

Pd_x-Co/C 催化甲酸的电氧化性能研究

李苏日古嘎, 温凤春, 张益佳, 孙丽美*

(内蒙古民族大学 化学化工学院, 内蒙古自治区纳米碳材料重点实验室, 内蒙古 通辽 028000)

摘要: 以活性碳(Vulcan XC-72)为载体, 用化学还原法制备了不同Pd/Co摩尔比的Pd_x-Co/C催化剂。用透射电镜(TEM)、X射线衍射(XRD)及X射线光电子能谱(XPS)对催化剂进行了表征, 采用循环伏安法考察了催化剂对甲酸电氧化反应的催化性能。结果表明, Pd_x-Co复合催化剂粒子均匀分散在碳载体表面; 催化剂中掺入的少量Co元素部分进入Pd晶格, 形成了Pd-Co合金; 随着Pd/Co摩尔比的增加, Pd颗粒粒径先增大后减小, 催化活性也表现出相同的变化趋势; 当Pd:Co=8:1时, 所得Pd₈-Co/C对甲酸氧化的催化活性最高, 峰电流密度可达到15.907 mA/cm²。

关键词: 催化化学; Pd/C; 催化剂; 甲酸氧化; 直接甲酸燃料电池(DFAFC)

中图分类号: TM911.4, O643.36⁺¹ 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2019)01-0006-06

Study on Electro-oxidation of Formic Acid Catalyzed by Pd_x-Co/C

LI Suriguga, WEN Fengchun, ZHANG Yijia, SUN Limei*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University for the Nationalities,
The Inner Mongolia Autonomous Region Key Laboratory of Nanocarbon Materials, Tongliao 028000, Inner Mongolia, China)

Abstract: Pd_x-Co/C catalysts with different Pd/Co molar ratios were prepared by chemical reduction using activated carbon (Vulcan XC-72) as carrier. The catalysts were characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Their catalytic performance for formic acid electrooxidation was investigated by cyclic voltammetry. The results show that the Pd_x-Co particles are uniformly dispersed on the surface of the carbon support. A small amount of Co incorporated into the catalyst enters the Pd lattice and formed Pd-Co alloy. With the increase of the Pd/Co molar ratio, Pd particle size first increases and then decreases, and their catalytic activity also shows the same trend. When the Pd:Co is 8:1, the obtained Pd₈-Co/C has the highest catalytic activity for formic acid oxidation, and the peak current density reaches to 15.907 mA/cm².

Key words: catalytic chemistry; Pd/C; catalytic; formic acid oxidation; direct formic acid fuel cell(DFAFC)

直接甲酸燃料电池(DFAFC)是一种具有良好应用前景的清洁能源, 也是一种新型液体燃料电池^[1]。甲酸是一种新型的可替代甲醇的燃料, DFAFC被认为是最有可能率先实现商业化的燃料电池^[2]。因为甲酸无毒无害, 是一种环境友好的物质, 还是一种安全的食品添加剂成分, 可以放心使用。甲酸在室温条件下是液体, 化学性质稳定, 不易燃, 便于储

存和运输, 安全系数比较高^[1]。

根据吉布斯自由能计算结果, 甲酸的电催化性能优于甲醇, 标准状态下甲酸的理想开路电位为1.45 V, 高于甲醇, 所以DFAFC具有较高的电动势。甲酸的工作浓度相对较高, 降低了其冰点, 并且甲酸氧化的活化能低于甲醇, 这些都有利于DFAFC在低温条件下正常工作。甲酸是一种酸, 本身就是

收稿日期: 2018-06-21

基金项目: 国家自然科学基金(21463017)、哈尔滨工程大学超轻材料与表面技术教育部重点实验室2019年开放课题。

第一作者: 李苏日古嘎, 女, 硕士研究生, 研究方向: 贵金属纳米材料。E-mail:1350674965@qq.com

*通讯作者: 孙丽美, 女, 教授, 研究方向: 贵金属纳米材料。E-mail: sunlimei2000@163.com

一种电解质, 可电离出阴阳离子, 能够促进溶液内电子和质子的传输, 有效地提高了阳极室内溶液的质子电导率^[1]。甲酸比起甲醇更容易被氧化, 电化学氧化性能要比甲醇好很多, 在循环伏安图中, 甲醇在 Pt/C 催化剂电极上的氧化峰峰电位在 0.5 V 左右, 而甲酸在 Pd/C 催化剂电极上的氧化峰峰电位在 0.1 V 左右^[3-5]。甲酸的电化学氧化可通过双途径进行, 特别在 Pd 上, 主要以直接生成 CO₂ 和 H₂O 的途径进行, 不产生 CO 中间产物而不会毒化催化剂^[1]。综上所述, 直接甲酸燃料电池有替代直接甲醇燃料电池的潜力和商业化应用前景^[5]。

本文以活性炭(Vulcan XC-72)为载体, 采用简单的化学还原法制备了不同 Pd:Co 原子比的 $Pd_x\text{-Co/C}$ 催化剂, 考察 Co 元素对 Pd/C 催化剂催化性能的提升作用^[6-7]。

1 实验部分

1.1 试剂

Vulcan XC-72 活性炭与 Nafion 溶液分别购买于美国 Cabot 公司和 Aldrich 化学公司; 包括 PdCl₂ 等试剂由天津开达化学试剂公司提供, 均为分析纯, 所用溶液均用超纯水配制。

1.2 催化剂的制备

1) 活性炭的预处理: 向 Vulcan XC-72 活性炭中加入适量硝酸, 60℃恒温水浴搅拌 6 h, 用蒸馏水离心洗涤至中性, 在 60℃下真空干燥备用^[6]。

2) Pd/C 催化剂的制备: 取 50 mg 预处理后的活性碳, 加入 5.2 mL PdCl₂+HCl 混合溶液, 超声处理 30 min, 用 0.5 mol/L NaOH 溶液调节溶液 pH=9~10, 加入 15 mL 0.1 mol/L NaBH₄ 溶液, 继续超声处理 30 min 后, 搅拌 4 h, 使反应完全, 离心洗涤后干燥。制得 Pd 质量分数为 20% 的 Pd/C 催化剂^[6-7]。

3) 复合 $Pd_x\text{-Co/C}$ 催化剂的制备: 在加入 PdCl₂ 溶液的同时, 按照 Pd/Co 摩尔比分别为 2:1、4:1、6:1、8:1 和 10:1 的比例加入一定量的 CoCl₂ 溶液, 使用与 Pd/C 催化剂相同的方法, 制备得到 $Pd_x\text{-Co/C}$ 复合催化剂, 分别记为 $Pd_2\text{-Co/C}$ 、 $Pd_4\text{-Co/C}$ 、 $Pd_6\text{-Co/C}$ 、 $Pd_8\text{-Co/C}$ 和 $Pd_{10}\text{-Co/C}$ 。

1.3 电极制备

取 5 mg 样品与 2 mL 蒸馏水超声混合, 吸取 15 μL 悬浊液滴在直径为 5 mm 的玻碳电极上, 自然晾干。再滴加 5 μL 5% Nafion 溶液覆盖催化剂表面, 25℃下晾干即可。

1.4 分析与表征

X 射线衍射(XRD)表征采用日本岛津 Shimadzu XRD-6000 型 X 射线衍射仪, Cu K_α射线源, $\lambda=0.154056$ nm。扫描角度为 20°~80°, 扫描速度为 5°/min, 扫描分辨率为 0.01°。

透射电镜(TEM)表征采用美国 FEI 公司的 TECNAIF20 型透射电子显微镜, 最高加速电压为 200 kV。

X 射线光电子能谱(XPS)分析在 Thermo ESCA LAB250 型光电子能谱仪上进行, 选用单色化 Al K_α X 射线激发源, 以结合能为 284.8 eV 的 C1s 峰值为标准。

1.5 电化学测试

电化学测试采用传统的三电极体系, 在 PARSTAT-2273(美国 Ametek 公司)电化学工作站上进行。其中, 有所制备样品的玻碳电极为工作电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 碳棒为辅助电极。扫描速度为 50 mV/s, 测试的电位范围为 -1.2~0.4 V。电解质溶液分别为 0.5 mol/L H₂SO₄ 和 1 mol/L HCOOH + 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图 1 为 Pd/C 与 $Pd_x\text{-Co/C}$ 的 XRD 图谱。由图 1 可知, 在 2θ=40.11°、46.66°、68.08° 和 82.09° 处分别出现了 Pd(111)、Pd(200)、Pd(220) 和 Pd(311) 晶面的特征衍射峰(JCPDS 标准卡片 05-0681 Pd)。

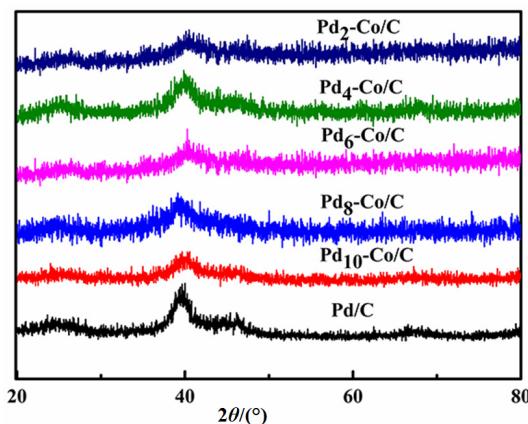


图 1 Pd/C 和 $Pd_x\text{-Co/C}$ 催化剂 XRD 图

Fig.1 XRD pattern diagrams of Pd/C and $Pd_x\text{-Co/C}$ catalysts

与 Pd/C 催化剂相比, $Pd_x\text{-Co/C}$ 催化剂的衍射峰有明显的小幅度右移, 并没有出现 Co 的特征衍射峰, 这可能是由于 Co 掺杂到 Pd 原子的晶格中形成 PdCo 合金的原因^[8-11]。通过 Scherrer 公式计算得到 Pd/C 、 $\text{Pd}_2\text{-Co/C}$ 、 $\text{Pd}_4\text{-Co/C}$ 、 $\text{Pd}_8\text{-Co/C}$ 和 $\text{Pd}_{10}\text{-Co/C}$ 的粒径分别为 3.45、2.53、2.45、2.21 和 2.3 nm,

其中 $\text{Pd}_8\text{-Co/C}$ 的粒径最小, 因此在此后的实验中以此复合催化剂作为重点研究对象。

2.2 TEM 表征

图 2 为 Pd/C 和 $\text{Pd}_8\text{-Co/C}$ 催化剂 TEM 表征的图像^[10]。

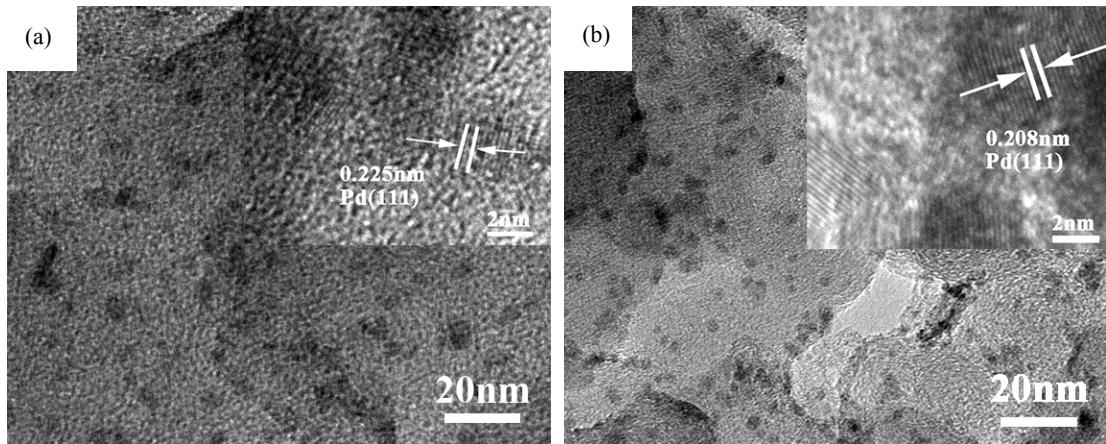


图 2 Pd/C (a) 和 $\text{Pd}_8\text{-Co/C}$ (b) 催化剂的 TEM 及 HRTEM(插图)图像

Fig.2 TEM and high resolution TEM (insert) images of Pd/C (a) and $\text{Pd}_8\text{-Co/C}$ (b) catalysts

由 TEM 图像(图 3(a))可知, 催化剂具有一定的分散性, 无聚集现象。采用 Digital micrograph 测定, Pd/C 和 $\text{Pd}_8\text{-Co/C}$ 催化剂中的粒子平均粒径分别为大约 4 nm 和 3 nm^[12-14]。该粒径结果与 XRD 谱图分析结果一致。

从 Pd/C 和 $\text{Pd}_8\text{-Co/C}$ 的 HRTEM 图(内插图)可见, 纳米粒子的晶体结构和晶格条纹都比较规则清晰^[1, 15-18]。计算其 Pd/C 催化剂中的 $\text{Pd}(111)$ 晶格间距为 0.225 nm^[1], 而 $\text{Pd}_8\text{-Co/C}$ 催化剂中 $\text{Pd}(111)$ 晶格间距为 0.208 nm, 这种晶格间距的缩小是由于 Co

元素进入 Pd 晶格, 形成了 Pd-Co 合金的缘故。

2.3 XPS 表征

图 3 为 Pd/C 、 $\text{Pd}_8\text{-Co/C}$ 催化剂中 $\text{Pd} 3\text{d}$ 和 $\text{Co} 2\text{p}$ 的高分辨 XPS 谱图^[6]。由图 3(a)可见, Pd/C 催化剂中出现了 $\text{Pd} 3\text{d}$ 信号的两对峰: $\text{Pd}-3\text{d}_{5/2}$ (335.60 eV) 和 $\text{Pd} 3\text{d}_{3/2}$ (340.2 eV), 分别对应于 Pd^0 和 $\text{Pd}^{\text{II}}\text{O}$ 的峰; 与 Pd/C 催化剂相比, $\text{Pd}_8\text{-Co/C}$ 催化剂中 Pd^0 和 $\text{Pd}^{\text{II}}\text{O}$ 的结合能正移, 分别为 $\text{Pd} 3\text{d}_{5/2}$ (336.8 eV) 和 $\text{Pd} 3\text{d}_{3/2}$ (342.3 eV), 此外, $\text{Pd}_8\text{-Co/C}$ 催化剂中具有更高含量的 $\text{Pd}^{\text{II}}\text{O}$ 。

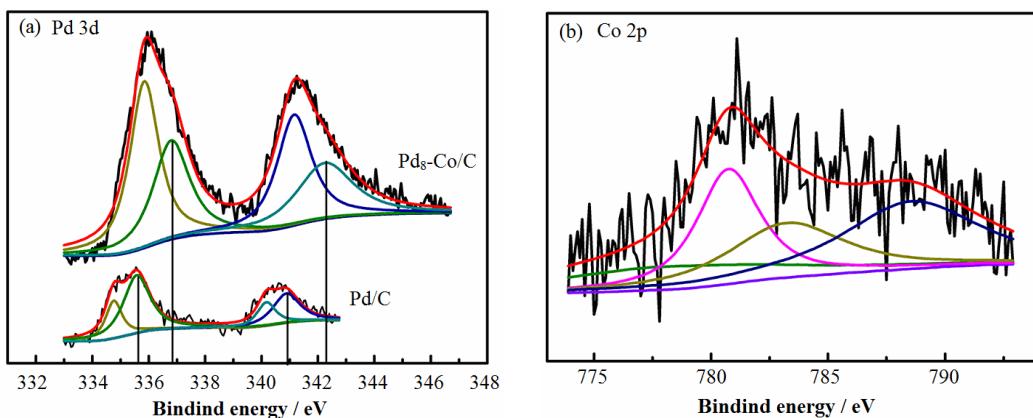


图 3 Pd/C 、 $\text{Pd}_8\text{-Co/C}$ 催化剂中 $\text{Pd} 3\text{d}$ (a) 和 $\text{Co} 2\text{p}$ (b) 的 XPS 谱图

Fig.3 XPS spectra of $\text{Pd} 3\text{d}$ (a) and $\text{Co} 2\text{p}$ (b) in Pd/C , $\text{Pd}_8\text{-Co/C}$ catalysts

图3(b)是Co 2p的XPS图,从图中可以看出,Co可以分成4个小峰,Co 2p_{3/2}区域可由2个小峰拟合成,位置分别为779.3和781.8 eV,同时这2个小峰有2个卫星峰,分别位于783.5和786.7 eV,这2个峰是由于Co^{II}的震动卫星峰所致^[19-20]。

2.4 电化学性能表征

1) H_2SO_4 溶液体系的循环伏安表征

图4为Pd/C与不同比例的 $Pd_x\text{-Co/C}$ 在0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线^[6]。

从图4中可以看出,在-0.1~0.2 V左右出现H的氧化还原峰^[1], Pd^{II} 的还原峰电位在0.4~0.5 V之间^[1, 21]。同时还可以看出,当Pd:Co=8:1时, $Pd_8\text{-Co/C}$ 催化剂的氧化还原峰电流密度最大,催化活性最佳,说明Pd颗粒的比表面积最大。

2) 甲酸溶液体系的线性伏安表征

图5为不同Pd和Co原子比的 $Pd_x\text{-Co/C}$ 催化剂催化甲酸氧化的线性伏安图。

由图5可知, $Pd_x\text{-Co/C}$ 催化剂的峰电流密度均高于Pd/C,这可能有两方面的原因:一是由于Co加入后,阻止了Pd纳米粒子在C表面的聚集,使粒径下降,催化剂比表面积增大;二可能是Co掺杂进入Pd晶格,改变了Pd表面的电子结构^[22]。随着Pd:Co原子比的增加,峰电流密度表现出先升后降的变化,表明其催化性能先增大后减小。其中Pd颗粒粒径最小的 $Pd_8\text{-Co/C}$ 催化剂表现出最佳催化活性,其峰电流密度可达15.907 mA/cm²。

3) 稳定性测试

图6为0.5 mol/L H_2SO_4 +1 mol/L HCOOH混合溶液中,电位值恒定在0.1 V下的计时电流曲线。

从图6中可以看出,当测试电位为0.1 V时,扫描1800 s。电极在最初的200 s电流衰减比较快,随后的时间里电流的衰减速度逐渐减慢,在 $Pd_8\text{-Co/C}$ 催化剂电极上,氧化电流衰减的明显比Pd/C慢,在400 s之后电流密度几乎是恒定的。实验结果表明两催化剂均具有较好的稳定性^[23],但 $Pd_8\text{-Co/C}$ 催化剂的催化活性更高。

3 结论

以活性炭(Vulcan XC-72)为载体,采用化学还原法制备Pd/C催化剂,并向其中添加不同原子数比例的Co,制备得到 $Pd_2\text{-Co/C}$ 、 $Pd_4\text{-Co/C}$ 、 $Pd_8\text{-Co/C}$ 和 $Pd_{10}\text{-Co/C}$ 复合催化剂,对系列 $Pd_x\text{-Co/C}$ 催化剂进行了表征和性能测试,得到如下结论:

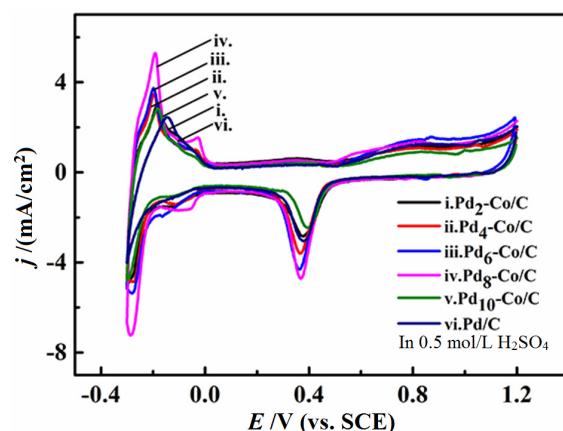


图4 Pd/C 和 $Pd_x\text{-Co/C}$ 催化剂的循环伏安曲线

Fig.4 Cyclic voltammograms of Pd/C and $Pd_x\text{-Co/C}$ catalysts
(0.5 mol/L H_2SO_4)

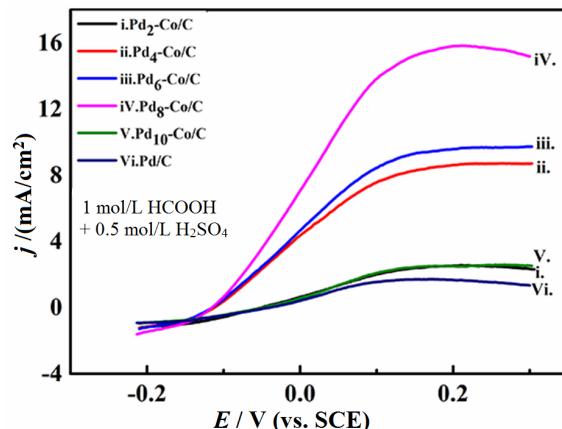


图5 Pd/C 和 $Pd_x\text{-Co/C}$ 催化甲酸氧化的线性伏安图

Fig.5 Linear voltammograms for formic acid oxidation
catalyzed by Pd/C and $Pd_x\text{-Co/C}$

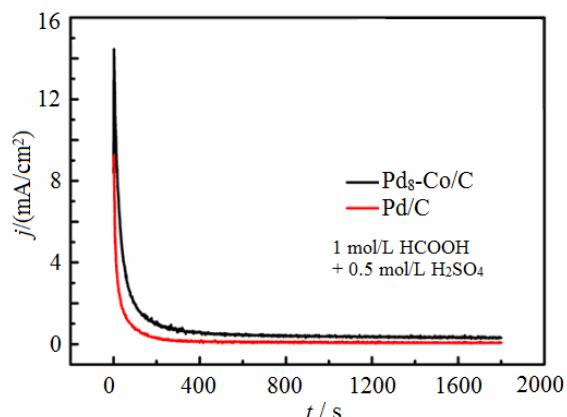


图6 Pd/C 和 $Pd_8\text{-Co/C}$ 的计时电流曲线

Fig.6 Chronoamperometric curves of Pd/C and $Pd_8\text{-Co/C}$

1) 由 XRD 和 TEM 结果可知, 随着 Pd 和 Co 的原子比例的增加, Pd-Co 离子粒径先变小后增大当 Pd:Co=8:1 时粒径最小, 具有最佳活性。

2) 电化学测试表明, 当 Pd:Co=8:1 时, Pd₈-Co/C 催化剂催化峰电流密度达到了 15.907 mA/cm²。

3) 机理探讨认为, 所制备的 Pd/C 和 Pd₈-Co/C 催化剂样品粒子均匀分布于碳材料表面, 未出现明显的集聚现象, 平均粒径分别约为 4 和 3 nm。XPS 表征结果表明, 部分 Co 元素进入 Pd 晶格, 形成 Pd-Co 合金, 改变了 Pd 的电子分布状态, 弱化 Pd-O 键, 更利于甲酸分子的活化。

参考文献:

- [1] 孙丹丹. 直接甲酸燃料电池阳极 Pd 基催化剂的性能研究[D]. 南京: 南京师范大学, 2015.
- [2] 洪平, 廖世军. 直接甲酸燃料电池研究进展[J]. 现代化工, 2009, 29(8): 15-20.
- [3] 刘洋. 碳载 Pd 及碳载 Pd-Au 催化剂对甲酸电催化氧化的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨师范大学, 2010.
- [4] 涂丹丹. 碳载 PdSn 催化剂对甲酸电催化氧化的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨师范大学, 2011.
- [5] 李红彬. 碳载 Au 基低温燃料电池阳极催化剂电化学性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2010.
- [6] 孙丽美, 石乐乐, 张帅帅, 等. Pd_n-Fe 纳米合金作为 Mg-H₂O₂ 半燃料电池阴极研究[J]. 无机材料学报, 2018, 33(1): 81-86.
- [7] 何鸟日嘎木拉, 李宏霞, 石乐乐, 等. SnO₂ 纳米棒负载 Pd-Sb 催化甲酸电氧化[J]. 贵金属, 2017, 38(1): 1-5.
- [8] HE W, LI H X, SHI L L, et al. Electrocatalytic oxidation of formic acid on Pd-Sb doping SnO₂ nanorod[J]. Precious metals, 2017, 38(1): 1-5.
- [9] LU L, LI H, HONG Y, et al. Improvement of electrocatalytic performance of carbon supported Pd anodic catalyst in direct formic acid fuel cell by ethylenediamine-tetramethylene phosphonic acid[J]. Journal of power sources, 2012, 210: 154-157.
- [10] CHANG J, SUN X, FENG L, et al. Effect of nitrogen-doped acetylene carbon black supported Pd nanocatalyst on formic acid electrooxidation[J]. Journal of power sources, 2013, 239: 94-102.
- [11] LV Q, CHANG J, XING W, et al. Dispersion-controlled PtCu clusters synthesized with citric acid using galvanic displacement with high electrocatalytic activity toward methanol oxidation[J]. RSC advances, 2014, 62(4): 32997.
- [12] SHEN J Z, CHEN Y, YANG G X, et al. Stability of carbon supported Pd/C catalyst in direct formic acid fuel cell[J]. Chemical journal of Chinese universities, 2011, 32(11): 2626-2629.
- [13] 季芸, 沈莉萍, 孙丹丹, 等. 直接甲酸燃料电池近年来的发展概况[J]. 电池工业, 2013, 18(1): 86-89.
- [14] 程年才. 直接甲酸燃料电池用 Pd/C 催化剂制备及其性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.
- [15] CHENG N C. Preparation and properties of Pd/C catalysts for direct formic acid fuel cells[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2010.
- [16] 王荣跃. 直接甲酸燃料电池催化剂的设计、制备与性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2012.
- [17] WANG Y R. Design preparation and performance study

- of direct formic acid fuel cell catalyst[D]. Jinan: Shandong University, 2012.
- [16] LEE J K, JEON H, UHM S, et al. Influence of underpotentially deposited Sb onto Pt anode surface on the performance of direct formic acid fuel cells[J]. *Electrochimica acta*, 2008, 53(21): 6089-6092.
- [17] WANG X, TANG Y, GAO Y, et al. Carbon-supported Pd-Ir catalyst as anodic catalyst in direct formic acid fuel cell[J]. *Journal of power sources*, 2008, 175(2): 784-788.
- [18] ZHANG L, LU T, BAO J, et al. Preparation method of an ultrafine carbon supported Pd catalyst as an anodic catalyst in a direct formic acid fuel cell[J]. *Electrochemistry communications*, 2006, 8(10): 1625-1627.
- [19] ZHANG L, TANG Y, BAO J, et al. A carbon-supported Pd-P catalyst as the anodic catalyst in a direct formic acid fuel cell[J]. *Journal of power sources*, 2006, 162(1): * * * * *

【上接第5页】

- [6] 马腾, 王亚琴. FeO 薄膜担载的 Pt 纳米粒子[J]. 贵金属, 2014, 35(4): 6-12.
MA T, WANG Y Q. Pt nanoparticles supported on FeO thin film[J]. *Precious metals*, 2014, 35(4): 6-12.
- [7] 王亚琴, 马腾. Pt-Fe 催化剂次表层 Fe 结构表面的 CO 氧化反应性能[J]. 工业催化, 2018, 26(8): 31-35.
WANG Y Q, MA T. CO oxidation on Pt/Fe/Pt(111) surface of Pt-Fe model catalyst[J]. *Industrial catalysis*, 2018, 26(8): 31-35.
- [8] MA T, FU Q, YAO Y, et al. Formation of periodic arrays of O vacancy clusters on monolayer FeO islands grown on Pt(111)[J]. *Chinese journal of catalysis*, 2010, 31(8): 1013-1018.
- [9] MA T, FU Q, SU H Y, et al. Reversible structural modulation of Fe-Pt bimetallic surfaces and its effect on reactivity[J]. *Chem phys chem*, 2009, 10(7): 1013-1016.
- [10] MA T, FU Q, CUI Y, et al. Controlled transformation of the structures of surface Fe(FeO) and subsurface Fe on Pt(111)[J]. *Chinese journal of catalysis*, 2010, 31(1): 24-32.
- [11] IBACH H. Electron energy loss spectrometers: The technology of high performance[M]. Berlin: Springer, 1991.
- [12] IBACH H. Electron energy loss spectroscopy: The vibration spectroscopy of surfaces[J]. *Surface science*, 1994, 299/300: 116-128.
- [13] 马腾, 谭大力, 傅强, 等. 一种超高真空表面分析系统中的电子束加热器: ZL200820218629.3[P]. 2009-07-08.
MA T, TAN D L, FU Q, et al. A novel sample heater for high temperature treatment in UHV: ZL200820218629.3 [P]. 2009-07-08.
- [14] RODRIGUEZ J A, TRUONG C M, GOODMAN D W. Infrared vibrational studies of CO adsorption on Cu/Pt(111) and CuPt(111) surfaces[J]. *Journal of physical chemistry*, 1992, 96(10): 7814-7825
- [15] ATLI A, ABON M, BECCAT P, et al. Carbon monoxide adsorption on a Pt₈₀Fe₂₀(111) single-crystal alloy[J]. *Surface science*, 1994, 302(1/2): 121-125.
- [16] YANG H J, MINATO T, KAWAI M, et al. STM investigation of CO ordering on Pt(111): From an isolated molecule to high-coverage superstructures[J]. *Journal of physical chemistry C*, 2013, 117(32): 16429-16437.
- [17] GUNASOORIYA G T K K, SAEYS M. CO adsorption on Pt(111): From isolated molecules to ordered high-coverage structures[J]. *ACS catalysis*, 2018, 8(11): 10225-10233.
- [18] BLYHOLDER G. Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide[J]. *Journal of physical chemistry*, 1964, 68(10): 2772-2777.
- [19] WONG Y T, HOFFMANN R. Chemisorption of carbon monoxide on three metal surfaces: nickel(111), palladium(111), and platinum(111): A comparative study[J]. *Journal of physical chemistry*, 1991, 95(2): 859-867.