙醇浴中,从而塑料泡沫固定,这样就得到铜管低温、铜管内高温的四周向中间温度逐渐升高的温度梯度。取步骤(1)中前驱液8ml注入-90℃的径向冷冻装置,冰晶在铜管内壁成核,并沿温度梯度方向(四周向中心)生长,且冰晶生长过程会将溶液中的溶质挤出得到未交联的溶质孔壁,待冰晶长至铜管圆心处,溶液完全冻住,从而获得径向冰晶结构的冷冻样,小心脱模并转移至低温冷阱中,其中低温冷阱温度为-90℃;

[0091] 步骤(3)、将上述冷冻样进行低温紫外辐射交,待冷冻样交联完全后,将径向结构保留下来,其中,低温紫外辐射交联包括紫外灯光照和低温环境,具体地,将上述冷冻样置于低温环境下通过紫外波长为365nm的紫外灯(250W)下进行光照,光照距约15cm,采用开20min、关20min的方法循环交替光照,以避免还未交联完全就融化冷冻样,总光照时间为6小时以确保完全交联,从而得到交联完全的冷冻样;此外,采用低温辐射交联的方法,可以让冷冻样中的单体、化学交联剂、光引发剂充分反应,从而得到聚丙烯酰胺的高分子网络;

[0092] 步骤(4)、将上述交联完全的冷冻样置于冷冻干燥机进行冷冻干燥,具体地,所述冷冻干燥温度为-90℃,真空度小于1Pa,干燥时间大于48h,从而得到未处理的径向多孔结构聚丙烯酰胺气凝胶。将上述未处理的径向多孔结构聚丙烯酰胺气凝胶进行预处理以降低吸湿溶胀,通过水中浸泡预溶胀、再次冷冻干燥的方法进行预处理,得到径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶;

[0093] 步骤(5)、配置碳纳米管溶液,并在碳纳米管溶液添加表面活性剂,其中碳纳米管的浓度为1/3/5/7mg/ml,表面活性剂的浓度为碳纳米管的两倍,然后通过超声的方法使碳纳米管溶液与表面活性剂搅拌均匀;

[0094] 步骤(6)、将步骤(4)中得到的径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶取出,并取步骤(5)中碳纳米管溶液约1ml滴涂在径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶的顶端,待径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶吸收完全后,冷冻干燥,得到双层气凝胶的光吸收层,下端未滴涂碳纳米管部分作为水供给层;

[0095] 步骤(7)、将步骤(6)中得到的双层气凝胶置于40ml玻璃瓶内,瓶内分别盛有30ml的海水、30ml的甲基橙染料水、30ml的罗丹明B染料水、30ml的亚甲基蓝染料水,采用保鲜膜、橡皮筋和热熔胶进行固定和密封,仅暴露顶部光吸收层,气凝胶下端插入瓶内的水中,

垂直放置,从而得到太阳能蒸发器。经过蒸发-冷凝过程后,取出蒸发清洁水进行相应的测试,如图20(a)所示,海水在经过蒸发-冷凝后,四种典型的离子(Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+})都呈现约3-4个指数的下降,且最终浓度在可饮用水范围内,说明该双层气凝胶能用作海水淡化,如图20(b)-(d)所示,甲基橙染料水、罗丹明B染料水以及亚甲基蓝染料水在经过蒸发-冷凝后,通过分析吸收光谱,其染料特有的吸收峰都消失不见,说明该双层气凝胶能用作污水(也即染料水)处理。

[0096] 对比实施例1

[0097] 一种随机分级多孔结构聚丙烯酰胺气凝胶的制备方法

[0098] 步骤(1)、在分散介质中加入制备原料,在避光条件下搅拌均匀直至制备原料完全溶解,得到透明的丙烯酰胺前驱液;其中,所述分散介质为水,所述制备原料包括聚合反应单体、化学交联剂和光引发剂,所述聚合反应单体为丙烯酰胺,所述化学交联剂为亚甲基双丙烯酰胺,所述光引发剂为偶氮二异丁脒盐酸盐,具体地,配制浓度为100mg/ml的丙烯酰胺溶液(AAm/H₂O)、浓度为9.72mg/ml的亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)、浓度为12.5mg/ml的偶氮二异丁脒盐酸盐(V-50)加入水溶剂内,在避光条件下搅拌1h得到透明前驱液;

[0099] 步骤(2)、创造一个具有无序温度梯度的无序冷冻装置,将一透明塑料管(长15cm,内径0.8cm,外径1cm)一端用塑料泡沫堵塞(隔热作用),置于-90℃冷阱环境下。取步骤(1)中前驱液8ml注入-90℃的无序冷冻装置内冷冻形成冰晶,冰晶在塑料管内壁成核,且冰晶生长过程会将溶液中的溶质挤出得到未交联的溶质孔壁,并沿任意方向自由随机生长,待溶液完全冻住,从而获得无序冰晶结构的冷冻样,小心脱模并转移至-90℃冷阱中;

[0100] 步骤(3)、将上述冷冻样进行低温紫外辐射交,待冷冻样交联完全后,将径向结构保留下来,其中,低温紫外辐射交联包括紫外灯光照和低温环境,具体地,将上述冷冻样置于低温环境下通过紫外波长为365nm的紫外灯(250W)下进行光照,光照距约15cm,采用开20min、关20min的方法循环交替光照,以避免还未交联完全就融化冷冻样,总光照时间为6小时以确保完全交联,从而得到交联完全的冷冻样;此外,采用低温辐射交联的方法,可以让冷冻样中的单体、化学交联剂、光引发剂充分反应,从而得到聚丙烯酰胺的高分子网络。

[0101] 步骤(4)、将上述交联完全的冷冻样置于冷冻干燥机进行冷冻干燥,具体地,所述冷冻干燥温度为-90℃,真空度小于1Pa,干燥时间大于48h,从而得到未处理的随机分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶。将上述未处理的随机分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶进行预处理以降低吸湿溶胀,通过水中浸泡预溶胀、再次冷冻干燥的方法进行预处理,得到-90℃条件下的随机分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶。进一步地,-90℃冷冻条件下制备的随机分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶的运输水性能如图3(b)和4(b)和所示,前1s内上升高度为0.55cm,前1min内上升高度为3.40cm,5min内上升高度达到了6.52cm。相较于水供给层,即径向多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶,-90℃条件下制备的随机分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶运输水性能有所下降。

[0102] 对比实施例2

[0103] 一种径向非分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶的制备方法

[0104] 步骤(1)、在分散介质中加入制备原料,在避光条件下搅拌均匀直至制备原料完全溶解,得到透明的丙烯酰胺前驱液;其中,所述分散介质为水,所述制备原料包括聚合反应单体、化学交联剂和光引发剂,所述聚合反应单体为丙烯酰胺,所述化学交联剂为亚甲基双

丙烯酸胺,所述光引发剂为偶氮二异丁脒盐酸盐,具体地,配制浓度为100mg/ml的丙烯酸胺溶液(AAm/H₂O)、浓度为9.72mg/ml的亚甲基双丙烯酸胺(MBAA)、浓度为12.5mg/ml的偶氮二异丁脒盐酸盐(V-50)加入水溶剂内,在避光条件下搅拌1h得到透明前驱液;

[0105] 步骤(2)、取步骤(1)中前驱液8ml注入透明塑料管模具(长15cm,内径0.8cm,外径1cm)中,置于365nm紫外灯(250w)下光照5min,光照距约15cm,进行原位自由基聚合反应,待其完全交联,即先得到聚丙烯酰胺水凝胶;

[0106] 步骤(3)、将上述水凝胶转移至-90℃的径向冷冻装置内(铜管),进行径向冷冻,冰晶在铜管内壁成核,并沿温度梯度生长,但因固体水凝胶相较于水溶液,粘度呈几何倍数上升,故冰晶生长受到的阻力也呈几何倍数上升,依靠冰晶挤出溶胀形成的孔壁也呈现光滑和较厚状态,且越靠近中心,冰晶生长所需的空间越小,故冰晶呈现四周大中间小的生长状态,待溶液完全冻住,从而获得四周大中间小冰晶结构的冷冻样;

[0107] 步骤(4)、将上述冷冻样置于冷冻干燥机冷冻干燥,具体地,所述冷冻干燥温度为-90℃,真空度小于1Pa,干燥时间大于48h,从而得到径向非分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶,因该气凝胶遇水回复到水凝胶状态,故不进行溶胀预处理。进一步地,径向非分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶的长程定向运输水性能如图3(c)和4(c)所示,前1s内上升高度为0.43cm,前1min内上升高度为0.55cm,5min内上升高度也仅为0.59cm,相较于水供给层,即径向分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶,径向非分级多孔结构的聚丙烯酰胺气凝胶的运输水性能下降明显,甚至不能实现长程定向运输水。

[0108] 上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并据以实施,并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围之内。



图1

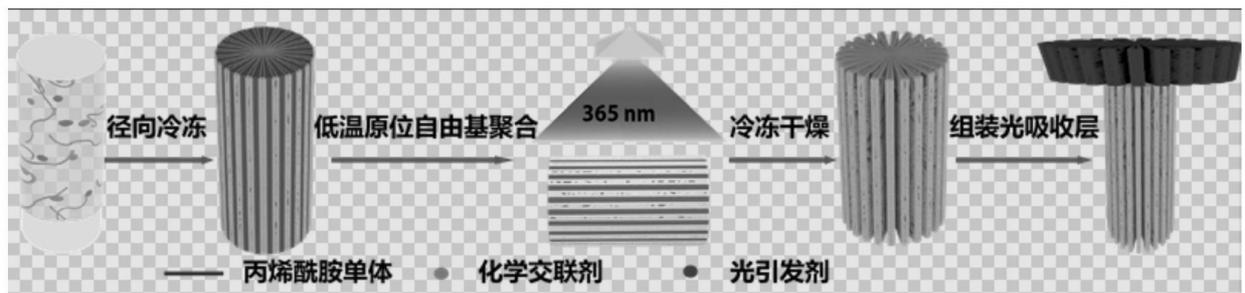


图2

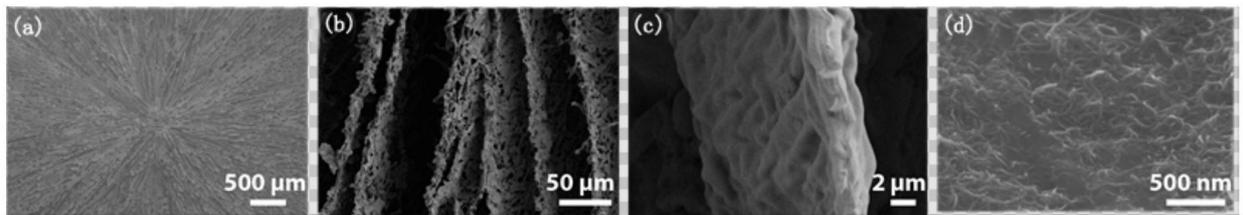


图3

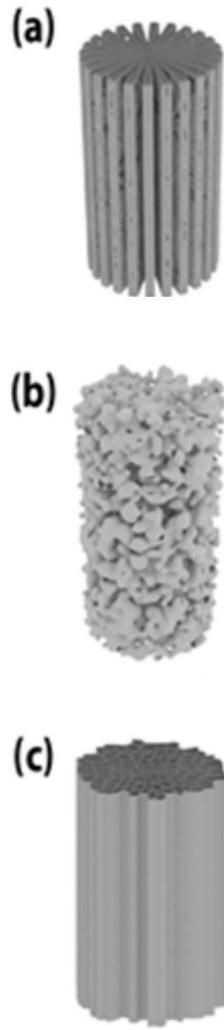


图4

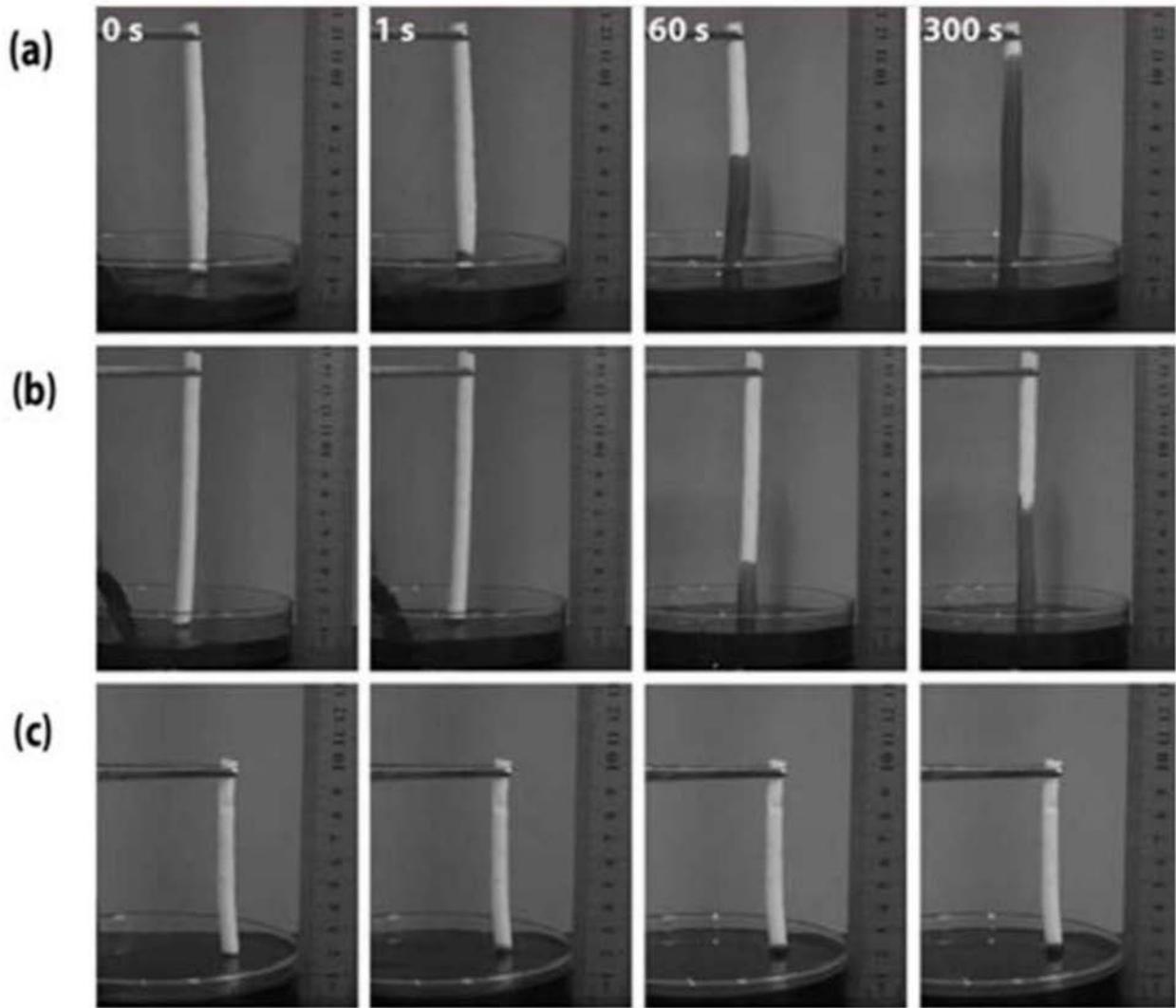


图5

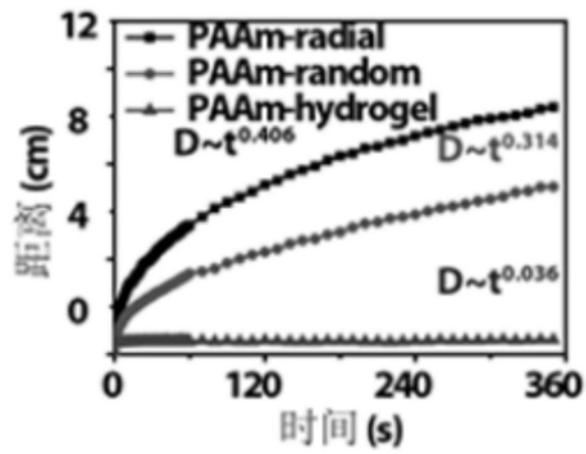


图6

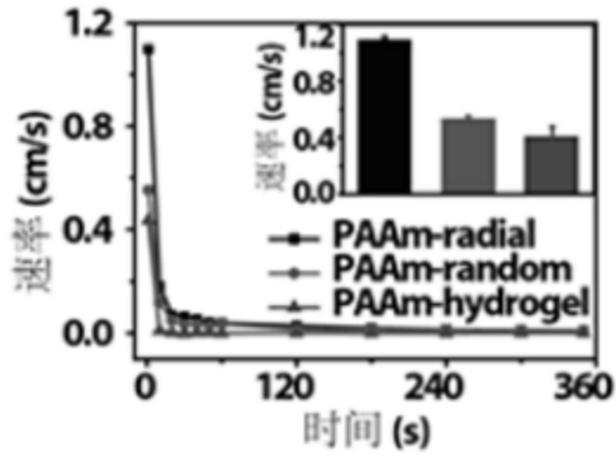


图7

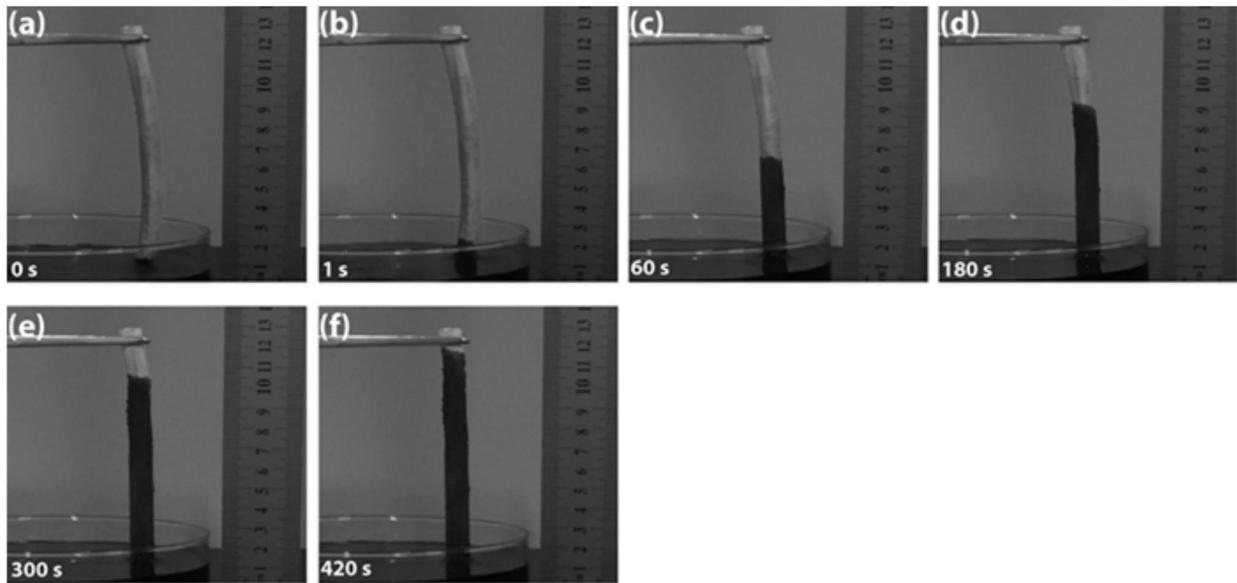


图8

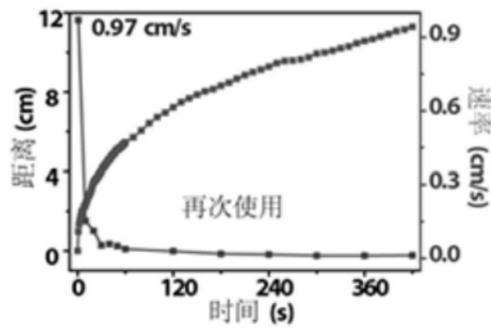


图9

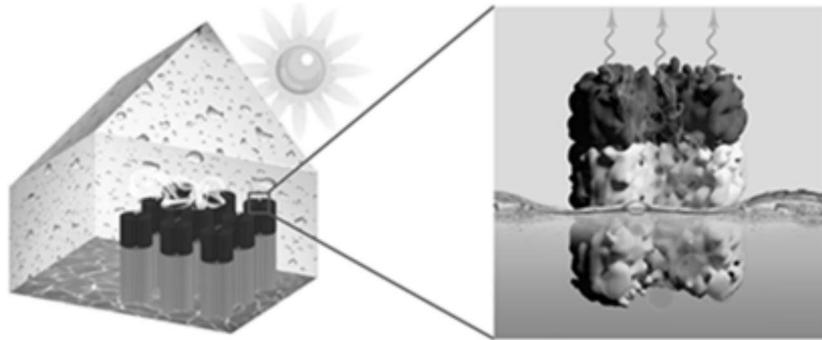


图10

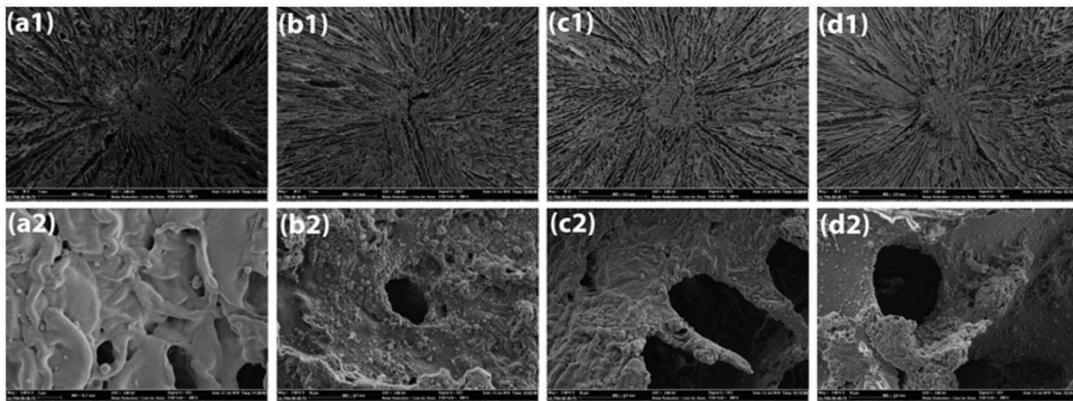


图11

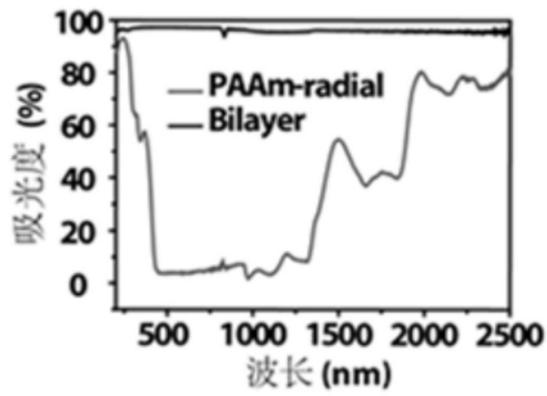


图12

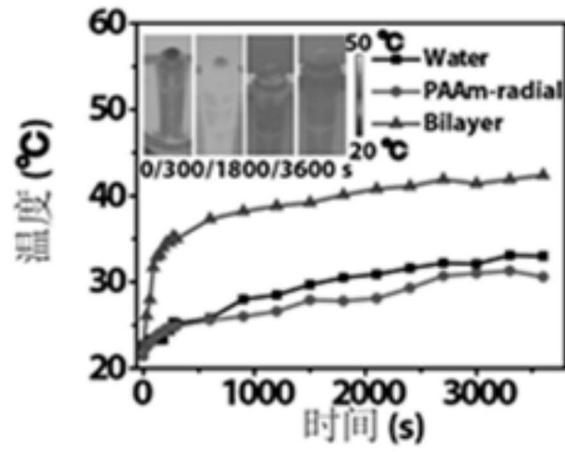


图13

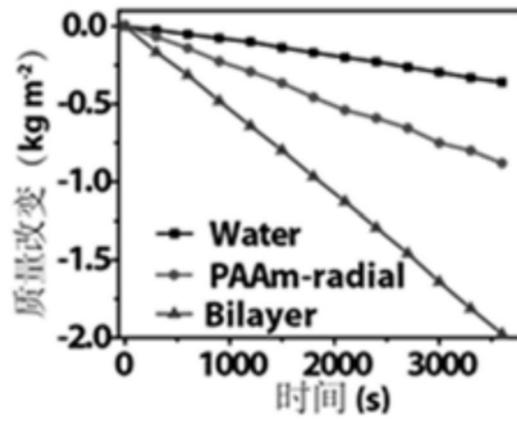


图14

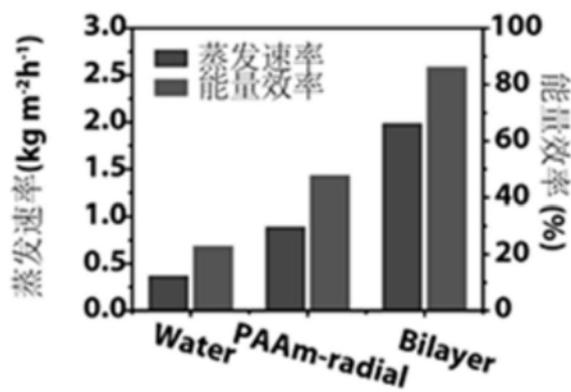


图15

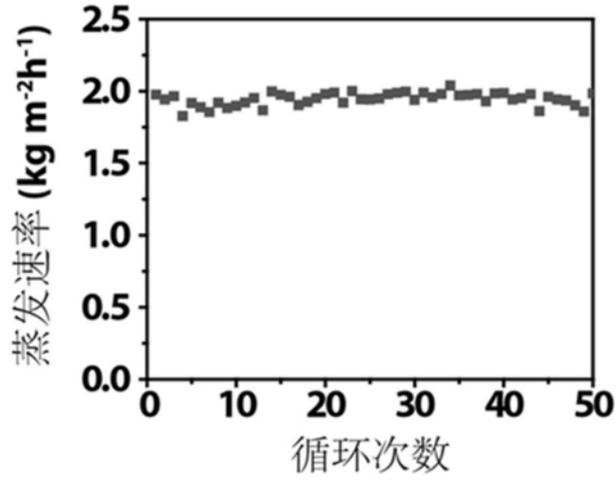


图16

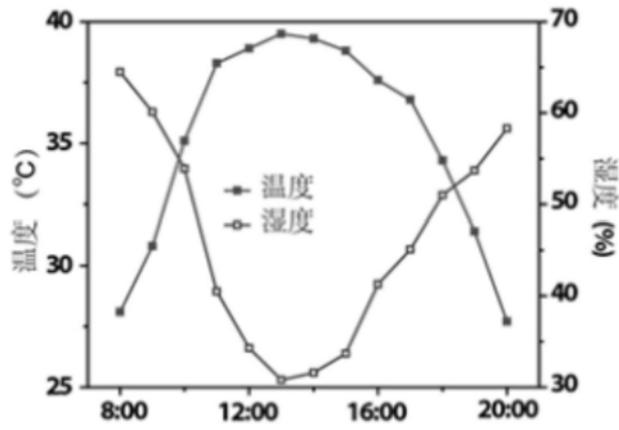


图17

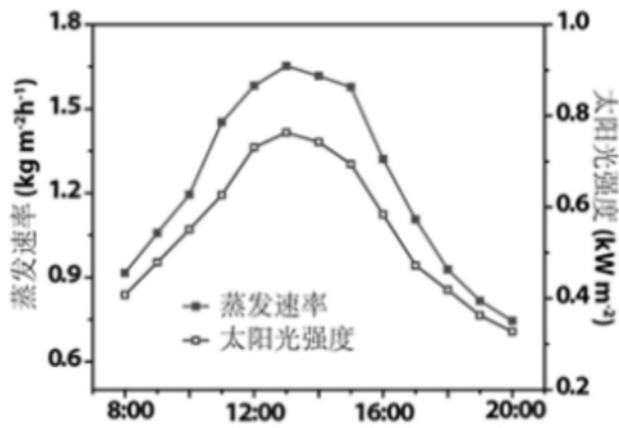


图18

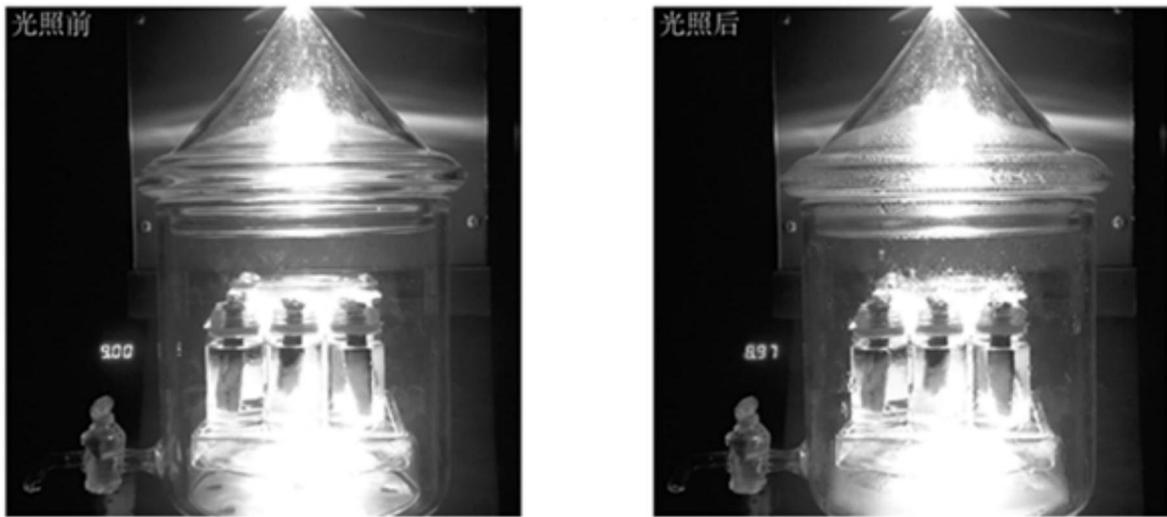


图19

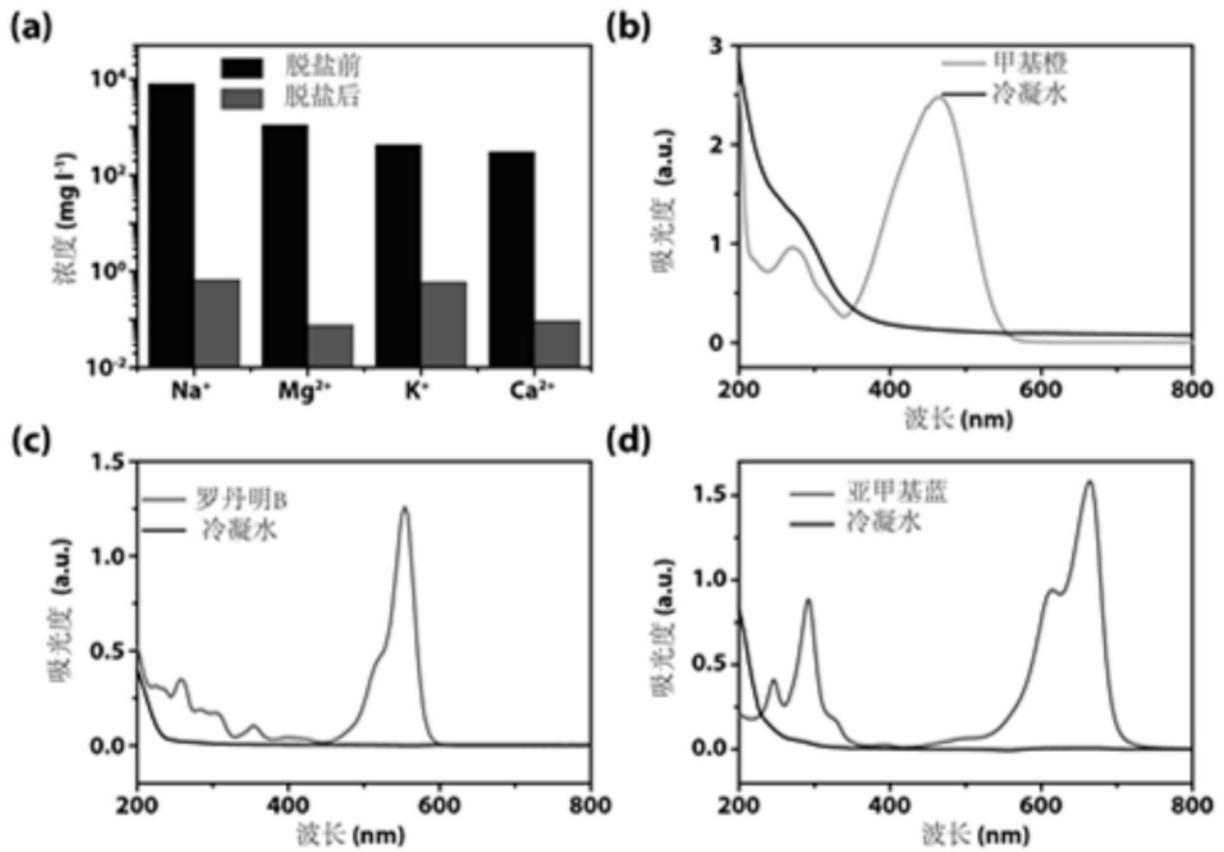


图20