

Fe₂O₃/Al₂O₃ 二元气凝胶合成高质量单壁纳米碳管

左小华^{1,2} 李轩科^{*,1} 袁观明¹ 董志军¹ 刘 静¹

(¹ 武汉科技大学高温陶瓷与耐火材料湖北省重点实验室, 武汉 430081)

(² 黄石理工学院化学与材料工程学院, 黄石 435003)

摘要: 通过溶胶和超临界干燥方法制得了 Fe₂O₃/Al₂O₃ 二元气凝胶, 其比表面积和孔隙体积分别为 246 m²·g⁻¹ 和 1.89 cm³·g⁻¹, 并具有较宽的孔径分布。以 Fe₂O₃/Al₂O₃ 二元气凝胶作催化剂, 通过甲烷催化裂解成功地合成了高质量的单壁纳米碳管。利用 FESEM、TEM 和 HRTEM、Raman 光谱等分析手段研究了反应温度对单壁纳米碳管生长的影响。结果表明在 900 °C 时合成单壁纳米碳管的质量较高, 并且合成的炭产物为毡状, 该炭产物主要为高质量的单壁纳米碳管。

关键词: 单壁纳米碳管; 合成; Fe₂O₃/Al₂O₃ 二元气凝胶

中图分类号: O614.81+1; O614.3+1; TQ127.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)10-1807-06

Synthesis of High-quality Single-walled Carbon Nanotubes over an Fe₂O₃/Al₂O₃ Binary Aerogel

ZUO Xiao-Hua^{1,2} LI Xuan-Ke^{*,1} YUAN Guan-Ming¹ DONG Zhi-Jun¹ LIU Jing¹

(¹Hubei Province Key Laboratory of Ceramics and Refractories, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081)

(²School of Chemistry & Materials Engineering, Huangshi Institute of Technology, Huangshi, Hubei 435003)

Abstract: A porous Fe₂O₃/Al₂O₃ aerogel was prepared by supercritical fluid drying of an alcisol. The BET specific surface area and pore volume of the binary aerogel were 246 m²·g⁻¹ and 1.89 cm³·g⁻¹, respectively. Single-walled carbon nanotubes were synthesized by catalytic decomposition of a CH₄/H₂ mixture at 860~960 °C over the Fe₂O₃/Al₂O₃ binary aerogel. The influence of reaction temperature on the growth of single-walled carbon nanotubes was investigated. The morphology and structure of the carbon products were characterized by FESEM, TEM, HRTEM and Raman spectroscopic analyses. The results show that the carbon products prepared at various temperatures are mainly composed of SWNTs. In comparison with the carbon products synthesized at other temperatures, the carbon product prepared at 900 °C shows a felt morphology and consists of high-quality SWNTs.

Key words: SWNTs; synthesis; Fe₂O₃/Al₂O₃ binary aerogel

自 1993 年单壁纳米碳管被发现以来^[1,2], 其奇异的物理化学性能以及优异的电子和机械性能, 显示出潜在的、巨大的应用前景^[3-6]。10 多年来, 单壁纳米碳管的合成一直是研究的热点^[7,8]。目前, 合成单壁纳米碳管有 3 种主要的方法: 电弧放电法^[9]、激光烧蚀法^[10]和催化化学气相沉积法(CCVd)^[11,12]。在这些

方法中, CCVD 法设备简单, 成本低, 最有希望大规模地合成单壁纳米碳管, 因而倍受人们的青睐^[13]。在 CCVD 合成单壁纳米碳管的过程中, 催化剂是影响合成碳管形态和产率的一个重要因素^[14-17]。在高温下合成高产率单壁纳米碳管的催化剂应具有大的比表面积和孔隙体积, 并且只有尺寸足够小的过渡

收稿日期: 2006-06-13。收修改稿日期: 2006-08-19。

国家自然科学基金资助项目(No.50272042), 湖北省教育厅科学研究计划资助项目(No.B200530003)。

*通讯联系人。E-mail: xkli@21cn.com

第一作者: 左小华, 男, 33 岁, 硕士; 研究方向: 纳米碳管的制备及其应用。

金属粒子才能够为单壁纳米碳管成核和生长提供积极的行为。与传统的方法相比,溶胶-凝胶超临界干燥法可以获得具有较大的比表面积和孔隙体积的气凝胶材料。Dai 等^[18]报道了利用溶胶-凝胶法制备硅铝载铁钼二元金属催化剂,0.5 h 可以合成 1 g 单壁纳米碳管,Liu 等^[19]报道他们在 Fe/Mo/Al₂O₃ 上生成单壁纳米碳管的产率是催化剂重量的 2 倍多,Lv 等^[20]也报道了利用 Ni 和 Y 金属复合物作催化剂合成高质量的单壁纳米碳管。另外,温度是影响合成纳米碳管质量的一个重要因素,一定的催化剂在适宜温度下有助于合成高质量的纳米碳管^[21-23]。但是,由于目前制备的单壁纳米碳管成本昂贵,尤其是合成高质量、规模化单壁纳米碳管比较困难,这阻碍了单壁纳米碳管的商业化进程,所以许多研究小组正在研究如何大规模地合成高质量的单壁纳米碳管。本工作以 Al(NO₃)₃·9H₂O 和 Fe₂(SO₄)₃·xH₂O 为原料,通过溶胶和超临界干燥方法制备 Fe₂O₃/Al₂O₃ 二元气凝胶,采用 CCVD 法在 Fe₂O₃/Al₂O₃ 二元气凝胶上通过甲烷高温裂解合成了高质量的单壁纳米碳管。

1 实验部分

1.1 Fe₂O₃/Al₂O₃ 二元气凝胶的制备

以 Al(NO₃)₃·9H₂O 和 Fe₂(SO₄)₃·xH₂O 为原料,通过溶胶和超临界干燥法制备 Fe₂O₃/Al₂O₃ 二元气凝胶的具体步骤如下:分析纯的硝酸铝和硫酸铁按照铝和铁物质的量的比为 10:1(总共重 237 g),加入乙醇混合至 1 000 mL,并在磁力搅拌器上均匀搅拌 12 h 后形成醇溶胶,再将此物质转移到高压反应釜内,利用高纯氮气排尽釜内空气后密封反应釜,以 2 °C·min⁻¹ 升温速率加热,当温度达到 250 °C、压强为 7.5 MPa 时保持 30 min 后缓慢放出釜内的气体,最后再通过高纯氮气冷却至室温,制得 Fe₂O₃/Al₂O₃ 二元气凝胶粉体,此气凝胶粉末直接用于纳米碳管的合成。

1.2 单壁纳米碳管的制备

将 1.0 g 上述方法制得的 Fe₂O₃/Al₂O₃ 二元气凝胶放入石英舟里,置于石英管管式炉的恒温区处(石英管长 1 000 mm × 直径 80 mm),向炉内通入高纯氩气,当加热到设定的温度时,改通甲烷(99.999%)和氢气(99.999%),其流量分别为 600 cm³·min⁻¹ 和 100 cm³·min⁻¹,反应 30 min 后,再将混合气体换成高纯氩气冷却至室温,即可得到炭产物。炭产物在

氢氟酸中搅拌 24 h 后除去大部分载体和催化剂,再用水洗至中性,经干燥后直接用于表征。

1.3 催化剂和单壁纳米碳管的表征

1.3.1 比表面积和孔结构分析

采用美国 Quantachrome Instruments 公司的 AUTOSORB-1-MP 型全自动比表面积与孔隙率分析仪在 77 K 静态法测定催化剂 N₂ 的吸附与脱附等温曲线,由 BET 方程计算其比表面积,按 BJH 等效圆柱模型计算孔径分布和孔体积分布。

1.3.2 物相分析

试样物相采用 PHILIPS X'PERT MPD PRO 型 X 射线衍射仪进行分析,以 Cu Kα 为辐射源,波长为 0.154 06 nm,工作电压为 40 kV,工作电流为 30 mA,扫描的 2θ 角度范围为 10°~90°。

1.3.3 FESEM、TEM 和 HRTEM 分析

采用 PHILIPS CM200 FEGTEM 型场发射透射电子显微镜对试样的微观结构进行表征,工作电压为 200 kV;采用 LEO 1530 FEGSEM 型场发射扫描电镜对产物的形貌进行观察,工作电压为 3.0 kV。

1.3.4 拉曼光谱分析

拉曼光谱分析于 Ranishaw 2000 型显微激光拉曼光谱仪上进行。测试时放大倍数为 1 000 倍,514.5 nm 宽的氩离子束激发,激光能量为 50 mW。

1.3.5 TG-DSC 分析

试样热失重和差热分析采用德国 NETZSCH 公司的 STA 449C 型 TG-DSC 热重-差热扫描量热计上(Al₂O₃ 坩埚)完成。本实验使用的温度范围是 60~950 °C,反应气氛为空气,升温速率为 5 °C·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 Fe₂O₃/Al₂O₃ 二元气凝胶的结构及形貌特征

2.1.1 Fe₂O₃/Al₂O₃ 二元气凝胶的比表面积及孔结构

表 1 列出了 Fe₂O₃/Al₂O₃ 二元气凝胶的比表面积、堆密度、孔体积等物性参数。从表 1 中可以看出,该气凝胶具有较大的比表面积和孔体积。图 1 显示了此种气凝胶孔的直径范围主要分布在 2.2~5.0 nm 和 7~70 nm。在气凝胶制备过程中,当达到超临界干燥状态时,干燥介质处于流体状态,它们之间没有界面,不存在明显的表面张力,可以避免物料在干燥过程中的收缩和碎裂,从而保持物料原有的结构与状态,防止初级纳米粒子的团聚和凝结。而且 Al₂O₃ 为较强的路易斯酸,易与活性组份产

生较强的相互作用,导致铁离子均匀扩散并锚固到氧化铝的表面,使制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 二元气凝胶的金属活性组份均匀负载在 Al_2O_3 载体上,粒子尺寸小,有利于合成单壁纳米碳管。

表 1 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 二元气凝胶的比表面积、堆密度和孔体积

Table 1 Specific surface area, bulk density and pore volume of the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ binary aerogel

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ aerogel	Data
Al / Fe molar ratio	10
Specific surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	246
Bulk density / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0.026
Pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	1.89

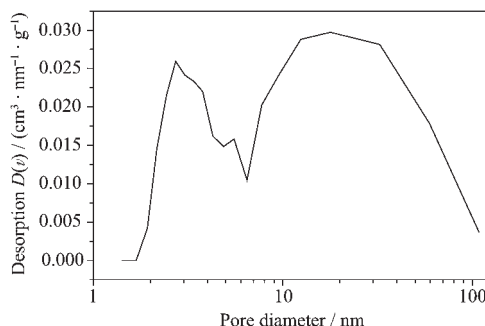
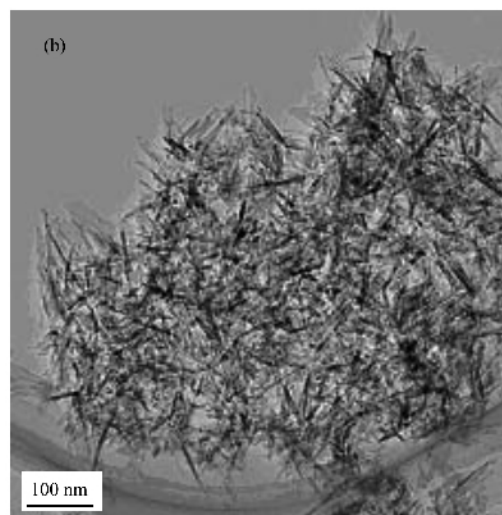
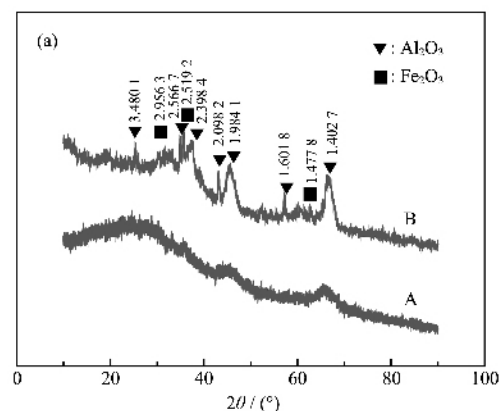


图 1 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 二元气凝胶的孔径分布

Fig.1 Pore distribution of the primary $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ binary aerogel

2.1.2 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 二元气凝胶的物相及微观形貌分析

图 2a 为 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 气凝胶处理前(A)和经过 900 °C 处理 1 h 后(B)的 XRD 图。从图中可以看到,没有经过处理的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 气凝胶衍射峰非常弱,而经过热处理的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 气凝胶的 XRD 衍射峰比原始气凝胶的峰要强一些。这说明经过热处理后, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 气凝胶中 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 粒子有由非晶态向晶态转化趋势,因此出现稍强的衍射峰。图 2b 为在 900 °C 氩气处理 1 h $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 二元气凝胶的 TEM 图像,由图可以看出高温处理后气凝胶的形状类似晶须状,晶须的长短不一,无规则缠在一起,晶须的直径为 4~10 nm。这种具有较宽的孔径分布和晶须状结构的二元气凝胶作为制备单壁纳米碳管的催化剂,有利于碳源气扩散进入催化剂的内部,与催化剂充分接触,另外,气凝胶高的比表面积和丰富的孔结构为单壁纳米碳管生长提供了足够的空间,有利于单壁纳米碳管的高产率合成。



(a) XRD patterns for the aerogel (A) and its heat-treated sample at 900 °C for 1 h (B)

(b) TEM image of the aerogel heat-treated at 900 °C for 1 h

图 2 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 二元气凝胶的 XRD 图和 TEM 图像
Fig.2 XRD patterns and TEM image of the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ binary aerogel

2.2 反应温度对产物形貌的影响

图 3a~c 分别为 860 °C、900 °C 和 960 °C 下制备的样品的 FESEM 照片。由图可见,产物主要由束状纳米纤维构成,照片上的亮点可能为催化剂粒子和碳包覆铁颗粒。从图中可以看出:在 860 °C 下,纤维状物相互缠绕在一起,纤维束直径较为粗大,可看见少量颗粒状物;而在 900 °C 时,产物主要由束状纤维组成,并且束状纤维直径相对较小且较为均匀,纤维表面比较平滑,仍存在少量颗粒状物质;960 °C 时的产物中颗粒较少,但束状纤维间结构较为模糊,纤维间夹杂有少量的颗粒状和无定形碳。相比较而言,在 900 °C 时,炭产物中纤维状产物纯度较高。

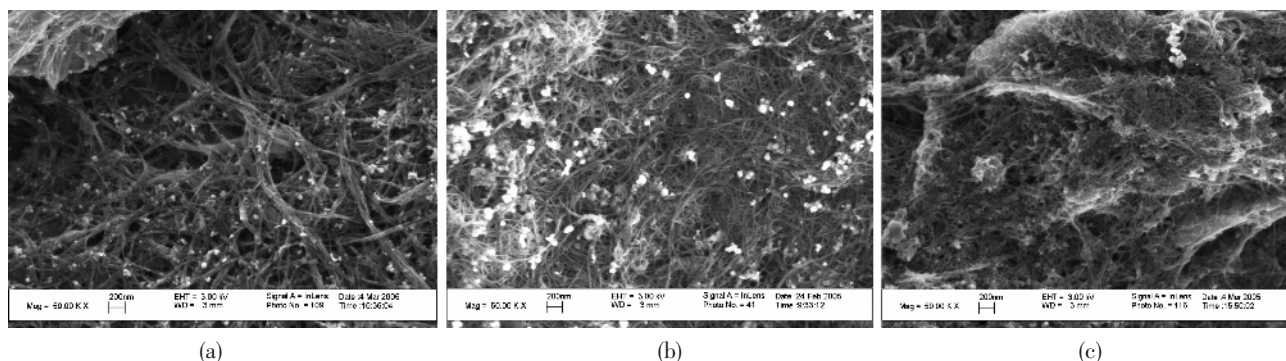


图 3 在(a) 860 °C, (b) 900 °C和(c) 960 °C下合成产物的 FESEM 照片

Fig.3 FESEM images of the products obtained at (a) 860 °C, (b) 900 °C and (c) 960 °C, respectively

图 4 是上述试样的 Raman 光谱。图 4a 所示: 炭产物在 100~300 cm^{-1} 范围都存在呼吸模, 说明产物中可能含有单壁纳米碳管^[24,25]。根据呼吸模可以计算单壁纳米碳管的直径, 按照 Alvarez^[26]报道的公式 $\nu(\text{cm}^{-1}) = 6.5 \text{ cm}^{-1} + 232 \text{ nm} \cdot \text{cm}^{-1} / d(\text{nm})$, 其中 ν 为呼吸模的波数, d 为单壁纳米碳管的直径。由表 2 的结果可知, 温度对单壁纳米碳管的直径影响不大, 860 °C、900 °C、960 °C 的直径范围分别为 0.82~1.20 nm, 0.83~1.21 nm 和 0.84~1.22 nm, 并且在各温度下生长的单壁纳米碳管的直径范围都比较窄。如图 4b 所示, 在 900 °C 合成的样品比 860 °C 和 960 °C 合成样品的 G 峰(1 589 cm^{-1}), 峰形对称性好, 说明其碳管的结构较完整^[27]。3 个温度点的样品在大约

1 323 cm^{-1} 处均出现了小的 D 峰, 显示了产物所含无定形碳较少或生成的碳管结构缺陷少。D 峰与 G 峰强度的相对比值(I_D / I_G)常被用于评价单壁纳米碳管的质量^[17]。表 2 计算出不同反应温度下炭产物的 Raman 光谱的 D 峰与 G 峰强度的比值 (I_D / I_G), 在 860 °C 和 960 °C 时, I_D / I_G 的比值相对比较大些, 说明合成的单壁纳米碳管质量相对较差; 而在 900 °C 时 I_D / I_G 的比值最小, 只有 0.057, 说明合成的单壁纳米碳管的质量较好。此结果与 FESEM 观察的结果较为一致。

另外, 在 960 °C 合成的单壁纳米碳管的 Raman 光谱中在 1 300~1 400 cm^{-1} 连续出现 3 个峰, 目前这一结果还没有确切的解释, 有待以后进一步研究。

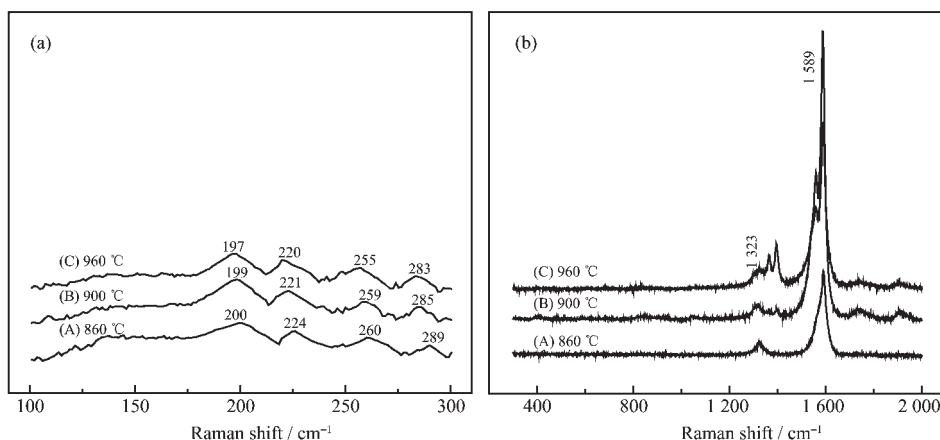


图 4 不同温度下合成单壁纳米碳管的 Raman 光谱

Fig.4 Raman spectra of the SWNTs synthesized at different temperatures

表 2 不同温度下合成的单壁纳米碳管直径及 I_D / I_G 比值Table 2 Diameter and I_D / I_G ratios of SWNTs prepared at different temperatures

	860 °C				900 °C				960 °C			
Raman shift W / cm^{-1}	200	224	260	289	199	221	259	285	197	220	255	283
Diameter d / nm	1.20	1.07	0.92	0.82	1.21	1.08	0.92	0.83	1.22	1.09	0.93	0.84
I_D / I_G	0.197				0.057				0.163			

反应温度对产物形貌的影响可从以下方面进行分析:从催化剂的活性角度讲, CH_4 在没有催化剂的情况下裂解温度较高,而在催化剂的作用下,在比较低的温度就能裂解。温度过低,碳源气分解的速率低于碳管生长的速率,反应不能顺利进行,合成的单壁纳米碳管生长不完全,缺陷多,因此造成碳管质量低。随着温度的升高,催化剂的活性增加,甲烷裂解的速率加快,纳米碳管迅速生长,碳产率增加。但是,反应温度太高,会导致碳源分解的速率过快,使沉积下来的碳原子来不及向单壁纳米碳管的生长区迁移和扩散,无规则地堆积在催化剂和碳管的表面并覆盖其活性表面,生成无定形碳多,将催化剂包裹起来,使催化剂失活,导致生成的单壁纳米碳管的质量不高。因而在适宜的温度条件下,催化剂的活性组份的催化活性高,碳源分解形成活性碳原子的浓度和活性催化剂的数量处于合适的状态,反应被控制在适宜的速度,即碳源分解速率与生长单壁纳米碳管的速率处在平衡状态附近,使单壁纳米碳管的生长的整个过程能够顺利进行,活性碳原子充分用于碳管的生长,生成的杂质较少,合成单壁纳米碳管产量较高。

以甲烷和氢气分别为 $600 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 的混合气体为碳源气,在 900°C 反应 30 min 制备的产物的光学照片如图 5(a)所示,它是一种结构疏松的整块黑色固体,其形态为毡状,体积密度约为 $0.0225 \text{ g} \cdot \text{cm}^3$ 。该产物的高分辨 TEM 像如图 5(b)所示,显示产物主要由单壁纳米碳管束构成,单壁纳米碳管直径约为 1 nm,但纳米碳管壁上附有少量的无定形碳和极少量的颗粒,这与图 4 中 Raman 光谱的结果较为一致。通过进一步纯化处理(合成的碳产物先用氢氟酸处理,通过 400°C 用空气纯化 3 h 后,再在 420°C 时纯化 1 h,最后经过稀盐酸处理)后样品的 TEM 和 HRTEM 照片如图 5(c~d)所示,其具体的纯化过程和结果将进一步报道。从图中可以看到纳米碳管主要呈束状,管壁平滑光洁,管束由不同数量的单壁纳米碳管组成,同时可以发现存在少量的单根单壁纳米碳管,图中出现为数不多的颗粒,可能是夹杂的催化剂粒子或碳包覆粒子。根据以上表征结果可知,该条件下合成毡状物的炭产物主要由单壁纳米碳管组成。

图 6 是该样品的 TG-DSC 图。从图中可以看出,产物的最大失重率可达 32wt%,在 $400\sim 650^\circ\text{C}$ 之间出现了一放热峰,可归因于碳的氧化放热,在 $400\sim$

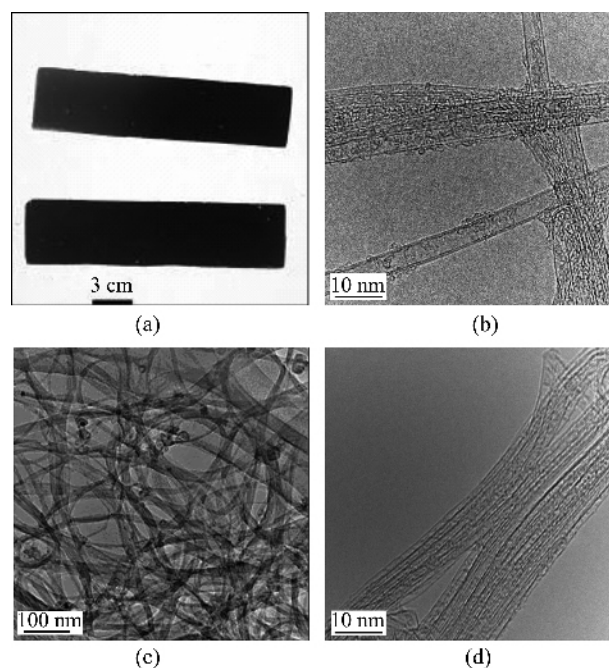


图 5 900°C 下合成产物的光学照片(a)和 HRTEM 像(b)及其纯化处理样品的 TEM(c)和 HRTEM 像(d)

Fig.5 Optical (a) and HRTEM images (b) of the carbon product synthesized at 900°C , and TEM (c) and HRTEM (d) images of its purified product

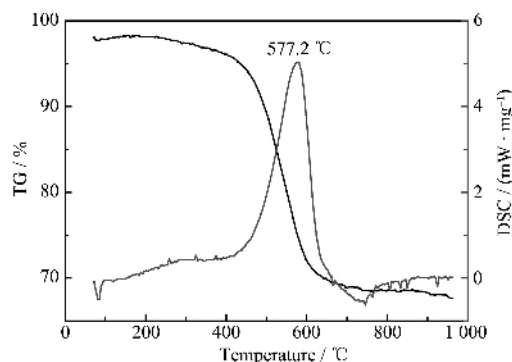


图 6 在 900°C 下合成产物的 TG-DSC 曲线

Fig.6 TG-DSC curves of carbon product synthesized at 900°C

600°C 之间产物失重最多,约为 28wt%,在 $420\sim 600^\circ\text{C}$ 这一段曲线的斜率近似直线,失重约为 25wt%,可以确定此段主要为单壁纳米碳管的氧化失重。这说明炭产物主要由单壁纳米碳管组成,而且纳米碳管的产率较高。

3 结 论

在 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 二元气凝胶上采用 CCVD 法通过甲烷高温裂解合成了单壁纳米碳管。通过溶胶和超临界干燥方法制得的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 气凝胶具有较

大的比表面积和孔体积, 并有较宽的孔径分布, 为单壁纳米碳管的生长提供了广泛的空间, 有利于单壁纳米碳管的高产率合成。反应温度影响单壁纳米碳管的生长, 在 900 °C 时可以形成毡状炭产物, 其主要由高质量的单壁纳米碳管组成。

参考文献:

- [1] Iijima S, Ichihashi T. *Nature*, **1993**, **363**:603~605
- [2] Bethune D S, Kiang C H, Devries M S, et al. *Nature*, **1993**, **363**:605~607
- [3] Iijima S. *Physica B*, **2002**, **323**:1~5
- [4] Ci L J, Zhu H W, Wei B Q, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2003**, **205**:39~43
- [5] Ishikawa M, Yashimura M, Ueda K. *Physica B*, **2003**, **323**:184~186
- [6] Puglia D, Valentini L, Armentano I, et al. *Diamond and Related Materials*, **2003**, **12**:827~832.
- [7] SONG Xu-Chun(宋旭春), ZHENG Yi-Fan(郑遗凡), YIN Hao-Yong(殷好勇), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2005**, **21**:775~777
- [8] Jing K, Alan M C, Dai H J. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, **292**:567~574
- [9] Shi Z J, Lian Y F, Liao F H, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2000**, **61**:1031~1036
- [10] Zhang M F, Yudasaka M, Iijima S. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, **336**:196~200
- [11] Li Q W, Yan H, Zhang J, et al. *Carbon*, **2003**, **41**:2876~2878
- [12] Yan H, Li Q W, Zhang J, et al. *Carbon*, **2002**, **40**:2693~2698
- [13] Zheng B, Li Y, Liu J. *Appl. Phys. A*, **2002**, **74**:345~348
- [14] Zhang Y, Li Y, Kim W, et al. *Appl. Phys. A*, **2002**, **74**:325~328
- [15] Jason H H, Michael J B, Bobak R A, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, **296**:195~202
- [16] Li X K, Lei Z X, Ren R C, et al. *Carbon*, **2003**, **41**:3068~3072
- [17] Li Y, Zhang X B, Shen L H, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, **398**:276~282
- [18] Alan M C, Jeffrey A R, Jing K, et al. *Phys. Chem. B*, **1999**, **103**:6484~6492
- [19] Su M, Zheng B, Liu J. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, **322**:321~326
- [20] Lv X, Du F, Ma Y F, et al. *Carbon*, **2005**, **43**:2013~2015
- [21] LI Ying(李颖), LI Xuan-Ke(李轩科), LIU Lang(刘朗). *Xinxing Tancailliao(New Carbon Materials)*, **2002**, **17**(4):53~56
- [22] Zhao T K, Liu Y N. *Carbon*, **2004**, **42**:2765~2768
- [23] Daisuke T, Yoshikazu H, Yoshihiro K. *Physica E*, **2004**, **24**:1~5
- [24] Rao A M, Richter E, Bandow S, et al. *Science*, **1997**, **275**(5297):187~191
- [25] CHEN Rui-Song(陈瑞松), SHEN Zi-Yong(申自勇), HOU Shi-Min(侯士敏), et al. *Zhenkong Kexue Yu Jishu(Vacuum Science and Technology)*, **2003**, **23**(1):43~46
- [26] Alvarez L, Righi A, Guillard T, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, **316**:186~190
- [27] Li F, Cheng H M, Xing Y T, et al. *Carbon*, **2000**, **38**:2041~2045