



# $\gamma$ -FeOOH/高岭石材料动态降解双酚 A 综合实验设计

李春全, 张祥伟, 袁方, 孙志明

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

**摘要:** 根据矿物材料的学科交叉特点, 设计了以高岭石为催化剂载体的  $\gamma$ -FeOOH/高岭石过硫酸盐复合催化材料, 并通过自主搭建动态降解装置研究其活化过硫酸盐降解双酚 A 的研究型综合教学实验。采用场发射扫描电子显微镜、场发射透射电子显微镜、X 射线粉末衍射仪和  $N_2$  等温吸脱附测试等表征手段深入分析了催化剂的微观形貌、物相结构和孔隙特征, 并进一步结合动态降解体系对复合材料活化过硫酸盐降解双酚 A 的应用性能进行了评价, 启发学生对材料结构与催化性能之间构-效关系研究的思考。实践结果表明, 该实验的设计有助于加深学生对矿物材料研究前沿的了解, 培养学生的科研思维, 提升学生的科研创新能力和实践能力, 提升教学质量。

**关键词:** 高岭石; 过硫酸盐; 双酚 A; 动态降解; 教学实验

中图分类号: TD985

文献标志码: A

DOI: 10.12179/1672-4550.20230619

## Comprehensive Experimental Design for Dynamic Degradation of Bisphenol A by $\gamma$ -FeOOH/Kaolinite Material

LI Chunquan, ZHANG Xiangwei, YUAN Fang, SUN Zhiming

(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

**Abstract:** Given the interdisciplinary properties of mineral materials, a comprehensive pedagogical experiment that centers on utilizing kaolinite as catalyst support for synthesizing  $\gamma$ -FeOOH/kaolinite persulfate catalytic composite is designed. The persulfate activation performance for the degradation of bisphenol A is investigated in a dynamic degradation system. Characterizations, such as scanning electron microscope, transmission electron microscope, X-ray diffractometer, and  $N_2$  isothermal adsorption-desorption test analysis, are employed to detect the catalyst's microstructural, phase structures, and pore characteristics. Furthermore, the composite's effectiveness in activating persulfate for the degradation of bisphenol A is systematically studied through the dynamic degradation system, which inspires the students' thinking on the structure-activity relationship between structure and catalytic performance. The results show that the design of this experiment can further help students understand the research frontier of mineral materials, cultivate their scientific research thinking, improve their scientific research innovation ability and practical ability, and finally help them improve the quality of teaching.

**Key words:** kaolinite; persulfate; bisphenol A; dynamic degradation; teaching experiment

矿物材料作为交叉学科, 涉及矿业、地质、材料、化学、环境等多个学科领域, 其研究内容不仅包括对硅铝酸盐、碳酸盐、硫酸盐、碳质矿物等非金属矿物天然属性的深刻剖析, 还包含对这些天然矿物进行直接或间接加工改造后的应用研究。然而, 目前矿物材料相关学科的教学仍面

临设备与资源限制、实验内容多样性以及教育可持续性挑战<sup>[1-2]</sup>。因此, 完善教学体系, 丰富教学内容, 紧跟研究前沿, 拓展教学思路, 培养具有实践创新能力的高素质人才是目前矿物材料专业人才培养的重要目标, 对矿物材料及相关学科的教学设计与开展具有重要指导意义<sup>[3-4]</sup>。为了帮

收稿日期: 2023-12-25; 修回日期: 2024-09-02

基金项目: 国家自然科学基金(52304310); 北京市高等教育学会 2023 年立项重点课题(ZD202326); 中国矿业大学(北京)研究生教育教学改革项目(YJG2024008)。

作者简介: 李春全(1992-), 男, 博士, 副教授, 主要从事非金属矿物材料与固废资源化利用方面的研究。E-mail: chunquanli@cumtb.edu.cn

助学生更好地掌握和实践理论知识、锻炼科研思维, 培养出具备深厚矿物材料科学知识和实践经验的优秀人才, 设计具有一定前沿性和复杂性的专业研究型教学实验已成为此学科教育教学改革的重要趋势<sup>[5]</sup>。但是, 目前在矿物材料相关学科的教学活动中, 鲜有关于矿物基复合材料制备与表征相关的实验教学内容, 因而亟需开发和设计相关教学实验, 满足矿物材料及相关学科的教育教学要求。

铁系过硫酸盐活化材料因其高效、广谱、低成本、环境友好等诸多优势成为研究最为广泛的过硫酸盐活化材料之一<sup>[6-7]</sup>。利用 Fe(II)/Fe(III) 之间的氧化还原转化实现对过一硫酸盐(PMS)的有效活化, 同时产生多种具有氧化性能的活性自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 等), 最终实现对液相中污染物分子的降解<sup>[8]</sup>。其中,  $\gamma$ -FeOOH 纳米片具有良好抗污性、磁性、高 PMS 活化效率等优势, 在过硫酸盐活化降解领域表现出巨大的应用前景<sup>[9]</sup>。然而, 单一  $\gamma$ -FeOOH 纳米片因其磁性和高比表面能的特性, 使其在结晶过程中易发生团聚, 导致纳米片难分散, 不利于活性位点的暴露, 因此需对其进行进一步修饰以提升其应用性能。研究表明, 引入催化剂载体可以显著改善上述应用缺陷, 利用载体与客体之间的强相互作用不仅可以提升客体的分散性, 增加活性位点的数量, 还可以提升复合材料的稳定性<sup>[10]</sup>。高岭石是一种具有二维片状结构的硅酸盐矿物, 其表面平整光滑, 层间作用力较弱, 孔隙率丰富, 吸附性能优异, 且成本低廉。此外, 高岭石表面含有丰富的活性羟基基团, 这对提升催化剂在其表面的负载效率, 改善催化剂的稳定性具有重要意义, 因此高岭石被认为是一种理想的催化剂载体<sup>[11]</sup>。此外, 构建动态降解平台不仅可以检验复合材料稳定性和连续催化性能, 还对复合材料实际应用性能的检验具有重要意义<sup>[12-13]</sup>。近年来, 矿物负载型催化剂的设计和制备已成为矿物材料研究领域的重要方向。通过将此学科的前沿知识与实验教学相结合, 不仅可以让学生了解相关前沿知识, 还可以提升学生对所学知识的运用能力, 提高学生的综合素养。同时, 将科研思维与实验教学结合, 可在提升课程趣味性的同时激发学生的科研热情与兴趣。

本论文以增强实验教学的实践性以及学生的

动手能力为目标, 采用高岭石作为  $\gamma$ -FeOOH 的载体, 通过简单的液相还原法制备具有纳米花状结构的  $\gamma$ -FeOOH/高岭石复合材料, 并进一步通过自主搭建的动态降解实验系统研究复合材料对双酚 A(BPA) 的降解性能。本实验方法简单, 动态降解平台易于搭建, 可面向矿物材料、矿物加工、材料科学与工程等专业学生, 能有效强化学生对理论知识的理解, 提升学生的实验操作能力和数据分析能力, 加强学生对知识的综合利用能力。

## 1 实验目的

掌握液相还原法制备矿物基过硫酸盐复合催化材料的制备方法; 掌握动态降解平台的搭建方法以及复合材料活化 PMS 降解 BPA 的原理; 深入了解矿物载体在复合材料中的作用以及对催化反应的强化机制。

## 2 实验原理

### 2.1 液相还原法制备 $\gamma$ -FeOOH/高岭石复合材料原理

液相还原法作为最常见的复合材料制备方法之一, 其原理是利用还原剂将溶于液相中的金属离子通过还原反应和沉淀过程实现固体金属或金属氧化物颗粒在高岭石表面的负载。通过调节反应溶剂的种类、还原剂种类及用量等条件可以精确控制沉淀物的大小和形状。最后通过老化、抽滤、洗涤过程获得具有纳米花状结构的  $\gamma$ -FeOOH/高岭石复合材料。本实验采用  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  作为  $\gamma$ -FeOOH 的前驱体,  $\text{NaBH}_4$  作为还原剂, 采用甲醇/水 ( $v/v = 1:1$ ) 作为反应溶剂制备  $\gamma$ -FeOOH/高岭石复合材料。

### 2.2 $\gamma$ -FeOOH/高岭石复合材料活化 PMS 动态降解 BPA 原理

$\gamma$ -FeOOH/高岭石复合材料通过吸附和活化 PMS 两个过程以实现液相中 BPA 分子的高效降解, 这两个过程间的协同作用提升了复合材料的催化性能。首先, 纳米花状结构诱导的丰富表面孔道提升了复合材料对污染物分子和 PMS 分子的吸附捕捉性能, 因而在反应前和反应中将 BPA 和 PMS 富集至  $\gamma$ -FeOOH/高岭石复合材料表面和孔道中; 然后  $\gamma$ -FeOOH 纳米片中的 Fe(III) 与 PMS 分子可以通过给电子转移反应转化为 Fe(II) 以及  $\text{SO}_5^{\cdot-}$ , Fe(II) 也可以通过给电子反应实现 PMS 分

子的活化,同时生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 。上述原位生成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 可以攻击BPA分子,最终实现污染物的降解。此外,本实验针对粉剂复合材料的应用场景,设计了可以连续稳定催化的动态降解实验平台,并通过高效液相色谱探究反应过程中BPA的浓度变化,以验证复合材料的吸附-催化降解性能和稳定性。通过以上应用实验步骤可以让学生更加深入地了解 $\gamma\text{-FeOOH}$ /高岭石复合材料吸附与过硫酸盐活化降解之间的协同关系。另外,通过安排学生查阅相关文献,了解过硫酸盐活化机理和应用实验方法,提升学生的科研兴趣。

### 3 实验原料及仪器

#### 3.1 实验原料及试剂

实验所用高岭石为福建龙岩水洗高岭石,实验所用试剂包括四水合硫酸亚铁( $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司);硼氢化钠( $\text{NaBH}_4$ ,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司);甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,分析纯,现代东方(北京)科技发展有限公司);纯水。

#### 3.2 实验设备和表征仪器

材料制备实验中用到的设备包括磁力搅拌器(81-1A,上海司乐仪器有限公司);蠕动泵(BT100M,保定创锐泵业有限公司);台式循环水真空泵(SHZ-D(III),河南予华仪器有限公司);电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9035AD,北京汇仪创新科技有限公司)。材料表征用到的设备主要包括XRD(D8 Advance,德国布鲁克公司);SEM(JEM 2100F,日本JEOL公司);TEM(Tecnai G2 F30,美国FEI公司); $\text{N}_2$ 等温吸脱附测试仪(JW-BK 122W,北京精微高博仪器有限公司);高效液相色谱仪(high performance liquid chromatograph, HPLC, LC-2030C 3D,日本岛津公司)。除上述涉及的表征设备及性能评价方法外,还安排学生通过查找相关文献了解表征材料构-效关系的其他方法,并对各表征方法的原理和作用进行总结。

### 4 实验设计

#### 4.1 $\gamma\text{-FeOOH}$ /高岭石复合材料的制备

本实验制备 $\gamma\text{-FeOOH}$ /高岭石复合材料具体流程如下。按质量比10:1分别称取1.0 g高岭石和0.1 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,并将其溶于100 mL 甲醇/水

( $v/v = 1:1$ )溶液中,利用超声波清洗机对悬浮液超声处理30 min以获得均匀分散的悬浮液,然后将其放置在磁力搅拌器上并保持搅拌状态。随后配置10 mL 0.2 mol/L的 $\text{NaBH}_4$ 溶液,利用蠕动泵将 $\text{NaBH}_4$ 溶液逐滴加入到持续搅拌的悬浮液中,待 $\text{NaBH}_4$ 溶液滴加完毕后保持搅拌继续老化30 min。将老化完后的混合悬浮液进行抽滤、洗涤、干燥,最终研磨得到 $\gamma\text{-FeOOH}$ /高岭石复合材料。工艺流程如图1所示。

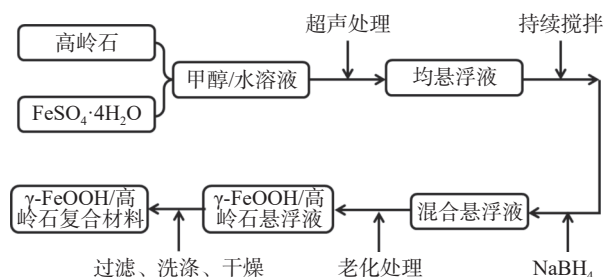


图1  $\gamma\text{-FeOOH}$ /高岭石复合材料的制备示意图

为了充分激发学生的科研激情,提升主观能动性,安排学生查询相关文献,提出制备 $\gamma\text{-FeOOH}$ /高岭石复合材料的其他方法,并对各方法的优缺点进行了分析和总结,从而真正达到设计实验的目的。

#### 4.2 $\gamma\text{-FeOOH}$ /高岭石复合材料的表征

##### 4.2.1 物相分析

本论文首先采用XRD技术研究了复合材料及对比样品的物相结构。如图2所示,高岭石图谱在 $2\theta$ 为 $12.7^\circ$ 、 $20.3^\circ$ 、 $25.2^\circ$ 、 $35.5^\circ$ 处出现的衍射峰可分别归因于(001)、(110)、(002)、(130)晶面,另外还可以观察到归属于石英的特征峰,表明高岭石中含有少量石英杂质。在纯 $\gamma\text{-FeOOH}$ 样品中可以观察到位于 $26.9^\circ$ 、 $36.1^\circ$ 、 $46.6^\circ$ 的衍射峰,分别归属于(120)、(031)、(051)晶面,但 $\gamma\text{-FeOOH}$ 衍射峰强度较低,表明该方法制备的 $\gamma\text{-FeOOH}$ 纳米片结晶度较低。对于 $\gamma\text{-FeOOH}$ /高岭石复合材料,仅出现了归属于高岭石的特征峰,这一方面归因于 $\gamma\text{-FeOOH}$ 较低的结晶度,同时 $\gamma\text{-FeOOH}$ 在高岭石表面的高度分散和较低负载量导致了复合材料中没有出现 $\gamma\text{-FeOOH}$ 的衍射峰。相比于高岭石图谱, $\gamma\text{-FeOOH}$ /高岭石复合材料的衍射峰强度显著降低,这主要是由 $\gamma\text{-FeOOH}$ 与高岭石之间有效的界面相互作用引起的,进一步表明 $\gamma\text{-FeOOH}$ 纳米片在高岭石表面的成功负载。

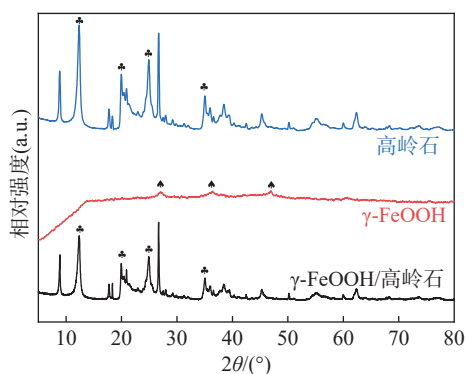


图2 高岭石、 $\gamma$ -FeOOH 和  $\gamma$ -FeOOH/高岭石复合材料的 XRD 图谱

#### 4.2.2 微观形貌分析

高岭石、 $\gamma$ -FeOOH 和  $\gamma$ -FeOOH/高岭石复合材料的微观形貌如图 3 所示。由图 3(a)和图 3(d)可以发现, 高岭石呈现典型不规则二维片状结构, 表面平整光滑, 直径约为  $1\ \mu\text{m}$ , 这一结构也有利于  $\gamma$ -FeOOH 纳米片在其表面附着沉积。而由于  $\gamma$ -FeOOH 纳米片具有磁性和高比表面能的原因, 纳米片发生了明显团聚, 最终形成了不规则大颗粒团聚体, 不利于活性位点的暴露, 如图 3(b)和图 3(e)所示。 $\gamma$ -FeOOH/高岭石复合材料中可以明显观察到片状结构的高岭石以及纳米花状结构的  $\gamma$ -FeOOH 纳米片, 如图 3(c)和图 3(f)所示, 这可能是由于高岭石的引入为  $\gamma$ -FeOOH 纳米片的沉积提供了丰富的附着位点, 从而改善了  $\gamma$ -FeOOH 纳米片的团聚现象, 并最终形成具有纳米花状结构的复合材料, 进一步证明了高岭石的助分散作

用。与单一  $\gamma$ -FeOOH 纳米片相比,  $\gamma$ -FeOOH/高岭石纳米花复合材料不仅可以提供更多反应活性位点, 同时还产生了大量孔道结构, 有助于提升反应物和活性物质的扩散和传质过程, 增强复合材料对 BPA 分子的捕捉能力。此外, 如图 3(f)所示的插图可以发现晶格间距为  $0.245\ \text{nm}$  的晶面, 与  $\gamma$ -FeOOH 的(031)晶面匹配良好, 进一步表明了  $\gamma$ -FeOOH/高岭石复合材料的成功制备。

#### 4.2.3 比表面积和孔结构分析

复合材料的孔隙结构和比表面积结果如图 4 和表 1 所示。由图 4(a)可知, 高岭石、 $\gamma$ -FeOOH 和  $\gamma$ -FeOOH/高岭石复合材料的吸脱附等温线均为 II 型等温线, 并伴随有 H3 型回滞环, 表明这 3 种材料中均含有介孔结构。此外, 在相对压力接近 1 时, 氮气吸附量均呈现明显上涨趋势, 表明材料中也存在一定量大孔结构。与高岭石、 $\gamma$ -FeOOH 相比,  $\gamma$ -FeOOH/高岭石复合材料具有更宽的回滞环, 表明这两者的有效结合产生了更多介孔结构, 有利于增强反应过程中的扩散和传质效率。由图 4(b)可以发现, 3 种材料的孔径主要集中在  $2\sim 10\ \text{nm}$ , 且  $\gamma$ -FeOOH/高岭石复合材料的孔体积显著增加。由表 1 可知, 与高岭石( $16.12\ \text{m}^2/\text{g}$ )、 $\gamma$ -FeOOH( $24.30\ \text{m}^2/\text{g}$ )相比,  $\gamma$ -FeOOH/高岭石复合材料的比表面积提升至  $56.95\ \text{m}^2/\text{g}$ , 表明高岭石的引入有效改善了  $\gamma$ -FeOOH 的团聚效应, 为催化反应提供了更多活性位点, 有利于吸附降解体系的建立。

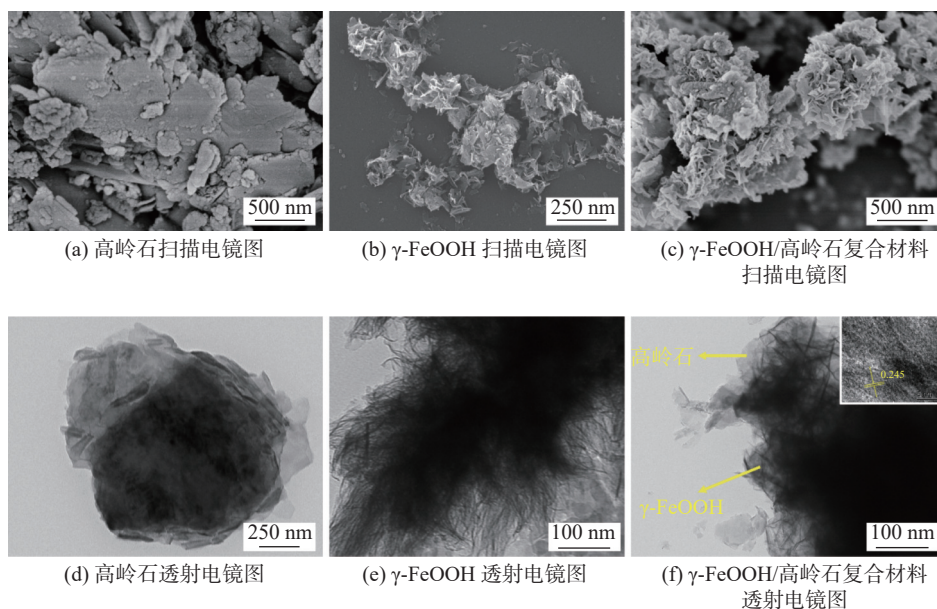


图3 实验所用材料的扫描电镜图及透射电镜图

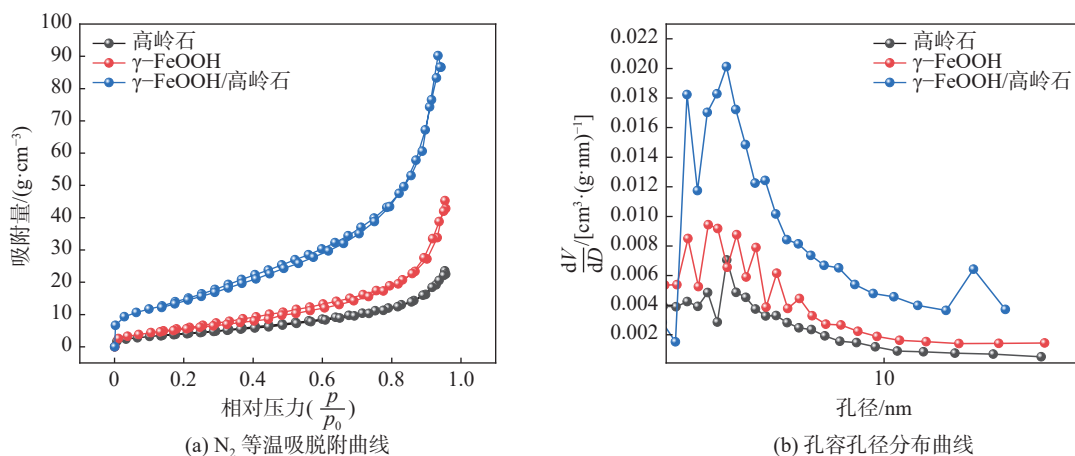


图 4 实验所用材料的 N<sub>2</sub> 等温吸脱附曲线及孔容孔径分布曲线

表 1 实验所用材料比表面积和孔结构参数

材料	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔体积/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径/nm
高岭石	16.12	0.04	9.1
γ-FeOOH	24.30	0.07	11.5
γ-FeOOH/高岭石	56.95	0.14	9.8

### 4.3 γ-FeOOH/高岭石复合材料动态降解性能评价

#### 4.3.1 复合材料动态降解 BPA 评价方法

复合材料动态降解 BPA 的测试平台主要是由动力系统、反应管以及高效液相色谱(HPLC)组成,如图 5 所示。采用蠕动泵为动态降解过程提供所需动力;反应管为直径 2.5 cm 的石英管,石英管下方放置有磁力搅拌器,以防止催化剂沉降;利用 HPLC 检测反应过程中 BPA 的浓度。反应开始前,将 30 mg 复合材料均匀分散于 30 mL 纯水中,超声 3 min 以获得均质悬浮液。然后将悬

浮液转移至石英反应管中,并保持持续搅拌。配置 500 mL 浓度为 3 mg/L 的 BPA 污染物溶液,并取 17 mL 浓度为 30 mmol/L 的 PMS 溶液与 BPA 溶液混合。利用蠕动泵将 PMS 与 BPA 的混合溶液匀速转移至石英反应管中,流速约为 1 mL/min,污染物分子在 PMS 和催化剂的协同作用下实现降解,并进一步利用蠕动泵将反应后的溶液收集。每隔相同时间,取 1 mL 反应后的溶液与 0.5 mL 甲醇混合,利用 0.22 μm 的一次性水系聚醚砜过滤头过滤水样,利用 HPLC 检测 BPA 的浓度。

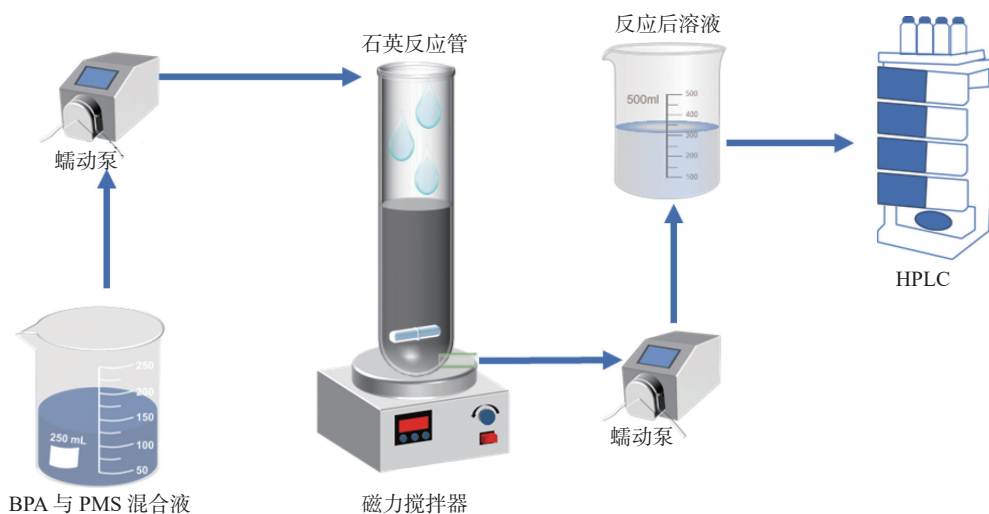


图 5 动态降解装置示意图

#### 4.3.2 复合材料动态降解 BPA 性能与机理

按照 4.3.1 节的评价方法,高岭石、γ-FeOOH

和 γ-FeOOH/高岭石复合材料动态活化 PMS 降解 BPA 的规律如图 6 所示。高岭石连续动态降解

180 min, BPA 浓度仍接近 100%, 这是因为高岭石对 PMS 的活化效率有限, 无法生成大量活性自由基。而单一  $\gamma$ -FeOOH 在反应开始就对 BPA 的降解率达到了 55%, 表明  $\gamma$ -FeOOH 对 PMS 具有一定的活化性能, 但随反应时间增加, 其对 BPA 的降解率逐渐降低, 这主要是因为  $\gamma$ -FeOOH 在催化反应过程中导致大量 Fe 离子析出至溶液中, 限制了其对 PMS 的持续活化性能。而  $\gamma$ -FeOOH/高岭石复合材料在反应初始对 BPA 的降解率达到了 95% 以上, 且连续催化 180 min 后, 复合材料的催化活性并没有表现出明显衰减, 表明其具有优异的连续催化性能和稳定性。一方面, 高岭石的助分散效应为 PMS 活化提供了更多位点, 可以使复合材料在单位时间内产生更多活性自由基, 加速对 BPA 的降解; 另一方面, 高岭石和  $\gamma$ -FeOOH 之间有效的界面结合提升了  $\gamma$ -FeOOH 的稳定性, 抑制了 Fe 离子的析出。

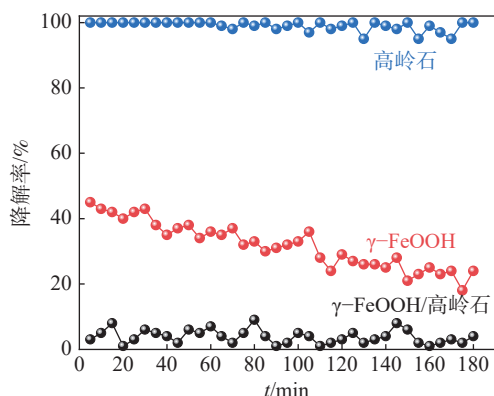
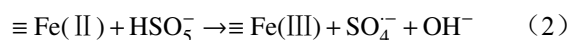
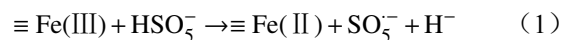


图6 实验所用材料动态降解 BPA 结果

结合前面的表征分析结果与动态降解实验, 得到了  $\gamma$ -FeOOH/高岭石复合材料活化 PMS 降解 BPA 的机理, 以便更加清楚地向学生阐述矿物复合材料的结构与性能之间的构-效关系。首先, 复合材料丰富的孔道结构提升了其对 PMS 和 BPA 分子的捕捉性能。当复合材料与 PMS 分子接触时, Fe(III) 首先会与 PMS 分子发生反应并转化为 Fe(II), 生成  $\text{SO}_5^{\cdot-}$  和  $\text{H}^+$  (式(1)); Fe(II) 随后与 PMS 分子发生反应生成  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ , 并转化为 Fe(III) (式(2))。利用 Fe(II)/Fe(III) 之间的氧化还原循环实现对 PMS 分子的高效活化, 并最终将 BPA 的分子降解为小分子污染物、水和二氧化碳。通过深入、系统分析复合材料对 PMS 的活化

过程, 理解 BPA 降解原理, 有助于学生深入了解矿物强化催化机制, 提升学生独立思考和科研创新能力。



## 5 结束语

本实验内容包括前期文献检索和总结、理论教学、实验装置搭建、实验数据整理与分析、表征结果分析以及催化机理探讨等, 涉及矿物、催化、环境、材料、界面化学等多个学科的知识, 包含矿物材料制备与构-效关系研究。通过本教学实验的训练, 引导学生模拟矿物材料相关科研的全流程, 不仅可以深入了解矿物材料的前沿知识, 而且有助于培养团队合作精神 and 学以致用能力, 提升学生的科研思维 and 创新能力, 为未来解决矿物材料加工与应用过程中复杂工程问题奠定良好的基础。

## 参考文献

- [1] 邵传强. 基于人文背景融合学科核心素养的化学教学设计与实践: 以“含硅矿物与信息材料”教学为例[J]. *化学教学*, 2020(12): 41-45.
- [2] 孙志明, 胡小龙. 海泡石基光催化复合材料制备及甲醛净化性能综合实验教学设计[J]. *实验技术与管理*, 2021, 38(8): 30-34.
- [3] 莫伟, 封金鹏, 杨金林, 等. 新工科建设背景下“粉体工程”课程教学改革探索[J]. *广西大学学报(自然科学版)*, 2021(46): 1404-1408.
- [4] 黄海龙. “以赛促教”推动高等工程教育教学高质量发展[J]. *实验科学与技术*, 2023, 21(4): 44-48.
- [5] 牛花朋, 谢庆宾, 孙晶, 等. 培养学生实践创新能力的矿物岩石实验教学改革[J]. *实验室研究与探索*, 2020, 39(4): 170-173.
- [6] ZHENG X, NIU X, ZHANG D, et al. Metal-based catalysts for persulfate and peroxymonosulfate activation in heterogeneous ways: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132323.
- [7] HAO L, GUO C, HU Z, et al. Single-atom catalysts based on Fenton-like/peroxymonosulfate system for water purification: Design and synthesis principle, performance regulation and catalytic mechanism[J]. *Nanoscale*, 2022, 14(38): 13861-13889.

(下转第 97 页)