

Nb₂O₅ 半导体纳米材料形貌调控与 气体敏感性能研究

白宇舟 郑哲蔚 石佳凝 易哲涵 冯 伟 秦茜茜 季惠明*

(天津大学材料科学与工程学院先进陶瓷及加工技术教育部重点实验室,天津 300350)

摘 要 以 NH₄HF₂、氧化铌和氨水为原料,采用水热制备法,通过精确调控 Nb 前驱体溶液的 pH,实现了 Nb₂O₅ 纳米材料的形貌调控,制备得到了六方相 Nb₂O₅ 纳米球及纳米棒材料。采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、比表面积和孔径分布分析仪对 Nb₂O₅ 纳米材料的物相、形貌及比表面积进行了表征分析;采用静态配气法对其进行气敏性能测试,讨论了形貌对 Nb₂O₅ 纳米材料气敏性能的影响。结果表明:Nb₂O₅ 纳米球与纳米棒均对丙酮表现出良好的选择性。与 Nb₂O₅ 纳米球相比,Nb₂O₅ 纳米棒表现出更高的气敏响应及更短的响应时间和恢复时间:对 50×10⁻⁶(体积分数,下同)丙酮气体,Nb₂O₅ 纳米棒的气敏响应可达 3.15,响应时间为 7s,恢复时间为 10s;Nb₂O₅ 纳米棒对丙酮表现出更好的气敏性能应归因于其具有更大的比表面积。

关键词 氧化铌,气敏,纳米棒,水热法

Morphological control synthesis and gas sensing property of Nb₂O₅ nanomaterial

Bai Yuzhou Zheng Zhewei Shi Jianing Yi Zhehan Feng Wei Qin Xixi Ji Huiming

(Key Laboratory of Advanced Ceramics and Machining Technology of Ministry of Education,
School of Materials Science and Engineering of Tianjin University, Tianjin 300350)

Abstract Hexagonal Nb₂O₅ nanomaterials with different morphologies of nanorods and nanoparticles were synthesized using hydrothermal method by precisely adjusting PH value of Nb precursor formed by commercial Nb₂O₅, NH₄HF₂ and ammonia. The crystalline phases, microstructures and specific surface areas of the samples were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (SEM) and Emmett-Teller N₂ adsorption-desorption analyses (BET). Gas sensing properties were tested using side-heating gas sensor based on synthesized Nb₂O₅ under a steady-state condition. The relationship between gas sensing properties and the morphologies of synthesized Nb₂O₅ was discussed. The results indicated that both Nb₂O₅ nanorods and Nb₂O₅ nanoparticles had good selectivity to acetone gas. Compared with Nb₂O₅ nanoparticles, Nb₂O₅ nanorods exhibited better and more stable gas sensing properties. Typically, the gas response of Nb₂O₅ nanorods to 50ppm acetone was 3.15 and response time and recovery time were 7s and 10s, respectively. The enhanced gas sensing properties of Nb₂O₅ nanorods may contributed to a larger surface area it possessed.

Key words niobium oxide, gas sensitivity, nanorod, hydrothermal method

近年来,随着人们生活水平的提高和科技的发展,气体传感器在人们的生活中占有越来越高的地位。金属氧化物半导体传感器作为其中的代表,具有体积小、灵敏度高、响应时间快和经济成本低等优点^[1],被广泛应用于环境监测、航空航天和疾病检查^[2-10]等领域。SnO₂、TiO₂、ZnO 和 WO₃ 等半导体

材料在气敏领域的研究被广泛报道^[11-14]。

Nb₂O₅ 是一种重要的金属氧化物,被广泛应用在光催化、太阳能电池和电致变色元件等领域^[15-17],但在气体传感器方面的研究较少。Nb₂O₅ 是一种 n 型半导体材料,有很宽的禁带(3.2~3.4eV)^[18],在已有的气敏方面研究中,Nb₂O₅ 展现出卓越的气敏

基金项目:国家自然科学基金(51172157);大学生创新训练项目(201710056369)

作者简介:白宇舟(1997-),男,本科,从事气敏材料方面研究。

联系人:季惠明(1964-),男,博士,教授。

性能,研究者用不同方法合成了各种形貌的 Nb_2O_5 ,并对它们的气敏性能进行研究。Wang 等^[19]用热氧化法合成了 Nb_2O_5 纳米线,在室温下对氢气敏感,响应迅速。Dai 等^[20]用溶剂热法合成了均匀的 Nb_2O_5 纳米球,并使其于水/空气界面形成单分散层,对 NO_2 具有很高的响应。Rani 等^[21]利用阳极氧化法合成了 Nb_2O_5 多孔薄膜,对氢气具有很好的响应。Fiz 等^[22]利用化学气相沉积法合成了 Nb_2O_5 纳米棒,在较低温度下对水蒸汽表现出高敏感性。 Nb_2O_5 的形貌差异影响其气体响应和选择性,但目前对比分析 Nb_2O_5 不同形貌与气敏性能关系的讨论还鲜有报道,溶剂热法作为一种简单可行的合成方法,被广泛应用于纳米材料的合成中,通过调整反应参数,可以较为容易地对纳米材料的形貌尺寸进行调控^[23]。本研究通过水热法,调整加入氨水量对合成的 Nb_2O_5 形貌进行调控,合成出了 Nb_2O_5 纳米球和纳米棒,并将得到的不同形貌 Nb_2O_5 纳米材料制成了旁热式气敏元件,对其气敏性能进行了测试和分析,讨论了形貌对气敏性能的影响。

1 实验部分

1.1 Nb_2O_5 纳米材料的合成

在一次典型的制备过程中,称取 3.12g NH_4HF_2 加入 12.48g 去离子水中,搅拌溶解后,再加入 1.064g Nb_2O_5 ,搅拌 30min 后,将溶液转移到 100mL 反应釜中,180℃ 水热 12h 得到透明铌前驱体溶液。冷却到室温后,在搅拌状态下向前驱体溶液中缓慢滴加 4.4mL 浓度为 28% 的氨水调节溶液 pH,水热 24h,得到白色沉淀。将白色沉淀离心洗涤,水洗 3—4 次,醇洗 2 次后,放入烘箱中 70℃ 干燥 6h,干燥产物在 400℃ 下煅烧 2h,所得白色粉末即为 Nb_2O_5 纳米棒。在上述制备过程中,当氨水加入量为 4.0mL 时,所得白色粉末为 Nb_2O_5 纳米球。

1.2 测试与表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD, RigakuD/max 2500v/pc 型, $\text{CuK}\alpha$ 射线, $\lambda = 0.15418\text{nm}$, 40kV, 200mA)、场发射扫描显微镜 (SEM, S-4800 型, 日本 Hitachi 公司) 对合成产物的形貌和结构进行表征;采用比表面积和孔径分布分析仪 (BET, NOVAe-2007 型) 对样品比表面积参数进行测定。

1.3 气敏元件的制作与测试

在两端带有 Au 电极和 Pt 丝引线的氧化铝陶瓷管管芯中放入电阻约为 30.0Ω 的螺旋式加热丝,

然后将电极引线和 Ni-Cr 加热丝引线焊在 6 脚底座上;取出适量合成的 Nb_2O_5 粉末置于玻璃器皿中,并与一定的蒸馏水混合均匀,调成黏度适中的浆料,均匀涂覆在陶瓷管上,在红外灯下烘干,最后用 100 目不锈钢网帽封好。将制备好的气敏传感器放入专用的老化台中,在 5V 的加热电压下老化 48h。

通过静态配气法,在 CGS-8 气体传感器测试系统平台对气敏元件进行测试。定义气敏元件的灵敏度 $\text{Response} = R_g/R_a$, R_g 、 R_a 分别为元件在检测气体中和空气中的电阻值 ($M\Omega$)。考虑气敏测试的偶然性因素,在数据处理中引入误差棒以反应气敏测试过程中的不确定度及误差,误差棒表示为平均值 $\pm$ 标准差。

2 结果与讨论

2.1 XRD 与 SEM 分析

图 1 为 Nb_2O_5 纳米棒和纳米球的 XRD 谱图。

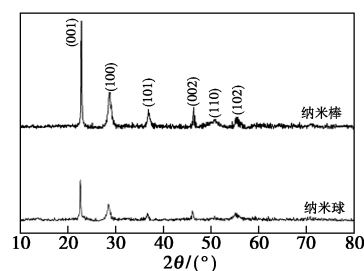


图 1 Nb_2O_5 纳米棒和纳米球的 XRD 谱图

由图可见,通过与标准卡片 (JCPDS 28-0317, $a = 3.607\text{nm}$; $b = 3.607\text{nm}$; $c = 3.925\text{nm}$) 比对,可以确定合成的 Nb_2O_5 纳米棒、球均为六方晶型,纳米棒在 $2\theta = 22.800^\circ$ 、 28.747° 、 37.074° 、 46.386° 、 50.631° 、 55.350° 处的衍射峰分别对应六方 Nb_2O_5 。

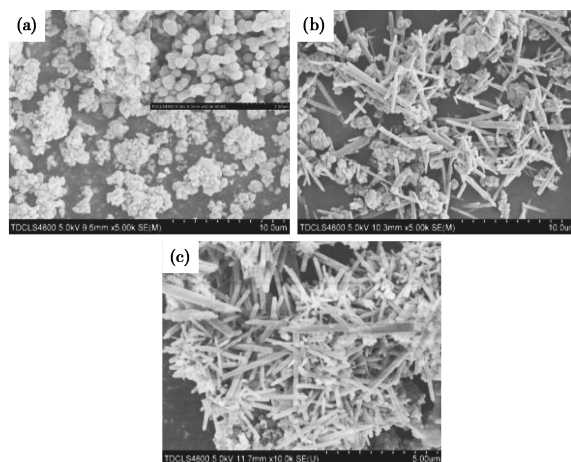


图 2 Nb_2O_5 纳米球(a)、 Nb_2O_5 纳米球棒混合物(b)和 Nb_2O_5 纳米棒(c)的 SEM 图(插图为高分辨下的 SEM 图)

的(001)、(100)、(101)、(002)、(110)、(102)晶面。

图2为Nb₂O₅纳米球、Nb₂O₅纳米球棒混合物和Nb₂O₅纳米棒的SEM图。由图可知,当氨水加入量为4.0mL时,生成Nb₂O₅纳米球,直径100~200nm,但团聚现象严重,团聚颗粒粒径在3μm左右;随着氨水量增加,开始有棒状产物生成,当氨水加入量在4.0~4.4mL之间时,合成产物为球棒混合物,当氨水加入量达到4.4mL时,得到Nb₂O₅纳米棒,长度2~10μm,直径在500nm左右。

2.2 气敏性能分析

以 50×10^{-6} 丙酮为检测气体,测试Nb₂O₅工作温度与灵敏度的关系,结果见图3。由图可知,随工作温度增加,Nb₂O₅纳米棒的灵敏度增加,在255℃左右灵敏度达到最大,此后继续升温,Nb₂O₅纳米棒的灵敏度下降,即Nb₂O₅纳米棒对丙酮响应的最佳工作温度在255℃左右;而Nb₂O₅纳米球的最佳工作温度在280℃附近。

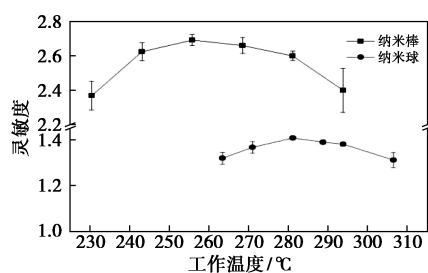


图3 Nb₂O₅ 气体传感器丙酮气氛工作温度对灵敏度的影响

50×10^{-6} 丙酮气氛下Nb₂O₅纳米棒和纳米球的响应恢复曲线见图4。由图可知,制备的Nb₂O₅纳米棒气敏传感器的响应恢复迅速,性能良好,对 50×10^{-6} 丙酮气体,灵敏度达到3.15,响应时间为7s,恢复时间为10s,与同类材料对比,该响应较快;Nb₂O₅纳米球对 50×10^{-6} 丙酮气体的灵敏度为1.48,恢复时间为11s,但响应速度较慢,长达70s。

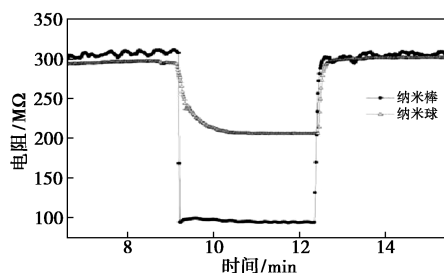


图4 50×10^{-6} 丙酮气氛下Nb₂O₅ 气体传感器响应恢复曲线图

在 50×10^{-6} 丙酮气氛下对Nb₂O₅纳米棒气敏

件进行循环性能测试,结果见图5。由图可知,Nb₂O₅纳米棒经过7次循环,每次的响应值R_a与R_g几乎不变,响应恢复时间稳定,说明丙酮在Nb₂O₅纳米棒上的吸附脱附过程是可逆的,气敏件稳定性较好。

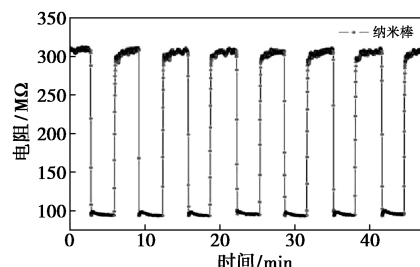


图5 Nb₂O₅ 纳米棒气体传感器丙酮循环性能测试

Nb₂O₅纳米棒和纳米球气体传感器对不同浓度丙酮气体的响应曲线见图6(a)。由图6(a)可见,随着丙酮浓度的增加,传感器灵敏度增加,在浓度较低($0 \sim 20 \times 10^{-6}$)时,灵敏度随丙酮浓度的变化幅度较大,而丙酮浓度增大($> 20 \times 10^{-6}$),灵敏度随丙酮浓度的变化幅度变小;在不同丙酮浓度下,纳米棒的灵敏度始终高于纳米球的灵敏度。实验中发现,低浓度下纳米棒的响应与丙酮浓度呈良好的线性关系,如图6(b)所示,存在用于定量分析的可能性。

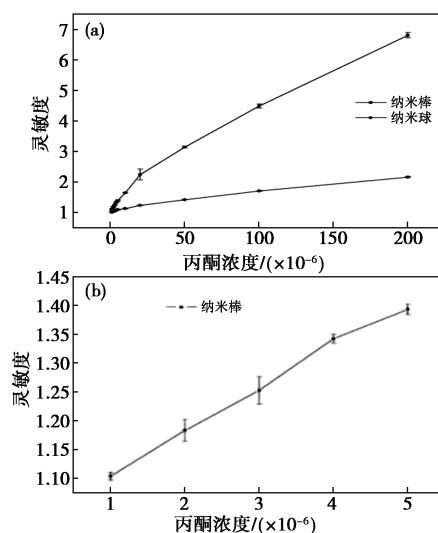


图6 Nb₂O₅ 气体传感器对不同浓度丙酮气体的响应曲线图(a)和Nb₂O₅ 纳米棒在低浓度下对不同浓度丙酮气体的响应曲线图(b)

在气敏性能测试中,选择8种易挥发气体作为待测气体,考察Nb₂O₅纳米棒及纳米球气敏件对浓度为 50×10^{-6} 的各种待测气体的灵敏度,结果见图7。由图可知,所制备的Nb₂O₅纳米棒对乙醇、丙醇和甲醛等气体响应值很小,而对丙酮气体表现

出很高的灵敏度,说明其对丙酮气体具有很好的气敏选择性;纳米球同样对丙酮表现出较好的选择性,但对各种气体的响应值均明显低于 Nb_2O_5 纳米棒。

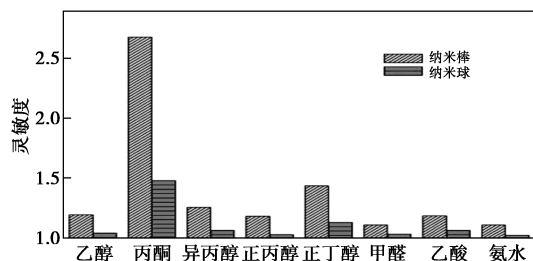


图 7 Nb_2O_5 气体传感器选择性测试结果图

2.3 丙酮敏感机理及不同形貌对气敏性能影响分析

六方 Nb_2O_5 对丙酮的气敏机理,可以用氧吸附模型来解释^[24-25],当一定温度下传感器暴露在空气中, O_2 分子会吸附在 Nb_2O_5 表面, Nb_2O_5 是 n 型半导体,吸附在其表面的 O_2 分子作为电子的受体,形成氧负离子, Nb_2O_5 表面生成一层电子耗尽层,电子耗尽层的产生导致 Nb_2O_5 粒子之间接触势垒宽度和高度的增加,进而导致传感器阻值上升。在 $100\sim 500^\circ\text{C}$ 之间,表面吸附氧以分子(O_2^-)和原子(O^-/O^{2-})形式存在。在温度较低时,分子形式的 O_2^- 占主导,当温度较高时,以原子形式的 O^- 和 O^{2-} 为主。FT-IR 和电子自旋共振谱已经证实当温度低于 150°C 时,分子形式的 O_2^- 占主导,当温度高于 150°C 时, O_2^- 迅速消失,原子形式的 O^- 和 O^{2-} 占主导^[26-27]。在本研究的工作温度下,吸附氧只以 O^- 的形式与丙酮分子发生反应。

当传感器处于丙酮气氛中,由于丙酮是还原性气体,而 O^- 具有很强的氧化性,丙酮在 Nb_2O_5 表面发生氧化反应释放电子,释放的电子注入 Nb_2O_5 的导带,降低了接触势垒的宽度和高度,导致传感器阻值下降,即对丙酮产生响应,丙酮与 O^- 的反应可能以两种不同方式进行^[26]。

不同形貌的 Nb_2O_5 对丙酮气体响应的灵敏度不同,相比于纳米球,纳米棒对丙酮气体的灵敏度提高了近 80%,为了探讨形貌对气敏性能的影响因素,对 Nb_2O_5 纳米棒和纳米球的比表面积进行测试,结果发现纳米棒 ($43.80\text{m}^2/\text{g}$) 比纳米球 ($28.47\text{m}^2/\text{g}$) 拥有更高的比表面积,虽然纳米球的粒径较小,但团聚现象严重,导致其比表面积小于纳米棒。 Nb_2O_5 纳米棒具有更高的比表面积,与氧和丙酮分子的接触更加迅速、充分;同时,大的比表面积有利于气体分子在 Nb_2O_5 纳米棒表面的吸附和

脱附,有利于气体分子扩散;高的比表面积会暴露更多的悬挂键,为气体分子提供更多的吸附位点。此外,纳米棒的尺寸很小,表面效应的电导贡献占主导,由于表面气体吸附而导致的电阻变化可以很好的体现出来^[19],所以纳米棒的灵敏度要高于纳米球的灵敏度。 Nb_2O_5 纳米棒和纳米球响应时间的差异同样与两者的形貌有较大关系:团聚的纳米球颗粒难以形成供气体扩散的通道,而纳米棒则比较容易形成堆积孔,丙酮气体的扩散速率较快,响应时间更短。

3 结语

以 NH_4HF_2 、氧化铌和氨水为原料,水热法合成了六方相 Nb_2O_5 纳米材料,通过调节加入氨水量,得到 Nb_2O_5 纳米球及纳米棒。 Nb_2O_5 纳米球与纳米棒均对丙酮表现出良好的选择性,与 Nb_2O_5 纳米球相比, Nb_2O_5 纳米棒表现出更好的气敏性能:对 50×10^{-6} 的丙酮气体,灵敏度可达 3.15,响应时间为 7s,恢复时间为 10s;低浓度下 Nb_2O_5 纳米棒的灵敏度与丙酮浓度呈良好的线性关系; Nb_2O_5 纳米棒比纳米球对丙酮表现出更好的气敏性能,是因为比表面积更大的 Nb_2O_5 纳米棒具有更多的气体吸附和反应位点。

参考文献

- [1] 潘小青,刘庆成.气体传感器及其发展[J].东华理工大学学报(自然科学版),2004,27(1):89-93.
- [2] Fine G F, Cavanagh L M, Afonja A, et al. Metal oxide semiconductor gas sensors in environmental monitoring[J]. Sensors, 2010, 10(6):5469-5502.
- [3] Penza M, Martucci C, Cassano G, NO_x , gas sensing characteristics of WO_3 , thin films activated by noble metals (Pd, Pt, Au) layers[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 1998, 50(1):52-59.
- [4] Lu Y, Li J, Han J, et al. Room temperature methane detection using palladium loaded single-walled carbon nanotube sensors[J]. Chemical Physics Letters, 2004, 391(4):344-348.
- [5] Yoshida Y, Ota Y, Eguchi N, et al. Retrieval algorithm for CO_2 and CH_4 column abundances from short-wavelength infrared spectral observations by the Greenhouse gases observing satellite[J]. Atmospheric Measurement Techniques & Discussions, 2011, 3(6):4791-4833.
- [6] 窦仁超,孙立臣,刘兴悦,等.气体传感器在国外航天器上的应用[J].仪器仪表学报,2016,17(5):1187-1200.
- [7] Benkstein K D, Raman B, Montgomery C B, et al. Microsensors in dynamic backgrounds: toward real-time breath monitoring[J]. IEEE Sensors Journal, 2010, 10(1):137-144.

- [8] 古彦飞, 季惠明, 张颖. 氧化物半导体丙酮气敏传感器材料研究与应用[J]. 材料导报, 2004, 18(8): 11-14.
- [9] Kim I D, Rothschild A, Tuller H L. Advances and new directions in gas-sensing devices[J]. Acta Materialia, 2013, 61(3): 974-1000.
- [10] Righettoni M, Tricoli A, Gass S, et al. Breath acetone monitoring by portable Si: WO₃ gas sensors[J]. Analytica Chimica Acta, 2012, 738(15): 69.
- [11] Oleksenko L P, Maksymovych N P, Sokovykh E V, et al. Stability of semiconductor sensors based on nanosized SnO₂ and Pd/SnO₂[J]. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2014, 88(5): 831-835.
- [12] Wei G, Feng Q, Tao Y, et al. Systematic investigation on the gas-sensing performance of TiO₂ nanoplate sensors for enhanced detection on toxic gases[J]. Materials Research Bulletin, 2016, 73: 302-307.
- [13] Wang H, Zou C, Tian C, et al. A novel gas ionization sensor using Pd nanoparticle-capped ZnO[J]. Nanoscale Research Letters, 2011, 6(1): 1-4.
- [14] Song C, Li C, Yin Y, et al. Preparation and gas sensing properties of partially broken WO₃ nanotubes[J]. Vacuum, 2015, 114: 13-16.
- [15] Balcerski W C, Su Y R, Hoffmann M R. Photocatalytic hydrogen production with visible light using nanocomposites of CdS and Ni on niobium oxide[J]. Separation & Purification Technology, 2015, 156: 915-921.
- [16] Hamada K, Murakami N, Tsubota T, et al. Solution-processed amorphous niobium oxide as a novel electron collection layer for inverted polymer solar cells[J]. Chemical Physics Letters, 2013, 586(42): 81-84.
- [17] Maček M, Orel B. Electrochromism of sol-gel derived niobium oxide films[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 1998, 54(1-4): 121-130.
- [18] Kotresh S, Ravikiran Y T, Kumari S C V, et al. Solution based-spin cast processed LPG sensor at room temperature [J]. Sensors & Actuators A Physical, 2017, 263: 687-692.
- [19] Wang Z, Hu Y, Wang W, et al. Fast and highly-sensitive hydrogen sensing of Nb₂O₅ nanowires at room temperature[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(5): 4526-4532.
- [20] Dai Z, Dai H, Zhou Y, et al. Monodispersed Nb₂O₅ microspheres: facile synthesis, air/water interfacial self-assembly, Nb₂O₅-based composite films, and their selective NO₂ sensing [J]. Advanced Materials Interfaces, 2015, 2(11): 1500167.
- [21] Rani R A, Zoolfakar A S, Ou J Z, et al. Nanoporous Nb₂O₅, hydrogen gas sensor[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2013, 176(1): 149-156.
- [22] Fiz R, Hernandezramirez F, Fischer T, et al. Synthesis, characterization, and humidity detection properties of Nb₂O₅ nanorods and SnO₂/Nb₂O₅ heterostructures[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(19): 10086.
- [23] Devan R S, Patil R A, Lin J H, et al. One-dimensional metal-oxide nanostructures: recent developments in synthesis, characterization, and applications[J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(16): 3326-3370.
- [24] Gardon M, Guilemany J M. A review on fabrication, sensing mechanisms and performance of metal oxide gas sensors[J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2013, 24(5): 1410-1421.
- [25] Qin L, Xu J, Dong X, et al. The template-free synthesis of square-shaped SnO₂ nanowires: the temperature effect and acetone gas sensors[J]. Nanotechnology, 2008, 19(18): 185705.
- [26] Upadhyay S B, Mishra R K, Sahay P P. Enhanced acetone response in co-precipitated WO₃ nanostructures upon indium doping[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2015, 209: 368-376.
- [27] Barsan N, Weimar U. Conduction model of metal oxide gas sensors[J]. Journal of Electroceramics, 2001, 7(3): 143-167.

收稿日期: 2018-03-26

修稿日期: 2019-03-26

(上接第 52 页)

- [9] Lancok J, Garapon C, Vorlíček V, et al. Structural and fluorescence properties of thin films fabricated by pulsed laser deposition technique from Nd: KGW single crystal[J]. Optical Materials, 2006, 28(4): 360-369.
- [10] Rivier S, Mateos X, Silvestre O, et al. Thin-disk Yb: KLu(WO₄)₂ laser with single-pass pumping[J]. Optics Letters, 2008, 33(7): 735-7.
- [11] 刘宗怀, 乔山峰, 袁佳琦, 等. 层层自组装技术在功能薄膜材料制备中的应用[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 2010, 38(4): 65-72.
- [12] Chen W, Geng Y, Sun X D, et al. Achievement of thick mesoporous TiO₂ crystalline films by one-step dip-coating approach[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2008, 111(1): 219-227.
- [13] And P H, Hu N. Interactions between heme proteins and dextran sulfate in layer-by-layer assembly films[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(35): 13144-13152.
- [14] Liu S, Kurth D G, Möhwald H, et al. A thin-film electrochromic device based on a polyoxometalate cluster[J]. Advanced Materials, 2002, 14(3): 225-228.
- [15] Dzhurinskii B F, Lysanova G V. ChemInform abstract: lanthanide compounds with mixed oxo anions: synthesis, structure, and existence boundaries in the series from lanthanum to lutetium[J]. Cheminform, 1999, 30(13): 135-138.
- [16] 林皓. Eu³⁺ 掺杂稀土硼酸盐 REBaB₃O₁₆ (RE = 稀土离子, Y) 的发光光谱研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2011.
- [17] 谢黎明, 陈凌冰, 薛绍林, 等. 稀土离子 Eu³⁺ 掺杂 Y₂SiO₅ 晶体的光谱和结构研究[J]. 光学学报, 1999, 19(1): 127-131.
- [18] 刘建勇. 层层浸渍法制备纳米 TiO₂/SiO₂ 多层膜及其结构色性能的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
- [19] Ming K, Liu J, Yin G, et al. Preparation and characterization of Eu³⁺-doped CaCO₃ phosphor by microwave synthesis[J]. 稀有金属(英文版), 2009, 28(5): 439-444.

收稿日期: 2018-03-27

修稿日期: 2019-06-02