

氧化石墨烯基复合材料对 Cr(VI) 的吸附研究

李冬坤¹ 单凤君¹ 王双红²

(1. 辽宁工业大学化学与环境工程学院, 锦州 121001; 2. 沈阳大学机械工程学院, 沈阳 110044)

摘 要 以氧化石墨烯(GO)、氧化铈(CeO_2)和改性壳聚糖(DCS)为原料,采用溶液共混法合成氧化石墨烯基复合材料(DCG)。研究了 DCG 对 Cr(VI) 的静态吸附性能,考察了 DCG 用量、Cr(VI) 质量浓度、吸附时间和吸附温度对吸附效果的影响。实验结果表明,DCG 质量浓度为 2g/L、废水中 Cr(VI) 质量浓度为 20mg/L、吸附温度为 25℃、吸附时间为 90min 时吸附效果最好。傅里叶变换红外光谱、扫描电子显微镜和 X 射线衍射分析表明,DCG 为较厚的片层结构,片层表面附着大量点状物,羟基、羧基和氨基为主要活性吸附位点。复合材料 DCG 明显改变了 GO、 CeO_2 和 DCS 三者的团聚性和亲水性,充分发挥了各自的吸附性能。

关键词 氧化石墨烯,改性壳聚糖,氧化铈,吸附

GO based composite for adsorption of Cr(VI) in aqueous solution

Li Dongkun¹ Shan Fengjun¹ Wang Shuanghong²

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001; 2. School of Mechanical Engineering, Shenyang University, Shenyang 110044)

Abstract Graphene oxide (GO), ceria(CeO_2) and modified chitosan (DCS) were used as the raw materials, GO based composite was synthesized via mix-solution. The static adsorption property of Cr in the solution was investigated. Then the different experimental parameters, such as DCG dosage, the initial Cr(VI) concentration, the adsorption time and temperature were examined to investigate their effects on adsorption of chromium by DCG. The results showed that when DCG dosage, the initial concentration of Cr(VI) in wastewater, adsorption time and temperature were 2g/L, 20mg/L, 25℃ and 90min respectively, the adsorption performance was well. FT-IR, SEM and XRD analysis indicated that DCG was a thicker lamellar structure, and a large number of spots were attached to the lamellae surface. The hydroxyl, carboxyl and amino groups were the main sites of active adsorption. The aggregation and hydrophilicity of GO, CeO_2 and DCS were well changed in DCG. Therefore, the DCG composite brought into full play the adsorption properties.

Key words graphene oxide, modified chitosan, ceria, adsorption

Cr(VI)被认为是危害性最大的污染物之一,其造成的后果非常严重^[1]。Cr(VI)广泛应用于纺织、涂料、油墨、塑料、钢铁等行业,上述行业排放的含 Cr(VI)废水严重影响生态环境,因此,学者一直致力于还原法、沉淀法、膜分离、电解法、离子交换法、吸附法^[2-5]处理含 Cr(VI)废水的研究。吸附法因具有价廉、环保、操作简单、吸附剂可再生利用等优点得到了广泛应用。

壳聚糖(CS)是一种天然阳离子聚合物,是由 N-乙酰氨基葡萄糖和氨基葡萄糖单元组成的碱性多糖^[6],其中的氨基和羟基具有良好的反应性,可以通过各种改性提高 CS 的吸附容量和吸附选择性。此外,CS 是无毒、可降解性和生物相容性良好的环境友好型吸附剂,被广泛用于去除、分离、富集和回

收废水中的金属离子,在废水处理、金属回收、负载金属催化剂制备等领域具有广阔的应用前景^[7-9],但 CS 耐酸性较差,对高浓度金属离子吸附能力有限^[10]。稀土化合物具有良好的吸附能力,用其制备的稀土吸附剂和催化剂可用于废气和废水处理^[11-12]。石墨烯经氧化后得到氧化石墨烯(GO),其表面引入—COOH、—OH 和—C=O 等含氧官能团,能提供大量的吸附位点,是一种理想的吸附剂^[13-16]。然而,GO 作为吸附剂以细小絮状物漂浮于水溶液中,存在难以富集和再利用以及在盐溶液中容易团聚^[17]等缺陷。本研究采用羧基化可分散的 SiO_2 改性 CS,然后以改性壳聚糖(DCS)和氧化铈(CeO_2)为原料与 GO 复合,制备了 DCS/ CeO_2 /GO 复合材料(DCG)。探讨了 DCG 对 Cr(VI) 的吸

附特性及吸附过程的影响,利用傅里叶变换红外光谱仪、X 射线衍射仪和扫描电子显微镜等分析手段探讨了 DCG 相关机理,为处理含 Cr(VI) 废水提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

石墨粉(化学纯),青岛华泰润滑密封科技有限公司;高锰酸钾、重铬酸钾、浓硫酸、浓盐酸、丙酮、二苯碳酰二肼,硝酸铈,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

火焰原子吸收光谱仪(AA240 型),美国瓦里安(中国)有限公司;X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/MAX PC250 型),日本理学株式会社;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, SpectrumTMGx 型)美国 PE 公司;扫描电子显微镜(SEM, S4800 型),日本 Hitachi 公司;水浴恒温振荡器(WHY-2 型),金坛市大地自动化仪器厂;循环水式真空泵[SHZ-D(Ⅲ)型],巩义市予华仪器有限责任公司;真空干燥箱(DZF-6030A 型),上海一恒科学仪器有限公司;高速冷冻离心机(Avanti JXN-30 型),美国 Beckman Coulter 公司;超声波清洗机(410T 型),深圳市洁拓超声清洗设备有限公司。

1.2 DCS 的制备

取 3g 纳米 SiO₂ 颗粒,在适量的乙醚溶液中使用超声波充分分散,加入 2g 丁二酸酐,于 20℃ 恒温反应 2h,真空抽滤后于 40℃ 真空干燥 4h,即得到羧基化可分散纳米 SiO₂。取 0.5g 的 CS 分散在正丁醇中,加入 0.5g 羧基化可分散纳米 SiO₂,加热到 65℃ 恒温反应 7h,真空抽滤,于 70℃ 真空干燥 6h^[18],得到 DCS,备用。

1.3 CeO₂ 的制备

以硝酸铈为原料,采用尿素水热法制备 CeO₂^[19],备用。

1.4 GO 的制备

以石墨为原料,采用改进的 Hummers 法制备 GO^[20],备用。

1.5 吸附剂 DCG 的制备

称取 GO(0.15g)超声分散于适量水中,分别加入 0.15g CeO₂ 粉末和 0.3g 的 DCS,常温下磁力搅拌 2h,得到棕黄色泥状物,于 40℃ 真空干燥直至恒重,得到灰黑色颗粒 DCG,备用。

1.6 吸附实验

称取一定质量的 DCG 均匀分散于 50mL 一定

质量浓度的重铬酸钾溶液,置于 25℃ 水浴恒温振荡器中,振荡速度为 150r/min,离心分离后取上清液稀释后用火焰原子吸收法测定剩余 Cr(VI) 浓度。Cr(VI) 去除率和吸附容量的计算方法见式(1)和式(2)^[16]:

$$R(\%) = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q = \frac{(\rho_0 - \rho)V}{m_{\text{吸附剂}}} \quad (2)$$

式中, R 为去除率,%; ρ_0 为吸附前 Cr(VI) 的初始质量浓度,mg/L; ρ 为吸附后滤液的质量浓度,mg/L; q 为吸附容量,mg/g; V 为混合液的总体积,mL; $m_{\text{吸附剂}}$ 为吸附剂 DCG 质量,g。

1.7 DCG 的表征

采用扫描电子显微镜考察试样的表面形貌和微观形态;采用傅里叶变换红外光谱仪测定试样的红外光谱图,KBr 压片,扫描范围 400~4000cm⁻¹;采用 X 射线衍射仪对试样进行晶相分析,管电压 40kV,管电流 40mA,扫描角度为 5~100°,扫描速率 40(°)/min。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为 DCG、CeO₂、GO 和 DCS 的 FT-IR 谱图。从图可以看出:GO、DCS 和 CeO₂ 的主要特征吸收峰基本出现,只是吸收峰的频率、峰强和峰带的宽窄发了不同程度的变化。3340cm⁻¹ 出现—OH 吸收峰,向高频移动的同时吸收峰变强,说明 DCG 中引入了更多的羟基官能团,分析认为反应体系中各组分发生了诱导效应,也可能是 GO 中的 C—OH 和 DCS 中 C—OH 叠加所致。2878cm⁻¹ 处出现宽化吸收峰,为—COOH、—C=O 和—CH₂ 特征吸收峰重叠所致,表明 GO 与 DCS 发生交互作用。1577cm⁻¹ 处为—NH 伸缩振动峰、酰胺 I 带(CO—NH)吸收峰和 Ce—O 伸缩振动吸收峰重叠所致,且吸收峰向高频移动,但强度基本没变,表明 GO 和 CeO₂ 没有交互作用。1099cm⁻¹ 处出现谱带较窄、强度较大的吸收峰,与 DCS 谱图相比,吸收峰位置没变,表明 DCG 中的 C—OH 比 DCS 中的 C—OH 的极性增强,DCG 中有更多的活性—OH 基团。796cm⁻¹ 处为单环结构,说明 DCG 中的 DCS 没有发生开环反应。475cm⁻¹ 处为 Si—O 振动吸收峰,表明 SiO₂ 仍为 DCS 的载体。从 CeO₂ 谱图中看出,3323cm⁻¹ 处为—OH 振动吸收峰,说明 H₂O 在 CeO₂ 形成了氢键,包括孔隙水和羟基氢键键合

的水^[21]。

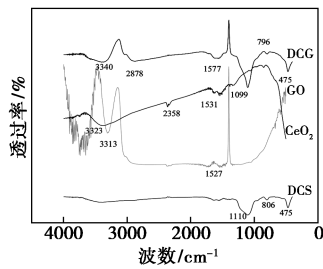


图1 DCG、CeO₂、GO和DCS的FT-IR谱图

2.2 XRD 分析

图2为DCG、CeO₂和DCS的XRD谱图。从图可以看出,DCG中衍射角 $2\theta=10^\circ$ 和 $2\theta=20^\circ$ 存在强度较低的特征峰,分别为GO和CS的特征衍射峰^[22-23],只是强度明显减弱,并不是两组分的衍射峰相对强度的简单叠加,表明GO和DCS分子也并不是简单的叠加,而是在其主要官能团间有一定的相互作用。这种相互作用干扰了DCS分子链和GO之间原有的排列和结构,改变了CS的结晶度,而DCS也改变了GO的有序结构。DCG中其余的衍射特征峰均为CeO₂的特征衍射峰^[24],表明DCG中CeO₂与GO和DCS分子没有发生相互作用,仅是分散在GO和DCS分子之间。

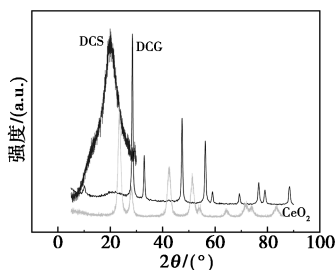


图2 DCG、CeO₂和DCS的XRD谱图

2.3 SEM 分析

图3为复合材料的SEM图。从图3(a)可以看出,复合材料DCG仍以微米尺度的片层结构为主,片层变厚,褶皱减少,结构比较疏松,片层间的空隙较大,片层结构上有较多松散白色点状物质,明显

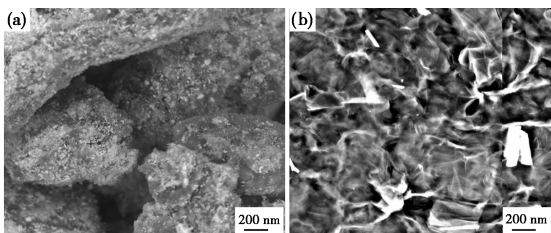


图3 复合材料的SEM图

[(a)DCG;(b)GO]

改善了GO和CeO₂的分散性。这是因为GO表面存在大量羟基和羧基等含氧活性基团,使得DCS和CeO₂以GO为骨架负载其上,与图3(b)相比,DCG的内表面积和外表面积明显增大。此外,DCG的密度明显增加,较GO更易从溶液中分离。

2.4 DCG的吸附性能

2.4.1 DCG用量对Cr(VI)吸附效果的影响

在Cr(VI)质量浓度为20mg/L、吸附温度为25℃、吸附时间为180min条件下,考察DCG用量对Cr(VI)吸附效果的影响(见图4)。由图可知:随着DCG用量的增加,Cr(VI)去除率由40.1%升高至84.7%,之后略有降低,DCG对Cr(VI)有较好的吸附效果;而DCG对Cr(VI)的吸附容量由16.04mg/g降至4.14mg/g,当DCG用量低于2g/L时,吸附容量迅速降低;当DCG用量高于2g/L时,吸附容量降低缓慢。当DCG用量为2g/L时,Cr(VI)去除率为64.2%,吸附容量为6.42mg/g。分析认为,当DCG用量较少时,DCG表面的活性吸附位点得到了充分的利用;而当DCG用量较多时,DCG表面的活性吸附位点利用率有所降低,因此,从成本和吸附效果考虑,确定DCG用量为2g/L。

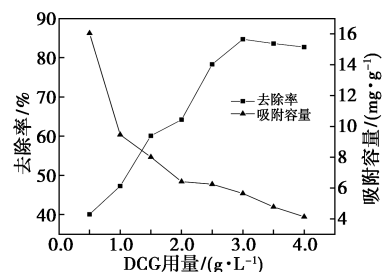


图4 DCG用量对Cr(VI)吸附效果的影响

2.4.2 吸附时间对Cr(VI)吸附效果的影响

在Cr(VI)质量浓度为10mg/L、20mg/L、30mg/L、吸附温度为25℃、DCG用量为2g/L条件下,考察吸附时间对Cr(VI)吸附效果的影响(见图5)。由图可以看出:在前90min,随着吸附时间的延长,DCG对Cr(VI)的吸附容量急剧增加;当吸附时间超过90min后,随吸附时间的继续延长,吸附容量增加缓慢;在吸附时间为180min时,吸附基本达到平衡。这是因为吸附初始阶段,除了DCG上存在大量的活性吸附位点外,吸附的主要推动力,即DCG内外表面的Cr(VI)浓度差 ΔC 也比较大,因此DCG的吸附效果较好。随着吸附时间的延长,DCG内外表面的活性吸附位点逐渐被Cr(VI)占据,DCG内外表面的Cr(VI)浓度差 ΔC 也逐渐减小,吸附阻力逐渐增大,因此吸附增加缓慢。综合考虑,确定吸

附时间为 90min。

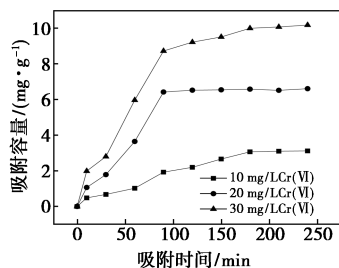


图 5 吸附时间对 Cr(VI) 吸附效果的影响

2.4.3 吸附温度对 Cr(VI) 吸附效果的影响

从吸附剂和吸附质之间的作用力看,吸附主要分为物理吸附和化学吸附,不管是物理吸附还是化学吸附,吸附温度对其均有较大影响。在 Cr(VI) 质量浓度为 20mg/L、吸附时间为 90min、DCG 用量为 2g/L 条件下,考察吸附温度对 Cr(VI) 吸附效果的影响(见图 6)。由图可以看出:在 20~25℃ 范围内,随着吸附温度的升高,DCG 对 Cr(VI) 的吸附容量由 4.905mg/g 增加至 6.42mg/g;在 25~40℃ 范围内,随着吸附温度升高,DCG 对 Cr(VI) 的吸附容量由 6.42mg/g 降至 4.331mg/g。由此可以得出 DCG 对 Cr(VI) 的吸附主要以物理吸附为主。因为物理吸附过程较快,吸附剂和吸附质之间的作用力不强,吸附放热且可逆,高温易导致脱附。综合考虑,确定吸附温度为 25℃。

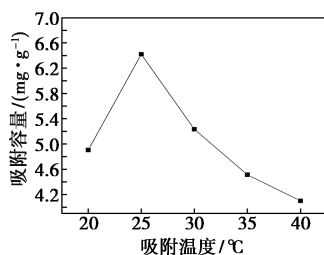


图 6 吸附温度对 Cr(VI) 吸附效果的影响

2.4.4 不同吸附材料吸附效果对比

在 Cr(VI) 质量浓度为 20mg/L、吸附温度为 25℃、吸附材料用量均为 2g/L 条件下,考察不同吸附材料对 Cr(VI) 的吸附效果,吸附效果对比见图 7。由图 7 可知:DCG 对 Cr(VI) 的吸附效果最好,在吸附时间范围内,最大吸附容量可达 6.607mg/g;GO 吸附效果次之,DCS 和 CeO₂ 最差,表明 DCG 比 GO、DCS 和 CeO₂ 对含 Cr(VI) 废水有更好的去除效果。由 SEM 和 FT-IR 的分析可知,DCG 表面积和片层间隙较大,具有较多的羟基、羧基等活性基团,这些活性基团与 Cr(VI) 通过静电作用、离子交换、络合等相互作用使之得以去除。GO 良好的亲

水性成为 DCS 和 CeO₂ 的载体,减少了 CeO₂ 在水溶液中的团聚,使其表面有更多的羟基与 Cr(VI) 键合;GO 表面的羧基与 DCS 表面的氨基缩合,改善了 DCS 在水溶液中的稳定性,使其优异的吸附性能充分发挥。总之,从 DCG 对 Cr(VI) 的吸附效果来看,DCG 中各组分的吸附性能基本未下降。

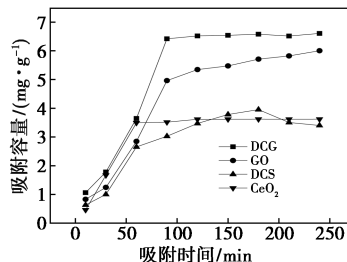


图 7 不同吸附材料吸附 Cr(VI) 效果对比

3 结论

(1) 采用溶液共混法制备 DCG, 当 DCG 用量为 2g/L、吸附温度为 25℃、吸附时间为 90min 时, 对质量浓度为 20mg/L 含 Cr(VI) 废水吸附容量达 6.42mg/g, 去除率为 64.2%, DCG 对 Cr(VI) 的吸附性能明显优于各组分单独的吸附性能。

(2) FT-IR、SEM 和 XRD 分析表明, DCG 主要通过其表面的羟基、羧基和氨基等活性基团吸附 Cr(VI)。

参考文献

- [1] García-Hernández M A, Villarreal-Chiu J F, Garza-González M T. Metallophilic fungi research: an alternative for its use in the bioremediation of hexavalent chromium[J]. Int J Environ Sci Technol, 2017, 4(9): 1-16.
- [2] Pooja Singh, Nagendran R. A comparative study of sorption of chromium(III) onto chitin and chitosan[J]. Appl Water Sci, 2016, 6(2): 199-204.
- [3] Śniewska B L, Jeglikowska A, Żyłkiewicz B G. Chromium speciation in wastewater and sewage by solid-phase extraction using a new diphenylcarbazone-incorporated resin[J]. Water Air Soil Pollut, 2016, 227(8): 291-300.
- [4] 黄玉梅. 改性沸石制备及其对铬吸附特性的研究[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(1): 205-209.
- [5] 刘旦, 平成君, 肖磊. 有机改性膨润土用于含铬废水处理和铬污染土壤修复的探究[J]. 2016, 48(5): 35-39.
- [6] Lu J B, Xu K, Yang J M. Nano iron oxide impregnated in chitosan bead as a highly efficient sorbent for Cr(VI) removal from water[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 173(10): 28-36.
- [7] Li R H, Liang W, Li M L. Removal of Cd(II) and Cr(VI) ions by highly cross-linked thiocarbonylhydrazide-chitosan gel[J]. In-

- ternational Journal of Biological Macromolecules, 2017, 104 (7):1072-1081.
- [8] 俞洁,郑继东,陆泉芳.壳聚糖/聚乙二醇/丙烯酸吸附剂对 Cu^{2+} , Co^{2+} 和 Ni^{2+} 的吸附选择性和重复利用性[J].环境科学学报, 2017, 37(3):1003-1020.
- [9] 赵世鹏,冯宗财,袁爽.乙二醇丙酮化交联壳聚糖微球对甲基橙的吸附性能[J].化工学报, 2017, 68(3):1253-1261.
- [10] 王宇,高建峰,胡拖平.戊二醛交联壳聚糖印迹材料对稀土中 $\text{Cu}(\text{II})$ 的选择吸附性能研究[J].离子交换与吸附, 2015, 31(6):562-568.
- [11] 马淞江,罗道成.赤泥负载吸附剂对废水中氟的吸附性能研究[J].水处理技术, 2013, 39(1):50-54.
- [12] Yoshikawaa K, Kaneedaa M, Nakamurab H. Development of novel CeO_2 -based CO_2 adsorbent and analysis on its CO_2 adsorption and desorption mechanism [J]. Energy Procedia, 2017, 114(7):2481-2487.
- [13] Bao J, Fu Y, Bao Z H. Thiol-functionalized magnetite/graphene oxide hybrid as a reusable adsorbent for Hg^{2+} removal [J]. Nanoscale Research Letters, 2013, 8(1):486-492.
- [14] Guo H Y, Jiao T F, Zhang Q R. Preparation of graphene oxide-based hydrogels as efficient dye adsorbents for wastewater treatment [J]. Nanoscale Research Letters, 2015, 10(1):272-281.
- [15] 王亮,谢水波,杨金辉.等.氧化石墨烯/二氧化硅复合材料对铈(VI)的吸附性能[J].中国有色金属学报, 2016, 26(6):1264-1271.
- [16] 李成杨,庄泽超,金晓英,等.氧化石墨烯对亚甲基蓝和铜离子的共吸附行为研究[J].环境科学学报, 2015, 35(10):3163-3169.
- [17] Chen Y, Qi Y, Tai Z, et al. Preparation, mechanical properties and biocompatibility of graphene oxide/ultrahigh molecular weight polyethylene composites [J]. European Polymer Journal, 2012, 48(6):1026-1033.
- [18] 张燕,张军丽,潘庆才,等.改性壳聚糖处理污水中 $\text{Ni}(\text{II})$ 的效果[J].环境工程学报, 2012, 6(9):3091-3094.
- [19] 张建超,徐国跃,刘晶晶,等.水热合成条件对 CeO_2 粉体红外发射率性能的影响[J].兵器材料科学与工程, 2015, 38(5):82-85.
- [20] 陆军,王建朝,赵美峰.氧化石墨烯的制备及电化学性质研究[J].材料导报 B, 2014, 28(11):28-31.
- [21] 闫春燕,伊文涛,马培华.水合二氧化铈的制备、表征及对硼的吸附研究[J].中国稀土学报, 2008, 26(3):302-306.
- [22] 黄华栋,倪自丰,黄国栋.氧化石墨烯的制备及复合材料的性能研究[J].山西大学学报:自然科学版, 2015, 380(1):675-680.
- [23] 王志华,李青燕,王书俊.新型多孔多胺化交联壳聚糖对镉($\text{Cd}(\text{II})$)吸附性能的研究[J].北京化工大学学报, 2003, 30(2):93-96.
- [24] 张姝,江学良,余露.水热法制备二氧化铈纳米空心球及其吸附性能研究[J].材料研究学报, 2016, 30(5):365-371.

收稿日期:2017-09-11

修稿日期:2018-10-16

(上接第148页)

参考文献

- [1] 山田佳樹. PAN系炭素纖維の現状と将来[J]. 25th Composite Material Seminar, 2009(26):7-12.
- [2] 杜善义. 先进复合材料与航空航天[J]. 复合材料学报, 2007, 24(1):1-12.
- [3] 贺福,孙薇. 碳纤维复合材料在大飞机上的应用[J]. 高科技纤维与应用, 2007, 32(6):5-8.
- [4] 贺福. 碳纤维及石墨纤维[M]. 北京:化学工业出版社, 2010, 15-98.
- [5] Chand S. Carbon fibers for composites[J]. Journal of Material Science, 2000, 35:1303-1313.
- [6] Lee W H, Lee J G, Reucroft P J. XPS study of carbon fiber surface treated by thermal oxidation in gas mixture of $\text{O}_2/(\text{O}_2 + \text{N}_2)$ [J]. Applied Surface Science, 2001, 171(2):136-142.
- [7] Park S J, Chang Yonghwan, Kin Yeongcheol, et al. Anodization of carbon fibers on interfacial mechanical properties of epoxy matrix composites [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2010, 10(1):177-121.
- [8] 刘杰,白艳霞,田宇黎,等. 电化学表面处理对碳纤维结构及性能的影响[J]. 复合材料学报, 2012, 29(2):16-25.
- [9] 徐显亮,张月义,马全胜,等. 国产 PAN 基高强中模型碳纤维的电化学表面改性研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2016(12):81-85.
- [10] 陈秋飞,戴慧平,郭鹏宗,等. 表面处理工艺对碳纤维复合材料 ILSS 及界面形貌的影响[J]. 玻璃钢/复合材料, 2016(3):60-64.
- [11] 刘卫丹,陈俊林,李阳,等. 国产 800 级碳纤维表面状态及其复合材料界面性能[J]. 材料工程, 2016, 44(10):88-93.
- [12] 贺福,杨永岗,王润娥. 用 SEM 研究 PAN 基碳纤维的表面缺陷[J]. 高科技纤维与应用, 2002, 27(6):25-29.
- [13] Luo Yunfeng, Zhao Yan, Duan Yuxin, et al. Surface and wetability property analysis of CCF300 carbon fibers with different sizing or without sizing [J]. Materials and Design, 2011, 32(2):941-946.
- [14] Stoyanov A I. Influence of the content of polymer with different molecular weights in spinning solutions on properties of acrylic fibers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1982, 27:235-238.
- [15] Tsai Jinshy, Lin Chunghua. The effect of molecular weight on the cross section and properties of polyacrylonitrile precursor and resulting carbon fiber [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1991, 42(11):3045-3050.
- [16] 徐樑华,吴红枚. 高浓度 PAN/DMSO 原液粘度特性及纺丝工艺性的研究[J]. 北京化工大学学报, 1999, 26(3):21-24.

收稿日期:2017-09-19

修稿日期:2018-11-27