

# 新型热电材料的研究动态\*

徐亚东,徐桂英,葛昌纯

(北京科技大学特种陶瓷与粉末冶金研究中心,北京 100083)

**摘要** 半导体热电材料的热电效应有着巨大的应用潜力,但如何提高材料的热电转化效率是目前研究者们探讨的热点问题。介绍了一些有潜力的新型热电材料诸如 Skutterudites、Clathrates、Half-Heusler、准晶体等体系的研究概况,重点介绍了功能梯度热电材料和低维热电材料的研究动态。

**关键词** 热电材料 热电优值 功能梯度材料 低维热电材料

**中图分类号**: TN305.2

## Development Trends of Advanced Thermoelectric Materials

XU Yadong, XU Guiying, GE Changchun

(Special Ceramic and Powder Metallurgy Research Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

**Abstract** The thermoelectric effect of semiconductor thermoelectric materials has greatly potential application prospects, but how to improve the conversion. Efficiency is an attractive problem. In this paper, some promising thermoelectric materials such as Skutterudites, Clathrate, Half-Heusler and Quasi-crystals are introduced emphatically. Moreover, the development trends of functional gradient thermoelectric materials and low dimensional thermoelectrics are introduced.

**Key words** thermoelectric materials, thermoelectric figure of merit, functional gradient materials, low dimensional thermoelectric materials

### 0 引言

随着世界范围内的能源和环境问题日益突出,人们对热电材料的开发和利用日益重视。对热电材料的研究已成为当今材料科学家和能源科学家研究的热点之一。热电材料是利用固体内部载流子和声子的输运及其相互作用来实现热能和电能之间相互转换的半导体功能材料,其具有无机械可动部分、运行安静、小型轻便及对环境无污染等优点,在温差发电和制冷领域具有重要的应用价值和广泛的应用前景。

目前限制热电材料得以大规模应用的问题是其热电转换效率太低。热电材料的热电转换效率可用无量纲热电优值—— $ZT$ 值来表征,这里的  $T$  为绝对温度,  $Z = \alpha^2 \sigma / \lambda$ , 式中的  $\alpha$  为材料的热电势率,即材料的 Seebeck 系数,  $\sigma$  为材料的电导率,  $\alpha^2 \sigma$  又称为材料的功率因子,它决定了材料的电学性能。由  $Z$  的表达式可以看出,要提高材料的热电转换效率,应选用同时具有较大功率因子和尽可能低热导率的热电材料。但事实上由于决定  $Z$  值的 3 个因子是相互关联的参数,都是载流子浓度的函数<sup>[1]</sup>,不可能同时使它们得到优化,这是目前热电材料性能不高的主要原因。

随着材料合成技术的发展,以及应用 X 射线衍射技术和计算机来研究材料能带结构参数等新技术的出现,使得目前热电材料的研究日新月异,除对传统热电材料的进一步研究外,各种新材料也层出不穷。

有关研究者认为,热电材料进一步探索的方向是寻求一种具有大而复杂的晶胞的材料,用重原子加入晶体结构内部可以有效地增加声子的散射,降低材料的热导率。

Slack 描述了可作为候选热电材料的特点。他指出典型的优良热电材料应是窄禁带隙半导体材料,  $E_g = 10K_B T$  (式中  $E_g$  为能带隙宽,  $K_B$  为波尔兹曼常数), 300K 时它等于 0.25eV; 迁移率达  $2000\text{cm}^2/(\text{vs})$ ; 而电导率应最低。于是他指出最好的热电材料应是“声子玻璃电子晶体”——PGEC, 即应同时具有玻璃的热性能和晶体的电性能<sup>[2]</sup>。

为了成功地与其他换能系统竞争,必须使热电材料的  $ZT$  值提高至 1.5~3。其研究的主要途径有: ①研究新材料; ②采用功能梯度材料; ③降低材料的维数。

## 1 新型热电材料的研制

### 1.1 Skutterudite 热电材料

二元 Skutterudite 化合物是体心立方结构,其空间点阵群是  $Im-3$ , 每个单胞中有 8 个  $AB_3$  分子,共 32 个原子,同时还存在 2 个较大的笼状孔隙。二元 Skutterudite 化合物的化学通式为  $AB_3$ , 这里的 A 是金属元素,如 Ir、Co、Rh、Fe 等, B 是 V 族非金属元素,为 As、Sb、P 等。二元 Skutterudite 化合物是窄带隙半导体,其带隙仅为几百毫电子伏,同时此类化合物具有较高的载流子迁移率和中等大小的 Seebeck 系数,但热导率比传统的热电材料要高。此类化合物的显著特点是,外来小原子可以插

\*国家自然科学基金(No. 50042014; No. 60176004); 国家高新技术研究和发展项目(No. 2002AA302406)

徐亚东:男,1976年生,博士,主要从事粉末冶金材料及功能材料的研究 E-mail: xuyadong2005@163.com

入晶体结构的孔隙,在平衡位置附近振动,从而可以有效地散射热声子,大大降低晶格热导率<sup>[3,4]</sup>。

Skutterudite 化合物的热导率主要是由声子来传导,材料的无序性可以降低其晶格热导率,但同时也可能引起电导率的降低。因此在热电材料中,人们设想寻找一种本征晶格热导率较低的半导体材料。Slack 指出,晶格热导率与单胞中原子个数和组成的原子质量成反比,因此有希望的热电材料应具有复杂的结构,即单胞体积很大,组成单胞的原子质量也很大。Slack 进一步的研究表明<sup>[5]</sup>,单胞孔隙中有作“跳动”(rattling)的客位原子插入的笼形化合物会有更低的热导率,而不会对材料电导率产生很大影响,在二元 Skutterudite 化合物的单胞孔隙中插入其他原子所形成的填充式 Skutterudite(Filled Skutterudite)材料应具有此性质。

Skutterudite 在作为实用的热电材料应用时,在孔隙中常通过插入稀土元素来提高其热电性能<sup>[6]</sup>。填充式 Skutterudite 材料单胞中共有 34 个原子,其通式为  $RM_4B_{12}$ ,式中的 R 为稀土元素,如 La、Ce、Pr、Nd;M 是 Fe、Ru、Os 等金属元素。在填充式 Skutterudite 中由于稀土元素 R 和其它原子的键合能较弱,故其在孔隙中一直处于“跳动”状态,这种跳动会对声子产生很大的散射,从而可以大幅度地降低晶格热导率。在这种结构中,插入的客位原子单位越小,质量越大,越有助于热导率的进一步降低。Sb 基的填充式 Skutterudite 化合物之所以有较低的热导率,是因其孔隙适合于稀土原子的插入,并产生有效的振动所致。Nolas 等的研究发现<sup>[7]</sup>,在  $CoSb_3$  的孔隙中部分填充 La,其热导率比孔隙全部填满时更低,这是因为 La 的部分填充,使其在孔隙中作随机分布,从而使其在孔隙中跳动时会产生频率范围更宽的声子散射,同时 La 的 4f 电子也可以对声子产生附加的散射。

目前进一步提高 Skutterudite 材料热电性能的途径有两条:(1)通过各种掺杂调节电学性能;(2)引入额外的声子散射降低晶格热导率,例如同时填充两种或多种元素进入 Skutterudite 化合物的晶格孔隙中。

### 1.2 Clathrates

Clathrates<sup>[8,9]</sup>是一种笼形化合物,与 Skutterudite 有类似的空间结构,也是大晶胞结构,此种材料有两种不同的结构:第一种结构表达式为  $X_8E_{46}$ ,第二种结构表达式为  $X_8Y_{16}E_{136}$ ,其中 X、Y 为碱金属或碱土金属;E 为四族元素 Si、Ge、Sn 等原子。笼形化合物具有较低的热导率。研究者认为<sup>[10]</sup>,这是由于 A 位元素离子振动产生低频声子,与笼式框架相互作用导致共振散射而降低了材料的热导率。笼式化合物一个明显的特征是:可以通过控制笼中原子的尺寸、价态和浓度来改变其热电性能。目前已有大量关于这类化合物的实验和理论方面的研究,并且已经取得了很多有意义的成果。

### 1.3 Half-Heusler

Half-Heusler<sup>[11,12]</sup>也是一种大晶胞体系,其一般表达式为  $MNiSn$ (M 为 Zr、Hf、Ti), $TiNiSn$  合金是一种典型的 Half-Heusler 合金,它的特点是具有高塞贝克系数( $40\sim 250\mu V/K$ )、低电阻率( $0.1\sim 8\Omega\cdot cm$ ),但热导率亦较高,约为  $10W/(m\cdot K)$ 。很多研究工作的目标是降低其热导率,如掺杂、形成固溶体、减小晶粒尺寸等途径。Browning 等<sup>[13]</sup>曾研究通过合金取代(如 Hf 取代 Zr、Pd 取代 Ni)对  $ZrNiSn$  化合物热电性能的影响,发现尽

管其热导率和电阻率有所降低,但同时 Seebeck 系数也有较大的降低,从而导致无量纲优值降低。因此他们认为  $TiNiSn$  基合金不是理想的热电材料,进而转向对  $TiNiSn$  基合金的研究,结果表明,经合金取代,其热电性能有较大地改善,但热导率有待于进一步降低。目前,Half-Heusler 合金的最佳成分还在研究之中,但此类材料的热电应用前景无疑是巨大的。

### 1.4 准晶材料

准晶材料由于具有非常低的热导率,类似于玻璃,因此在热电材料领域具有相当大的吸引力。同时由于它的 Seebeck 系数较低,热电优值也相对较低,如果能找到合适的方法来明显增大 Seebeck 系数也可望获得较高的热电优值。准晶材料具有 5 重对称性,它的费米表面具有大量的小缺口,可利用温度变化式缺陷破坏这些小缺口,进而改变费米面的形状,从而达到提高 Seebeck 系数的效果。通过掺杂第四种元素,Seebeck 系数也有所改观。另外准晶材料具有不寻常的宽温度带适应性。这种适应性与声子辅助跃迁传导有关,并使 Seebeck 系数和电导率随温度升高而增大,而热导率则随温度升高而平缓增加,结果使温差电优值显著增加。

## 2 功能梯度材料(FGM)

热电材料只有在一定的使用温度范围内才有比较窄的高效率区,而且一般存在最佳电荷载体浓度值。从另一个角度来说,由于热电材料是在一定的温差条件下工作的,因而在材料的应用及开发上就必须考虑按照性能指数曲线所显示的温度区域选择合适的材料或是研制适用于某一温度范围内的高热电转化效率的材料。

利用传统方法进一步提高热电材料的热电优值来获得更高的热电转化效率是极其困难的。材料的梯度化技术赋予材料新的活力,梯度热电材料是由日本学者率先提出并着手进行研究的<sup>[14]</sup>。利用热电材料的梯度化技术可以拓宽其温度适应区域,大幅度提高其热电转化效率<sup>[15]</sup>。

热电材料的梯度结构包括载流子浓度的梯度化和叠层热电材料结合界面的梯度化。在不同的温度下,热电材料具有不同的最佳载流子浓度值,利用热电材料适用的温度范围内,适当控制载流子浓度,使其沿材料连续变化,以保证整体材料在相应的温度区间都有最佳的载流子浓度,这样就能充分利用材料使用环境的热能源,在较宽的温度范围内得到较高的热电性能指数,从而提高材料在其适用温度区域内的转换效率。利用梯度化技术,可以将不同热电材料制备成功能梯度材料(FGM),即把适用于不同温度区域的热电材料通过复合成梯度材料,使单一材料在各自对应的温度区域内都保持最高的热电转换效率,从而充分发挥不同材料的作用,进一步拓宽了热电材料的适用温度区域,可以得到更高的热电转换效率。理论计算表明,这种梯度化热电材料的综合转换效率将达到  $15\%\sim 16\%$ ,比均质热电材料的最高效率高 1 倍以上<sup>[15]</sup>。

梯度热电材料的每层之间只有真正实现连续过渡,才能消除梯度层之间的界面,对于分段的 FGM,各个单体材料一般通过插入过渡层的方法来避免或减少因结合界面的存在引起的电导率下降及热导率升高等问题,因此发展材料的制备技术是研制梯度热电材料的关键。

### 3 低维热电材料

理论研究及实验结果都表明,降低材料维数可以提高热电材料的  $ZT$  值<sup>[16]</sup>。原因在于降低维数:(1)提高了费米能级附近的态密度,从而提高了 Seebeck 系数;(2)由于量子约束、调制掺杂和  $\delta$  掺杂效应,提高了载流子的迁移率;(3)更好地利用多能谷半导体费米面的各向异性;(4)增加了势阱壁表面声子的边界散射,降低了晶格热导率。

#### 3.1 超晶格热电材料

Hicks 等<sup>[17,18]</sup>首先研究了超晶格量子阱结构对热电效应的影响,认为使用超晶格可以获得高的热电优值。由于超晶格量子阱的超周期性和量子禁闭效应,使载流子的能带分裂为许多子能带,产生不同于常规半导体的输运特性,如其电子和空穴的迁移率都比块体材料大得多<sup>[19]</sup>。研究者认为,超晶格量子阱的  $ZT$  值提高原因在于:一方面超晶格量子阱的载流子被限制在二维平面运动,增加了热电动势率和电导率,另一方面多层化引起的声子界面散射增加及声子的量子禁闭效应,减小了热电材料的热导率<sup>[20,21]</sup>。Koga 等研究认为,通过减小维数可以使费米能级附近的电子态密度有很大的提高。超晶格多量子阱(MQW)的载流子输运使  $ZT$  值提高的原因在于:(1)在一给定的载流子浓度下,相对于块体热电材料其热电动势提高了;(2)由于  $\delta$  层掺杂和掺杂调制技术,超晶格量子阱结构可提高量子阱中的载流子迁移率。通过调制掺杂如在势垒层中掺杂施主,电子由势垒层的导带进入阱层的导带,而电离施主留在势垒层中,这样在势阱运动的电子就不会受到电离施主的散射,从而显著提高了载流子的迁移率。T. Harman 等对  $\text{PdSe}_x\text{Te}_{1-x}/\text{PdTe}$  量子点超晶格材料进行了研究,结果表明,其热电优值可达相同体材料的 2 倍。

#### 3.2 纳米线和纳米管热电材料

由于量子线可以比量子阱能进一步提高能态密度,对更低维度结构理论的计算结果表明,纳米线可能比超晶格有更好的热电性能<sup>[22]</sup>。浙江大学赵新兵教授首次<sup>[23]</sup>采用水热法合成了  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  化合物纳米管和纳米囊(直径为 100nm),将其加入到 N 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  热电材料中形成纳米复合材料,与传统区熔法制得的材料相比,其电导率得到明显的提高,同时热导率明显降低, $ZT$  值达到了 1.0 以上,超过了 Tritt 等<sup>[24]</sup>报道的商用热电器件的最高  $ZT$  值,该成果为高性能热电材料的研究开拓了新的研究方向。

目前有关纳米线提高热电性能的研究刚起步,能证明纳米线比超晶格或块体更能提高热电性能的实验不多。

#### 3.3 纳米复合热电材料

纳米复合结构热电材料是指在热电材料中掺入纳米尺寸的杂质相,如掺入纳米颗粒或引入纳米尺寸孔洞等。Vining<sup>[25]</sup>的理论计算表明,加入自由分散的纳米颗粒能减小热导率。Klemens<sup>[26]</sup>也预计当外加颗粒的尺寸足够小时,材料的热导率将大幅度下降而不影响其电传输性能。

固体理论表明,纳米颗粒掺入引起声子传输过程中强烈的散射效应是提高纳米复合热电材料热电性能的主要原因。在热电半导体材料中电量的载体是电子和空穴,而热量是由晶格振动和声子传输决定。在传输过程中,电子(空穴)有 2 个特征长度数值,即波长  $\lambda$  和平均自由程  $L$ 。当半导体的内部结构尺寸

和  $L$  尺寸相近时,强烈的边界效应就会发生。当尺寸大约为声子平均自由程的纳米颗粒分散在合金中,声子被散射的频率增加,导致热导率降低。而电子的平均自由程则比纳米颗粒的尺寸大得多,因此掺入的纳米相颗粒对电导率的影响很小。同理,当材料引入纳米尺寸的孔洞时也能达到类似的效果。

Worlock<sup>[27]</sup>最早研究了纳米颗粒加入后的声子散射作用。近几年的研究发现在热电材料中加入化学性质稳定的纳米颗粒确实可以提高热电材料的  $ZT$  值,如加入体积比为 2%~10%、直径为 40Å 的 BN 纳米颗粒能使 SiGe 合金的热导率降低 40%<sup>[28]</sup>。

目前对纳米复合热电材料的研究较少,研究工作还有待于进一步完善,在纳米颗粒分散、制备工艺及特性研究等方面都有许多工作要做。

### 4 结束语

由于近年来环境和能源问题日益严峻,热电转换技术已经得到日、美、欧等先进国家的普遍重视,目前已有一部分成果得到了应用。无庸讳言,我国在此领域的研究仍处于研究和发展阶段,与发达国家还有较大的差距。随着科学技术的发展,相信在不久的将来,热电材料的普遍应用一定会给社会的发展带来一次新的飞跃。但要实现这一目标,还有大量的工作要做。

(1)从理论和实验上研究材料的制备工艺、显微结构等对材料热电性能的影响,特别应加强对低维热电材料、功能梯度热电材料及复合热电材料的研究。

(2)在量子理论及能带理论的指导下,在更大范围内寻求更高  $ZT$  值的新型热电材料。

(3)加强器件的制作工艺研究,以加快热电材料的实用化进程。

### 参考文献

- Ding Z F. A new solution chemical method to make low dimensional thermoelectric materials. *J Alloys Comp*, 2003, 350(2): 313
- Slack G A. New materials and performance limits for thermoelectric cooling. Rowe D M *CRC Handbook of thermoelectrics*. Boca Raton: CRC Hress, 1994. 407
- Shi X, Zhang W. Filling fraction limit for intrinsic voids in crystals: doping in skutterudites. *Phys Rev B*, 2005, 95: 185503
- Berardan D, Codart C. Chemical properties and thermopower of the new series of Skutterudite  $\text{Ce}_{1-p}\text{U}_p\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ . *J Alloys Comp*, 2003, 351: 18
- Williams R K. Filled skutterudites: a new class of thermoelectric materials. *Science*, 2004, 272: 1325
- Singh David J, Feldman J L. First principles studies of novel thermoelectric materials. 18<sup>th</sup> International conference on thermoelectrics. Boston USA: IEEE Inc, 1999. 447
- Mi J L, Zhao X B. Solvothermal synthesis of nanostructured ternary Skutterudite  $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Sb}_3$ . *J Alloys Comp*, 2005, 399: 260
- Goldsid H J, Nolas G S. A review of the new thermoelectric materials. Proc 20<sup>th</sup> inter conf thermoelectrics. Beijing China: IEEE Inc, 2002. 1

(下转第 11 页)

- 24 Zhu C, Zhang Y G, Li A Z, et al. Comparison of thermal characteristics of antimonide and phosphide MQW lasers [J]. *Semiconductor Sci Techn*, 2005, 20:563
- 25 Zhu C, Zhang Y G, Li A Z, et al. Heat management of MBE-grown antimonide lasers [J]. *J Crystal Growth*, 2005, 278:173
- 26 Bradshaw J L, Breznay N P, Bruno J D, et al. Recent progress in the development of type II interband cascade lasers [J]. *Physica E*, 2004, (20):479
- 27 Bleuel T, Muller M, Forchel A.  $2\mu\text{m}$  GaInSb-AlGaAsSb distributed-feedback lasers [J]. *IEEE Photon Techn Lett*, 2001, 13(6):553
- 28 Hummer M, Rossner K, Benkert A, et al. GaInAsSb-AlGaAsSb distributed feedback lasers emitting near  $2.4\mu\text{m}$  [J]. *IEEE Photon Techn Lett*, 2004, 16(2):380
- 29 Bewley W W, Felix C L, Aifer E H, et al. Above-room-temperature optically pumped midinfrared W lasers [J]. *Appl Phys Lett*, 1998, 73:3833
- 30 Felix C L, Bewley W W, Olafsen L J, et al. Continuous-wave type-II "W" lasers emitting at  $\mu = 5.4\sim 7.1\mu\text{m}$  [J]. *IEEE Photon Techn Lett*, 1999, 11:964
- 31 Yang R Q, Lin C H, Chang P C, et al. Mid-IR interband cascade electroluminescence in type II quantum wells [J]. *Electron Lett*, 1996, 32:1621
- 32 Yang R Q, Lin C H, Murry S J, et al. Interband cascade light emitting diodes in the  $5\sim 8\mu\text{m}$  spectrum region [J]. *Appl Phys Lett*, 1997, 70:2013
- 33 Yang R Q, Bruno J D, Bradshaw J L, et al. Interband cascade lasers: progress and challenges [J]. *Physica E*, 2000, 69:1256
- 34 Bradshaw J L, Bruno J D, Pham J T, et al. Continuous wave operation of type-II interband cascade lasers [J]. *IEEE Proc Optoelectron*, 2000, 147(3):177

(责任编辑 钟 浩)

(上接第 3 页)

- 9 Nolas G S. Transport properties of tin clathrates. *Proc 18<sup>th</sup> int conf thermoelectrics*. Boston USA: IEEE Inc, 1999. 494
- 10 Nolas G S, Yang J. Transport properties of  $\text{CoGe}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ . *Phys Rev B*, 2003, 68(19):56
- 11 Yoshiyuki, Kawaharada, Ken Kurosuki. High temperature thermoelectric properties of  $\text{CoTiSb}$  half-Heusler compounds. *J Alloys Comp*, 2004, 384:308
- 12 Yoshiyuki, Kawaharada, Ken Kurosuki. High temperature thermoelectric properties of  $\text{CoNb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sn}_{1-y}\text{Sb}_y$  half-Heusler compounds. *J Alloys Comp*, 2004, 377:312
- 13 Xia Y, Bhattacharya S. The transport properties of  $\text{ZrNiSn}$ . *J Appl Phys*, 2003, 88(4):1997
- 14 新野正立. 机械合金化-脉冲通电制备梯度  $\text{Mg}_2\text{Si-FeSi}_2$  热电材料. 倾斜机能材料研究会会报, 2004, 9:11
- 15 Caillat T, Fleurial J P. Development of high efficiency engineered thermoelectric unicouples. *The 20<sup>th</sup> Int Conf on Thermoelectrics*, 2003. 282
- 16 Dresselhaus M S, Koga T. Low dimensional thermoelectrics in proceedings 16<sup>th</sup> international conference on thermoelectrics. ICT 97 Piscataway, USA, IEEE, 1997. 12
- 17 Hicks L D, Dresselhaus M S. Use of quantum-well superlattices to obtain a high figure of merit from nonconventional thermoelectric materials. *Appl Phys*, 2003, 63(23):3230
- 18 Hicks L D, Dresselhaus M S. Effect of quantum-well structures on the structure on the thermoelectric figure of merit. *Phys Rev B*, 2003, 47(19):12727
- 19 夏建白, 朱邦芬, 黄昆. 半导体超晶格物理, 上海: 上海科学技术出版社, 1995
- 20 Broido D A, Reinecke. Use of quantum-well superlattices to obtain high figure of merit from nonconventional thermoelectric materials. *Comment Appl Phys Lett*, 2004, 67(8):1170
- 21 Balandin A, Wang K L. Effect of phonon confinement on the thermoelectric figure of merit of quantum wells. *J Appl Phys*, 2003, 84:6149
- 22 Koga T, Sun X. Carrier pocket engineering to design superior thermoelectric materials using GaAs/AlAs superlattices. *Appl Phys Lett*, 2002, 73(20):2950
- 23 Ji X H, Zhao X B. Thermoelectric  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nanotubes and nanocapsules prepared by hydrothermal synthesis. 23<sup>th</sup> International conference on thermoelectrics. Adelaide: Austria IEEE Inc, 2004. 494
- 24 Tritt T M. Strategies for the investigation of new bulk materials for thermoelectric applications. *Science*, 1999, 283:804
- 25 Vining C B. A model for the high-temperature transport properties of heavily doped n-type silicon-germanium alloys. *Phys Rev*, 1996, 147:636
- 26 Slack G A, Hussain M A. The next generation of thermoelectric materials. *J Appl Phys*, 1991, 70:2694
- 27 Vining C B. Vibration properties of tin clathrate materials. *Mater Soc Symp proc*, 1991, 234:95
- 28 Klemens P G. Crystals structure of hafnium pentatelluride. *Acta Chem Scand*, 1973, 27(7):2367

(责任编辑 邓小军)