

复合模板合成介孔二氧化钛分子筛及其脱模

柳 强, 田从学, 张 昭

(四川大学 化工学院, 成都 610065)

摘 要: 以工业 TiOSO_4 液为钛源, 通过 CTAB 和 P-123 超分子复合模板诱导钛热水解自组装合成介孔分子筛前驱体, 研究臭氧氧化、萃取、煅烧及综合脱模等对介孔 TiO_2 结构的影响。采用化学分析、XRD、FT-IR、TG、SEM 和 BET 等测试技术对样品进行表征。结果表明: 水热处理的前驱体为锐钛相介孔 TiO_2 ; 经臭氧氧化、分步萃取及多步煅烧脱模的综合脱模路线所得产物 TiO_2 含量高达 92.1%(质量分数), 比表面积为 $133 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 4.65 nm 。

关键词: 介孔二氧化钛; 工业 TiOSO_4 液; 脱模; 臭氧氧化; 萃取; 分步煅烧

中图分类号: TQ 424.25; O 614.41

文献标识码: A

Composite template synthesis of mesoporous titania and its template removal

LIU Qiang, TIAN Cong-xue, ZHANG Zhao

(School of Chemistry Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Using composite surfactant template (CTAB/P-123) as structure directing agent, the precursor of mesoporous titania with anatase phase was prepared via supra-molecular self-assembly route from industrial TiOSO_4 solution under thermal hydrolysis condition. The influence of different template removal methods on the mesoporous structure was investigated, such as ozone oxidation, organic extraction, calcination and their combination. The obtained mesoporous titania was characterized by chemical analysis, X-ray diffractometry, Fourier transform infrared, thermal gravity analysis, scanning electron microscopy and Brunauer-Emmett-Teller analysis technology. The results show that the as-synthesized mesoporous precursor has anatase phase under hydrothermal treatment. After combining template removal treatment, i.e. ozone oxidation to decompose the templates first, step-by-step extraction second, and multi-step calcination last, TiO_2 content of the mesoporous product is 92.1% (mass fraction), with specific surface area of $133 \text{ m}^2/\text{g}$ and average aperture of 4.65 nm .

Key words: mesoporous titania; industrial TiOSO_4 solution; template removal; ozone oxidation; extraction; multi-step calcination

1992 年 Kresge 等^[1]首次报道使用烷基季铵盐阴离子表面活性剂合成 M41S 介孔分子筛。后来人们又合成了大量的硅基介孔材料, 如 HMS、MSU-X、SBA-n 系列、KIT-1、CMI-1 等^[2-7]。但传统 SiO_2 介孔分子筛因离子交换能力小, 酸含量及酸强度低, 催化氧化能

力差而影响其应用。而规则孔道结构和大比表面积的介孔 TiO_2 分子筛具有优异的吸附性能^[8], 在催化氧化、光催化等方面表现出比 TiO_2 纳米粒子材料更高的活性。近年来, Antoneli 等^[9]首次以烷基磷酸盐阴离子表面活性剂作为模板, 采用改进的溶胶-凝胶工艺合成

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50474071)

收稿日期: 2006-07-06; **修订日期:** 2007-03-12

通讯作者: 张 昭, 教授; 电话: 028-85405322; E-mail: z Zhang@scu.edu.cn

纯二氧化钛介孔材料。后来研究者采用表面活性剂或非表面活性剂作模板剂或非模板法合成介孔 TiO_2 分子筛^[10-14]。模板法制备介孔 TiO_2 的不足之处是脱除模板困难。常规低温脱模难于使模板脱除干净, 煅烧脱模时由于孔壁晶化及 TiO_2 晶型转变, 易造成介孔 TiO_2 结构的破坏。因此, 要制备结构稳定、孔道畅通且有特定表面性质的非硅基分子筛, 脱除模板剂等客体分子是扩展分子筛类型及相关催化材料的关键问题。目前已有研究采用化学反应法^[15-17]和溶剂萃取法^[18-19]进行脱模, 而关于介孔 TiO_2 制备过程中脱模工艺研究尚不多见。

介孔 TiO_2 分子筛的合成大多采用价格昂贵、需通过复杂化学反应得到的钛酸酯或钛醇盐作起始钛源, 单一模板剂作结构导向剂, 所得介孔产物成本高, 热稳定性差。本文作者以硫酸法钛白生产过程中廉价的工业 TiOSO_4 液为起始钛源, CTAB 和 P-123 为复合模板剂, 通过超分子诱导自组装合成介孔 TiO_2 分子筛前驱体, 比较氧化脱模、萃取脱模、煅烧脱模及综合脱模等不同脱模方法对介孔 TiO_2 分子筛结构的影响, 研究介孔 TiO_2 分子筛的新合成路线和脱模方式。

1 实验

1.1 原料

$\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ (P-123), 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB), 三乙醇胺(TEA), 正戊醇, 无水乙醇, 硅酸钠, 浓盐酸等均为分析纯试剂。 TiOSO_4 液为工业原料, 取自攀钢集团钛业公司, 其成分为: TiO_2 含量为 230 g/L, 酸钛比为 1.90(质量比), 铁钛比为 0.19, 密度为 1.66 g/mL。

1.2 分子筛前驱体的制备与脱模实验

1) 前驱体制备: 取 200 mL 工业 TiOSO_4 液用电炉加热至 100 °C, 搅拌 15 min。取定量 CTAB、P-123 和硅酸钠溶于 400 mL 水中, 原料摩尔比为: $x(\text{Ti}):x(\text{CTAB}):x(\text{P-123}):x(\text{Si})=1:0.2:0.02:0.02$; 再量取 TEA 10 mL, 正戊醇 10 mL 加入其中, 搅拌混匀, 配制成复合模板剂溶液, 并将其置于 70 °C 的恒温油浴中搅拌 10 min。取 100 mL 复合模板剂溶液入置于 70 °C 的恒温油浴的三颈瓶中, 再加入 20 mL 前述热钛液, 磁力搅拌, 滴加 1:1 氨水调节溶液 pH 值直至溶液呈土灰色, 产生晶种。然后分别将余下的钛液和复合模板剂溶液倒入保温滴液漏斗中, 以 3 滴/s 的速率滴入三颈瓶中。混合物在 70 °C 下搅拌反应 4 h 后, 转入水热釜中于

110 °C 水热晶化 12 h。取出晶化产物自然冷却后进行减压抽滤, 水洗、醇洗后于 80 °C 烘干 3 h 得到前驱体 PT。

2) 臭氧氧化脱模: 取定量前驱体连同臭氧发生器一起放入干燥器中, 密封, 臭氧氧化 12、24、36 和 48 h 后, 依次得到样品 PTO1、PTO2、PTO3 和 PTO4。

3) 萃取脱模: 取定量氧化脱模样品 PTO3 进行分级萃取脱模, 萃取时按每克前驱体每次用 5 mL 浓盐酸和 25 mL 无水乙醇作萃取剂($c(\text{H}^+)=2 \text{ mol/L}$), 于 80 °C 恒温油浴中磁力搅拌萃取脱模 6 h, 趁热减压抽滤, 水洗, 醇洗, 放入烘箱于 80 °C 干燥 3 h。萃取脱模 1 次、2 次、3 次和 4 次, 分别得到样品 PTE1、PTE2、PTE3 和 PTE4。

4) 煅烧脱模: 取萃取脱模后样品 PTE4 置于马弗炉中, 升温速率为 10 °C/min, 125 °C 煅烧 1 h, 300 °C 煅烧 1 h, 450 °C 煅烧 2 h, 得到白色介孔 TiO_2 粉末, 即综合脱模样品 PTC。

1.3 测试表征

样品的低角及广角 X 射线衍射分析在 PHILIPS 公司 X'Pertpro MPD X 射线衍射仪上进行, 采用 $\text{Cu K}\alpha_1$ 射线, 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 低角扫描范围(2θ)为 1°~10°, 扫描步长为 0.01°; 广角扫描范围(2θ)为 20°~70°, 扫描步长为 0.02°。样品的红外吸收光谱(FT-IR)测试在美国 Nicolet-560 型傅立叶转换红外光谱仪上进行, 采用 KBr 压片, 测试波数为 400~4 000 cm^{-1} , 最大分辨率为 0.05 cm^{-1} , 扫描速度为 20 $\text{cm}^{-1}/\text{min}$ 。采用热重分析仪(TG/DTA-6300, 日本精工公司)分析样品的质量损失情况; 用 JSM-5900LV 扫描电子显微镜观察产物的显微形貌及粒子尺寸大小; 用 Quantachrome 仪器公司的 Nova 比表面及孔径分析仪测定液氮温度(-196 °C)下样品的 N_2 吸附脱附等温线, 用 BET 方程计算比表面积, BJH 法计算样品的孔径分布。

2 结果与讨论

2.1 前驱体的相结构分析

合成的 TiO_2 介孔分子筛前驱体 PT 的低角及广角 XRD 谱如图 1 所示。由图 1(a)可见, PT 出现强的衍射峰, 峰形尖且窄, 表明前驱体具有孔道结构。依据低角衍射峰的 2θ 值由 Bragg 方程计算晶面距 d 值, 如表 1 所示。随着前驱体经过臭氧氧化、萃取、煅烧脱模处理后, 衍射强度变低, 且低角衍射峰逐渐向高角

区偏移, 这表明孔道逐渐缩小, 这是由于模板剂在孔道中起到结构支撑作用, 随着其逐渐脱除, 孔壁不断收缩, 孔道变窄, 因此样品的比表面积降低。

图 1(b)所示的衍射峰位置与相对强度与锐钛型 TiO₂ 标准卡片(JCPDS 21-1272)基本一致, 为四方相锐钛型 TiO₂, 属 I41/amd 空间群。广角衍射峰强度较大, 这是因为经过长时间水热处理后, 结晶度提高, 晶粒长大, 这与 Tan 等^[20]的实验结果一致。以锐钛相 TiO₂ 的(101)晶面为基准, 根据 Scherrer 公式^[21]计算 TiO₂ 晶粒度 $L_{(101)}$, 计算结果及 BET 测试数据见表 1。

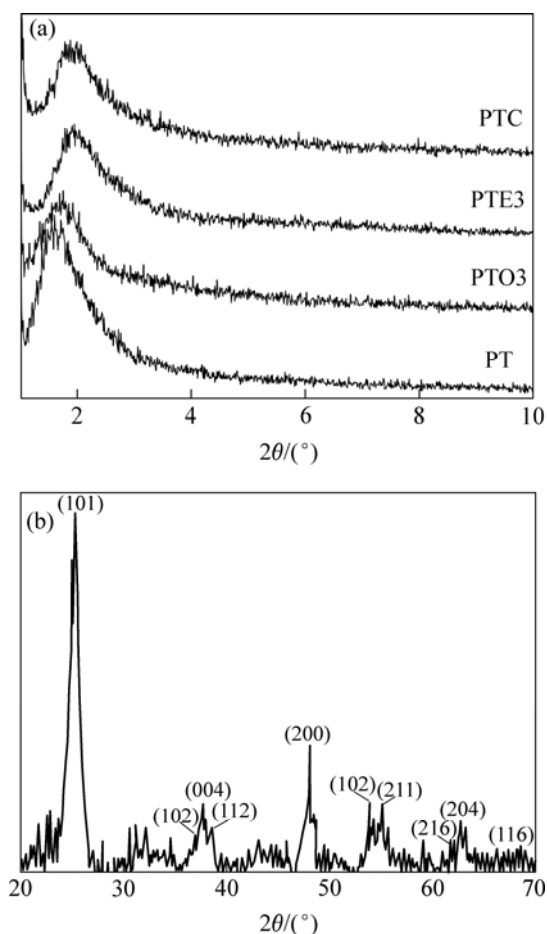


图 1 样品低角 XRD 谱(a)和 PT 广角 XRD 谱(b)
Fig.1 Low-angle XRD pattern for samples(a) and wide-angle XRD pattern for PT(b)

表 1 样品的 XRD 及比表面积分析结果
Table 1 Analysis results of XRD and specific surface area for samples

Sample	$2\theta/$ (°)	$d/$ nm	$L_{(101)}/$ nm	$S_{BET}/$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)
PT	1.62	5.43	13.16	279
PTO3	1.74	5.08	12.42	229
PTE3	1.92	4.61	10.12	170

PTC 1.93 4.58 18.64 133
 XRD 分析及比表面积 S_{BET} 计算结果表明, 前驱体为锐钛相 TiO₂ 介孔分子筛, 比表面积为 279 m^2/g 。

2.2 臭氧氧化脱模

臭氧能在一定条件下将一般有机物氧化成二氧化碳和水。氧化脱模样品的低角 XRD 谱如图 2 所示。与 PT 相比, 随着臭氧氧化时间的增加, 样品衍射峰强度减小, 部分衍射峰宽化且逐渐向高角区偏移, 使得 d 值变小。这表明随着模板剂被氧化的程度增加, 孔道内部模板剂减少, 在毛细管力作用下孔道逐渐缩小, 而且由于孔道不同深度氧化程度的不同, 导致收缩情况差异, 使其峰宽化。当前驱体被臭氧氧化 48 h 时, 由于氧化反应产生的水分积累, 使得孔道内有较多水分, 起到一定结构支撑作用, 孔径有增大趋势, 表现为衍射峰向低角度方向移动(图 2 中 PTO4 的曲线)。根据样品 PTO3 的 FT-IR 谱(图 3), PTO3 在 2 800~

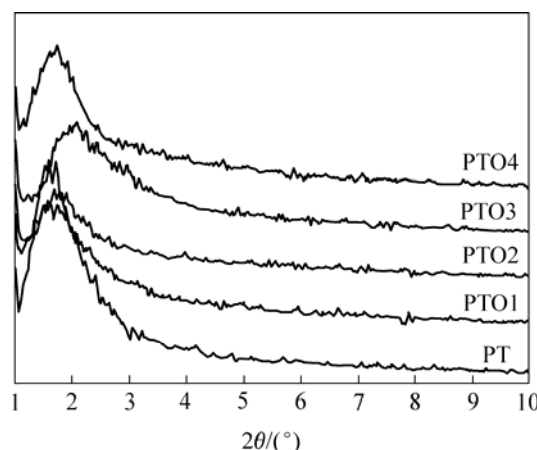


图 2 臭氧氧化脱模样品的低角 XRD 谱
Fig.2 Low-angle XRD patterns for samples with ozone oxidation treatment

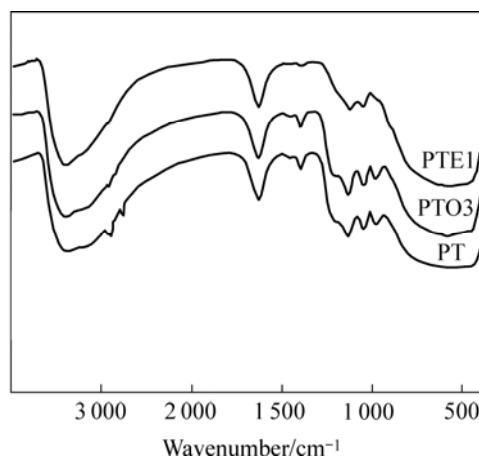


图 3 脱模样品的 FT-IR 谱

Fig.3 FT-IR spectra for samples

2 900 cm^{-1} 处是烷基链中的 C—H 伸缩振动峰和 1 500 cm^{-1} 处 C—H 弯曲振动峰比 PT 的都有所减弱, 表明臭氧氧化脱除了部分模板剂。这与 Keene 等^[17]的实验结果吻合。

2.3 萃取脱模

分级萃取脱模所得样品的总钛含量测定参照《攀钢集团钛业公司企业标准分析检验规程》, 并假设前驱体仅由 TiO_2 和模板剂组成来计算脱模量。计算分析结果如表 2 所示。

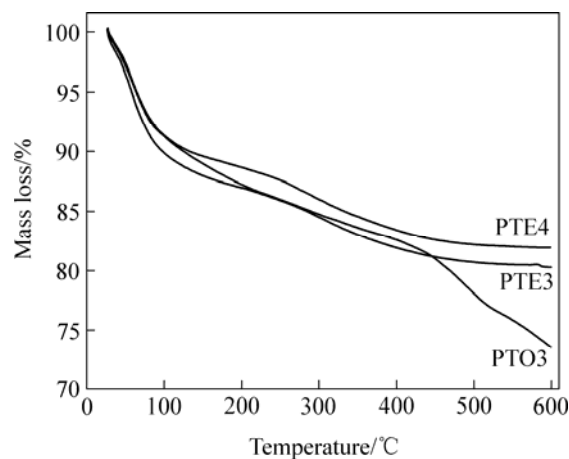
表 2 样品的总钛含量(以 TiO_2 计)及脱模量**Table 2** Content of total titanium in samples measured by TiO_2 and content of template removal

Sample	Time of extraction/h	w(TiO_2)/%	Content of templates removal/%
PTO3	0	70.00	0
PTE1	6	82.15	41.0
PTE2	12	83.65	45.8
PTE3	18	84.95	50.5
PTE4	24	86.00	52.5

随着萃取时间的增长(每 6 h 换新萃取液), 产物中总钛含量增加, 表明酸性乙醇萃取剂能有效萃取脱除前驱体中的模板剂。第一次萃取能大量脱除模板剂(约 41.0%), 后续萃取脱除模板剂量明显减少。这是因为第一次萃取不仅能脱除介孔中的大部分模板剂, 而且还能洗涤出介孔材料表面吸附的杂质, 这与观察到第一次萃取液十分浑浊的实验现象吻合。由于模板剂分子的尺寸与孔径大小相近, 又与前驱体骨架往往存在较强的相互作用, 故使得后续萃取脱模量明显减少。

一次萃取样品 PTE1 的红外光谱如图 3 中所示, 在 3 300~3 500 cm^{-1} 出现一条由 O—H 伸缩振动引起的宽谱带, 在 1 600 cm^{-1} 处出现结合水 H—O 弯曲振动引起的谱带, 在 1 300~500 cm^{-1} 区间的各种谱带则来自二氧化钛晶体中 Ti—O 键伸缩振动和分子筛骨架振动。与 PTO3 相比, PTE1 在 2 800~2 900 cm^{-1} 处烷基链中的 C—H 伸缩振动峰和 1 500 cm^{-1} 附近 C—H 弯曲振动峰明显减弱, 表明采用盐酸和无水乙醇作萃取剂降低了阳离子表面活性剂的表面活性, 能有效脱除样品中的有机模板剂。这与 Jones 等^[18]报道的酸性条件下对脱除阳离子表面活性剂比较有利的实验结果一致。王文宝等^[22]采用 pH 13 的乙醇水溶液萃取脱除 CTAB 模板剂失败, 也反证了这点。PTE3、PTE4 及

PTO3 样品的热重分析如图 4 所示, 经多级萃取后, 质量损失明显减小, 表明模板剂含量减少, 这与表 2 的分析结果一致。

**图 4** 样品的热重分析**Fig.4** Thermal gravity analysis for samples

2.4 煅烧脱模

高温煅烧对材料的结构影响比较大, 无机骨架网络的收缩导致介观结构破坏是最常见的影响。He 等^[23]提出二步煅烧脱模法以利于孔道结构稳定。因此这里采用多步煅烧以减小由于高温带来结构收缩破坏的影响, 稳定介孔结构。经臭氧氧化、萃取和三步煅烧脱模的样品 PTC 的低角 XRD 谱如图 1(a)所示。样品衍射峰强度与前驱体的相比有所减弱, 由于高温时骨架收缩造成了衍射峰向高角度偏移约 0.25° , 但衍射峰依然明显, 萃取后 PTE3 样品的 d 值变化不大, 表明经臭氧氧化、萃取、分步煅烧的综合脱模过程后, 样品仍具有较好的介观结构。经煅烧处理后, PTC 样品的孔壁晶化度提高, 晶粒度明显增大(表 1)。样品 PTC 的扫描电镜照片如图 5 所示, 基本为类球形颗粒, 粒径在 0.1 μm 左右, 有部分团聚体。

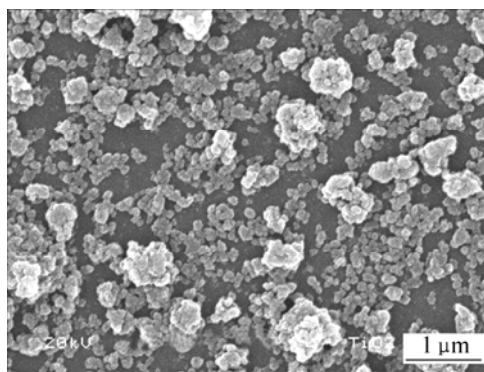
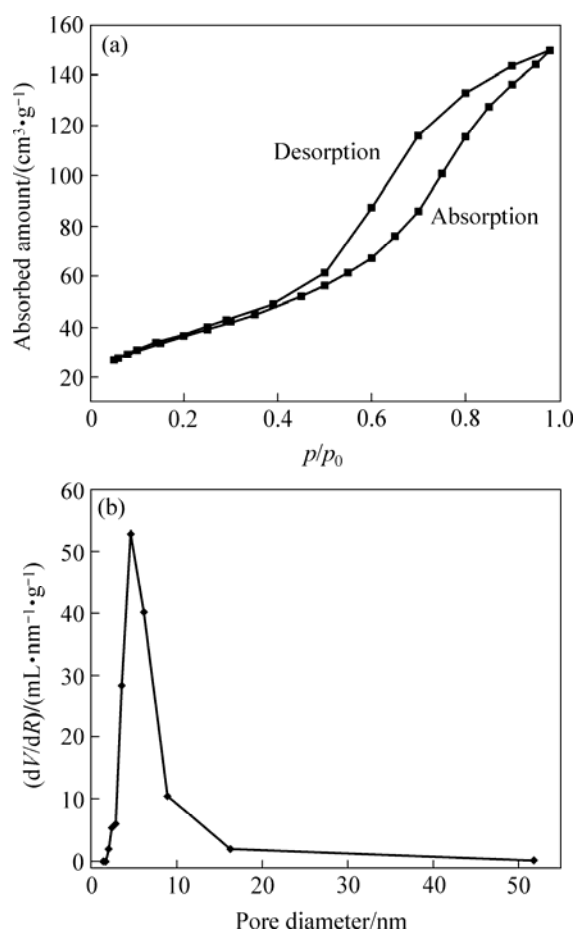
**图 5** 样品 PTC 的 SEM 照片

Fig.5 SEM image of sample PTC

样品 PTC 的氮气吸附—脱附等温线与孔径分布曲线如图 6 所示。图 6(a)所示的氮气吸附—脱附等温曲线与典型介孔结构的第 IV 类 Langmuir 吸附脱附等温线相似, 在相对压力为 0.3~0.8 时上升较快, 出现由毛细管凝聚现象引起的滞后环。由图 6(b)可见, 样品孔径分布较窄, 最可几孔径在 3.6 nm 左右。通过氮气吸附脱附等温曲线计算可得: $S_{\text{BET}}=133 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔容 $V_{\text{p}}=0.23 \text{ cm}^3/\text{g}$, 平均孔径 $D_{\text{BJH}}=4.65 \text{ nm}$ 。与未脱模前驱体 PT 相比, 比表面积下降较大, 可能因为随着模板剂的逐步脱除, 孔道结构失去模板剂的支撑, 在煅烧过程中孔结构有所收缩而导致比表面积降低。

**图 6** PTC 的氮气吸附—脱附等温线(a)与孔径分布曲线(b)**Fig.6** N_2 absorption—desorption isotherms (a) and pore diameter distribution(b) for PTC

3 结论

1) 以硫酸法钛白粉生产工艺中的工业 TiOSO_4 液为钛源, CTAB 和 P-123 为复合模板剂, 通过超分子模板诱导自组装水热合成路线可制备出锐钛型介孔

TiO_2 分子筛。

2) 臭氧氧化能够分解和部分脱除模板剂, 减小后续脱模阻力。

3) 采用 H^+ 浓度为 2 mol/L 的盐酸和无水乙醇作萃取剂, 分级萃取脱模效果良好, 经 24 h 萃取后, 模板剂脱除率达 52.5%。

4) 采用臭氧氧化, 再萃取, 然后分步煅烧(125 °C 煅烧 1 h, 300 °C 煅烧 1 h, 450 °C 煅烧 2 h)的综合脱模路线的脱模效果良好, 制备的介孔二氧化钛粒度约为 0.1 μm , TiO_2 含量达 92.1%, 比表面积为 133 m^2/g , 孔容为 0.23 cm^3/g , 平均孔径为 4.65 nm。

REFERENCES

- [1] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, Vartuli J C, Beck J S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism[J]. *Nature*, 1992, 359: 710–712.
- [2] Tanev P T, Pinnavaia T J. A neutral templating route to mesoporous molecular sieves[J]. *Science*, 1995, 267: 865–867.
- [3] Bagshaw S A, Prouzet E, Pinnavaia T J. Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants[J]. *Science*, 1995, 269: 1242–1244.
- [4] Zhao D Y, Feng J L, Huo Q S, Melosh N, Fredrickson G H, Chmelka B F, Stucky G D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores[J]. *Science*, 1998, 279: 548–552.
- [5] Zhao D Y, Huo Q S, Feng J L, Chmelka B F, Stucky G D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures[J]. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 6024–6036.
- [6] Ryoo R, Kim J M, Shin C H. Disordered molecular sieves with branched mesoporous channel network[J]. *J Phys Chem*, 1996, 100: 17718–17721.
- [7] Blin J L, Leonard A, Su B L. Well-ordered spherical mesoporous materials CMI-1 synthesized via an assembly of decaoxyethylene cetyl ether and TMOS[J]. *Chem Mater*, 2001, 13: 3542–3553.
- [8] Martin S T, Herrmann H, Choi W, Hoffmann M R. Time-resolved microwave conductivity (Part 1): TiO_2 photoreactivity and size quantization[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1994, 90(21): 3315–3322.
- [9] Antoneli M, Ying J Y. Synthesis of hexagonally packed mesoporous TiO_2 by a modified sol-gel method[J]. *Angew Chem (Int Ed Engl)*, 1995, 34(18): 2014–2017.
- [10] 戴 清, 沈迅伟, 何农跃, 王兴利, 袁春伟. 纯二氧化钛介孔分子筛的合成与表征[J]. *无机化学学报*, 1998, 14(4): 460–466.

- DAI Qin, SHEN Xun-wei, HE Nong-yue, WANG Xing-li, YUAN Chun-wei. Synthesis and characterization of pure TiO₂ mesoporous molecular sieves[J]. *Journal of Inorganic Chemistry*, 1998, 14(4): 460-466.
- [11] 赵文宽, 孙育斌, 马庆华, 方佑龄. 中孔二氧化钛的合成和表征[J]. *催化学报*, 1999, 20(3): 375-377.
- ZHAO Wen-kuan, SUN Yu-bin, MA Qing-hua, FANG You-ling. Synthesis and characterization of mesoporous titanium dioxide[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 1999, 20(3): 375-377.
- [12] 乐英红, 马臻, 华伟明, 高滋. 二氧化钛介孔分子筛的合成和表征[J]. *化学学报*, 2000, 58(7): 777-780.
- YUE Ying-hong, MA Zhen, HUA Wei-ming, GAO Zi. Synthesis and characterization of mesoporous titanium dioxide[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2000, 58(7): 777-780.
- [13] 郑金玉, 丘坤元, 危岩. 有机小分子模板法合成二氧化钛中孔材料[J]. *高等学校化学学报*, 2000, 21(4): 647-649.
- ZHENG Jin-yu, QIU Kun-yuan, WEI Yan. Synthesis of mesoporous titania materials with non-surfactant organic compounds as templates[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2000, 21(4): 647-649.
- [14] Yu J C, Zang L Z, Yu J G. Rapid synthesis of mesoporous TiO₂ with high photocatalytic activity by ultrasound-induced agglomeration[J]. *New Journal of Chemistry*, 2002, 26(4): 416-420.
- [15] Mehn D, Kukovec A, Kiricsi I, Testa F, Nigro E, Aiello R, Daelen G, Lentz P, Fonseca A, Nagy J B. The effect of calcination on the isomorphously substituted microporous materials using ozone[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2001, 135: 1796-1803.
- [16] Kresnawahjuesa O, Olson D H, Gorte R J, Kuhl G H. Removal of tetramethylammonium cations from zeolites[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2002, 51(3): 175-188.
- [17] Keene M T J, Denoyel R, Llewellyn P L. Ozone treatment for the removal of surfactant from MCM-41 type materials[J]. *Chem Commun*, 1998(20): 2203-2204.
- [18] Jones C W, Tsuji K, Davis M E. Organic-functionalized molecular sieves as shape-selective catalysts[J]. *Nature*, 1998, 393: 52-54.
- [19] Takawaki T, Beck L W, Davis M E. Synthesis of CIT-6, a zinosilicate with the BEA topology[J]. *Topics in Catalysis*, 1999, 9(1): 35-42.
- [20] TAN Rui-qin, HE Yu, ZHU Yong-fa, XU Bo-qing, CAO Li-li. Hydrothermal preparation of mesoporous TiO₂ powder from Ti(SO₄)₂ with poly(ethyleneglycol) as template[J]. *Journal of Materials Science*, 2003, 38: 3973-3978.
- [21] 徐如人, 庞文琴. 分子筛与多孔材料化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 141.
- XU Ru-ren, PANG Wen-qin. Chemistry of zeolites and porous materials[M]. Beijing: Science Press, 2004: 141.
- [22] 王文宝, 陆诚, 杨平. 中孔分子筛的合成与X射线衍射分析[J]. *分析测试学报*, 2002, 21(6): 78-80.
- WANG Wen-bao, LU Cheng, YANG Ping. Synthesis of mesoporous titanium dioxide and its XRPD analysis[J]. *Chinese Journal of Instrumental Analysis*, 2002, 21(6): 78-80.
- [23] He J, Yang X B, Evans D G, Duan X. New methods to remove organic templates from porous materials[J]. *Mater Chem Phys*, 2003, 77: 270-275.

(编辑 杨幼平)