



(12) 实用新型专利

(10) 授权公告号 CN 204407369 U

(45) 授权公告日 2015.06.17

(21) 申请号 201520035816.8

(22) 申请日 2015.01.19

(73) 专利权人 武汉大学

地址 430072 湖北省武汉市武昌区珞珈山武汉大学

(72) 发明人 方国家 刘琴 柯维俊 秦敏超

(74) 专利代理机构 武汉科皓知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 42222

代理人 汪俊锋

(51) Int. Cl.

H01L 51/42(2006.01)

H01L 51/44(2006.01)

H01L 51/46(2006.01)

(ESM) 同样的发明创造已同日申请发明专利

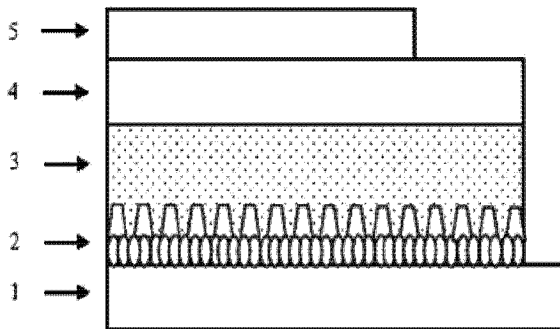
权利要求书1页 说明书6页 附图5页

(54) 实用新型名称

一种氧化锡电子传输层介观钙钛矿光伏电池

(57) 摘要

本实用新型涉及一种氧化锡电子传输层介观钙钛矿光伏电池,属于光电子材料与器件领域。该电池由导电衬底、双层结构的电子传输层、钙钛矿吸光层、空穴传输层和金属电极组成。本实用新型的优点是:该钙钛矿光伏电池可采用一步法低温生长的 SnO₂作为电子传输层,取代了两步法高温烧结的 TiO₂电子传输层。这种一步法低温制备的介孔钙钛矿光伏电池在取得 13.82% 的高光电转换效率,同时有效的降低了制作成本。该钙钛矿光伏电池的介孔结构相比平面结构更易于钙钛矿吸光材料的附着,且 SnO₂对钙钛矿吸光层的分解作用比 TiO₂较弱,提高了电池的性能与稳定性。



1. 一种 SnO_2 电子传输层介观钙钛矿光伏电池, 包括透明导电衬底、电子传输层、钙钛矿吸光层、空穴传输层和金属电极; 所述电子传输层底层为双层纳米结构介孔 SnO_2 层, 由覆盖于透明导电衬底的 SnO_2 纳米杆致密层和覆盖于 SnO_2 纳米杆致密层上的 SnO_2 纳米杆或纳米片多孔层组成。

2. 根据权利要求 1 所述的 SnO_2 电子传输层介观钙钛矿光伏电池, 其特征在于, 所述透明导电衬底为 FTO 或 ITO 透明导电玻璃衬底或柔性透明导电衬底。

3. 根据权利要求 1 所述的 SnO_2 电子传输层介观钙钛矿光伏电池, 其特征在于, 所述钙钛矿吸光层为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 或者 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的 SnO_2 电子传输层介观钙钛矿光伏电池, 其特征在于, 所述的金属电极为金电极。

一种氧化锡电子传输层介观钙钛矿光伏电池

技术领域

[0001] 本实用新型涉及一种 SnO_2 电子传输层介观钙钛矿光伏电池,属于光电子材料与器件领域。

背景技术

[0002] 近年来,能源危机变得越来越紧迫,清洁能源的研究变得越来越迫切。清洁能源包括太阳能、风能、水电能等。太阳能由于取之不尽用之不竭,而光伏电池能将太阳能直接转化为电能具有很大的应用前景。目前的太阳能电池由硅太阳能电池发展到现今较为成熟的有机太阳能电池、染料敏化太阳能电池和铜铟镓锡太阳能电池等。但目前这些电池在应用方面还存在成本高、稳定性差等很多问题,所以太阳能的开发和利用还处在起步阶段,有关太阳能电池的研究也很迫切,国内外投入了很多的研究精力,都希望在太阳能电池领域能取得巨大的突破。

[0003] 最新发现的钙钛矿电池近年来发展迅速,由于具有很高的光电转化效率,在国内外引起了空前巨大的研究热潮,并且已经取得了很多的研究成果。钙钛矿吸光材料具有高的载流子迁移率、带隙可调、溶液法制备以及高的吸收系数,所以钙钛矿电池可以获得高的短路电流、开路电压和填充因子。目前文献报道最高的钙钛矿电池效率是由国外 Yang Yang 等人发表在国际顶尖 Science 杂志上的关于钙钛矿光伏电池的界面工程方面的研究,取得了 19.3% 的惊人效率 (Huanping Zhou, Qi Chen, Gang Li, Song Luo, Tze-bing Song, Hsin-Sheng Duan, Ziruo Hong, Jingbi You, Yongsheng Liu, Yang Yang. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. Science 2014, 345, 6196.)。另一方面国内由 Han Hongwei 等人报道了一种基于碳电极的无空穴传输层的介孔结构的钙钛矿太阳能电池,取得了 12.8% 的认证效率和超过 1000 个小时性能 (10% 的效率) 无明显衰减的高稳定性,在全印刷工业化制备工艺上有很大的应用前景,相关工作在国际上取得了巨大的影响力 (Anyi Mei, Xiong Li, Linfeng Liu, Zhiliang Ku, Tongfa Liu, Yaoguang Rong, Mi Xu, Min Hu, Jiangzhao Chen, Ying Yang, Michael Grätzel, Hongwei Han. A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability. Science 2014, 345, 6194.)。

[0004] 钙钛矿光伏电池的电子传输层可分为有机和无机两大类,大部分无机电子传输层需高温烧结,而有机电子传输层不够稳定,对环境不友好且价格昂贵。现今钙钛矿太阳能电池的光电转化效率已经达到了工业化的要求,但是在制备工艺、成本和稳定性方面还有很多问题需要解决。因此为了钙钛矿太阳能电池的工业化应用,若能找到一种无需高温烧结,化学性质稳定,对环境友好,价格便宜的电子传输层,对电池的发展,尤其是柔性电池的发展具有重要的意义。

实用新型内容

[0005] 本实用新型针对传统钙钛矿光伏电池的电子传输层制备工艺复杂,成本高的的问题

题,提供了一种低温生长的氧化锡电子传输层介观钙钛矿光伏电池。

[0006] 本实用新型的的双层纳米结构 SnO_2 电子传输层介观钙钛矿光伏电池,包括透明导电衬底、电子传输层、钙钛矿吸光层、空穴传输层和金属电极;所述电子传输层底层为双层纳米结构介孔 SnO_2 层,由覆盖于透明导电衬底的 SnO_2 纳米杆致密层和覆盖于 SnO_2 纳米杆致密层上的 SnO_2 纳米杆或纳米片多孔层组成。

[0007] SnO_2 纳米结构介孔层由于纳米杆或纳米片之间疏松的介孔结构,有利于钙钛矿吸光材料的附着与电子的传输。

[0008] 所述透明导电衬底为 ITO 或 FTO 透明导电玻璃衬底或柔性透明导电衬底。

[0009] 所述钙钛矿吸光层为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 或者 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 。

[0010] 上述的钙钛矿太阳能电池,所述的空穴传输层是 68mM 的 2, 2', 7, 7' - 四 [N, N- 二 (4- 甲氧基苯基) 氨基] - 9, 9' - 螺二苌, 26mM 的双三氟甲基磺酸亚酰胺锂和 55mM 的 4- 叔丁基吡啶的混合溶液。所用溶剂是体积比为 10 : 1 的氯苯和乙腈的混合物。

[0011] 所述的金属电极为金电极。

[0012] 上述介观钙钛矿光伏电池的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

[0013] (1) 将透明导电衬底采用半导体工艺清洗,用氮气吹干;

[0014] (2) 生长双层纳米结构介孔 SnO_2 电子传输层;

[0015] (3) 制备钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 或者 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 吸光层覆盖在氧化物电子传输层上;

[0016] (4) 将事先配好的空穴传输层溶液通过旋涂法形成一层空穴传输层;

[0017] (5) 蒸发制备 Au 电极。

[0018] 所述的双层纳米结构介孔 SnO_2 电子传输层的制备方法,包括如下步骤:

[0019] (1) 将 0.0125mol/L 至 0.05mol/L 草酸锡、0.0125mol/L 至 0.05mol/L 六次甲基四氨以 1 : 1 的比例加入广口瓶中,溶剂为去离子水,搅拌 30min;

[0020] (2) 将透明导电衬底放入步骤 (1) 准备好的溶液中;

[0021] (3) 将溶液放入 75 ~ 95°C 恒温箱中保持 3 ~ 48 小时后取出,后用去离子水将 SnO_2 膜表面的沉淀物冲净并用氮气吹干。

[0022] 钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 吸光层的制备方法,包括如下步骤:

[0023] (1) 钙钛矿溶液的配制:将事先合成的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 PbCl_2 按摩尔比 3 : 1 溶解在二甲基甲酰胺里,60 摄氏度下搅拌 24 小时;

[0024] (2) 用甩胶机将配好前驱体溶液均匀的旋涂在电子传输层上;

[0025] (3) 将甩好的钙钛矿吸光层在 100 摄氏度下退火 45 分钟;

[0026] 钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 吸光层的制备方法,包括如下步骤:

[0027] (1) 钙钛矿溶液的配制:将 1mol/L 的 PbI_2 溶解在二甲基甲酰胺里,60 摄氏度下搅拌 24 小时;

[0028] (2) 将 PbI_2 溶液通过甩胶机均匀的旋涂在经过退火的电子传输层上再 70 摄氏度退火三十分钟;

[0029] (3) 把甩有 PbI_2 的样品放在 10mg/L 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 异丙醇溶液中浸泡五分钟;

[0030] (4) 再把样品用异丙醇漂洗,用氮气吹干,70 摄氏度退火三十分钟。

[0031] 本实用新型可以通过一步法低温、原位生长且无需退火的方法制备出基于双层

SnO₂纳米结构电子传输层的高效率钙钛矿电池,极大的降低了成本,器件具有很好光电转化效率和稳定性能,有利于技术的应用和推广。

[0032] 本实用新型采用低温一步原位生长的方法,制备出了一种氧化锡(SnO₂)纳米杆或片的无机电子传输层,将其应用于钙钛矿电池,不仅增强了电池的稳定性而且取得了高达13.82%的效率,其中柔性钙钛矿电池效率可达8.78%,超过了目前唯一一篇公开报道(Kumar, M. H., et al., Chem. Commun. 2013, 49, 11089)的柔性无机电子传输层钙钛矿电池的效率2.62%,且本发明电子传输层的制备方法制备相对简单,同时SnO₂相对于TiO₂具有更大的带隙宽度,具有更加稳定的化学性质,有利于提高电池的性能与光稳定性。同时有效地降低了制作成本。该介观钙钛矿光伏电池的介孔结构相比平面结构更易于钙钛矿吸光材料的附着,有利于提高电池的稳定性。

[0033] 本实用新型的有益效果是:1)介观钙钛矿光伏电池的电子传输层是一种一步低温(<100℃)原位生长且无需退火的双层纳米结构SnO₂膜,替代了传统的两步高温烧结的TiO₂膜,这很大幅度的降低了钙钛矿太阳能的制作成本,简化了电池制备工艺;2)这种基于双层纳米结构SnO₂膜作为电子传输层的钙钛矿太阳能电池取得了较高填充因子及光电转化效率,有很大的应用发展潜力;3)SnO₂这种氧化物耐酸碱,相对于ZnO、TiO₂等氧化物要稳定得多,所以在提高器件性能稳定性上意义重大;4)该钙钛矿电池的制备工艺简单、设备要求低,可重复性高,比旋涂等方法更适合工业生产,有利于将来钙钛矿太阳能电池的大面积化生产,有较大的工业应用前景。

附图说明

[0034] 图1是钙钛矿太阳能电池的器件结构示意图,其中1-透明导电衬底,2-双层纳米结构介孔SnO₂层,3-钙钛矿吸光层,4-空穴传输层,5-金属电极。

[0035] 图2是实施例1制得钙钛矿太阳能电池的电流密度-电压曲线图。

[0036] 图3是实施例2制得钙钛矿太阳能电池的电流密度-电压曲线图。

[0037] 图4是实施例3制得钙钛矿太阳能电池的电流密度-电压曲线图。

[0038] 图5是实施例4制得钙钛矿太阳能电池的电流密度-电压曲线图。

[0039] 图6是实施例5制得钙钛矿太阳能电池的电流密度-电压曲线图。

[0040] 图7是实施例6制得钙钛矿太阳能电池的电流密度-电压曲线图。

[0041] 图8是实施例7制得钙钛矿太阳能电池的电流密度-电压曲线图。

[0042] 图9是实施例8制得钙钛矿太阳能电池的电流密度-电压曲线图。

具体实施方式

[0043] 实施例1:

[0044] 1)清洗。试验中要先对FTO导电玻璃衬底进行清洗、吹干。将尺寸大小合适的FTO导电玻璃用清洁剂先清洗干净,再用去离子水冲洗。然后依次用去离子水、丙酮、乙醇超声清洗,最后再用氮气吹干备用。

[0045] 2)钙钛矿CH₃NH₃PbI₃吸光层制备。钙钛矿溶液的配制:将1M的PbCl₂溶解在二甲基甲酰胺里,60摄氏度下搅拌24小时。再用匀胶机将PbCl₂溶液旋涂在FTO导电玻璃衬底上,再70摄氏度退火30分钟。把旋涂有PbCl₂的样品放在10mg/L的CH₃NH₃I异丙醇溶液

中浸泡 10 分钟;最后用异丙醇漂洗样品,用氮气吹干,70 摄氏度退火 30 分钟。

[0046] 3) 空穴传输层制备。用匀胶机在钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 吸光层上旋涂一层空穴传输层溶液 (68mM 的 2, 2', 7, 7' - 四 [N, N- 二 (4- 甲氧基苯基) 氨基] -9, 9' - 螺二芴, 26mM 的双三氟甲基磺酸亚酰胺锂和 55mM 的 4- 叔丁基吡啶的混合溶液。所用溶剂是体积比为 10 :1 的氯苯和乙腈的混合物)。

[0047] 4) 电极制备。把旋涂好空穴传输层的样品放在真空蒸发设备里通过热蒸发工艺蒸发一层金薄膜电极。

[0048] 5) 测试。在 AM1.5, 活性层有效面积为 0.09cm^2 的条件下对电池进行测试。其 J-V 曲线如图 2 所示。获得的光电转换效率参数为, 开路电压 0.98V, 短路电流密度 $12.37\text{mA}/\text{cm}^2$, 填充因子 39.89%, 转换效率 4.64%。

[0049] 实施例 2:

[0050] 1) 导电衬底清洗。同实施例 1。

[0051] 2) 电子传输层制备。水热溶液的配置: 将 0.025mol/L 草酸锡、0.025mol/L 六次甲基四氨加入广口瓶中, 溶剂为去离子水, 搅拌 30min; 将清洗好的透明导电衬底放入步骤准备好的溶液中; 将溶液放入 95°C 恒温箱中保持 3 小时, 在恒温箱中自然冷却到室温后取出, 用去离子水将 SnO_2 膜表面的沉淀物冲净, 并用氮气吹干, 得到 SnO_2 纳米杆致密层。

[0052] 3) 钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 吸光层制备。同实施例 1。

[0053] 4) 空穴传输层制备。同实施例 1。

[0054] 5) 电极制备。同实施例 1。

[0055] 6) 测试, 同实施例 1。获得的光电转换效率参数为, 开路电压 1.02V, 短路电流密度 $10.24\text{mA}/\text{cm}^2$, 填充因子 66.71%, 转换效率 6.97%。

[0056] 实施例 3:

[0057] 1) 导电衬底清洗。同实施例 1。

[0058] 2) 双层纳米杆介孔 SnO_2 电子传输层制备。水热溶液的配置: 同实施例 2; 将清洗好的透明导电衬底放入步骤准备好的溶液中; 将溶液放入 75°C 恒温箱中保持 6 小时, 在恒温箱中自然冷却到室温后取出, 用去离子水将 SnO_2 膜表面的沉淀物冲净并用氮气吹干, 得到 SnO_2 纳米杆介孔层。

[0059] 3) 钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 吸光层制备。同实施例 1。

[0060] 4) 空穴传输层制备。同实施例 1。

[0061] 5) 电极制备。同实施例 1。

[0062] 6) 测试, 同实施例 1。获得的光电转换效率参数为, 开路电压 1.06V, 短路电流密度 $10.85\text{mA}/\text{cm}^2$, 填充因子 58.02%, 转换效率 6.67%。

[0063] 实施例 4:

[0064] 1) 导电衬底清洗。同实施例 1。

[0065] 2) 双层纳米杆介孔 SnO_2 电子传输层制备。水热溶液的配置: 将 0.0125mol/L 草酸锡、0.0125mol/L 六次甲基四氨加入广口瓶中, 溶剂为去离子水, 搅拌 30min; 将清洗好的透明导电衬底放入步骤准备好的溶液中; 将溶液放入 95°C 恒温箱中保持 9 小时, 在恒温箱中自然冷却到室温后取出, 用去离子水将 SnO_2 膜表面的沉淀物冲净并用氮气吹干, 得到 SnO_2 纳米杆介孔层。

- [0066] 3) 钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 吸光层制备。同实施例 1。
- [0067] 4) 空穴传输层制备。同实施例 1。
- [0068] 5) 电极制备。同实施例 1。
- [0069] 6) 测试, 同实施例 1。获得的光电转换效率参数为, 开路电压 1.03V, 短路电流密度 $19.32\text{mA}/\text{cm}^2$, 填充因子 67.44%, 转换效率 13.42%。
- [0070] 实施例 5:
- [0071] 1) 导电衬底清洗。同实施例 1。
- [0072] 2) 双层纳米杆介孔 SnO_2 电子传输层制备。水热溶液的配置: 同实施例 2; 将清洗好的透明导电衬底放入步骤准备好的溶液中; 将溶液放入 95°C 恒温箱中保持 48 小时, 在恒温箱中自然冷却到室温后取出, 用去离子水将 SnO_2 膜表面的沉淀物冲净并用氮气吹干, 得到 SnO_2 纳米杆介孔层。
- [0073] 3) 钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 吸光层制备。同实施例 1。
- [0074] 4) 空穴传输层制备。同实施例 1。
- [0075] 5) 电极制备。同实施例 1。
- [0076] 6) 测试, 同实施例 1。获得的光电转换效率参数为, 开路电压 1.02V, 短路电流密度 $19.61\text{mA}/\text{cm}^2$, 填充因子 69.09%, 转换效率 13.82%; 将样品放在湿度低于 25% 的干燥柜中 1800 小时后, 测得开路电压 1.02V, 短路电流密度 $17.31\text{mA}/\text{cm}^2$, 填充因子 67.41%, 转换效率 11.90%, 效率衰减小于 14%。
- [0077] 实施例 6:
- [0078] 1) 导电衬底清洗。试验中要先对 ITO 导电玻璃衬底进行清洗、吹干。将尺寸大小合适的 ITO 导电玻璃用清洁剂先清洗干净, 再用去离子水冲洗。然后依次用去离子水、丙酮、乙醇超声清洗, 最后再用氮气吹干备用。
- [0079] 2) 双层纳米结构介孔 SnO_2 电子传输层制备。水热溶液的配置: 将 0.025mol/L 草酸锡、0.025mol/L 六次甲基四氨加入广口瓶中, 溶剂为去离子水, 搅拌 30min; 将清洗好的透明导电衬底放入步骤准备好的溶液中; 将溶液放入 95°C 恒温箱中保持 6 小时, 在恒温箱中自然冷却到室温后取出, 用去离子水将 SnO_2 膜表面的沉淀物冲净并用氮气吹干; , 得到 SnO_2 纳米片介孔层。
- [0080] 3) 钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 吸光层制备。同实施例 1。
- [0081] 4) 空穴传输层制备。同实施例 1。
- [0082] 5) 电极制备。同实施例 1。
- [0083] 6) 测试, 同实施例 1。获得的光电转换效率参数为, 开路电压 0.98V, 短路电流密度 $14.64\text{mA}/\text{cm}^2$, 填充因子 51.61%, 转换效率 7.41%。
- [0084] 实施例 7:
- [0085] 1) 导电衬底清洗。同实施例 1。
- [0086] 2) 双层纳米杆介孔 SnO_2 电子传输层制备。水热溶液的配置: 将 0.05mol/L 草酸锡、0.05mol/L 六次甲基四氨加入广口瓶中, 溶剂为去离子水, 搅拌 30min; 将清洗好的透明导电衬底放入步骤准备好的溶液中; 将溶液放入 95°C 恒温箱中保持 9 小时, 在恒温箱中自然冷却到室温后取出, 用去离子水将 SnO_2 膜表面的沉淀物冲净, 并用氮气吹干;
- [0087] 3) 钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 吸光层制备。将事先合成的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 PbCl_2 按摩尔比

3:1 溶解在二甲基甲酰胺里,60 摄氏度下搅拌 24 小时;用甩胶机将配好前驱体溶液均匀的旋涂在电子传输层上;将甩好的钙钛矿吸光层在 100 摄氏度下退火 45 分钟。

[0088] 4) 空穴传输层制备。同实施例 1。

[0089] 5) 电极制备。同实施例 1。

[0090] 6) 测试,同实施例 1。获得的光电转换效率参数为,开路电压 0.83V,短路电流密度 18.66mA/cm²,填充因子 53.13%,转换效率 8.23%。

[0091] 实施例 8:

[0092] 1) 导电衬底清洗。首先将透明柔性导电衬底剪成所需的尺寸大小,剪好后用清洁剂先清洗干净,再用去离子水冲洗。然后将其放在超声波清洗器中依次用去乙醇、去离子水中超声清洗,最后再用氮气吹干即可得到实验需要的表面干净的衬底。

[0093] 2) 双层纳米杆介孔 SnO₂ 电子传输层制备。同实施例 3。

[0094] 3) 钙钛矿 CH₃NH₃PbI₃ 吸光层制备。同实施例 1。

[0095] 4) 空穴传输层制备。同实施例 1。

[0096] 5) 电极制备。同实施例 1。

[0097] 6) 测试,同实施例 1。获得的光电转换效率参数为,开路电压 1.03V,短路电流密度 15.07mA/cm²,填充因子 56.56%,转换效率 8.78%。

[0098] 本实用新型中用原位低温制备的双层纳米杆结构 SnO₂ 做钙钛矿光伏电池的电子传输层取得了很高的光电转化效率。该双层结构中,致密层可以阻挡空穴,减少电子空穴对的复合,从而提高填充因子;介孔层可以增加钙钛矿的吸附,提高短路电流,从而提高电池的转换效率。此种方法且比基于传统的用 550 摄氏度高温烧结的 TiO₂ 电子传输层的钙钛矿电池效率高。这种纳米杆结构 SnO₂ 电子传输层应用在基于钙钛矿 CH₃NH₃PbI₃ 和 CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x 的光伏电池中都取得了良好的效果。SnO₂ 纳米结构的制备过程简单,原料环保,并且 SnO₂ 材料本身具有很好的稳定性,最为重要的是制备的太阳能电池具有优异的性能,具有巨大产能的潜在应用。这也说明了基于这种新型电子传输层的介观钙钛矿光伏电池在大面积和柔性等工业化生产中应用的可行性。

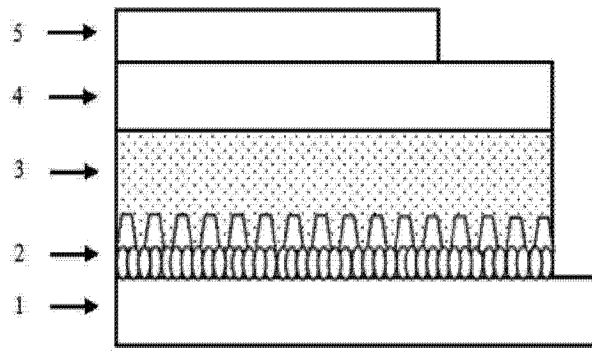


图 1

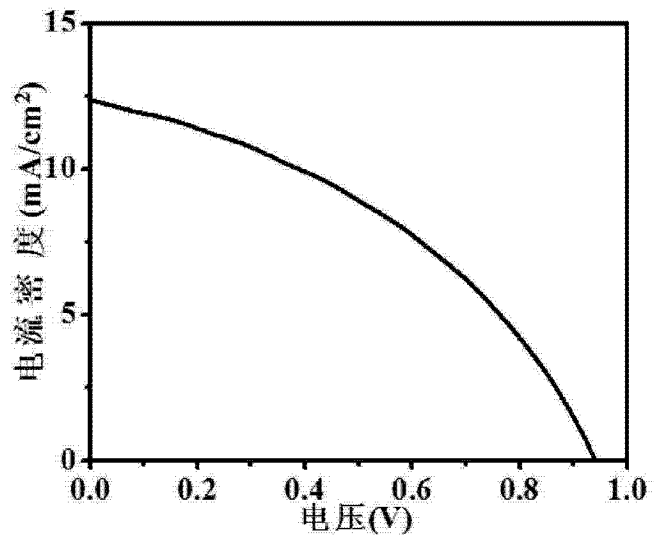


图 2

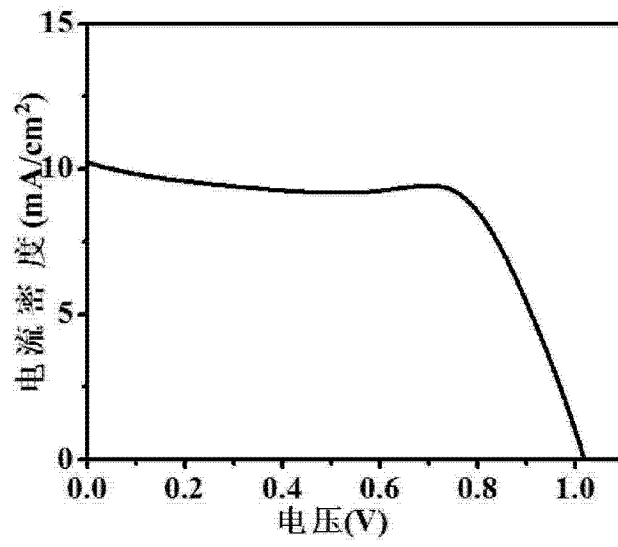


图 3

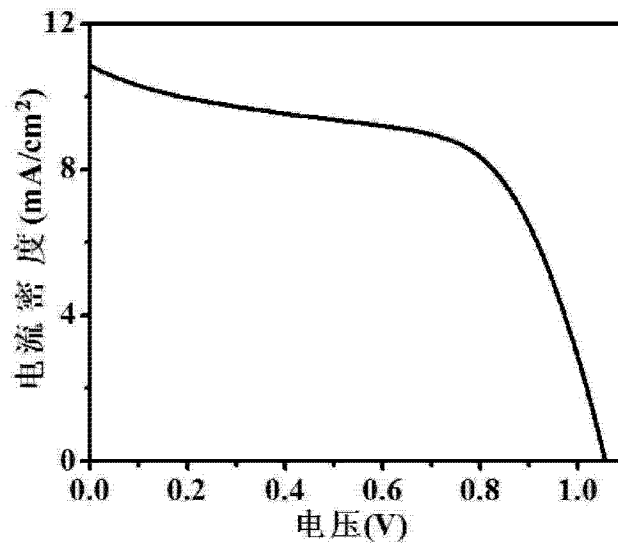


图 4

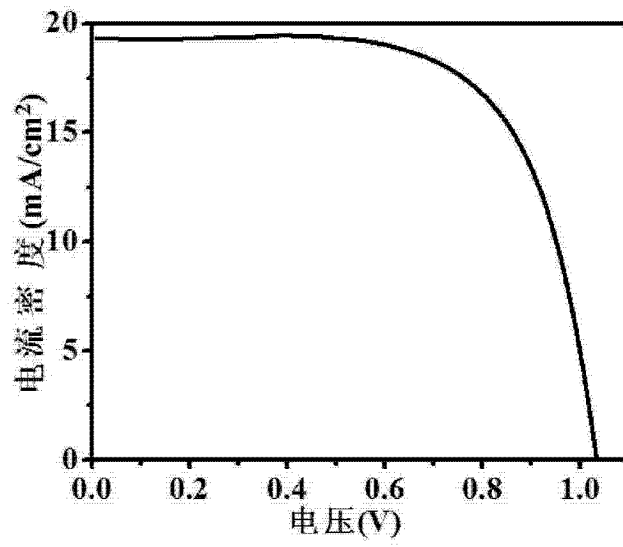


图 5

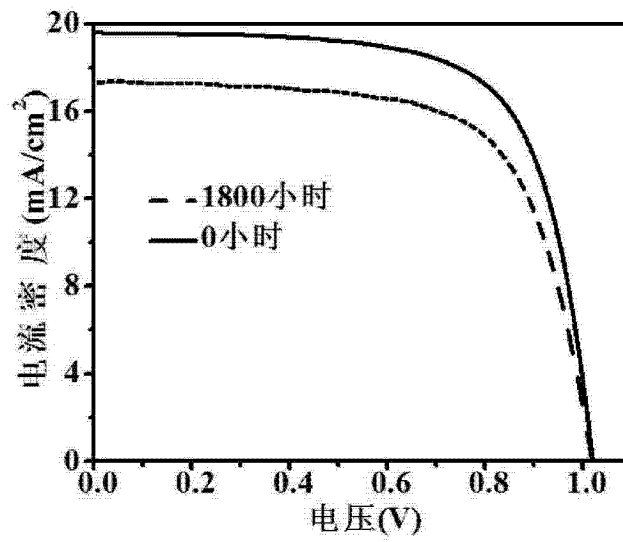


图 6

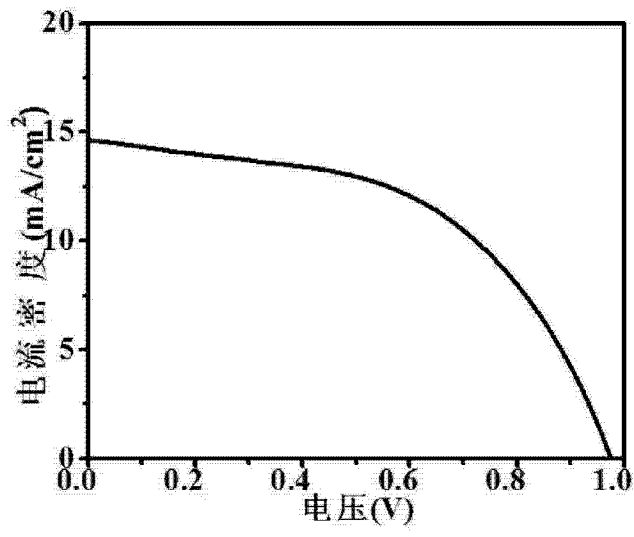


图 7

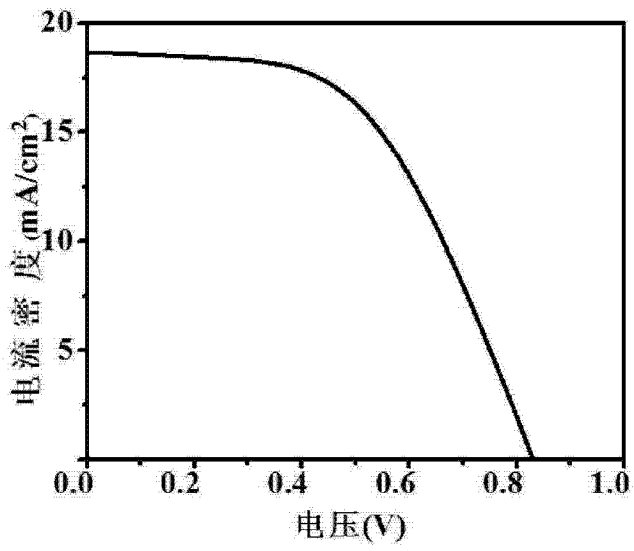


图 8

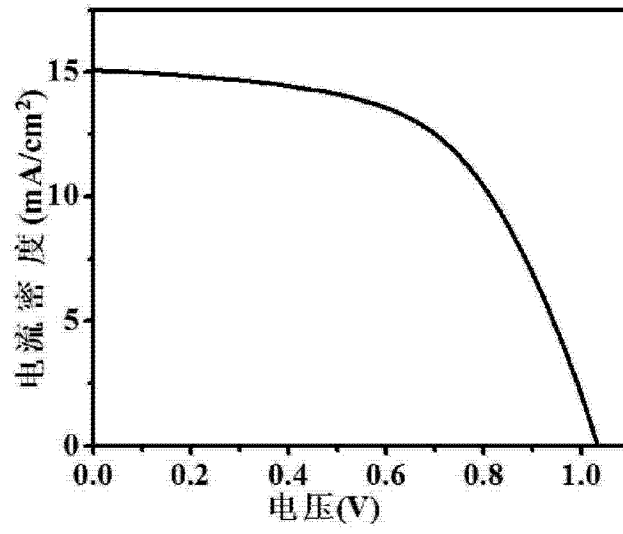


图 9