

## Pt-Ru 合金系的特征原子序列和催化性能

彭红建<sup>1,2</sup>, 谢佑卿<sup>2</sup>, 李小波<sup>2</sup>, 聂跃庄<sup>2</sup>

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

**摘要:** 依据特征晶体理论(CC)确定 Pt-Ru 合金系中的特征原子序列和特征晶体序列的电子结构、势能、原子体积、晶格常数和结合能等, 研究合金催化剂的稳定性、催化性能及成分配比; 计算 Pt-Ru 有序合金中 Pt 和 Ru 配比分别为 3:1、1:1 和 1:3 的合金的势能和晶格常数, 并分析组元 Pt 的组态变化; 计算 Pt-Ru 无序合金的平均性质和组元 Pt 的电子结构。研究结果表明: 随着 Ru 含量的增加, 势能降低, 合金稳定性增强, 晶格常数随之减小, 组元 Pt 的 d 空穴增加, 提高了催化活性; 合金中 Pt 与 Ru 的最佳原子个数之比约为 1:1。

**关键词:** Pt-Ru 合金; 电子结构; 催化性能

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

## Catalytic performance and characteristic atom sequences of Pt-Ru alloy system

PENG Hong-jian<sup>1,2</sup>, XIE You-qing<sup>2</sup>, LI Xiao-bo<sup>2</sup>, NIE Yue-zhuang<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Using the characteristic crystal theory(CC), the electronic structures, potential energies, atomic volumes, lattice constants and cohesive energies of characteristic atom sequences and characteristic crystal sequences of Pt-Ru alloy were determined. The stability, catalytic performance and ratio of composition of alloy catalyst were discussed. The potential energies and lattice constants of Pt-Ru ordered alloys in which the atomic ratios of Pt to Ru are 3:1, 1:1 and 1:3, respectively, were calculated. The configuration of component Pt was analyzed. The average properties of Pt-Ru disordered alloys and electronic structures of Pt-component were calculated. The results show that when the content of Ru increases, the potential energy decreases, the stability increases, the lattice constant decreases and the d-orbital vacancy is enlarged, which is advantageous to reaction. The most proper atomic ratio of composition of alloy as catalyst is 1:1.

**Key words:** Pt-Ru alloy; electronic structure; catalytic performance

近年来, 由于世界性能源危机和环境污染日趋严重, 具有能量密度高、无腐蚀、工作温度低、无污染等优点的质子交换膜燃料电池(PEMFC)成为研究的热点, 被称为是第 4 代发电技术, 被公认为是 21 世纪汽车内燃机最有希望的取代者<sup>[1-3]</sup>。电催化剂是其最重要

的组成部分。目前, 电催化剂仍以铂系为主。但由于 Pt 系催化剂价格昂贵、利用率低、资源匮乏, 造成 PEMFC 成本很高, 制约其商品化。Pt-Ru 合金催化剂通过 Pt 和 Ru 的协同作用大大减少了 Pt 的用量, 提高了电催化剂抗 CO 的性能<sup>[4-6]</sup>。寻找廉价催化剂, 提高

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(50471058); 湖南省自然科学基金资助项目(08JJ3099); 湖南省教育厅资助项目(K21); 粉末冶金国家重点实验室资助项目

**收稿日期:** 2008-04-03; **修订日期:** 2008-11-10

**通讯作者:** 彭红建, 副教授, 博士后; 电话: 0731-8879287; E-mail: phj108@163.com

催化剂性能是我们研究的主要目标。谢佑卿教授建立了系统合金科学(SSA)框架<sup>[7]</sup>, 它由纯金属系统科学, 合金物理与化学和合金统计热力学三部分组成。其核心内容是纯金属单原子理论(OA)<sup>[8-10]</sup>和合金特征晶体理论(CC)<sup>[11-14]</sup>。为此, 本文作者依据 CC 理论确定 Pt-Ru 合金系的特征原子和特征晶体序列的基本信息, 对 Pt-Ru 合金催化剂的催化活性、稳定性及成分配比方案进行系统研究, 揭示电催化剂的电子结构与催化性能的关系, 为实现质子交换膜燃料电池电催化剂的优化设计提供理论指导。

## 1 Pt-Ru 合金系的特征原子和特征晶体序列

在 SSA 框架中, 依据特征晶体相加定律, 导出 9 种不同的原子体积和能量函数。这些函数都描述合金系的平均原子体积, 能量随成分的变化关系。根据若干无序合金的晶格常数和生成热的实验值, 通过各特征原子的电子结构、势能和体积的相关性分析, 以及与其它实验信息的对比, 获得 Pt-Ru 合金系的特征原子和特征晶体序列的基本信息如表 1 和 2 所列。Pt-和 Ru-特征原子的原子势能和原子体积随配位数  $i$  的变化如图 1 所示; 其中下标  $i$  表示最近邻 Ru 的原子个数;

$s_c$  和  $d_c$  分别表示 s、d 轨道上的共价电子;  $d_n$  表示 d 轨道上的非键电子;  $s_f$  表示 s 轨道上的近自由电子;  $\varepsilon$  表示原子势能;  $V$  表示原子体积;  $a$  表示晶格常数;  $E_c$  表示结合能。

## 2 Pt-Ru 合金催化剂的成分配比以及催化活性与稳定性的关系

依据特征原子序列  $A_0^{\text{Pt}} \dots A_i^{\text{Pt}} \dots A_l^{\text{Pt}}$  和  $A_0^{\text{Ru}} \dots A_i^{\text{Ru}} \dots A_l^{\text{Ru}}$  与相应特征晶体序列  $C_0^{\text{Pt}} \dots C_i^{\text{Pt}} \dots C_l^{\text{Pt}}$  和  $C_0^{\text{Ru}} \dots C_i^{\text{Ru}} \dots C_l^{\text{Ru}}$  的基本信息和特征晶体相加定律, 就可求得  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ru}_x$  合金及其组元的电子结构、原子势能、原子体积、晶格常数、结合能等物理性质随浓度的变化, 揭示  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ru}_x$  合金的电子结构、晶体结构参数和性质随浓度变化的内在本质。

### 2.1 Pt-Ru 有序合金催化剂的催化性能和稳定性

若 Pt 和 Ru 原子按不同配比能形成不同类型的金属间化合物, 那么, 常见的金属间化合物就有如下 3 种不同的情况。

1) 当 Pt 和 Ru 原子个数之比为 3:1 时, 合金实质上就是  $A_3B$  型催化剂, 它由  $A_4^{\text{Pt}}$  和  $A_0^{\text{Ru}}$  2 种特征原子组成。可通过表 1 和 2 得到这 2 种特征原子的势能和

表 1 Pt-Ru 合金系中 Pt-特征原子和特征晶体的结构参数和性质

Table 1 Structural parameters and properties of Pt characteristic atoms and corresponding characteristic crystals in Pt-Ru alloy system

$C_i^{\text{Pt}}$	$s_f$	$s_c$	$d_c$	$d_n$	$\varepsilon/(\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1})$	$V/(10^{-3}\text{nm}^3\cdot\text{atom}^{-1})$	$a/\text{nm}$	$E_c/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$C_0^{\text{Pt}}$	0.040 0	1.460 0	2.540 0	5.960 0	-5.852 6	15.095	0.392 31	564
$C_1^{\text{Pt}}$	0.038 2	1.510 2	2.462 1	5.983 5	-5.878 7	15.069	0.392 09	566.52
$C_2^{\text{Pt}}$	0.036 5	1.557 4	2.390 5	6.015 6	-5.885 0	15.052	0.391 94	567.13
$C_3^{\text{Pt}}$	0.035 0	1.600 9	2.325 1	6.039 0	-5.889 2	15.036	0.391 80	567.53
$C_4^{\text{Pt}}$	0.033 5	1.640 7	2.275 2	6.048 6	-5.892 2	15.021	0.391 67	567.82
$C_5^{\text{Pt}}$	0.032 2	1.676 4	2.224 6	6.066 8	-5.894 6	15.008	0.391 56	568.05
$C_6^{\text{Pt}}$	0.031 0	1.707 6	2.180 7	6.080 7	-5.896 3	14.997	0.391 46	568.22
$C_7^{\text{Pt}}$	0.030 0	1.734 5	2.143 1	6.092 4	-5.897 8	14.988	0.391 38	568.36
$C_8^{\text{Pt}}$	0.029 2	1.756 7	2.112 4	6.101 7	-5.898 9	14.981	0.391 32	568.47
$C_9^{\text{Pt}}$	0.028 5	1.774 1	2.088 5	6.108 9	-5.899 8	14.974	0.391 26	568.55
$C_{10}^{\text{Pt}}$	0.028 0	1.786 5	2.071 4	6.114 1	-5.900 4	14.971	0.391 23	568.61
$C_{11}^{\text{Pt}}$	0.027 7	1.794 0	2.061 1	6.117 2	-5.900 7	14.968	0.391 21	568.64
$C_{12}^{\text{Pt}}$	0.027 6	1.796 5	2.057 4	6.118 5	-5.900 8	14.967	0.391 20	568.65

表 2 Pt-Ru 合金系中 Ru-特征原子和特征晶体的结构参数和性质

Table 2 Structural parameters and properties of Ru characteristic atoms and corresponding characteristic crystals in Pt-Ru alloy system

$C_i^{Ru}$	$s_f$	$s_c$	$d_c$	$d_n$	$\varepsilon/(eV \cdot atom^{-1})$	$V/(10^{-3}nm^3 \cdot atom^{-1})$	$a/nm$	$E_c/(kJ \cdot mol^{-1})$
$C_0^{Ru}$	0.298 5	1.374 0	2.245 3	4.082 2	-6.424 3	14.174	0.384 16	619.08
$C_1^{Ru}$	0.301 9	1.378 2	2.249 5	4.070 4	-6.424 7	14.169	0.384 12	619.14
$C_2^{Ru}$	0.305 2	1.379 9	2.253 9	4.061 0	-6.428 5	14.157	0.384 01	619.47
$C_3^{Ru}$	0.307 7	1.381 7	2.263 9	4.046 7	-6.436 8	14.138	0.383 84	620.31
$C_4^{Ru}$	0.313 8	1.384 2	2.273 0	4.029 0	-6.446 1	14.111	0.383 59	621.18
$C_5^{Ru}$	0.321 7	1.387 5	2.287 1	4.003 7	-6.458 6	14.074	0.383 26	622.38
$C_6^{Ru}$	0.334 0	1.390 6	2.299 9	3.975 5	-6.472 1	14.031	0.382 87	623.68
$C_7^{Ru}$	0.347 1	1.393 4	2.317 5	3.942 0	-6.489 7	13.980	0.382 40	625.36
$C_8^{Ru}$	0.360 0	1.397 7	2.340 4	3.901 9	-6.511 5	13.920	0.381 86	627.44
$C_9^{Ru}$	0.377 6	1.402 2	2.361 6	3.858 6	-6.532 3	13.854	0.381 25	629.55
$C_{10}^{Ru}$	0.396 4	1.407 8	2.387 5	3.808 3	-6.559 2	13.779	0.380 56	632.03
$C_{11}^{Ru}$	0.420 3	1.413 5	2.411 3	3.754 8	-6.585 2	13.696	0.379 80	634.56
$C_{12}^{Ru}$	0.440 0	1.420 0	2.440 0	3.700 0	-6.615 3	13.605	0.379 01	637.50

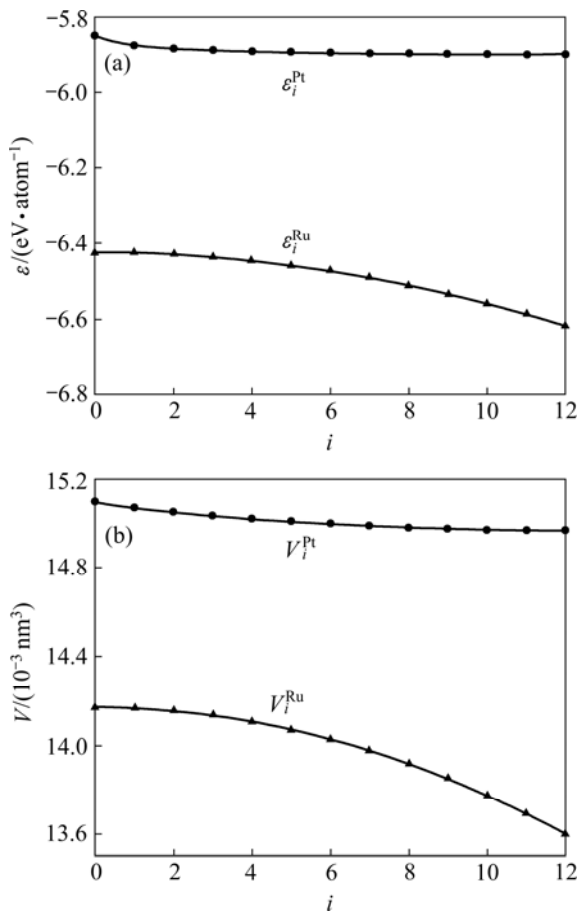


图 1 Pt-Ru 合金系中 Pt-和 Ru-特征原子的原子势能  $\varepsilon_i^{Pt}$  和  $\varepsilon_i^{Ru}$  与原子体积  $V_i^{Pt}$  和  $V_i^{Ru}$  随配位数  $i$  的变化

Fig.1 Relationship of atomic potential energies,  $\varepsilon_i^{Pt}$ ,  $\varepsilon_i^{Ru}$  (a) and atomic volumes,  $V_i^{Pt}$ ,  $V_i^{Ru}$  (b) of Pt and Ru characteristic atoms with coordination number  $i$  in Pt-Ru alloy system

晶格常数:

$$\varepsilon = 0.75\varepsilon_4^{Pt} + 0.25\varepsilon_0^{Ru} = 0.75 \times (-5.892 2) + 0.25 \times (-6.424 3) = -6.025 2 \text{ (eV/atom)}$$

$$a = 0.75a_4^{Pt} + 0.25a_0^{Ru} = 0.75 \times 0.391 67 + 0.25 \times 0.384 16 = 0.389 79 \text{ (nm)}$$

2) Pt 和 Ru 原子个数之比为 1:1 时, 合金实质上就是 AB 型催化剂, 它由  $A_8^{Pt}$  和  $A_4^{Ru}$  2 种特征原子组成, 它的势能和晶格常数为

$$\varepsilon = 0.5\varepsilon_8^{Pt} + 0.5\varepsilon_4^{Ru} = 0.5 \times (-5.898 9) + 0.5 \times (-6.446 1) = -6.172 5 \text{ (eV/atom)}$$

$$a = 0.5a_8^{Pt} + 0.5a_4^{Ru} = 0.387 46 \text{ (nm)}$$

3) 当 Pt 和 Ru 原子个数之比为 1:3 时, 合金实质上就是  $AB_3$  型催化剂, 它由  $A_{12}^{Pt}$  和  $A_8^{Ru}$  2 种特征原子组成, 它的势能和晶格常数为

$$\varepsilon = 0.25\varepsilon_{12}^{Pt} + 0.75\varepsilon_8^{Ru} = 0.25 \times (-5.900 8) + 0.75 \times (-6.511 5) = -6.358 8 \text{ (eV/atom)}$$

$$a = 0.25a_{12}^{Pt} + 0.75a_8^{Ru} = 0.384 20 \text{ (nm)}$$

从以上 3 种不同配比的电催化剂的势能来看,  $AB_3$  型催化剂的势能最低, 稳定性最好;  $A_3B$  型催化剂的势能最高, 稳定性最差。但相对于纯 Pt 来说, 其稳定性均增加了。从电催化剂的成本来看,  $AB_3$  型催化剂的成本最低,  $A_3B$  型催化剂的成本最高。随着 Ru 含量的增加, 晶格常数也随之减小, 金属 Pt 的组态随周

围最近邻 Ru 原子的数目发生变化, 即  $\psi_4^{\text{Pt}} \rightarrow \psi_8^{\text{Pt}} \rightarrow \psi_{12}^{\text{Pt}}$ , Pt 组元占据在 d 轨道上的电子减少了, 增加了 Pt 的 d 空穴, 使催化活性增强, 但当 Ru 含量超过 50% 后, Pt 的 d 空穴增加得比较慢, 对催化活性影响不大。

**2.2 Pt-Ru 无序合金的催化性能和稳定性**

以组元 Pt 和 Ru 的浓度  $x(\text{Pt}) = 1 - x$  和  $x(\text{Ru}) = x$  为占据格点的几率, 在基本格子中排放 Pt 和 Ru 原子, 便可形成  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ru}_x$  的无序合金。根据数学原理可以推导出合金中特征原子的浓度与组元成分之间的关系为

$$\begin{cases} x_i^{\text{Pt}} = C_I^i x_{\text{Pt}}^{(I-i)} x_{\text{Ru}}^i \\ x_i^{\text{Ru}} = C_I^i x_{\text{Pt}}^{(I-i)} x_{\text{Ru}}^{(i+1)} \end{cases}$$

式中  $C_I^i = I! / (I - i)! i!$ ,  $I$  为配位数, 等于 12; 根据上式便可绘出 Pt 和 Ru 特征原子浓度与组元浓度的关系曲线, 如图 2 所示。

若已知无序 Pt-Ru 合金的特征原子的浓度  $x_i^{\text{Pt}}$  和  $x_i^{\text{Ru}}$  (即特征晶体和基本原子团浓度) 随合金浓度  $x(\text{Ru})$  的变化规律, 可计算出无序合金和组元的电子结构和性质, 表 3 所列是无序合金的性质以及组元 Pt 的电子结构。

从表 3 可以看出, 随着 Ru 含量增加, 其势能逐渐降低, 稳定性升高。从金属 Pt 组元的电子结构来看, 占据在 d 轨道上的电子减少了, 增加了 Pt 的 d 空穴, 合金的晶格常数也减小了, 使催化活性增强; 而且随着 Ru 含量增加, 其成本也随之降低, 但当 Ru 含量超过 50% 后, Pt 的 d 空穴增加得比较慢, 对催化活性影响不大。

据文献[15-16]报道, Pt-Ru 合金催化剂抗 CO 的原因是由于将 Ru 加入 Pt 晶格后, 使 CO 在合金表面

的吸附状态有所改变, 降低了吸附能, 起到了活化吸附态 CO 的作用, 降低了对 CO 的氧化电势。当 Pt 与 Ru 的原子比为 1:1 时, 催化剂对 CO 的氧化电势最低。

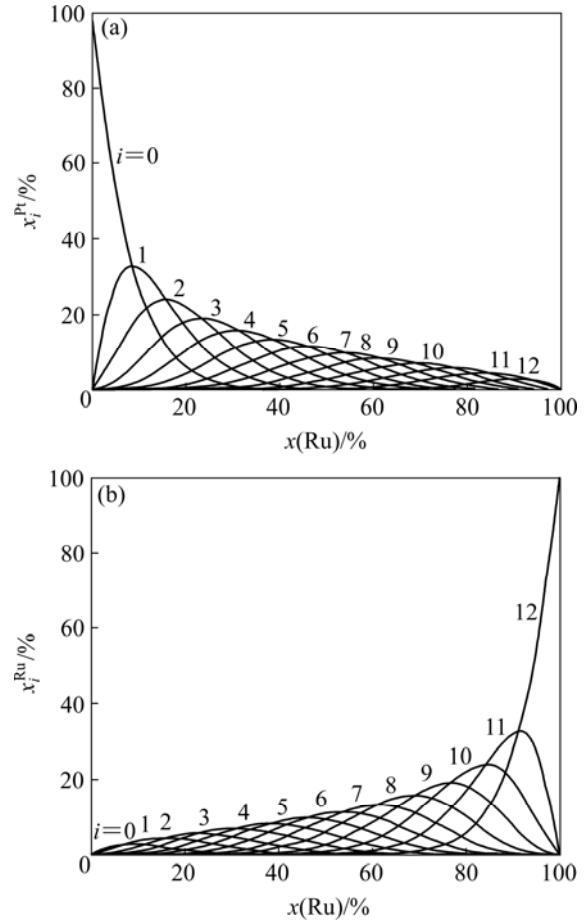


图 2 Pt-Ru 无序合金中特征原子的  $x_i^{\text{Pt}}$  和  $x_i^{\text{Ru}}$  随成分  $x_{\text{Ru}}$  的变化

Fig.2 Concentrations ( $x_i^{\text{Pt}}$  and  $x_i^{\text{Ru}}$ ) as function of composition ( $x(\text{Ru})$ ) in disordered Pt-Ru alloy: (a)  $x_i^{\text{Pt}}$  vs  $x(\text{Ru})$ ; (b)  $x_i^{\text{Ru}}$  vs  $x(\text{Ru})$

表 3 无序 Pt-Ru 合金的性质及其组元 Pt 的电子结构

Table 3 Properties of disordered Pt-Ru alloy and electronic structure of Pt component

$x_{\text{Ru}}$	Alloy				Pt component			
	$\epsilon/(\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1})$	$V/(10^{-3}\text{nm}^3\cdot\text{atom}^{-1})$	$a/\text{nm}$	$E_c/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$d_n$	$d_c$	$s_c$	$s_f$
0.10	-5.880 4	15.002 0	0.391 48	569.2	5.969 3	2.480 1	1.513 0	0.037 6
0.25	-6.000 4	14.734 0	0.389 10	583.27	5.993 6	2.380 0	1.591 7	0.035 7
0.30	-6.030 6	14.681 0	0.388 63	586.14	6.022 1	2.327 5	1.615 7	0.034 7
0.40	-6.089 2	14.586 0	0.387 80	591.47	6.045 3	2.251 4	1.670 3	0.033 0
0.50	-6.145 9	14.506 0	0.387 09	596.38	6.063 4	2.196 1	1.709 1	0.031 4
0.60	-6.283 5	14.338 0	0.385 61	607.75	6.079 5	2.159 0	1.731 2	0.030 3
0.75	-6.311 2	14.306 0	0.385 33	609.97	6.086 4	2.126 6	1.757 8	0.029 2
0.80	-6.201 3	14.435 0	0.386 46	601.03	6.095 9	2.099 4	1.776 2	0.028 5
0.90	-6.367 7	14.241 0	0.384 75	614.52	6.112 4	2.068 1	1.791 8	0.027 7

因此,从稳定性、d空穴增加幅度、成本及抗CO中毒的能力等方面综合考虑,确定在Pt-Ru合金催化剂中Pt与Ru的原子个数比约为1:1。

### 3 结论

1) 根据特征晶体理论确定Pt-Ru合金系中的特征原子序列和特征晶体序列的电子结构、原子体积、势能、晶格常数和结合能等基本信息,为建立Pt-Ru合金系的信息库和进行Pt-Ru合金系电催化剂的设计提供了完整的数据。

2) 应用特征原子相加定律计算了Pt-Ru有序合金中Pt和Ru原子比分别为3:1、1:1和1:3的合金的势能和晶格常数,并分析组元Pt的组态的变化。在Pt-Ru有序合金中,随着Ru的增加,势能降低,稳定性增强,晶格常数减小,组元Pt的d空穴增加了,提高了催化活性。

3) 应用特征晶体相加定律计算了无序合金的性质和组元Pt的电子结构。在无序合金中随着Ru含量的增加,势能降低,晶格常数也随之减小,而组元Pt的d空穴增加了,提高了催化活性。

4) 确定了Pt-Ru合金成分最佳配比的方案,Pt和Ru原子个数之比约为1:1,进一步拓宽了系统合金科学框架的应用,实现了电子结构与催化性能的关联,为电催化剂设计提供理论指导。

### REFERENCES

[1] RADMILOVIC V, GASTEIGER H A, ROSS P N. Structure and chemical composition of a supported Pt-Ru electrocatalyst for methanol oxidation[J]. *Journal of Catalysis*, 1995, 154: 98–106.

[2] LIZCANO-VALBUENA W H, PAGANIN V A, LEITE C A P. Catalysts for DMFC: relation between morphology and electrochemical performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48: 3869–3878.

[3] BRANKOVIC S R, WANG J X, ZHU Y, SABATINI R, MCBREEN J. Electrosorption and catalytic properties of bare and Pt modified single crystal and nanostructured Ru surface[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002, 524: 231–241.

[4] HOU Zhong-jun, YU Hong-mei, YI Bao-lian, HAN Ming. The development of carbon monoxide tolerant catalyst for proton exchange membrane fuel cell[J]. *Electrochemistry*, 2000, 6(4):

379–384.

- [5] LI D L, NISHIDA K, ZHAN Y Y, SHISHIDO T, OUMI Y, SANO T, TAKEHIRA K. Superior catalytic behavior of trace Pt-doped Ni/Mg(Al)O in methane reforming under daily start-up and shut-down operation[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 350(2): 225–236.
- [6] CROY J R, MOSTAFA S, HICKMAN L, HEINRICH H, CUENYA B R. Bimetallic Pt-metal catalysts for the decomposition of methanol: Effect of secondary metal on the oxidation state, activity, and selectivity of Pt[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 350(2): 207–216.
- [7] 谢佑卿. 合金系统科学框架[J]. *材料导报*, 2001, 15(4): 12–15. XIE You-qing. The framework of metallic materials systematic science[J]. *Mater Rev*, 2001, 15(4): 12–15.
- [8] 谢佑卿, 马柳莺. 晶体价电子结构的理论参量[J]. *中南矿冶学院学报*, 1985, 16(1): 1–10. XIE You-qing, MA Liu-ying. The theoretical lattice parameter of valence electron structure of crystal[J]. *J Cent South Inst of Mining and Metall*, 1985, 16(1): 1–10.
- [9] XIE You-qing. A new potential function with many-atom interactions in solid[J]. *Science in China: Series A*, 1993, 36(1): 90–99.
- [10] XIE You-qing. One atom self-consistency method for determining electronic structure of crystal[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1992, 37(16): 1529–1532.
- [11] XIE Y Q, PENG K, LIU X B. Influences of  $x_{Ti}/x_{Al}$  on atomic states, lattice constants and potential energy planes of ordered FCC TiAl type alloys[J]. *Physica B*, 2004, 344: 5–20.
- [12] XIE Y Q, LIU X B, PENG K. Atomic states, potential energies, volumes, brittleness and phase stability of ordered FCC TiAl<sub>3</sub> type alloys[J]. *Physica B*, 2004, 353: 15–33.
- [13] XIE Y Q, PENG H J, LIU X B. Atomic states, potential energies, volumes, brittleness and phase stability of ordered FCC Ti<sub>3</sub>Al type alloys[J]. *Physica B*, 2005, 362: 1–17.
- [14] XIE Y Q, TAO H J, PENG H J. Atomic states, potential energies, volumes, brittleness and phase stability of ordered FCC TiAl<sub>2</sub> type alloys[J]. *Physica B*, 2005, 366: 17–37.
- [15] IANNIELLO R, SCHMIDT V M, STIMMING U, STUMPER J, WALLAU A. CO adsorption and oxidation on Pt and Pt-Ru alloys: Dependence on substrate composition[J]. *Electrochimica Acta*, 1994, 39: 1863–1892.
- [16] LEE S J, MUKERJEE S, TICIANELLI E A, MCBREEN J. Electrocatalysis of CO tolerance in hydrogen oxidation reaction in PEM fuel cell[J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 44: 3283–3290.

(编辑 杨华)