

响应面法优化 C 改性 TiO_2 磁性光催化剂的制备及其光降解甲基橙

朱 琳^{1,2} 孔祥权^{1,2} 任百祥^{1,2*}

(1.吉林师范大学,吉林省高校环境材料与污染控制重点实验室,四平 136000;

2.吉林师范大学环境科学与工程学院,四平 136000)

摘 要 采用水解-共沉淀法将 C 改性 TiO_2 负载于 Fe_3O_4 磁性活性炭上,制备出具有磁性特性的 C 改性 TiO_2 光催化剂,并通过响应面分析法,确定了其制备最佳条件。模拟太阳光采用该催化剂光降解模拟污染物甲基橙溶液,最佳条件下反应 30min,50mg/L 甲基橙降解率可达 97.1%,高出商用 TiO_2 光催化剂去除率 25.1%。同时,该催化剂也具有较为优异的可见光激发降解效果,在 400~800nm 可见光辐照条件下,光催化降解甲基橙降解率可达 64.7%,效果高出商用 TiO_2 光催化剂 2.09 倍。本研究为光催化降解有机污染物提供了新的催化剂合成思路和途径。

关键词 改性二氧化钛,光催化剂,响应面法,磁性催化剂,可见光

Preparation of C- TiO_2 @ Fe_3O_4 /AC magnetic photocatalyst optimized by response surface method and MO photodegradation

Zhu Lin^{1,2} Kong Xiangquan^{1,2} Ren Baixiang^{1,2}

(1.Key Laboratory of Environmental Materials and Pollution Control,the Education Department of Jilin Province,Jilin Normal University,Siping 136000;2.College of Environmental Science and Engineering,Jilin Normal University,Siping 136000)

Abstract A novel magnetic photocatalyst (C modified TiO_2 loading on magnetic Fe_3O_4 activated carbon,C- TiO_2 @ Fe_3O_4 /AC) was prepared by hydrolysis-coprecipitation method.The response surface method was used to obtain the optimal conditions of catalyst synthesis.The methyl orange (MO) was selected as the model pollutant and C- TiO_2 @ Fe_3O_4 /AC was utilized in photo degradation with simulated sunlight light.At the optimal conditions,50mg·L⁻¹ MO was degraded up to 97.1% for 30min reaction.The MO degradation rate was 25.1% higher than the commercial TiO_2 catalyst.Furthermore,C- TiO_2 @ Fe_3O_4 /AC had excellent visible light catalytic effect.In the condition of 400~800nm visible light irradiation,MO degradation rate also can reach 64.7% which was 2.09 times higher than that of the commercial TiO_2 light catalyst.This study provided a new approach for photocatalytic degradation of organic pollutants.

Key words modified TiO_2 , photocatalyst, response surface method, magnetic catalyst, visible light

光催化技术因为具有能耗低、效率高、二次污染小等技术特点,一直是人们关注的焦点^[1-3]。纳米 TiO_2 是基础的半导体光催化剂材料,因为毒性低、价格低、适用范围广、催化效果稳定、溶出率低,以及生物、化学稳定性好等优点成为常用的光催化剂材料之一^[4-6]。但纳米 TiO_2 本身只能在紫外光范围有光激发效应^[7],同时超细粉末状的结构使其与处理水分离困难^[8],这都制约了其实际应用。因而,对纳米 TiO_2 进行改性进而降低激发能级,促进激发

光红移,提升可见光范围激发效能成为拓展其实用性的重要方法之一^[9-10]。目前对于纳米 TiO_2 的改性研究主要集中在贵金属^[11]、金属/过渡金属氧化物^[12]、无机物掺杂改性^[13]等几个方面。对纳米 TiO_2 进行 C 元素掺杂改性(C- TiO_2),可以降低其激发能级,使其激发光红移,拓宽激发光谱波段范围,同时即使 C 溶出也不会导致污染^[14],非常适合用于水中污染物的处理。但因为 C- TiO_2 具有超细粉末结构特性,离心、过滤等分离工艺在分离效率和

基金项目:吉林省靶向识别与光催化降解材料科技创新中心项目(20180623042TC)

作者简介:朱琳(1992-),女,硕士研究生,主要研究方向为高级氧化技术在水处理中的应用。

联系人:任百祥,男,教授,主要研究方向为水污染控制技术。

运行成本上都不尽如人意,磁性分离则为 C-TiO₂ 与处理水分离提供了另一种有效途径^[15]。本研究采用水解-共沉淀技术将 C-TiO₂ 负载于 Fe₃O₄ 磁性活性炭(Fe₃O₄/AC),制备出了具有磁分离特性的 C 改性 TiO₂ 光催化剂(C-TiO₂@Fe₃O₄/AC),并通过响应面分析法对钛水比(Ti:H₂O,摩尔比)、煅烧温度和负载次数进行了分析,考察了在模拟太阳光条件下,其催化降解甲基橙(MO)溶液的特性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

TiO₂ (Aeroxide P25),德国 Evonik 公司;钛酸四丁酯、甲基橙、NaOH 和 H₂SO₄ 均为分析纯,来自中国国药集团化学试剂有限公司。

恒温磁力加热搅拌器(DF-101S 型),江苏宏华仪器厂;电子天平(FA1604S 型),上海天平仪器厂;紫外-可见分光光度计(TU-1810 型),北京普析通用仪器有限公司;精密 pH 计(PHS-3C 型),上海雷磁仪器厂;氙气光源(带紫外遮光片,CHL-HXUV300 型),北京中教金源科技有限公司;电热鼓风干燥箱(01A-1E),上海实验仪器厂;真空马弗炉(ZSX-6-14),北京西尼特电炉有限公司;X-射线衍射仪(XRD,d/max-3c),日本理学株式会社;电子扫描显微镜(SEM,S-570);日本日立公司;粉末振动磁强计(7407),美国 LakeShore 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂制备

在 10mmol/L 硫酸亚铁(5.56g FeSO₄ 加入到 200mL 去离子水中)加入 1g 活性炭(70~90 目);然后在磁力搅拌条件下 5min 内加入 20mL 体积分数为 10% 的 NaOH,在 pH=10 左右出现黑色悬浮物,剧烈搅拌,同时升温至 100℃,反应 1h;再冷却到室温,用去离子水清洗至上清液中性,磁性分离,放入烘箱内,在 105℃ 下烘干,即得到 Fe₃O₄/AC。

将上述制备的 Fe₃O₄/AC 放入水中,然后滴加一定量钛酸四丁酯(分别按照 Ti 和 H₂O 的摩尔比为 1:10、1:20、1:30、1:40 三组设定具体量),同时剧烈搅拌;滴加完毕后得到悬浮液,继续搅拌 10min,随后过滤,将得到的固体粉末于 80℃ 下干燥 12h;然后放入马弗炉,抽真空分别在 250、350、450℃ 温度下煅烧 2h,冷却至室温后经 4 次离心、分离洗涤操作,室温干燥后的产物即为一次负载催化剂样品,记为 C-TiO₂@Fe₃O₄/AC1。按照上述操作步骤,将 C-TiO₂@Fe₃O₄/AC1 再次放入水中,加入钛酸四丁

酯反应,进行第 2 次负载,样品记为 C-TiO₂@Fe₃O₄/AC2;第 3 次样品记为 C-TiO₂@Fe₃O₄/AC3。

1.2.2 可见光催化降解甲基橙溶液

将 50mg 光催化剂加入到 50mL 0.1g/L 甲基橙溶液中,开启光源,辐照反应 30min(实验过程中用循环水冷却),通过对比甲基橙溶液前后的 475nm 吸光度来评价光催化剂的性能,其去除率公式如式(1)。

$$\eta = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, η 为降解率,%; A_0 为甲基橙初始吸光度,abs; A 为降解后甲基橙的吸光度,abs。

2 结果与讨论

2.1 响应面法优化光催化制备及其降解甲基橙溶液研究

采用响应面分析法对钛水比、煅烧温度和负载次数对甲基橙溶液降解率的影响进行研究,因素水平设置及取值见表 1,其实验结果见表 2。实验条件:甲基橙浓度为 50mg/L,催化剂投加量为 1g/L,可见光光照 30min,pH 未作条件,pH₀=7.7。

表 1 因素水平表

因素	Ti:H ₂ O(摩尔比)	煅烧温度/℃	负载次数/次
水平 1	1:10	350	1
水平 2	1:20	450	3
水平 3	1:30		

表 2 C-TiO₂@Fe₃O₄/AC 光降解偶氮染料甲基橙响应面法实验设计及结果

实验编号	H ₂ O:Ti (摩尔比)	煅烧温度/℃	负载次数/次	降解率/%
1	10.00	350.00	1.00	88.37
2	10.00	350.00	3.00	97.59
3	20.00	350.00	1.00	80.97
4	20.00	350.00	3.00	98.24
5	30.00	350.00	1.00	78.01
6	30.00	350.00	3.00	74.77
7	10.00	450.00	1.00	96.96
8	10.00	450.00	3.00	95.04
9	20.00	450.00	1.00	78.57
10	20.00	450.00	3.00	98.67
11	30.00	450.00	1.00	53.07
12	30.00	450.00	3.00	59.31

根据表 2 的实验结果,采用 Design-Expert 8.0.5b 软件进行拟合分析,发现其结果可以采用修

正三次幂函数(Modified Cubic)形式表示,结果见表3。由拟合结果可知,钛水摩尔比和负载次数影响较大,其模型拟合度(R^2)为0.99以上,模型显著,失拟校验通过。其拟合结果如公式(2)所示。

$$\eta = 158.76750 - 16.13897A - 0.08185B - 21.80250C + 0.029704AB + 5.34699AC + 0.57304A^2 - 5.44684 \times 10^{-3}ABC - 1.24792 \times 10^{-3}A^2B - 0.17803A^2C + 2.43711 \times 10^{-4}A^2BC \quad (2)$$

合成条件对C-TiO₂@Fe₃O₄/AC光催化脱色甲基橙的影响如图1所示。由图可见,在钛水摩尔比1:10,煅烧温度450℃时,降解率达到曲面的最高处。因此,其最佳催C-TiO₂@Fe₃O₄/AC化剂制备条件为:钛水摩尔比为1:10,煅烧温度为450℃,负载2次。在该条件下反应30min,去除率可达90%以上。

表3 C-TiO₂@Fe₃O₄/AC光降解甲基橙修正三次幂函数拟合结果

	平方和	自由度	均方值	F值	假定值概率 Prob>F
模型*	2629.69	10	262.97	131.34	<0.0001
A:水钛比例	1590.48	1	1590.48	794.36	<0.0001
B:煅烧温度	0.97	1	0.97	0.48	<0.0001
C:负载次数	349.13	1	349.13	174.37	<0.0001
AB	269.58	1	269.58	134.64	<0.0001
AC	2.31	1	2.31	1.15	<0.0001
A ²	202.89	1	202.89	101.33	<0.0001
ABC	53.15	1	53.15	26.54	<0.0001
A ² B	38.56	1	38.56	19.26	<0.0001
A ² C	173.02	1	173.02	86.41	<0.0001
A ² BC	0.34	1	0.34	0.17	<0.0001
残差	2.00	1	2.00		
总和	2631.69	11			

注: * 标准偏差:1.42,均值:83.30,变异系数:1.70%,拟合度(R^2):0.9992。

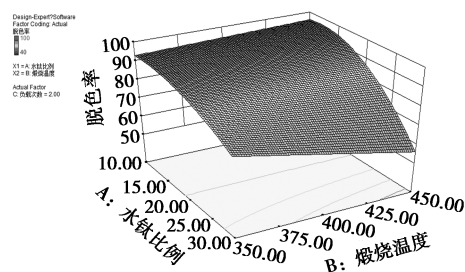


图1 C-TiO₂@Fe₃O₄/AC合成条件对光催化脱色甲基橙的影响

2.2 C-TiO₂@Fe₃O₄/AC的性能表征分析

实验对最佳制备条件下C-TiO₂@Fe₃O₄/AC的性能进行了表征,其晶形结构结果如图2所示。由图可见,活性炭表面成功负载了TiO₂和Fe₃O₄。

TiO₂特征峰指明C-TiO₂@Fe₃O₄/AC中同时存在锐钛型(25°、37°、48°和75°附近吸收峰)和金红石型(55°、62°和70°附近吸收峰)两种晶型结构。因为TiO₂的负载覆盖,Fe₃O₄相关吸收较弱,但仍可判别。而活性炭为不定型碳,不具备典型晶形结构。同时,因C-TiO₂中C含量较弱,因此仅在20°和10~15°范围内出现了杂峰。

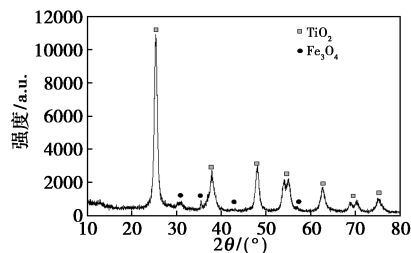


图2 C-TiO₂@Fe₃O₄/AC的XRD谱图

活性炭与C-TiO₂@Fe₃O₄/AC的表面形貌采用SEM进行分析,结果如图3所示。由图可见,活性炭具有疏松多孔的特性,TiO₂团簇结构附着于Fe₃O₄/AC表面,并部分堵塞在大孔道外部。这可以对活性炭大孔道内部负载的Fe₃O₄有一定保护作用,使其溶出量减少进而维持整体的磁性。同时,C-TiO₂在颗粒表面更容易接受到光波辐照而激发,而颗粒表面与其内部相比,更有利于有机物和OH⁻的扩散,进而对电子-空穴对产羟基自由基及降解有机物有利。

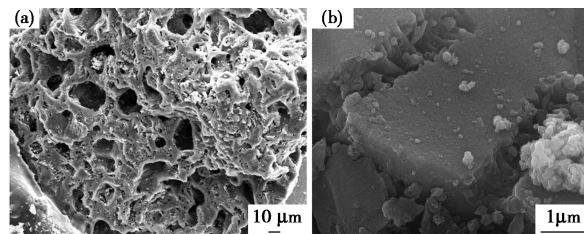
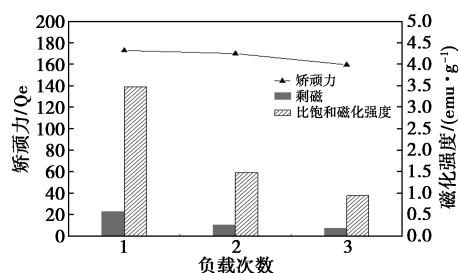


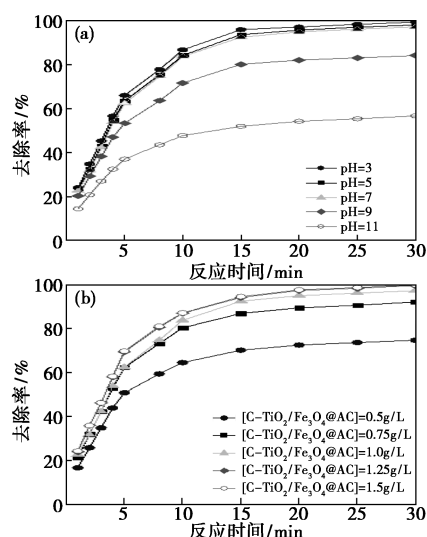
图3 活性炭(a)和C-TiO₂@Fe₃O₄/AC(b)的SEM图

实验还通过振动样品磁强计测试揭示了C-TiO₂负载次数与催化剂磁性的关系,结果如图4所示。由图可见,虽然其矫顽力随负载次数下降并不显著,但比饱和磁化强度和剩磁数据随着负载次数增加而迅速降低。负载1次C-TiO₂时,催化剂比饱和磁化强度可达3.476emu/g,剩磁为0.5726emu/g;而当负载次数为2次时,其比饱和磁化强度和剩磁则降为1.483emu/g和0.265emu/g,下降幅度超过50%;负载3次后,其比饱和磁化强度和剩磁仅为0.939emu/g和0.176emu/g。可见,负载次数增多,虽可提高TiO₂的含量,但催化剂磁性会有所下降,不利于其处理污水后的分离。

图4 C-TiO₂ 负载次数与催化剂磁性关系

2.3 C-TiO₂@Fe₃O₄/AC 光催化降解甲基橙研究

通过改变反应体相 pH、催化剂投加量对 C-TiO₂@Fe₃O₄/AC 模拟太阳光催化降解甲基橙 (50mg/L) 效果进行了验证, 结果如图 5 所示。由图 5(a) 可见, 当 pH < 7 时, pH 对甲基橙的去除率影响不大, 反应 15min 其降解率均可达到 90% 以上; 而当 pH 升高至 9 时, 反应 30min 其降解率仅达到 84.0%, 当 pH = 11 时, 其 30min 降解率仅为 56.6%。这主要是因为甲基橙在碱性条件下以磺酸钠盐形式存在, 不利于其向半导体催化剂表面扩散, 进而使其与光生电子-空穴对的直接氧化反应受到抑制, 宏观表现为碱性条件不利于甲基橙的降解去除。因此, C-TiO₂@Fe₃O₄/AC 光催化降解甲基橙反应时, pH 可以不做调节, 其初始 pH 维持在 7.7 左右, 这样既可保证具有较好的去除效果, 还节省了药剂投入。

图5 C-TiO₂@Fe₃O₄/AC 模拟太阳光催化降解

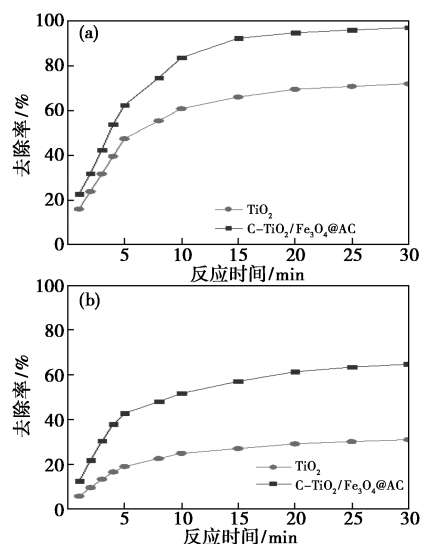
甲基橙的去除率曲线

[(a)pH; (b)催化剂投加量]

由图 5(b) 可见, 随着催化剂 C-TiO₂@Fe₃O₄/AC 投加量的增加, 甲基橙去除率逐渐升高。反应 30min 时, 投加量为 0.5g/L 时, 甲基橙降解率仅为

74.6%; 而当投加量为 1.0g/L 时, 去除率迅速升高至 97.1%。但继续增加催化剂投加量后, 其去除率增加效果并不明显。因此, 确定 C-TiO₂@Fe₃O₄/AC 光催化降解甲基橙选择 1.0g/L 作为最佳投加量, 从而可以兼顾效率和经济性。

在上述得到的最佳实验条件下, 将 C-TiO₂@Fe₃O₄/AC 催化剂与商用 TiO₂ 粉末催化剂进行效果比较, 结果如图 6 所示。由图 6(a) 可见, 当采用模拟太阳光作为光源时, 反应 30min, 以 TiO₂ 作为催化剂时, 甲基橙的降解率为 72.0%, 而以 C-TiO₂@Fe₃O₄/AC 为催化剂甲基橙的降解率则可高达 97.1%。实验还采用紫外遮光片将模拟太阳光光源中的紫外波长 (200 ~ 400nm) 滤去, 仅用可见光 (400 ~ 800nm) 降解甲基橙, 其结果如图 6(b) 所示。由图可见, 当紫外光被滤除以后, TiO₂ 降解甲基橙效率迅速下降为 31.0%, 而 C-TiO₂@Fe₃O₄/AC 催化剂仍可达到 64.7%。这主要是因为 C 改性和 Fe 的掺杂使 TiO₂ 激发能大幅度下降, 使其激发光谱红移, 因此具备了部分可见光激发的能力。以上结果表明, 本研究开发的 C-TiO₂@Fe₃O₄/AC 催化剂具备了实际推广的价值。

图6 C-TiO₂@Fe₃O₄/AC 与 TiO₂ 催化剂

在模拟太阳光(a)和可见光(b)条件下催化效果的比较

3 结论

(1) 采用水解-共沉淀法制备出了具有磁性特性的可见光催化效能的 C-TiO₂@Fe₃O₄/AC 催化剂, 并通过响应面实验分析法, 确定了其制备的最佳条件为: 钛水摩尔比为 1:10, 煅烧温度为 450℃, 负载 2 次。

(2)采用C-TiO₂@Fe₃O₄/AC光催化降解模拟污染物甲基橙溶液,确定了其最佳pH和催化剂投加量,在pH不做调节(pH=7.7),催化剂投加量为1g/L时,模拟太阳光降解50mg/L甲基橙,反应30min其降解率可达97.1%。

(3)C-TiO₂@Fe₃O₄/AC光催化剂与商用TiO₂光催化剂相比,在模拟太阳光条件下,甲基橙溶液降解率高出25.1%;在400~800nm可见光范围内,其催化降解甲基橙效率可达64.7%,高出商用TiO₂光催化剂2.09倍,表现出较好的应用推广价值。

参考文献

- [1] Wang Y, Wang X, Zhang M, et al. TiO₂ nanorod array film decorated with rGO nanosheets for enhancing photocatalytic and photoelectrochemical properties[J]. J Alloys Compd, 2019, 770: 243-251.
- [2] Gangu K K, Maddila S, Jonnalagadda S B. A review on novel composites of MWCNTs mediated semiconducting materials as photocatalysts in water treatment[J]. Sci Total Environ, 2019, 646: 1398-1412.
- [3] Yang J, Wen Z, Shen X, et al. A comparative study on the photocatalytic behavior of graphene-TiO₂ nanostructures; effect of TiO₂ dimensionality on interfacial charge transfer[J]. Chem Eng J, 2018, 334: 907-921.
- [4] Khorashadizade F, Saghafian H, Rastegari S. Effect of electrodeposition parameters on the microstructure and properties of Cu-TiO₂ nanocomposite coating[J]. J Alloys Compd, 2019, 770: 98-107.
- [5] Zuo J, Wu H, Chen A, et al. Shape-dependent photogenerated cathodic protection by hierarchically nanostructured TiO₂ films[J]. Appl Surf Sci, 2018, 462: 142-148.

- [6] Wan H, Yao W, Zhu W, et al. Fe-N co-doped SiO₂@TiO₂ yolk-shell hollow nanospheres with enhanced visible light photocatalytic degradation[J]. Appl Surf Sci, 2018, 444: 355-363.
- [7] Ullattil S G, Narendranath S B, Pillai S C, et al. Black TiO₂ nanomaterials: a review of recent advances[J]. Chem Eng J, 2018, 343: 708-736.
- [8] Sun B, Zhou W, Li H, et al. Magnetic Fe₂O₃/mesoporous black TiO₂ hollow sphere heterojunctions with wide-spectrum response and magnetic separation[J]. Appl Catal B-Environ, 2018, 221: 235-242.
- [9] Singh K, Harish S, Kristy A P, et al. Erbium doped TiO₂ interconnected mesoporous spheres as an efficient visible light catalyst for photocatalytic applications[J]. Appl Surf Sci, 2018, 449: 755-763.
- [10] Premila R, Subbu C, Rajendran S, et al. Experimental investigation of nano filler TiO₂ doped composite polymerelectrolytes for lithium ion batteries[J]. Appl Surf Sci, 2018, 449: 426-434.
- [11] Nie C, Liu L, He R. Pt/TiO₂-ZnO in a circuit photo-electrocatalytically removed HCHO for outstanding indoor air purification[J]. Sep Purif Technol, 2018, 206: 316-323.
- [12] Nguyen T B, Huang C P, Doong R A. Photocatalytic degradation of bisphenol A over a ZnFe₂O₄/TiO₂ nanocomposite under visible light[J]. Sci Total Environ, 2018, 646: 745-756.
- [13] Lu Z, Zeng L, Song W, et al. In situ synthesis of C-TiO₂/g-C₃N₄ heterojunction nanocomposite as highly visible light active photocatalyst originated from effective interfacial charge transfer[J]. Appl Catal B-Environ, 2017, 202: 489-499.
- [14] Shim J, Seo Y S, Oh B T, et al. Microbial inactivation kinetics and mechanisms of carbon-doped TiO₂ (C-TiO₂) under visible light[J]. J Hazard Mater, 2016, 306: 133-139.
- [15] Wang X, Wang A, Ma J. Visible-light-driven photocatalytic removal of antibiotics by newly designed C₃N₄@MnFe₂O₄-graphene nanocomposites[J]. J Hazard Mater, 2017, 336: 81-92.

收稿日期: 2018-12-11

(上接第268页)

- [4] Rangabhashiyam S, Anu N, Selvaraju N. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013, 1(4): 629-641.
- [5] 张滕, 王勇梅, 彭昌盛. 染料废水的处理方法及研究进展[J]. 环保科技, 2016, 22(1): 36-40.
- [6] 曹旭坤, 白晓宇. 印染废水的危害及处理方法[J]. 资源节约与环保, 2013(7): 136-137.
- [7] 阮晨, 黄庆. 活性炭吸附法去除印染工业废水色度的试验与研究[J]. 四川环境, 2006, 25(4): 29-34.
- [8] Al-Degs Yahya S, El-Barghouthi Musa I, El-Sheikha Amjad H, et al. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon[J]. Dyes and Pigments, 2007, 77(1): 16-23.
- [9] 罗平, 许杨晨, 张辉. 活性炭对印染废水的吸附性能[J]. 印染, 2016, 42(1): 14-20.
- [10] 赖金花, 刘凯, 杨聪, 等. Fe₃O₄/纤维素磁性纳米材料对亚甲基蓝的吸附性能研究[J]. 应用化工, 2019, 48(1): 68-71.
- [11] 惠远峰, 金虎, 罗力莎, 等. 新型MOFs材料的制备与表征及处理染料废水的研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(3): 264-266.
- [12] Wu Q H, Feng C, Wang C, et al. A facile one-pot solvothermal

method to produce superparamagnetic graphene-Fe₃O₄ nanocomposite and its application in the removal of dye from aqueous solution[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013, 101: 210-214.

- [13] 彭琳, 龚小波, 谢春雨, 等. 金属有机骨架衍生磁性多孔碳吸附刚果红研究[J]. 水处理技术, 2019, 45(4): 27-30.
- [14] 陈圈生, 银凤翔, 何小波, 等. 氮掺杂还原氧化石墨包覆金属钴符合材料的制备及其氧化还原性能的研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2019, 46(3): 43-51.
- [15] 王中华, 庄源益, 余颖, 等. 改性树脂 NKZ 对水溶性染料的吸附特性研究[J]. 安全与环境学报, 2002, 2(5): 27-32.
- [16] Ji L L, Chen W, Xu Z Y, et al. Graphene nanosheets and graphite oxide as promising adsorbents for removal of organic contaminants from aqueous solution[J]. Journal of Environmental Quality, 2013, 42(1): 191-198.
- [17] 白书立, 赵洁, 李焕英, 等. MnO₂/CNTs 吸附废水的热力学和动力学[J]. 印染, 2017, 43(8): 35-38.
- [18] 姚超, 曾永斌, 曹燕媛, 等. 聚苯胺/凹凸棒石纳米复合材料对甲基橙的吸附性能[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(4): 671-677.
- [19] 李晓丽. 聚合物基新型复合吸附材料的制备及对水体中重金属污染物的吸附性能研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2013.

收稿日期: 2019-09-19