

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710056934.7

[51] Int. Cl.

H01L 31/0224 (2006. 01)

H01L 31/18 (2006. 01)

H01L 51/44 (2006. 01)

H01L 51/46 (2006. 01)

H01L 51/48 (2006. 01)

H01L 23/48 (2006. 01)

[43] 公开日 2007 年 8 月 22 日

[11] 公开号 CN 101022136A

[51] Int. Cl. (续)

H01L 21/28 (2006. 01)

H01G 9/20 (2006. 01)

H01M 14/00 (2006. 01)

[22] 申请日 2007. 3. 16

[21] 申请号 200710056934.7

[71] 申请人 南开大学

地址 300071 天津市南开区卫津路 94 号

[72] 发明人 陈 军 张 莉 许 炜 蔡锋石
陶占良 梁 静 高 峰

[74] 专利代理机构 天津佳盟知识产权代理有限公司
代理人 侯 力

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 3 页

[54] 发明名称

碱土金属盐修饰纳米晶半导体光阳极和制备
方法及其应用

[57] 摘要

一种碱土金属盐修饰的纳米晶半导体光阳极和制备方法及其在染料敏化太阳能电池中的应用，属于太阳能电池技术应用领域。本发明利用浸渍—烧结技术在纳米晶表面形成一层碱土金属盐的修饰层，再用丝网印刷的方法得到碱土金属盐修饰的纳米晶半导体膜电极。本发明不仅可以显著的提高光阳极的染料吸附能力以及光吸收能力，同时可以有效抑制光生电子与空穴的复合，提高了染料敏化太阳能电池的光电转换效率等性能。该法的原料廉价易得、工艺简单、易于控制，产品质量稳定，且工艺重复性好，可应用于太阳能电池、光催化、压电陶瓷、以及气敏材料等相关领域。

- 1、一种碱土金属盐类修饰的纳米晶半导体光阳极，其特征在于：它包括基材透明导电玻璃层，以及其上依次固结的碱土金属盐类修饰的 TiO_2 纳米晶半导体薄膜层和光敏化剂层。
- 2、如权利要求 1 所述的碱土金属盐类修饰的纳米晶半导体光阳极，其特征在于：所述的光敏化剂为顺一二(硫氰酸根)一二(4, 4 一二羧酸—2, 2 —_联吡啶)合钌染料。
- 3、如权利要求 1 所述的碱土金属盐类修饰的纳米晶半导体光阳极，其特征在于：所述的碱土金属盐类包括碱土金属氧化物或者碳酸盐。
- 4、如权利要求 3 所述的碱土金属盐类修饰的纳米晶半导体光阳极，其特征在于：碱土金属氧化物包括 $MgTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 或 $BaTiO_3$ 中的任意一种或两种；碱土金属碳酸盐为 $BaCO_3$ 。
- 5、一种权利要求 1 所述的碱土金属盐类修饰的纳米晶半导体光阳极的制备方法，其特征在于：通过浸渍—烧结法，经过如下步骤实现：

第一、采用丝网印刷的方法把纳米晶半导体颗粒、或经碱土金属盐类修饰的纳米晶半导体颗粒制得的浆料均匀地涂覆在透明导电玻璃上，经 450℃高温烧结 30min，自然冷却至室温，用 50mM $TiCl_4$ 溶液处理 30min，用蒸馏水、乙醇冲洗表面，氮气吹干，再经 450℃高温烧结 30min，得到半导体纳米晶多孔膜，或经碱土金属盐类修饰的纳米晶半导体薄膜；

第二、对于上步得到的半导体纳米晶多孔膜，首先在 20℃ 下，将半导体纳米晶多孔膜浸于 0.5-100mM 的可溶性碱土金属盐溶液中，静置 15min 后用蒸馏水、无水乙醇冲洗 3 次并干燥，将干燥后的半导体纳米晶多孔膜在 550℃ 下烧结 0.5h，得到碱土金属盐类修饰的纳米晶半导体薄膜；

第三、将第一步或第二步得到的碱土金属盐类修饰的纳米晶半导体薄膜在 3×10^{-4} M 的 N3 染料的乙醇溶液中浸泡 12h，取出后用无水乙醇清洗，氮气吹干，制得经碱土金属盐类修饰的纳米晶半导体光阳极。
- 6、如权利要求 5 所述的制备方法，其特征在于经碱土金属盐类修饰的纳米晶半导体颗粒经过如下步骤制得：

室温下，将纳米晶半导体颗粒溶入可溶性碱土金属盐溶液中，磁力搅拌 1h 后离心分离，将沉淀于马弗炉中于 550℃ 下烧结 30min，得到经碱土金属盐类修饰的纳米晶半导体颗粒。

- 7、如权利要求 5 或 6 所述的制备方法，其特征在于：所述的可溶性碱土金属盐类为碱土金属的硝酸盐或乙酸盐。
- 8、如权利要求 5 所述的制备方法，其特征在于：所述的浆料的质量百分比组成为 16% 的半导体纳米晶粉体、4%的乙基纤维素、80%的松油醇。
- 9、一种用权利要求 1 所述的碱土金属盐类修饰的纳米晶半导体光阳极制作的染料敏化太阳能电池，它包括光阳极、光阴极、热塑隔膜和电解液，其特征在于：
- 所述的光阳极是碱土金属盐类修饰的纳米晶半导体薄膜电极，
所述的光阴极是铂电极，
所述的电解液的配方为：在乙腈溶剂中，加入 0.6 M 的 1,2-二甲基-3-丙基咪唑碘, 0.1 M 的碘化锂以及 0.05 M 的碘作支持电解质。

碱土金属盐修饰纳米晶半导体光阳极和制备方法及其应用

【技术领域】：本发明属于太阳能电池技术领域，特别涉及一种碱土金属盐类修饰的半导体纳米晶光阳极材料的制备方法及其在染料敏化太阳能电池中的应用。

【背景技术】：自 1991 年瑞士 Grätzel 教授报道了染料敏化太阳能电池的研究工作以来 (O' Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* 1991, 353, 737.)，染料敏化太阳能电池作为一种高效、廉价、对环境无污染的新型太阳能电池，引起了人们的广泛关注，被认为是光伏发电最具前景的发展方向之一。

为了进一步提高染料敏化太阳能电池的光电转换效率，人们对电池的光阳极、光阴极、电解质、生产工艺以及电池结构等方面均进行了不断的探索。其中，半导体纳米晶薄膜光阳极作为染料敏化太阳能电池的核心部分，其性能直接影响到太阳能电池的光电转换效率。纳米晶薄膜具有大的比表面积以及高的孔隙率，可吸收大量光敏剂，从而有效利用太阳光。然而，由于半导体纳米晶的多孔结构使其电子和空穴接触非常紧密，并且纳米晶半导体电极中纳米晶尺寸较小，在电解质和半导体界面不能形成空间电荷层，因而，在染料敏化太阳能电池中，从激发态的染料分子注入到半导体导带上的光生电子存在两个复合过程：光生电子与电解质中氧化还原对的复合以及光生电子与被氧化的染料分子的复合。这两个过程能够减少转移到外电路的光生电子数，因而影响到染料敏化太阳能电池的光电转换效率。

为了降低光阳极存在的电荷复合过程提高太阳能电池的光电转换效率，目前报道的方法主要有表面化学改性、离子掺杂、复合其它氧化物薄膜，以及形貌设计等方法 (Palomares E.; Clifford, J. N.; Haque, S. A.; Lutz, T.; Durrant, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 475-482)。但关于用碱土金属盐类修饰纳米晶半导体薄膜光阳极的研究在国内外报道还很少 (Diamant, Y.; Chen, S. G.; Melamed, O.; Zaban A. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 1977-1981)。

【发明内容】：本发明的目的是解决现有技术存在的上述不足，提供一种碱土金属盐修饰的纳米晶半导体光阳极和制备方法，以便减少电池中电子与空穴的复合几率，提高太阳能电池的光电性能。

本发明的另一目的是提供一种上述碱土金属盐类修饰的半导体纳米晶薄膜光阳极在

构成染料敏化太阳能电池中的应用。

本发明提供的碱土金属盐类修饰的纳米晶半导体光阳极，它包括基材 FTO 导电玻璃层，及其上依次固结的碱土金属盐类修饰的纳米晶半导体薄膜层和光敏化剂层。

所述的纳米晶半导体为 TiO₂。

所述的光敏化剂为顺一二(硫氰酸根)一二(4, 4 一二羧酸—2, 2 —_联吡啶)合钌(简称 N3 染料)。

所述的碱土金属盐类包括碱土金属复合氧化物或者碳酸盐。碱土金属复合氧化物包括 MgTiO₃、SrTiO₃ 或 BaTiO₃ 中的任意一种或两种；碱土金属碳酸盐为 BaCO₃。

一种碱土金属盐类修饰的纳米晶半导体光阳极的制备方法，通过浸渍一烧结法，经过如下步骤实现：

第一、采用丝网印刷的方法把纳米晶半导体颗粒、或经碱土金属盐类修饰的纳米晶半导体颗粒制得的浆料均匀地涂覆在 FTO 导电玻璃上，经 450℃高温烧结 30min，自然冷却至室温，用 50mM TiCl₄ 溶液处理 30min，用蒸馏水、乙醇冲洗表面，氮气吹干，再经 450℃高温烧结 30min，得到半导体纳米晶多孔膜，或经碱土金属盐类修饰的纳米晶半导体薄膜；

第二、对于上步得到的半导体纳米晶多孔膜，首先在 20℃ 下，将半导体纳米晶多孔膜浸于 0.5-100mM 的可溶性碱土金属盐溶液中，静置 15min 后用蒸馏水、无水乙醇冲洗 3 次并干燥，将干燥后的半导体纳米晶多孔膜在 550℃ 下烧结 0.5h 得到碱土金属盐类修饰的纳米晶半导体薄膜；

第三、将第一步或第二步得到的碱土金属盐类修饰的纳米晶半导体薄膜在 3×10^{-4} M N3 染料的乙醇溶液中浸泡 12h，取出后用无水乙醇清洗，氮气吹干，制得经碱土金属盐类修饰的纳米晶半导体光阳极。

上述的制备方法中经碱土金属盐类修饰的纳米晶半导体颗粒经过如下步骤制得：

室温下，将纳米晶半导体颗粒溶入可溶性碱土金属盐水溶液中，磁力搅拌 1h 后离心分离，将沉淀于马弗炉中于 550℃ 下烧结 30min，得到经碱土金属盐类修饰的纳米晶半导体颗粒。

上述的可溶性碱土金属盐类为碱土金属的硝酸盐或乙酸盐。

所述的浆料的质量百分比组成为 16% 的半导体纳米晶粉体、4%的乙基纤维素、80%的松油醇。

一种用上述的碱土金属盐类修饰的纳米晶半导体光阳极制作的染料敏化太阳能电

池，它包括光阳极、光阴极、热塑隔膜和电解液；所述的光阳极是碱土金属盐类修饰纳米晶半导体薄膜电极，所述的光阴极是铂电极，所述的电解液的配方为：在乙腈溶剂中，加入 0.6 M 的 1,2-二甲基-3-丙基咪唑碘, 0.1 M 的碘化锂以及 0.05 M 的碘作支持电解质。

本发明的优点和有益效果：

本发明的优点在于用碱土金属盐类修饰半导体材料后可在半导体颗粒表面形成一钝化层，从而有效抑制半导体表面电子与空穴的复合反应，提高电子的传输效率，同时可以增强半导体材料的光吸收能力以及对光敏化剂的吸附能力，提高了染料敏化太阳能电池的光电转换效率等性能。

本发明所提供用于制备碱土金属盐修饰半导体材料的方法，制备工艺简单，易于控制，产品质量稳定，且工艺重复性好。不仅可以应用于修饰染料敏化太阳能电池材料中，而且还可应用到压电陶瓷材料、光催化材料以及气体敏感材料等领域。

【附图说明】：

图 1 为依实施例 2 制备的 BaTiO₃ 修饰的 TiO₂ 纳米晶透射电镜分析。

图 2 为依实施例 2 制备的 BaTiO₃ 修饰的 TiO₂ 纳米晶 X 射线衍射分析。

图 3 为依实施例 3 制备的 BaTiO₃ 修饰的 TiO₂ 纳米晶 X 射线光电子能谱分析。

图 4 为依实施例 1、实施例 3、实施例 4、实施例 5 和实施例 6 制备的光阳极的吸收光谱。

图 5 为依实施例 6 组装的染料敏化太阳能电池结构示意图。

图 6 为依实施例 1、实施例 3、实施例 4、实施例 5 和实施例 6 制得的不同种类的光阳极分别组装成电池后测得的光电流 (I) - 光电压 (V) 曲线图。

图 7 为实施例 1 和实施例 3 制得的不同种类光阳极组装成染料敏化太阳能电池的交流阻抗谱。

图 8 为不同厚度 SrTiO₃ 修饰电池光阳极得到的光电流 (I) - 光电压 (V) 曲线图。

【具体实施方式】：

实施例 1、TiO₂ 光阳极的制备：

室温下，通过丝网印刷的方法把 TiO₂ 浆料(配方：16 wt% TiO₂ 纳米颗粒(德国 Degussa 公司)、4 wt% 乙基纤维素、80 wt% 松油醇)均匀地涂覆在 FTO 导电玻璃上，经 450°C 高温烧结 30min，自然冷却至室温。将上述 TiO₂ 膜用 50 mM TiCl₄ 溶液处理 30min，依

次用蒸馏水、乙醇冲洗表面，氮气吹干，再经 450℃高温烧结 30min。得到厚度约为 12μm 的多孔 TiO₂ 膜。随后将得到的 TiO₂ 膜在浓度为 3×10^{-4} M 的 N3 染料的无水乙醇溶液中浸泡 12h，取出后用乙醇清洗，氮气吹干。

实施例 2、BaTiO₃包覆的 TiO₂纳米晶的制备：

室温下，以 TiO₂ 纳米颗粒（德国 Degussa 公司）1g 于 20mL 的 0.005mol/L Ba(NO₃)₂ 溶液中磁力搅拌 1h 后离心分离，将沉淀于马弗炉中于 550℃下烧结 30min，得到 BaTiO₃ 包覆的 TiO₂ 纳米晶。透射电镜（TEM）分析表明：BaTiO₃ 均匀的包覆在 TiO₂ 纳米晶表面，包覆层的厚度约为 2-3nm（见图 1）。通过 X-射线衍射光谱（XRD）（图 2）可以证明这层薄膜为四方相的 BaTiO₃。

采用丝网印刷的方法把 BaTiO₃ 修饰的 TiO₂ 纳米晶均匀地涂敷在 FTO 导电玻璃上，经 450℃高温烧结 30min，自然冷却至室温，用 50 mM TiCl₄ 溶液处理 30min，用蒸馏水、乙醇冲洗表面，氮气吹干，再经 450℃高温烧结 30min。随后将得到的膜在浓度为 3×10^{-4} M 的 N3 染料的乙醇溶液中浸泡 12h，取出后用无水乙醇清洗，氮气吹干。

实施例 3、BaTiO₃修饰的 TiO₂光阳极的制备：

室温下，通过丝网印刷的方法把 TiO₂ 浆料（配方：16 wt% TiO₂ 纳米颗粒（德国 Degussa 公司）、4 wt% 乙基纤维素、80 wt% 松油醇）均匀地涂覆在 FTO 导电玻璃上，经 450℃高温烧结 30min，自然冷却至室温。将上述 TiO₂ 膜浸于 0.005M 的 Ba(NO₃)₂ 溶液中 30min，用蒸馏水、乙醇冲洗表面，氮气吹干，然后于马弗炉中 550℃下烧结 30min，得到 BaTiO₃ 修饰的 TiO₂ 膜。根据 X 射线光电子能谱（XPS）（图 3）可知，BaTiO₃ 薄膜包覆在 TiO₂ 颗粒表面。根据 XPS 结果计算可得薄膜表面 Ti/Ba 摩尔比为 80.5:19.5。随后将得到的复合薄膜在浓度为 3×10^{-4} M 的 N3 染料的乙醇溶液中浸泡 12h，取出后用无水乙醇清洗，氮气吹干。

实施例 4、SrTiO₃修饰 TiO₂光阳极的制备：

室温下，通过丝网印刷的方法把 TiO₂ 浆料（配方：16 wt% TiO₂ 纳米颗粒（德国 Degussa 公司）、4 wt% 乙基纤维素、80 wt% 松油醇）均匀地涂覆在 FTO 导电玻璃上，经 450℃ 高温烧结 30min，自然冷却到室温。将上述 TiO₂ 膜浸于 0.01M 的 Sr(NO₃)₂ 水溶液中 1h，然后于马弗炉中 550℃下烧结 30min，得到 SrTiO₃ 修饰的 TiO₂ 膜。随后将该 SrTiO₃ 修饰的 TiO₂ 膜在浓度为 3×10^{-4} M 的 N3 染料的乙醇溶液中浸泡 12h，取出后用无水乙醇清洗，氮气吹干。

实施例 5、MgTiO₃修饰 TiO₂光阳极的制备：

室温下,通过丝网印刷的方法把 TiO₂ 浆料(配方: 16 wt% TiO₂ 纳米颗粒(德国 Degussa 公司)、4 wt% 乙基纤维素、80 wt% 松油醇) 均匀地涂覆在 FTO 导电玻璃上, 经 450°C 高温烧结 30min, 自然冷却到室温。将上述 TiO₂ 膜浸于 0.03M 的 Mg(NO₃)₂ 水溶液中 1h, 然后于马弗炉中 550°C 下烧结 30min, 得到 MgTiO₃ 修饰的 TiO₂ 膜。随后将该修饰膜在浓度为 3×10^{-4} M 的 N3 染料的乙醇溶液中浸泡 12h, 取出后用无水乙醇清洗, 氮气吹干。

实施例 6、BaCO₃ 修饰 TiO₂ 光阳极的制备:

室温下,通过丝网印刷的方法把 TiO₂ 浆料(配方: 16 wt% TiO₂ 纳米颗粒(德国 Degussa 公司)、4 wt% 乙基纤维素、80 wt% 松油醇) 均匀地涂覆在 FTO 导电玻璃上, 经 450°C 高温烧结 30min, 自然冷却到室温。将上述 TiO₂ 膜浸于 0.005M 的 Ba(CH₃COO)₂ 水溶液中 1h, 然后于马弗炉中 550°C 下烧结 30min, 得到 BaCO₃ 修饰的 TiO₂ 膜。随后将该 BaCO₃ 修饰的 TiO₂ 膜在浓度为 3×10^{-4} M 的 N3 染料的乙醇溶液中浸泡 12h, 取出后用无水乙醇清洗, 氮气吹干。

所用的电解质组成为: 0.6 M 的 1,2-二甲基-3-丙基咪唑碘, 0.1 M 的碘化锂, 0.05 M 的碘, 0.5 M 的叔丁基吡啶的乙腈溶液。电解液的配制在干燥手套箱中完成。

图 4 为依实施例 1、实施例 3、实施例 4、实施例 5 和实施例 6 制得的不同种类的染料敏化 TiO₂ 薄膜的吸收光谱。吸收光谱采用带有积分球的日本 Jasco V-550 UV-vis 光谱仪测得。从图中可以看出, 经修饰后的 TiO₂ 薄膜具有更强的吸收强度, 表明经碱土金属盐修饰后的 TiO₂ 薄膜能够吸附更多的染料分子, 从而能更有效的利用太阳光, 增大光电流。

实施例 7、所用的铂电极的制备方法:

室温下, 采用旋涂技术, 将 50mM 的 H₂PtCl₆ 异丙醇溶液在 1000r/min 的转速下滴加旋涂于导电玻璃上, 然后于 390°C 烧结 30min, 得到铂电极。

电池组装: 光阳极和铂电极(光阴极)之间加入密封膜(例如“surlyn”热塑性聚合物膜), 在平板压力机下加热到 100°C, 加热密封 20min, 使两个电极完全粘结在一起, 然后在光阴极背孔利用真空或手工方法注入电解质溶液, 并密封。该电池的结构如图 5 所示。图中标号意义为: 1、入射太阳光; 2、透明导电玻璃; 3、光敏化剂; 4、碱土金属盐类修饰层; 5、半导体纳米晶; 6、隔膜; 7、电解质; 8、铂; 9、导电玻璃。该电池有效光照面积为: 0.16cm², 在 AM1.5-100mW/cm² 的光强下进行测试, 采用美国 Keithley 2400 数字源表采集光电流、光电压, 获得短路电流(Jsc)、开路电压(Voc)、填充因子(FF) 等相关数据。

实施例 8:

图 6 为依实施例 1、实施例 3、实施例 4、实施例 5 和实施例 6 制得的不同种类的光阳极分别组装成电池后测得的光电流 (I) - 光电压 (V) 曲线图。结合表 1 中给出的短路电流 (J_{sc})、开路电压 (V_{oc})、填充因子 (FF) 以及光电转换效率 (η) 等数据可以看出：在 AM1.5—100mW/cm² 光强下，采用碱土金属盐修饰的 TiO₂ 光阳极应用于染料敏化太阳能电池可以明显提高电池的开路电压、短路电流和填充因子。因而采用碱土金属盐修饰的 TiO₂ 光阳极可以获得更高的光电转换效率。其中，钡盐修饰后的电池效率提高了 46%。

表 1 不同光阳极组成的染料敏化太阳能电池的光电性能

	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
TiO ₂	712	12.89	0.61	5.62
TiO ₂ /MgTiO ₃	734	13.67	0.63	6.37
TiO ₂ /SrTiO ₃	769	15.91	0.61	7.46
TiO ₂ /BaTiO ₃	803	16.06	0.64	8.22
TiO ₂ /BaCO ₃	774	17.05	0.62	8.18

实施例 9:

图 7 为实施例 1 和实施例 3 制得的 TiO₂ 光阳极以及 BaTiO₃ 修饰的 TiO₂ 光阳极分别组装成染料敏化太阳能电池的交流阻抗谱。测量采用美国 PARSTAT 2273 阻抗测试系统进行，测试温度为 25℃。交流阻抗谱图中低频区的半圆对应于光阳极/电解质界面的电荷迁移电阻 (R_{rec})，而高频区的半圆由铂电极的电荷扩散控制。从图中可以看出：BaTiO₃ 修饰后的光阳极表面的电荷迁移电阻明显增大，因而，电子的迁移速度减小，电子有足够的时间迁移到对电极，从而减少了电子-空穴的复合几率。因此，修饰后太阳能电池的光电转换效率得到显著提高。其他几种碱土金属盐修饰后的电池表现出相似的趋势。

实施例 10:

图 8 为不同厚度 SrTiO₃ 修饰电池光阳极得到的 I-V 曲线图。SrTiO₃ 的厚度通过改变 Sr(NO₃)₂ 溶液的浓度进行控制。结合表 2 中给出数据可以看出：所用碱土金属盐前驱体溶液浓度对修饰后电池的效率有很大影响，只有选择合适的浓度才能得到最佳光电转换效率。

表2 不同浓度 SrTiO₃修饰 TiO₂光阳极组成的染料敏化太阳能电池的光电性能

C(mol/L)	Voc(mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
0	712	12.89	0.61	5.62
0.001	727	13.66	0.61	6.10
0.005	749	14.55	0.62	6.74
0.01	769	15.91	0.61	7.46
0.05	784	11.94	0.64	5.07
0.1	830	5.79	0.58	2.77

通过对几种碱土金属盐修饰的光阳极组成的染料敏化太阳能电池进行光电化学性质和性能测试，可以看出：本发明的碱土金属盐修饰的太阳能电池具有较高的光电转换效率，与没有修饰的电池相比，最大效率提高了46%，可以获得8%以上的光电转换效率。这源于碱土金属盐的修饰一方面增加了光敏剂的吸附能力，更有效的利用太阳光。另一方面，碱土金属盐减少了半导体纳米晶表面缺陷，形成了一个可以使光生电子通过但不能回传的能量势垒，从而抑制了光阳极表面的电子-空穴复合几率。本发明提供的方法原料廉价易得、工艺简单、易于控制，产品质量稳定，且工艺重复性好，可应用于太阳能电池、光催化、压电陶瓷、以及气敏材料等相关领域。

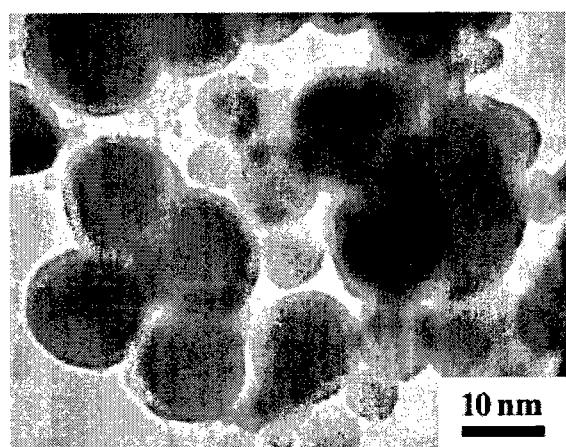


图 1

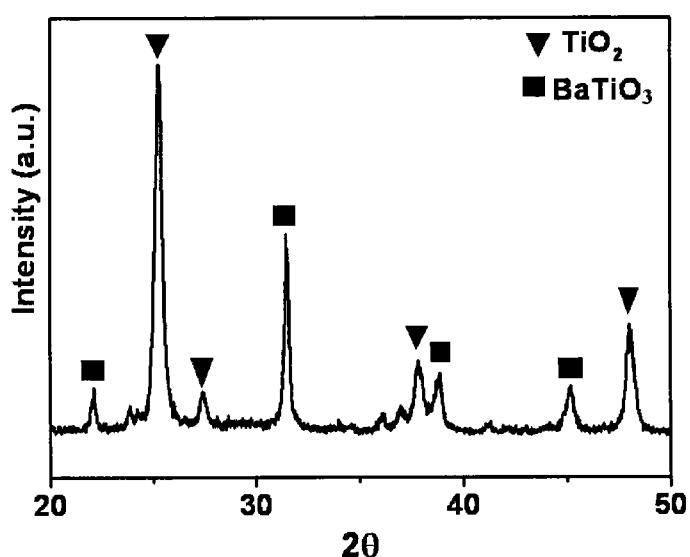


图 2

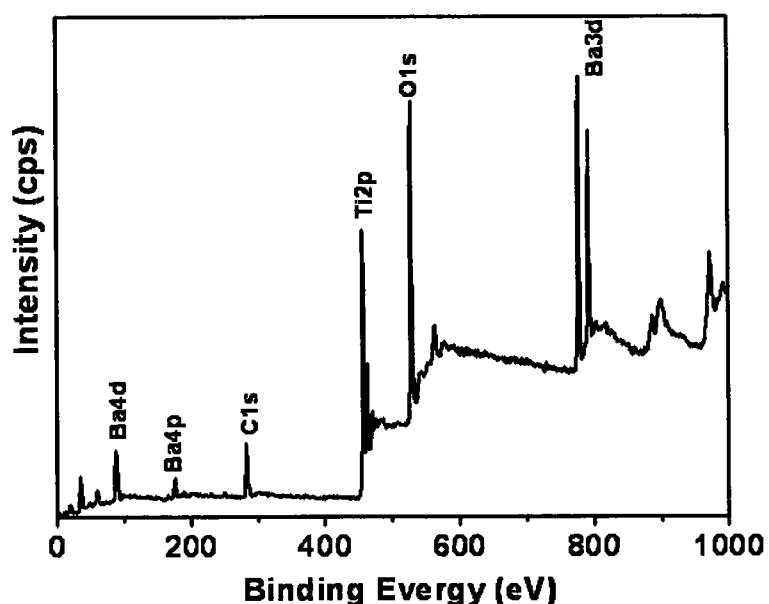


图 3

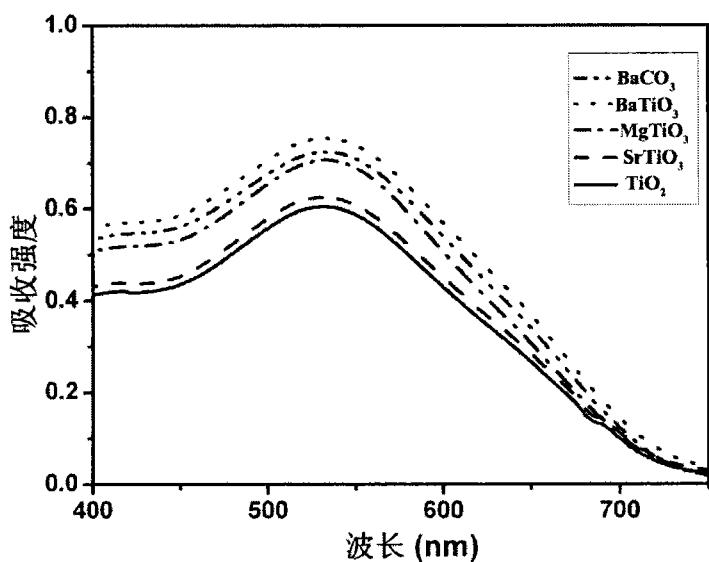


图 4

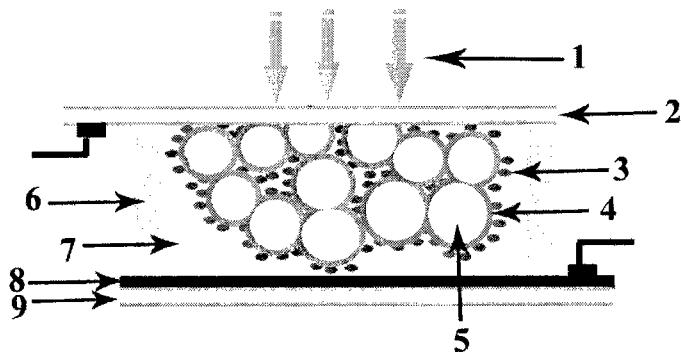


图 5

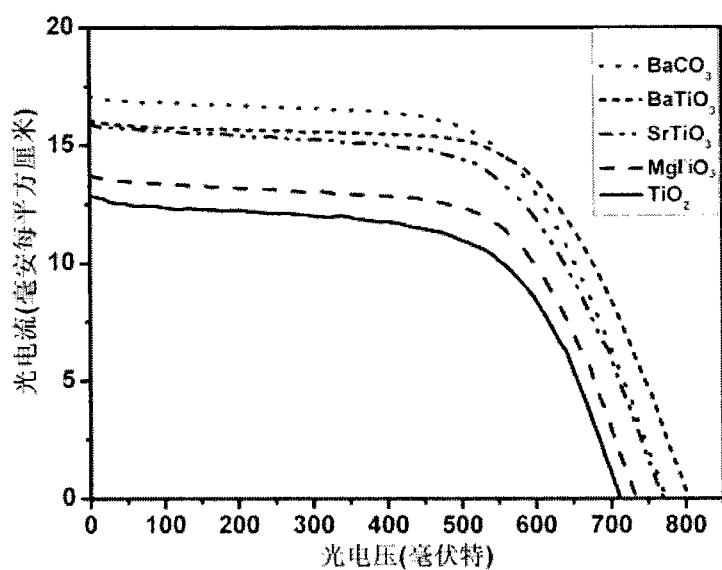


图 6

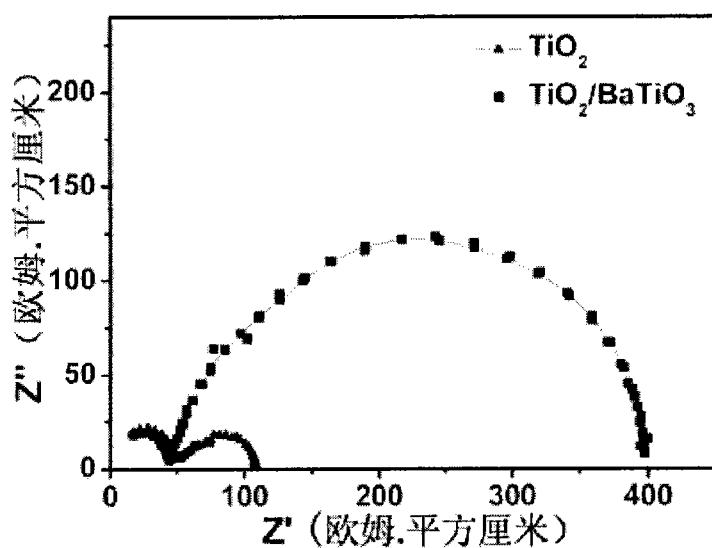


图 7

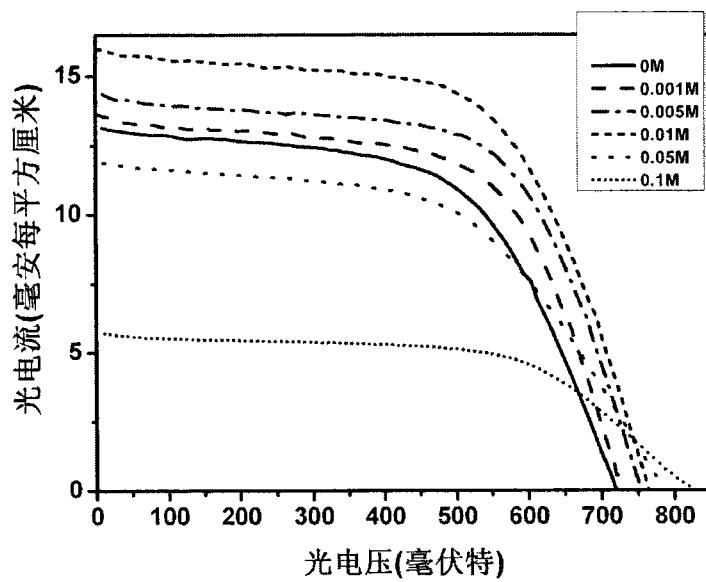


图 8