

提高纳米 TiO₂ 光催化活性的研究进展

刘 珊¹, 吴健春²

(1. 攀枝花学院生物与化学工程学院, 四川 攀枝花 617000 2. 攀枝花钢铁研究院, 四川 攀枝花 617000)

【摘 要】本文就提高纳米 TiO₂ 的光催化性能的研究进展作了综述, 阐明了光催化的原理, 影响纳米 TiO₂ 光催化的因素, 并总结了金属离子掺杂、贵金属表面沉积、纳米 TiO₂ 半导体复合等常见几种改性纳米 TiO₂ 光催化性能的方法。最后指出了目前研究存在的问题, 并提出建议。

【关键词】纳米 TiO₂; 光催化活性; 掺杂; 改性

【中图分类号】O643 **【文献标识码】**A **【文章编号】**1673-1891(2007)01-0036-05

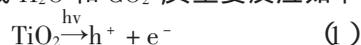
引言

近一二十年科学家对 TiO₂ 半导体进行了大量的研究, 致力于提高其光催化效率, 极大地推动了多相光催化研究的迅速发展。TiO₂ 半导体以其优良的抗化学和光腐蚀性能而成为最重要的光催化剂。然而 TiO₂ 半导体光催化剂在实际应用中存在一些缺陷, 主要表现为带隙较宽 (3.2 eV); 光吸收波长主要局限在紫外区, 对太阳光能的利用率低 (< 387 nm 仅占太阳光强的 3% ~ 5%^[1]), 半导体载流子的复合率很高, 量子效率较低; 光催化的影响因素多等。为了改善催化效率, 并提高太阳能的利用率, 为工业化生产奠定基础, 多年来, 研究者们围绕提高 TiO₂ 光催化反应量子效率进行了深入而广泛的研究, 并取得一些重要进展。提高 TiO₂ 的光催化活性的方法主要有: 贵金属沉积、表面光敏化、复合半导体和金属离子掺杂等。

1 纳米 TiO₂ 光催化机理

纳米 TiO₂ 是 N 型半导体光催化材料, 其电子结构特点为一个满的价带和一个空的导带。在紫外光照射条件下, 当电子能量达到或超过其带隙能 (3.2 eV) 时, 电子就可从价带激发到导带, 同时在价带产生相应的空穴, 即生成电子——空穴对。电子和空穴与空气中的 H₂O 和 O₂ 作用能产生具有很强活性的 ·OH 和 ·O₂⁻, 它们能将大部分有机物氧化分

解成 H₂O 和 CO₂, 其主要反应如下:



反应产生的新自由基会激发链式反应, 致使细菌蛋白质变异和脂类分解, 以此杀灭细菌并使之分解。

纳米级的 TiO₂ 粒径小、表面原子多, 光吸收效率大大提高, 增大了表面光生载流子的浓度。纳米 TiO₂ 的比表面积大, 吸附能力强, 吸附的 OH⁻、水分子增多, 由此会带来含氧小分子活性物种也随之增加, 提高了反应效率。同时, 由于纳米 TiO₂ 的氧化还原电位也发生变化, 由光激发而产生的价带空穴具有更正的电位, 导带电子具有更负的电位, 因而氧化还原能力增强。纳米 TiO₂ 进行抗菌时, 靠电子 - 空穴对激活表面吸附物质, 产生强氧化剂, 攻击细菌有机体, 起到杀菌作用。这个作用是持续不断的, 所以它的杀菌效果也就具有长效性。有机物的降解也是利用光催化所产生的具有强氧化性的 O₂⁻ 和 OH⁻ 将有机物分子氧化分解成 H₂O 和 CO₂。

2 纳米 TiO₂ 光催化活性的影响因素

2.1 纳米 TiO₂ 本身性质的影响

用作光催化的 TiO₂ 主要是锐钛矿型和金红石型, 其中锐钛矿型的催化活性较高, 两种晶型的结构均可由相互连接的 TiO₆ 八面体表示。两者的差别在

收稿日期 2006-02-05

作者简介: 刘珊(1980-), 女, 四川攀枝花人, 助教, 研究方向是化学工程。

于八面体的畸变程度和八面体间的相互连接的方式不同,这种差异导致了两种晶型不同的质量密度及电子能带结构。这些结构特性上的差异直接导致了金红石型 TiO₂ 表面吸附有机物及 O₂ 的能力不如锐钛矿型,且其比表面积较小,因而光生电子和空穴容易复合,催化活性受到一定影响。任成军,李大成,钟本和等对影响纳米 TiO₂ 光催化活性的因素作了研究,指出纳米 TiO₂ 本身性质如晶型结构、粒径大小及其尺寸分布、晶体结构缺陷、表面状态等对其光催化性能具有重要的影响^[2]。TiO₂ 的晶型结构对光催化性能具有决定性影响,无定形和板钛矿结构 TiO₂ 没有光催化性能,锐钛型 TiO₂ 具有优异的光催化性能,大部分锐钛型 TiO₂ 和小部分晶红石 TiO₂ 的混晶结构也具有优异的光催化活性,如 P25 (约 70% ~ 80% 的锐钛)。纳米 TiO₂ 粒径越小、尺寸分布越窄、团聚越少,光催化活性越好。但是当粒径小到一定程度时,半导体的载流子将被限制在一个小尺寸的势阱中,在此条件下,导带和价带将过渡为分裂的能级,使有效带隙 (E_g) 增大,吸收光谱阈值向短波方向移动,即产生尺寸量子效应, TiO₂ 催化活性下降。晶格缺陷也直接影响着 TiO₂ 的催化活性,当有微量杂质元素掺入晶体中时,可以形成杂质置换缺陷。置换缺陷的存在对催化活性起着重要作用。由于置换缺陷的存在,可产生活性中心,使反应活性增加。但是纳米 TiO₂ 的内部缺陷是光生电子和空穴的复合中心,会降低反应活性。因而为了提高光生电子和空穴的分离效率必须减少其内部缺陷。纳米 TiO₂ 的表面状态对光催化活性有较大影响。如果表面积大、多孔将有利于降解物的吸附,增加催化剂的活化中心,这有助于催化活性的提高。

2.2 纳米 TiO₂ 分散性能的影响

纳米 TiO₂ 应用于悬浮液中的时候其分散性对光催化性能具有很大的影响。TiO₂ 分散越好,团聚越少其光催化性能越好,透明度越高。纳米 TiO₂ 的分散性问题是限制其应用的一大障碍,为了克服这一困难很多科研人员都进行了这方面的研究,一般采用化学和物理方法,用无机或有机化合物进行表面改性,或用高能量的紫外电晕放电,红外线、等离子体照射等技术进行表面处理。但是在不影响纳米 TiO₂ 光催化性能的前提下,这方面的研究还未见取得重大突破的报道。

2.3 光催化反应条件的影响

光催化受反应条件如温度、pH 值、外加氧化剂、

光照强度等影响较大。环境温度和 pH 值会影响催化剂表面的特征、表面吸附、吸附物质的存在形式等。外加氧化剂能够减少光生电子和空穴的复合机会,从而提高光催化活性。光催化反应速度受光照强度的影响,光照强度越大反应越快。

3 提高光催化活性的方法

为了改进催化性能,适应更多的应用条件,可以采用对 TiO₂ 金属离子掺杂、贵金属在 TiO₂ 表面的沉积、二元半导体复合及非金属改性等办法,提高其光催化活性。掺杂物金属离子有可能使催化剂吸收波长延至可见光范围。贵金属在 TiO₂ 表面的沉积有利于提高光氧化还原反应速率。若采用禁带宽度较小的半导体与 TiO₂ 复合,则可能延展催化剂吸收光谱范围,复合半导体的光降解效率明显高于单一半导体。将光活性化合物通过化学吸附或物理吸附附着于 TiO₂ 表面,能扩大激发波长范围,增加光催化反应效率,这一过程就是催化剂的光敏化。

3.1 金属离子掺杂

金属离子掺杂是目前研究较多的一种改性纳米 TiO₂ 光催化性能的方法。半导体的金属离子掺杂是用高温焙烧或辅助沉积等方法,通过反应,将金属离子转入 TiO₂ 晶格结构之中。从化学观点来看,金属离子的掺入可能在半导体晶格中引入缺陷位置或改变结晶度等,成为电子或空穴的陷阱而延长寿命,影响了电子与空穴的复合或改变了半导体的激发波长,从而改变 TiO₂ 的光催化活性。半导体中掺杂不同的金属离子,引起的变化是不一样的。

卢萍等研究过渡金属离子掺杂对 TiO₂ 光催化性能的影响时发现:第二过渡系列金属离子对 TiO₂ 膜的修饰作用比第一过渡系列金属离子的修饰作用更加明显;第二、六副族的金属离子对 TiO₂ 膜的修饰效果较好^[3]。孙晓君等以钛酸四丁醋为原料,利用溶胶-凝胶法制备了纯的 TiO₂ 纳米粒子和 V 掺杂的 TiO₂ 纳米粒子,结果表明:600℃ 焙烧的纯的 TiO₂ 和 V 掺杂的 TiO₂ 纳米粒子具有与国际通用的商品 P-25 型 TiO₂ 类似的组成、结构、形貌和粒子尺寸;V 离子替代了 TiO₂ 晶格中的 Ti⁴⁺,形成了新相 Ti_{1-x}V_xO₂,从而使 TiO₂ 纳米粒子的光谱响应范围拓展至可见光区域,掺杂 V 的摩尔分数为 1% 时, TiO₂ 纳米粒子具有最佳的光催化活性^[4]。马琦等人的研究表明掺锡 TiO₂ 光催化剂有利于罗丹明 B 的降解^[5]。

T. K. Kima 等利用化学沉积法 (CSD) 进行 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 掺杂来对 TiO_2 进行改性。合成了类似 Degussa P-25 TiO_2 结构的纳米 TiO_2 光催化剂, 通过硝基苯降解试验, 发现 Fe_2O_3 掺杂改性后的光催化性能是纯 TiO_2 的两倍^[6]。Beata Zielinska 等将锐钛型 TiO_2 、碱性氢氧化物 (Li, Na, K, Ba) 和碳酸盐 (Cr) 一起煅烧得到一种新的光催化剂。由于材料中新生成的 BaTiO_3 , SrTiO_3 使其光催化活性比纯的 TiO_2 高^[7]。Jianjun Yang 等制备了负载贵金属或过渡金属的 TiO_2 光催化剂。结果 $\text{Pt}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 降解甲醛降解达到 74%, 在高温下 N_2 流中二次处理 $\text{Pt}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, 有利于促进电子转移, 从而提高其降解甲醛的光催化活性^[8]。Dana Dvoranová 等分别以 0.2%, 0.5% 和 1% 的 Cr, Mn, Co 掺杂到 TiO_2 光催化剂中, 研究表明, 相对于纯的 TiO_2 (P25 Degussa), 掺杂离子在 TiO_2 中的存在引起吸收光谱向可见光范围红移。掺杂 Cr 的 TiO_2 催化剂在 H_2/N_2 气氛下加热后, Cr^{3+} 占据金红石或锐钛晶格中的阳离子空位^[9]。

3.2 纳米 TiO_2 表面金属沉积

纳米 TiO_2 表面金属沉积是通过浸渍还原、表面溅射等办法使金属形成原子簇沉积附着在 TiO_2 的表面。在 TiO_2 表面沉积少量金属有两个作用, 一是有利于光生电子和空穴的有效分离以及降低还原反应 (质子的还原、溶解氧的还原) 的超电压, 抑制光生载流子的复合。大大提高了催化剂的活性。当纳米 TiO_2 与金属接触时, 电子会从费米能级较高的 n 型半导体转移到费米能级较低的金并在界面上形成肖特基势垒, 肖特基势垒成为俘获激发电子的有效陷阱, 光生载流子被分离, 它使半导体表面的电子密度下降从而减少了光生载流子的复合, 提高了量子效率。贵金属如 Pt, Au, Ag 等比较稳定可以满足这方面的要求。

适量的银沉积到 TiO_2 的表面能够显著提高其光催化活性。银处于 TiO_2 表面的电子聚集点, 很好的分离了电子和空穴, 使其能更好的还原或氧化。内部 Ti^{3+} 重组中心数量减少, 表面反应中心增加。表面 Ti^{3+} 和载银离子能提供更多位置给光生电子, 使其在表面和 O_2 反应生成 $\text{O}_2 \cdot^-$ 使光催化性能明显优于未改性纳米 TiO_2 ^[10, 11]。适量 Pt 沉积到 TiO_2 的表面能够分离由光照产生的电子——空穴对, 提高光催化性能, 甚至能够在可见光范围内利用太阳能^[12]。张青红等用光催化还原法将 3 nm 金属铂沉积在 7 nm 的锐钛矿相及介孔 TiO_2 纳米晶表面, 多数

TiO_2 纳米晶表面沉积了以游离态存在的岛状铂团簇。负载 $w = 1.0\% \sim 2.0\%$ 铂的 TiO_2 在苯酚光氧化反应中活性显著提高。Pt/ TiO_2 在氨气中经 550 °C 氮化, 可制得氮掺杂的 Pt/ TiO_2 可见光光催化剂, 氮化过程中铂团簇没有烧结和显著长大^[13]。

3.3 纳米 TiO_2 复合半导体

复合半导体, 即是以浸渍法或混合溶胶法等制备 TiO_2 的二元或多元复合半导体。二元复合半导体催化活性的提高可归因于不同能级半导体间光生载流子的输运易于分离。不同金属离子的配位及电负性不同而产生过剩电荷, TiO_2 与半导体复合后增加半导体吸收质子或电子的能力, 从而提高催化剂的活性。在二元复合半导体中, 两种半导体之间的能级差能使电荷有效分离。复合半导体可分为半导体/半导体复合物和半导体/绝缘体复合物两大类。研究最多的是氧化物敏化 TiO_2 体系和硫化物敏化 TiO_2 体系。复合半导体比单个半导体具有更高的催化活性。

当两个能级不同的半导体材料结合在一起时, 光生电子会迅速注入较低的导带。这种复合半导体结构不但可使光生载流子整流, 减少其复合概率, 还可以将宽带隙半导体的光响应区扩展到可见光区。CdS/ TiO_2 复合纳米粒子在可见光区的吸收比相应的两组分的吸收之和更强。纳米 CdS 和纳米 TiO_2 均有较强的荧光, 而且在相同浓度时纳米 TiO_2 的荧光比纳米 CdS 的荧光更强。但在 CdS/ TiO_2 复合纳米粒子中, TiO_2 的荧光被淬灭, 而 CdS 的荧光稍有降低^[14]。CdS 基体能够吸收 600nm 以下的大部分可见光, 与单一 TiO_2 相比, CdS/ TiO_2 的表面态更靠近 TiO_2 的导带, 有利于电子在表面的捕获, 从而提高了催化剂中自由电荷的浓度, 从而使得 CdS/ TiO_2 复合半导体具有比单一半导体优异的光催化性能^[15-18]。Bi₂S₃ 基体也能够吸收 800nm 以下大部分可见光, 内部 Bi₂S₃/ TiO_2 存在电子跃迁。Bi₂S₃ 和 TiO_2 沉积制备的 Bi₂S₃ (10 wt. %)/ TiO_2 在可见光和紫外-可见光照射下降解 Orange II 效率很高, 降解效果是纯 TiO_2 (P25) 的两倍多^[18]。

3.3 纳米 TiO_2 非金属改性

除了金属改性外, 非金属掺杂改性也是提高纳米 TiO_2 光催化性能的有效途径。非金属的掺杂可以提高催化剂对可见光利用范围和对降解物的吸附性能, 从而有利于催化降解。常见的非金属掺杂有活性碳掺杂和氮掺杂。

活性碳掺杂能够大幅度提高纳米 TiO₂ 吸附降解物的能力。Yuan Gao 等将 TiO₂ 和活性碳 (AC) 用硅胶 (SR) 粘结起来制备出一种新型的薄膜, 苯酚降解试验表明其具有优异的光催化活性。而且它对可见光透明, 易回收, 在悬浮液中可增加光催化性能, 活性碳的吸附作用有助于加快降解有机物^[19]。陈中颖等通过碳黑掺杂制备了改性的 TiO₂ 薄膜光催化剂, TiO₂ 的吸附性能大大改善, 同时碳黑掺杂能够减小催化剂的晶粒尺度, 使相变温度降低。相应的光催化降解试验也表明: 碳黑改性 TiO₂ 的活性大大提高, 其一级反应速率常数为普通 TiO₂ 的 15 倍^[20]。氮掺杂的可见光敏化纳米 TiO₂ 具有良好的可见光吸收性能, 吸收阈值最大可以达到 830nm^[21]。氧化剂如 H₂O₂ 能够提高 TiO₂ 对流动有机物的光催化降解率。Mionica Aceituno 研究了 H₂O₂ 提高 TiO₂ 光催化实用性。实验表明在 H₂O₂/TiO₂/UV 作用下, 经过不同的光热反应后, 甲氨基粉发生矿化。最佳降解是在 0.4M H₂O₂, 5 mg/mL TiO₂, pH = 9 和 360nm (4.9mW/cm²) 紫外光照射的时候。

3.4 在孔材料中修饰 TiO₂

孔材料修饰 TiO₂, 主要是在沸石分子筛中修饰 TiO₂。沸石分子筛是指以硅氧四面体为基本结构单元, 通过氧原子形成的氧桥将基本结构单元相连接构成具有规则的笼或孔道体系的阴离子骨架的硅铝酸盐, 因此它具有空旷骨架结构。在这种骨架中, 铝氧四面体带有一个负电荷, 因此分子筛的笼或孔道中定位着用以平衡骨架负电荷的阳离子和可以流动的吸附水分子。将氧化钛分散在沸石分子筛载体上主要是基于以下两点原因的考虑: (1) 氧化钛是极性分子, 它具有极性的表面, 不利于与非极

性有机分子的接触; (2) 载体可能因为表面呈酸性或参与催化反应的中间过程, 而使氧化钛催化性能提高。试验表明纳米 TiO₂ 分散在沸石分子筛载体上能够与沸石形成离子交换, 从而使得整体光催化活性提高。

4 结束语

TiO₂ 光催化剂在光催化反应的应用已取得不少成绩, 但在研究和应用中尚存在问题需要解决。(1) 纳米 TiO₂ 改性主要停留在实验室内, 实现工业化还需要大量试验研究。(2) 最终目标希望利用太阳光能, 但太阳能的不稳定性和能量密度低, 受昼夜、季节、气候影响大, 因此太阳光能的有效利用和储存将受到充分重视。(3) TiO₂ 光催化反应的基础理论研究必须跟上, 包括反应机理和动力学, 电荷传输特性, 光电转换机制, TiO₂ 纳米粒子和膜的表面物理、化学性能等的深入探讨, 将对实用化起到指导作用, 因为这些基础理论是光催化反应器设计的依据。(4) 很多光催化降解的试验研究测试时间太短, 虽然降解率很高, 但有可能吸附占较大比例, 建议此类试验应该测试较长时间。笔者在实验室的降解甲醛的试验结果规律是, 在起始一段时间内甲醛浓度急剧下降 (未光照) 然后回升到稳定值, 光照后又开始快速下降, 最后趋于平缓, 逐渐达到平衡。(5) 纳米 TiO₂ 的改性必须考虑改性造成的成本增加, 否则难以推广, 建议研究首先考虑成本低的改性材料和工艺简单和易工业化的改性方法。(6) 纳米 TiO₂ 光催化的效果目前没有统一的检测手段, 建议出台国家标准或企业标准。

参考文献:

- [1] 王怡中, 符雁, 汤鸿霄. 平板构型体太阳光催化反应系统中甲基橙降解脱色研究[J]. 环境科学学报, 1999, 19(2): 142 - 146.
- [2] 任成军, 李大成, 钟本和等. 影响 TiO₂ 光催化活性的因素及提高其活性的措施[J]. 四川有色金属, 2004, (4): 18 - 21.
- [3] 卢萍, 姚明明, 张颖等. 过渡金属离子掺杂对 TiO₂ 光催化活性的影响[J]. 感光科学与光化学, 2002, 30(3): 185 - 189.
- [4] 孙晓君, 井立强, 蔡伟民等. 掺 V 的 TiO₂ 纳米粒子的制备和表征及其光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2002, (30): 26 - 30.
- [5] 马琦, 张保住, 张志强等. 掺锡 TiO₂ 复合颗粒的制备和日光催化的研究[J]. 山西大学学报, 2005, 28(1): 62 - 64.
- [6] T. K. Kima, M. N. Leea, S. H. Leeb, et al. Development of surface coating technology of TiO₂ powder and improvement of photocatalytic activity by surface modification[J]. Thin Solid Films, 2005, 475: 171 - 177.
- [7] Beata Zielinska, Antoni Waldemar Morawski. TiO₂ Photocatalysis Promoted by Alkali Metal[J]. Applied Catalysis B: Environmental 2005, 55: 221 - 226.
- [8] Jianjun Yang, Dongxu Li, Zhijun Zhang, et al. A study of the photocatalytic oxidation of formaldehyde on Pt/Fe₂O₃/TiO₂[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2000, 137: 197 - 202.
- [9] Dana Dvoranová, Vlasta Brezová, Milan Mazúr, et al. Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts[J].

- Applied Catalysis B: Environmental 2002, 37: 91 – 105.
- [10] 崔鹏, 徐南平, 时钧. 光催化还原法制备载 Ag 光催化剂[J]. 高校化学工程学报, 2002, 16(2): 222 – 225.
- [11] S. X. Liu, Z. P. Qu, X. W. Han, C. L. Sun. A mechanism for enhanced photocatalytic activity of silver – loaded titanium dioxide[J]. Catalysis Today 2004 (93 – 95): 877 – 884.
- [12] Masakazu Anpo, Masato Takeuchi. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation[J]. Journal of Catalysis 2003, 216: 505 – 516.
- [13] 张青红, 高濂. 高度分散的 Pt/TiO₂ 的制备及光催化活性[J]. 化学学报, 2005, 63(1): 65 – 70.
- [14] 王斌, 高飞, 何斌等. CdS/TiO₂ 复合纳米粒子的光学性质[J]. 物理化学学报, 2003, 19(1): 21 – 24.
- [15] 尚华美, 王承遇, 王继红等. cds 复合 TiO₂ 薄膜的制备及其太阳光催化性能[J]. 大连轻工业学院学报, 2001, (03): 157 – 160.
- [16] 李昱昊, 毛立群, 张顺利等. CdS/TiO₂ 复合半导体的表面态及光催化性能[J]. 河南大学学报(自然科学版), 2004, 34(2): 28 – 32.
- [17] 翟继卫, 师文生, 张良莹等. 溶胶 – 凝胶法制备 cds 微晶掺杂 TiO₂/SiO₂ 薄膜及其非线性光学特性[J]. 光学学报, 1998, 12: 1687 – 1689.
- [18] Y. Bessekhouad, D. Robert, J. V. Weber. Bi₂S₃/TiO₂ and CdS/TiO₂ heterojunctions as an available configuration for photocatalytic degradation of organic pollutant. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 2004, 163: 569 – 580.
- [19] Yuan Gao, Huitao Liu. Preparation and catalytic property study of a novel kind of suspended photocatalyst of TiO₂ – activated carbon immobilized on silicone rubber film. Materials Chemistry and Physics, 2005, 92: 604 – 608.
- [20] 陈中颖, 余刚, 张彭义等. 炭黑改性 TiO₂ 薄膜光催化剂的结构性质[J]. 环境科学, 2002, 23(2): 55 – 58.
- [21] 邱炜, 陈爱平, 刘威等. 掺氮光敏化纳米晶 TiO₂ 的研制[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2005, 31(01): 79 – 82.

Progress of Study on the Photocatalytic Activity of Nanometer TiO₂

LIU Shan¹, WU Jian – chun²

(1. College of Biochemical Engineering; University of Panzhihua; Panzhihua, Sichuan 617000 ;

2. Panzhihua Iron & Steel Research Institute, Panzhihua, Sichuan 617000)

Abstract: The recent progress of study on nano – TiO₂ photocatalysis technology is reviewed, including the mechanism of photocatalysis and factor of effecting photocatalysis. The methods for enhancing nano – TiO₂ photocatalytic activity are discussed. The effect approaches are precious metal deposition, composite semiconductor, metal ion – doping, photoactivating, etc. Then some suggestions about the recent progress of study on nano – TiO₂ photocatalysis technology were given.

Key words: Nanometer TiO₂; Photocatalysis; Doping; Modification

(责任编辑 张荣萍)