

文章编号: 1006-9941(2015)02-0146-05

纳米多孔硅粉的化学腐蚀及其理化性质表征

付琼¹, 刘玉存¹, 柴涛¹, 于雁武¹, 于国强², 刘媛³

(1. 中北大学化工与环境学院, 山西太原 030051; 2. 陕西应用物理化学研究所, 陕西西安 710061; 3. 西安物华巨能爆破器材有限责任公司, 陕西西安 710061)

摘要: 以纯度大于99%, 粒径20 μm以下的硅粉为原料, 以HF、HNO₃、蒸馏水及亚硝酸钠为腐蚀介质, 采用化学腐蚀法制备纳米多孔硅粉。利用扫描电镜、全自动比表面积仪以及傅里叶变换红外光谱仪对纳米多孔硅粉进行了表征。制备了多孔硅/高氯酸钠复合材料并进行了燃烧实验。结果表明, 腐蚀体系中硝酸浓度是影响孔径分布的主要因素。腐蚀时间则是增大纳米多孔硅粉比表面积的关键因素。最佳腐蚀条件为硝酸浓度5.2%, 腐蚀时间120 min。制备的纳米多孔硅粉为介孔材料, 表面存在大量的硅-氢键, 比表面积达58.2264 m²·g⁻¹。制备的多孔硅/高氯酸钠复合材料能剧烈燃烧, 伴有爆燃现象, 能用作绿色点火药剂或燃烧剂。

关键词: 纳米多孔硅粉; 化学腐蚀; 硝酸浓度; 腐蚀时间; 硅-氢键

中图分类号: TJ55 ; O61

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.02.008

1 引言

多孔硅自发明以来, 被普遍应用于发光元件及电子元件。1992年, Bard教授首次发现了多孔硅的爆炸性能^[1], 多孔硅被认为是一种活性材料。随着多孔硅的低温爆炸性能^[2]与其常温爆炸性能^[3]的陆续发现, 多孔硅被逐渐应用于含能材料领域。由于多孔硅基片物理性状^[4-5], 使其无法广泛应用, 限制了多孔硅在含能材料领域里的常规使用。因此制备优良性能的纳米多孔硅粉成为解决这一问题的关键所在。经过多年的不断探索和努力, 化学腐蚀法^[6]、溶胶凝胶法^[7]、固体火焰放热法(solid flame technique)^[8]、Si₂H₆化学气相沉积技术(chemical vapour deposition techniques, CVD)^[9]已应用于纳米多孔硅粉的制备。化学腐蚀法具有不定向性, 可控条件较差等缺点, 但是其成本较低, 常温常压下即具备实验条件且操作过程简单, 仍是多数研究人员的首选方法。本研究利用化学腐蚀法制备纳米多孔硅粉, 探索不同的化学腐蚀参数对纳米多孔硅粉对孔径范围、形貌及比表面积的影响, 对优化化学腐蚀法制备纳米多孔硅粉有一定指导作用。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

硅粉, 纯度>99%, 粒径小于20 μm, 分析纯国药试剂集团; 40%氢氟酸(HF)、30%过氧化氢(H₂O₂), 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司; 亚硝酸钠(NaNO₂), 分析纯, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司; 25%氨水(NH₃·H₂O)、60%硝酸(HNO₃), 分析纯, 北京化工厂; 高氯酸钠(NaClO₄), 分析纯, 天津福晨化学试剂厂; 实验室用水均为蒸馏水。

TriStar II 3020 V1.03型全自动比表面积仪及孔隙度分析仪(Micromeritics Instrument Corporation); S-4700 FE-SEM(株式会社日立制作所); Spectrum100FT-IR傅里叶红外光谱仪(Perkin Elmer Spectrometer)。

2.2 纳米多孔硅粉的制备

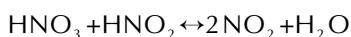
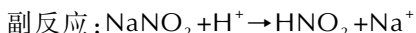
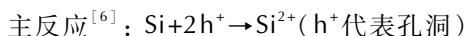
2.2.1 化学腐蚀原理

硅的化学腐蚀是一个复杂的过程, 氢氟酸具有很强的氧化性, 但由于其酸性较弱, 溶液中可电离的H⁺数量有限, 为了增加腐蚀液体系中的H⁺数量, 加入电离性较强的硝酸, 促进F⁻对Si的络合作用, 实现了硅的化学腐蚀, 与硅腐蚀有所不同的是, 在制备多孔硅粉的反应中添加了亚硝酸钠, 亚硝酸钠在酸性条件下可生成HNO₂, 但由于三价氮的不稳定性, HNO₂分别发生了歧化反应(3HNO₂=HNO₃+2NO↑+H₂O)与分解反应(2HNO₂=NO₂↑+NO↑+H₂O), 气体的产生

收稿日期: 2014-05-12 修回日期: 2014-08-17

作者简介: 付琼(1984-), 女, 博士研究生, 主要从事复合含能材料的研究。e-mail: wonderful10517@163.com

破坏了 HF 与 HNO₃ 对硅腐蚀的均衡性,从而为在硅粉表面成孔创造了条件。歧化反应生成的 NO 迅速与空气中的氧结合生成 N₂O₃,遇水再生 HNO₂,完成 HNO₂ 的再生。分解反应中部分 NO₂ 与水反应形成 HNO₂,其余进入大气。纳米多孔硅粉的化学腐蚀原理方程式如下:



2.2.2 硅粉的预处理

硅粉表面被一层氧化膜所覆盖,同时硅粉颗粒中也混杂多种少量的其他金属元素,为了能够更好的制备纳米多孔硅粉,在进行化学腐蚀前,要对硅粉原料进行预处理:(1)称取 30 g 硅粉置于 10% 的 HF 溶液中搅拌浸泡 10 min,蒸馏水清洗抽滤;(2)将清洗后的硅粉投入到氨水、过氧化氢和蒸馏水以体积比 1:1:5 的混合溶液中浸泡 5~10 min,蒸馏水冲洗抽滤;(3)用体积比为 1:1:5 的盐酸、过氧化氢和蒸馏水的混合溶液浸泡经过以上处理的硅粉 5~10 min 后取出蒸馏水清洗抽滤;(4)利用无水乙醇对样品进行脱水,在 60 °C 环境下烘干 24 h,待用。

2.3 纳米多孔硅粉的制备及表征

化学腐蚀液体系由 HF、HNO₃、亚硝酸钠和蒸馏水组成。以 500 mL 的聚四氟乙烯烧杯为反应容器,称取 5 g 干燥硅粉投入装有腐蚀液的反应器中。化学腐蚀反应全程在 28 °C 恒温水浴中进行,搅拌速率为 180 r · min⁻¹,以此保证硅粉表面的持续机械作用力,腐蚀液可以均匀作用于其表面。腐蚀液中,氢氟酸浓度始终保持在 15.6%,通过修改硝酸浓度及腐蚀时间,制备不同规格的样品。样品经过清洗、脱水、烘干、过筛后,测试样品准备完毕。

全自动比表面积及孔隙度分析仪测定纳米多孔硅

粉的 N₂ 吸附/脱附曲线,并利用 BET (Brunner-Emmet-Teller measurements) 方程计算样品的比表面积及平均孔径。扫描电镜 (SEM) 观察纳米多孔硅的微观形貌。傅里叶红外光谱仪测定了多孔硅表面的化学键进行表征。

3 纳米多孔硅粉的结构及性能表征

3.1 硝酸浓度对孔径分布的影响

对于不同多孔固体来说,孔径分布是影响多孔材料比表面积的主要因素,其内比表面积比外比表面积大几个数量级^[10]。为了排除反应时间过长对测试结果的干扰,对腐蚀时间为 40 min,硝酸的浓度为 4.5%,5.2%,7.7% 时制备出的样品 (1[#],2[#],3[#]) 进行氮气吸附测试,结合正交试验的结果^[11],利用全自动比表面积仪对三个样品进行分析。如图 1 所示。

图 1a、图 1b 中样品 1[#]、2[#] 的等温线为阶梯形等温线,属于 IV 型等温线,是描述介孔材料的特征曲线。滞后曲线类型与特殊孔结构相关联,1[#]、2[#] 样品曲线属于 H₃ 型滞后迴线,说明测试样品表面存在缝隙孔^[12]。而图 1c 中 3[#] 样品的等温线为 III 型等温曲线,该曲线常用来描述大孔或非孔材料。

通过 BET 方程计算不同硝酸浓度下样品的孔径和比表面积,结果见表 1。由表 1 可见,3 种样品的平均孔径分别为 8.04, 7.67, 52.9 nm,其中 1[#]、2[#] 样品为介孔材料,比表面积较大;3[#] 为大孔材料,检测过程中基本没有检测到内表面积,使得其比表面积值大幅度减小。在正交实验基础上进行单因素实验^[11],发现,在保持化学腐蚀其他参数相同的前提下,硝酸浓度是影响样品孔径分布的主要因素。当制备的多孔硅粉样品为介孔材料时,比表面积较大;样品为大孔甚至非孔材料时,比表面积大幅度减小。其中硝酸浓度为 5.2%,样品为介孔材料,孔径分布更为均匀。

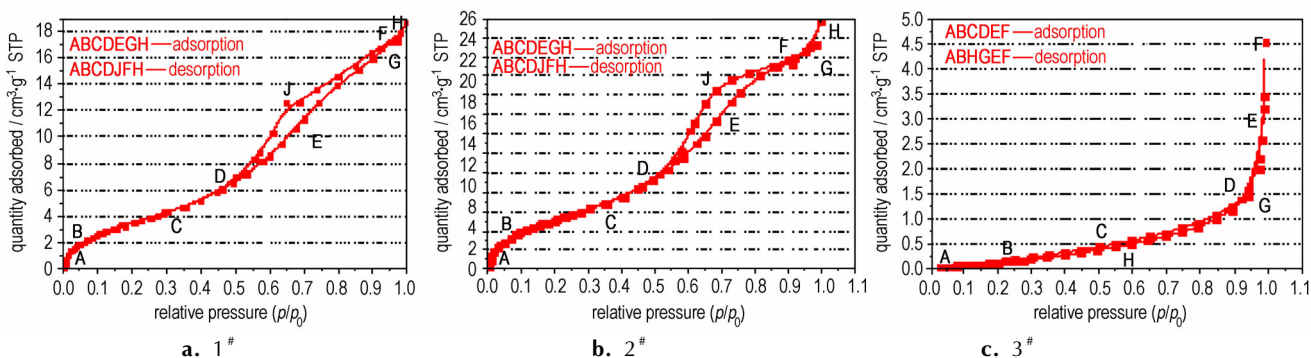


图 1 三种多孔硅粉样品的等温曲线

Fig. 1 Isothermal curves of three kinds of porous silicon powder

表 1 不同硝酸浓度下纳米多孔硅粉样品的孔径及比表面积

Table 1 Specific surface area and average pore diameter of the PSi powder prepared with different concentration of nitric acid

No.	nitric acid concentration /%	average pore diameter by BET/nm	specific surface area /m ²
1 [#]	4.5	8.04	14.4754
2 [#]	5.2	7.67	20.7617
3 [#]	7.7	52.9	0.5293

3.2 化学腐蚀时间对纳米多孔硅粉形貌及比表面积的影响

3.2.1 对表面形貌的影响

在多孔硅粉的制备过程中发现,当化学腐蚀时间超过 120 min,所制备的样品产量极少无法投入应用。为了更好地研究其他化学参数对纳米多孔硅粉性质的影响,以 40 min 为步长,在硝酸浓度为 5.2% 的实验

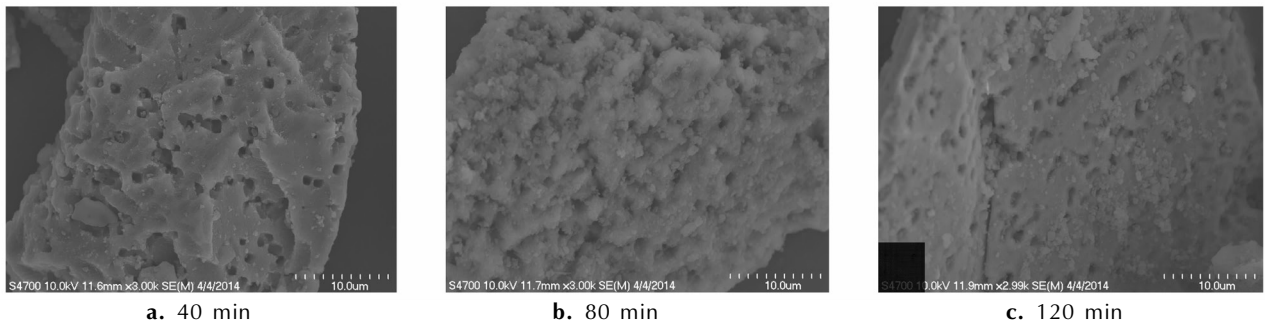
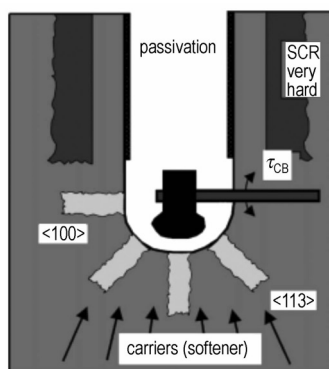


图 2 不同腐蚀时间下多孔硅粉末 SEM 照片

Fig.2 SEM photographs of the PSi powder prepared with different etching time

图 3 “the hammer model”原理示意图^[13]Fig.3 Principle diagram of “the hammer model”^[13]

3.2.2 对比表面积的影响

硝酸浓度为 5.2% 时,在不同的化学腐蚀时间下(40, 80, 120 min)制备三种多孔硅粉样品,用全自动比表面积仪对三种样品进行了比表面积及平均孔径测试,结果表 2 所示。

条件下,通过扫描电镜观察不同腐蚀时间制备的纳米多孔硅粉的表面形貌,如图 2 所示。由图 2 可见,样品颗粒表面存在多孔结构,随着腐蚀时间的延长,孔径变小,孔洞数量增多深度变浅。结合 SEM 图片,参考“the hammer model”的原理示意图(图 3)^[13],推测硅粉颗粒表面孔的形成分为以下三个步骤:(1)成孔阶段。硅粉颗粒表面缺陷部位首先成孔,孔壁内部形成钝化层,孔垂直生长孔径较大如图 2a;(2)孔道连通。腐蚀时间的延长使孔道底部钝化现象减弱,细小的孔呈放射状出现在孔道底部,相互连通形成了海绵体。其特点是孔数量增多孔径变小,颗粒表面凹凸不平,如图 2b;

(3)海绵体坍塌。随着化学腐蚀的持续进行,海绵体变稀松,被持续的机械搅拌力所破坏,颗粒内部小孔显露出来,破碎的海绵体以小粒径颗粒形式存在,附着在小孔的周围,如图 2c 所示。

表 2 不同腐蚀时间下纳米多孔硅粉样品的比表面积及平均孔径(硝酸浓度 5.2%)

Table 2 Specific surface area and pore diameter of PSi powder prepared with different etching time under the nitrate concentration of 5.2%

etching time /min	specific surface area /m ² · g ⁻¹	average pore diameter by BET/nm
40	44.1552	4.57
80	47.9121	8.42
120	58.2264	7.76

由表 2 可见,硝酸浓度为 5.2% 时,化学腐蚀法制备的样品均为介孔材料,排除了孔径分布对比表面积的干扰。而在讨论时间范围内,样品的比表面积随着反应时间延长而增加。当硝酸浓度为 5.2%,化学腐蚀时间为 120 min 时,纳米多孔硅粉的比表面积可以达到 58.2264 m² · g⁻¹。与重庆大学化工学院^[14-15]利用化学腐蚀法制备的多孔硅粉相比(306.2 cm² · g⁻¹)

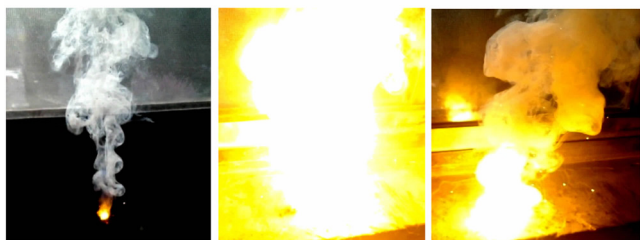
以及 $463.4 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 该样品的比表面积具有明显的优势。但是与文献[6]中美国所报道的纳米多孔硅粉相比(比表面积最高达到 $82 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 样品各类参数仍有存在很大的提升空间。

4 多孔硅/高氯酸钠复合材料的燃烧实验

4.1 复合材料的制备与燃烧

高氯酸钠为氧化剂, 取腐蚀时间为 120 min, 硝酸浓度为 5.2% 制备的样品 1 g, 浸泡于 7.8 g 高氯酸钠乙醇饱和溶液中(多孔硅与高氯酸钠固体质量比为 1:1), 通过超声波震荡使乙醇挥发, 待溶剂完全挥发后, 多孔硅/高氯酸钠复合材料制备完成。按照同样的参数及方法制备硅粉/高氯酸钠复合材料。

将两种复合材料填充到直径为 6 mm 的自制圆筒内, 以引线点燃。多孔硅/高氯酸钠燃烧剧烈, 光线耀眼, 产生大量烟气及热量, 燃烧过程中伴有爆燃现象发生, 燃烧过程如图 4 所示。而同样条件下硅粉/高氯酸钠含能材料没有发生燃烧。



a. aignition b. deflagration c. smoke production

图 4 多孔硅/高氯酸钠复合材料燃烧效果

Fig. 4 Burning effect of P*Si*/NaClO₄ powder composites

多孔硅/高氯酸钠的燃烧过程可以分为点燃、爆燃以及烟气产生三个过程。随着乙醇的挥发高氯酸钠在孔内重结晶, 并镶嵌在孔道内。增大了高氯酸钠晶体与纳米多孔硅粉的有效接触面积。而对于硅粉, 乙醇挥发后高氯酸钠固体析出, 但由于粉体颗粒表面没有孔, 高氯酸钠与硅粉实际上是以机械混合的方式共存, 有效接触面积与多孔硅/高氯酸钠相比有大幅度减少, 因此质量比为 1:1 的条件下, 硅粉/高氯酸钠复合含能材料未能发生燃烧。

4.2 纳米多孔硅粉的活性研究

对在硝酸浓度 5.2%、腐蚀时间 120 min 条件下制备的纳米多孔硅粉与原料硅粉进行红外测试, 测试范围为 $4000 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$, 结果如图 5 所示。由图 5 可见, 与原料硅粉相比, 纳米多孔硅粉的红外谱图存在以下特点: (1) 从振动吸收强度来看, 粉体多孔硅的震动

吸收较强烈, 且吸收峰数量较多; (2) 3418 cm^{-1} 处出现了一个很宽的吸收峰, 该峰被指认为 Si—OH; (3) $2243, 2205, 2184, 2164 \text{ cm}^{-1}$ 处出现了 Si—H 的拉伸振动模型, 952 cm^{-1} 则应是 SiH₂ 的剪刀模型(对于硅氢键震动模型描述, 文献[16][17]存在矛盾, 本文更倾向于以上说法); (4) 1048 cm^{-1} 位置纳米多孔硅粉样品出现了 Si—O—Si 的非对称振动, 而 824 cm^{-1} 位置出现的振动峰则被指认为 Si—O—Si 的对称伸缩振动; (5) $1640, 1377$ 和 1193 cm^{-1} 位置被认为是与氧有关的振动峰。与纳米多孔硅粉相比, 原料硅粉中所存在的吸收峰大多是与氧有关的振动峰, 虽然在 $638, 621 \text{ cm}^{-1}$ 处出现了 SiH_x ($x=1, 2$) 的变形震动峰, 但数量较少。

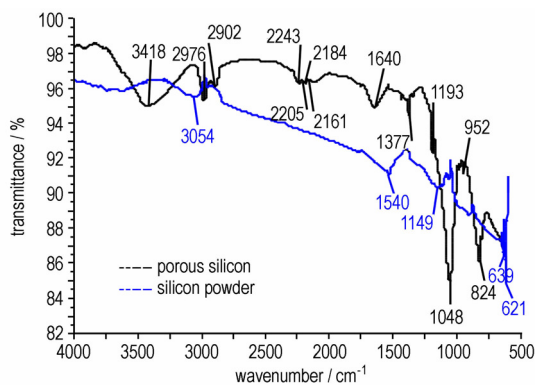


图 5 粉体多孔硅与原料硅粉的 FTIR 光谱对比

Fig. 5 Comparison of FTIR spectra between the P*Si* and the silicon powder

化学腐蚀法制备纳米多孔硅粉, 实际是通过无机化学方法在硅粉颗粒表面形成孔并生成了硅-氢键的过程, 与普通硅粉相比较其还原性增强, 活性变大^[18]。因此以粉体多孔硅为基体的复合燃烧剂可以在少量氧化剂的填充条件下, 以较小的点火能量发生剧烈燃烧。而产生爆燃现象的原因, 推测是由于在燃烧过程中, 硅氢键在强氧化剂的干扰下产生氢气, 与氧迅速反应引发爆燃。

5 结 论

采用化学腐蚀法制备纳米多孔硅粉, 研究了化学腐蚀条件对孔径分布、表面形貌及比表面积的影响, 对以高氯酸钠为氧化剂的多孔硅基复合燃烧剂进行燃烧实验, 可以得出以下结论。

(1) 腐蚀液体系中硝酸浓度是影响粉体多孔硅孔径尺寸分布的主要因素, 研究表明当硝酸浓度在 5.2% 时范围内, 所制备的样品为介孔材料, 孔径分布更均匀。

(2) 延长化学腐蚀时间可以有效的控制纳米多孔

硅粉样品的平均孔径,是增大样品的比表面积大小的关键所在,硝酸浓度为 5.2%,腐蚀时间为 120 min 时,纳米多孔硅粉样品的比表面积可以达到 $58.2264 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(3) 由于硅氢键的存在,纳米多孔硅粉活性强,多孔硅/高氯酸钠复合燃烧剂点火能量较小,且燃烧剧烈。硅氢键的分解过程有氢气产生,使燃烧中伴有爆燃现象。燃烧所产生的光线耀眼且伴有大量的烟气,产物便于回收,符合绿色环保概念。

参考文献

- [1] McCord P, Yau S L, Bard A J. Chemiluminescence of anodized and etched silicon: evidence for a luminescent siloxene-like layer on porous silicon[J]. *Science*, 1992, 257(5066): 68-69.
- [2] Chemiluminescence of anodized and etched silicon: evidence for a luminescent siloxene-like layer on porous silicon[J]. *Science*, 1992, 257(5066): 68-69.
- [3] Mikulec F V, Kirtland J D, Sailor M J. Explosive nanocrystalline porous silicon and its use in atomic emission spectroscopy[J]. *Adv. Mater*, 2002 (14): 38-41.
- [4] 薛艳,卢斌,任小明,等. 纳米多孔硅含能材料性能研究[J]. 含能材料, 2010, 18(5): 523-527.
XUE Yan, LU Bin, REN Xiao-ming, et al. Properties of energetic materials based on nano-porous silicon[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(5): 523-527.
- [5] 黎学明,胡欣,黄辉,等. 多孔硅/高氯酸钠复合材料合成与爆炸特性研究[J]. 含能材料, 2008, 16(6): 727-730.
LI Xue-ming, HU Xin, HUANG Hui, et al. Synthesis and explosion characteristics of porous silicon/ NaClO_4 composites[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*: 2008, 16(6): 727-730.
- [6] Declan Farrell, Santosh Y Limaye, Shanthi Subramanian. Porous silicon particles. USP 07560085[P]. 7/14/2009.
- [7] Cornel Cobianu, Cristian Savaniu, Octavian Buiu, et al. Tin dioxide sol-gel derived thin films deposited on porous silicon[J]. *Sensors Actuators*, 1997, 43(1-3): 114-120.
- [8] Wona C W, Nersisyan H H, Shin C Y, et al. Porous silicon microparticles synthesis solid flame technique[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009 126(1-2): 166-170.
- [9] Roberto Fenollosa, Fernando Ramiro-Manzano, Michal Tymczenkoab et al. Porous silicon microspheres: synthesis characterization and application to photonic microcavities[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(25): 5210-5214.
- [10] 徐如人,庞文琴,于吉红,等. 分子筛与多孔材料化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 150-155.
XU Ru-ren, PANG Wen et al. Molecular sieve and porous material chemistry[M]. Beijing: Science Press, 2004: 150-155.
- [11] 付琼. 多孔硅制备方法及其含能材料爆炸性能研究[D]. 太原: 中北大学化工与环境学院, 2012.
FU Qiong. Study on the preparation of porous silicon and the explosive performance of its energetic material. [D]. Taiyuan: School of Chemical Engineering and Environment, North University of China.
- [12] S J 格雷格, K S W 辛. 吸附,比表面与孔隙率[M]. 高敬琮,王骏程,张迪倡,译. 北京: 化学工业出版社, 1989: 45-60.
Sidney John Gregg, K S W Sing. Adsorption, specific surface and porosity[M]. GAO Jing-zong, ZHANG Di-chang translation. Beijing: Chemical Industry Press, 1989: 45-60.
- [13] Föll H, Christophersen M, Carstensen J. et al. Formation and application of porous silicon[J]. *Materials Science and Engineering*, 2002, 39(4): 93-141.
- [14] 刘刚,孔硅粉化学浸蚀条件优化及其含能材料爆炸性能评价[D]. 重庆: 重庆大学化学化工学院, 2008.
LIU Gang, Optimizing process of porous silicon powder by chemical etching method and its explosive performance evaluation[D]. Chongqing: College of Chemistry and Chemical Engineering Chongqing University, 2008.
- [15] 黎学明,潘进,杜军,等. 化学浸蚀温度对多孔硅粉理化性质的影响[J]. 重庆大学学报, 2003, 26(3): 39-41.
LI Xue-ming, PAN Jin, DU Jun, et al. Effect of the temperature on properties of porous silicon powder in chemical etching process[J]. *Journal of Chongqing University*: 2003, 26(3): 39-41.
- [16] Gupta P, Colvin V L, George S M. Hydrogen desorption kinetics from monohydride and dihydride species on silicon surfaces[J]. *The Physical Review*, 1987, 37(14): 8234-8245.
- [17] Venkateswara Rao A, Ozanam F, Chazalviel J N. In situ Fourier-Transform electromodulated infrared study of porous silicon formation: Evidence for solvent effects on the vibrational linewidths[J]. *Journal of the Electrochemical Society*. 1991; 138(1): 153-159.
- [18] 杜作栋,陈剑华,贝小来,等. 有机硅化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990: 96-101.
DU Zuo-dong, CHEN Jian-hua, BEI Xiao-lai, et al. Organosilicon chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 1990: 96-101.

Preparation of Nanoporous Silicon Powder by Chemical Etching and its Physicochemical Properties Characterization

FU Qiong¹, LIU Yu-cun¹, CHAI Tao¹, YU Yan-wu¹, Yu Guo-qiang², LIU Yuan³

(1. School of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Shanxi Applied Physics-Chemistry Research Institute, Xi'an 710061, China; 3. Xi'an Wuhua Juneng Blasting Equipment CO., LTD, Xi'an 710061, China)

Abstract: Nanoporous silicon powder was prepared by chemical etching method using silicon powder with purity of over 99% and particle size of smaller than $20 \mu\text{m}$ as raw material and HF, HNO_3 , distilled water and sodium nitrite as the etching medium. The nanoporous silicon powder were characterized by scanning electron microscope (SEM), specific surface tester and Fourier transform infrared spectrum (FTIR). The porous silicon (PSi)/sodium perchlorate composite materials were prepared and their combustion test was performed. Results show that the main factor affecting the pore-size distribution is nitric acid concentration in the etching system. The etching time is the key factor increasing the specific surface area of nanoporous silicon powder. The best etching conditions are nitric acid concentration of 5.2% and etching time of 120 min. The prepared nanoporous silicon powder is nanoporous materials, whose surface is covered by large amounts of Si-H bonds and the surface area is up to $58.2264 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. The prepared PSi/sodium perchlorate can combust violently, accompanied with deflagration phenomenon and can be used as green ignition reagent or combustion agent.

Key words: nanoporous silicon powder; chemical etching; concentration of nitric acid; etching time; Si-H bond

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.02.008