

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2025.05.008

ChCl-LA 低共熔溶剂电沉积镍钴镀层析氢性能研究

刘 洋, 郝建军*

(沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110159)

摘要: 本文在氯化胆碱(ChCl)-乳酸(LA)体系下, 研究在相同沉积量下不同金属镀层对析氢催化性能的影响, 并通过扫描电子显微镜(SEM)进行微观形貌观察, X 射线衍射仪(XRD)进行物相结构分析, 阴极极化曲线测试(HER)、电化学极化测试(Tafel)以及交流阻抗测试(EIS)进行性能表征。结果表明: 3 种镀层晶形均为多边形结构, 晶体由面心立方结构的单质 Ni 或 Co 组成, 均择优于(220)晶面生长, 且 Ni-Co 合金(200)晶面位置的特征峰总是位于纯镍和纯钴(200)晶面的特征峰之间。在相同沉积量下, 3 种镀层中 Ni-Co 镀层具有最低的析氢过电位 178.9 mV, 最小的析氢反应容抗弧半径, 最低的腐蚀电流密度 1.452×10^{-6} A/cm² 以及最高的阻抗值 2 410 Ω , 析氢催化性能及耐蚀性能最优。

关键词: ChCl-LA; 电沉积镍钴; 电催化析氢

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

Study on hydrogen evolution performance of nickel-cobalt plating with ChCl-LA low comelt solvent

Liu Yang, Hao Jianjun*

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: In this paper, the effect of different metal coatings on the hydrogen evolution catalytic performance under the same deposition amount in the choline chloride (ChCl)-lactic acid (LA) system was studied. The microstructure was observed by scanning electron microscope (SEM), the phase structure was analyzed by X-ray diffraction (XRD), and the performance was characterized by cathodic polarization curve test (HER), electrochemical polarization test (Tafel) and AC impedance test (EIS). The results show that the crystal form of the three coatings is polygonal structure, and the crystal is composed of face centered cubic Ni or Co, which is better than (220) crystal face growth, and the characteristic peak of Ni-Co alloy (200) crystal face position is always between the characteristic peak of pure nickel and pure cobalt (200) crystal face. Under the same deposition amount, Ni-Co coating has the lowest hydrogen evolution overpotential of 178.9 mV, the smallest hydrogen evolution reaction capacitive reactance arc radius, the lowest corrosion current density of 1.452×10^{-6} A/cm² and the highest impedance value of 2 410 Ω , with the best hydrogen evolution catalytic performance and corrosion resistance.

收稿日期: 2024-09-04

修回日期: 2024-10-08

作者简介: 刘洋(2001—), 男, 硕士研究生, 研究方向为低共熔溶剂, email: 1213122652@qq.com

通信作者: 郝建军, email: hjj68881@163.com

引用信息: 刘洋, 郝建军. ChCl-LA 低共熔溶剂电沉积镍钴镀层析氢性能研究[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(5): 53-58.

Liu Yang, Hao Jianjun. Study on hydrogen evolution performance of nickel-cobalt plating with ChCl-LA low comelt solvent[J]. Plating and Finishing, 2025, 47(5): 53-58.

Keywords: ChCl-LA; electrodeposition of nickel-cobalt; electrocatalytic hydrogen evolution

氢能作为一种高效的清洁能源,具有污染小、效率高等特点,在我国的生产发展过程中起到了至关重要的作用^[1]。在现有的制氢法当中,相比于化石燃料制氢,电催化制氢具有原料充足、效率高、污染低、便于操作等特点^[2]。铂、钨等贵金属具有电化学活性高、析氢过电位低等特点,但由于成本太高,不便于大规模生产使用^[3]。泡沫镍与其它贵金属相比,因其具有较大的比表面积、较高的电化学活性、价格低、丰度高等表现出优异的电催化性能,再加上泡沫镍的高孔隙率和高强度等特点,被当作良好的析氢电极^[4-5]。

相较于泡沫镍析氢电极,通过Ni、Co共沉积将有更多的d电子共享,适合电子传递和质子结合,通过金属合金化,可以显著改变金属镍原子外层d电子的结构,从而极大地提升其与活性氢原子的结合能力,在一定的电沉积条件下能促进合金形核,达到适宜的膜层厚度,使其拥有更低的析氢过电位^[6-7]。Ni-Co合金常被用作析氢电极,具有较低的析氢过电势,较高的电催化活性以及良好的电化学稳定性,在催化析氢材料中具有一定的优势。

离子液体(ILs)因其因其电化学窗宽度大、导电性能好、热稳定等优点而备受关注,被认为是一种“绿色”的溶剂^[8]。离子液体中制备Ni-Co析氢电极技术已逐渐成熟,孙正洋^[9]在1-乙基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([EMIM]HSO₄)离子液体和乙二醇(EG)的混合体系下,进行了Co及Ni-Co的制备,并在碱性溶液中的析氢电催化析氢性能进行评估。杜婵^[10]以氯化胆碱(ChCl)-尿素(Urea)作为本体溶剂制备了镍钴析氢电极,并研究了其电化学行为及析氢催化性能。而在氯化胆碱(ChCl)-乳酸(LA)的体系中,胆碱类季铵盐作为氢键受体,一元酸作为氢键供体,当其摩尔比为1:2时,氢键的结合力最强,能够形成更为稳定、熔点更低的低共熔溶剂^[11]。赵丽晴^[12]等在氯化胆碱-乳酸的体系下电沉积锡层,并研究了锡层的组织结构及耐蚀性能,50℃条件下性能最优。

本文以泡沫镍作为基体,在ChCl-LA低共熔溶剂中,研究相同沉积量下分别沉积Ni、Co、Ni-Co不同镀层的析氢性能。

1 实验

试验选用规格为4.0 cm×1.5 cm×1.0 mm的泡沫镍试样作为阴极,选用规格为4.0 cm×2.0 cm×5.0 mm

的镍板作为阳极,试样试剂纯度均为分析纯。

1.1 实验流程

镀液的制备→试样打磨→去离子水洗→碱洗→去离子水洗→酸洗→去离子水洗→电沉积→去离子水洗→吹干→性能测试。

1.2 镀层制备

将氯化胆碱(C₅H₁₄ClNO)和乳酸(C₃H₆O₃)在真空干燥箱干燥24 h(85℃)之后,摩尔比为1:2于60℃下于磁力搅拌器进行充分混合30 min,直到形成无色透明状低共熔离子液体(ChCl-LA)。再分别加入0.08 mol/L NiCl₂、0.08 mol/L CoCl₂、0.08 mol/L NiCl₂和CoCl₂,继续在60℃的条件下搅拌2 h,待其充分溶解,直至形成3种不同主盐的绿色透明状,深蓝色透明状,蓝绿色透明状低共熔溶剂,用于进行Ni、Co、Ni-Co电沉积。

为制备相同沉积量下不同金属或合金的析氢电极,分析不同金属镀层对电极析氢性能的影响,根据法拉第第一定律(公式(1)),串联一个铜库仑计,利用铜的增重计算出Ni、Co、Ni-Co镀层在ChCl-LA体系中的电流效率分别为12.25%、7.71%和16.33%。

$$\Delta M = KQ = KIt \quad (1)$$

式中: ΔM 为析出金属的质量, g; K 为电化当量, g/Ah; Q 为通过的电量, Ah; I 为电流强度, A; t 为通电的时间, h。

再根据公式(2)计算出不同镀层的电化当量分别为1.429、1.427和1.347 g/Ah。

$$K = \frac{\Delta M}{Q\eta} \quad (2)$$

式中: η 为电流效率。

当预沉积的金属或合金质量均为10 mg,则Ni、Co和Ni-Co镀层在ChCl-LA体系中的所需电量分别为57、91和45 mAh。

将泡沫镍在超声波清洗机中用去离子水冲洗干净,碱洗处理(3%氢氧化钠, 2%磷酸钠, 60℃, 3 min),酸洗处理(5%硫酸, 常温, 60 s)后,分别在沉积温度为60℃,沉积电量为57、91和45 mAh的条件下进行电沉积,制备具有Ni镀层、Co镀层和Ni-Co镀层的电极。

1.3 性能表征

采用CH1660e型号电化学工作站对镀层的析氢性能及耐蚀性能进行测试,测试溶液分别为1 mol/L KOH溶液和3.5 wt.% NaCl溶液,工作电极为镍钴合

金试样, 辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 扫描电位范围为 -2 V 到 -1 V ; 扫描速率为 10 mV/s 。

采用扫描电子显微镜 (SEM), 深入分析镀层晶粒形貌、结构以及排列方式。采用X射线衍射仪 (XRD) 对镀层的物相组成进行分析, 通过分析和解读衍射图样, 确定不同工艺条件下镀层的晶体结构、晶面间距以及晶格参数等信息。

2 结果与讨论

2.1 不同镀层的微观形貌分析

对泡沫镍及制得的相同沉积量下的及Ni、Co和

Ni-Co镀层进行SEM扫描测试。图1(a)为泡沫镍基体, 泡沫镍基体孔隙尺寸约为 $0.2\sim 0.3\text{ mm}$, 并具有多孔结构, 这种特殊的多孔结构使其拥有更大的比表面积。放大 10 k 倍图1(a2)后可以看出, 泡沫镍基体表面光滑平整, 晶形呈多边形。图1(b)、(c)为沉积了Ni和Co后的电极表面, 可以看出多孔结构上有明显的电沉积金属结晶, 放大 10 k 倍图1(b2)、(c2)后表面变得更粗糙, 有Ni和Co的结晶颗粒, 镀层表面丰富, 晶形基本保持不变。图1(d)为Ni-Co共沉积的电极表面, 多孔结构上的沉积金属不断增多, 粗糙度增加, 放大 10 倍后(图1(d2))Ni-Co合金结晶颗粒增多, 晶形基本不变。

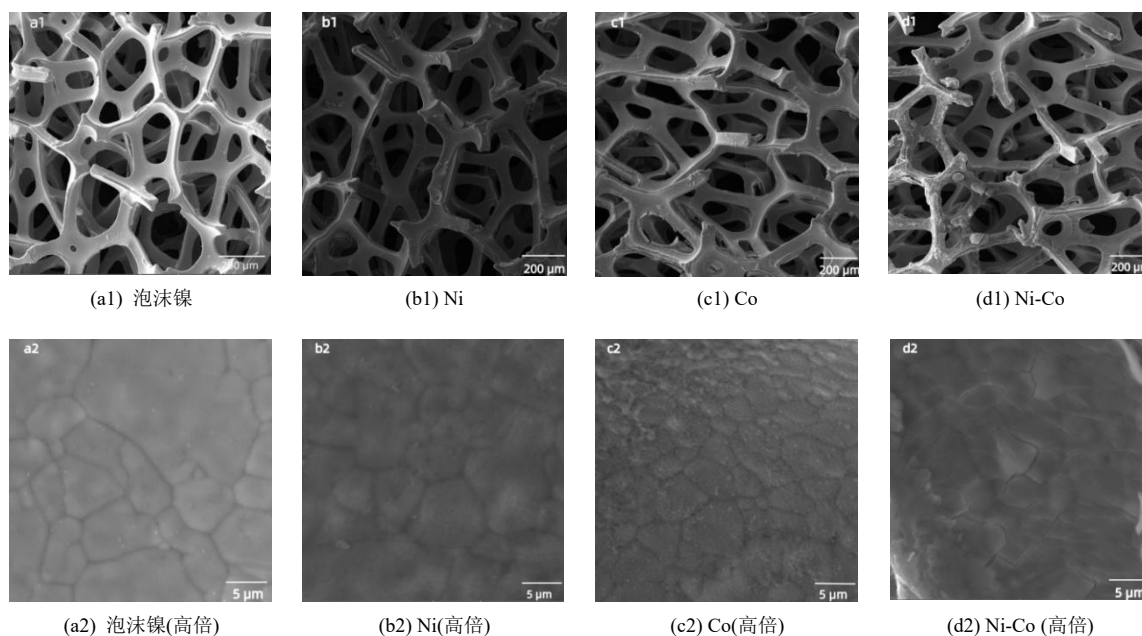


图 1 不同镀层的 SEM 图

Fig.1 SEM images of different coatings

2.2 不同镀层的物相组成分析

对泡沫镍及制得的相同沉积量下的及Ni、Co、Ni-Co镀层进行XRD扫描测试。图2为泡沫镍及不同镀层的XRD谱图。由图可知, 3种镀层在 2θ 为 44.481° 、 51.831° 和 76.351° 附近出现特征峰, 对比PDF标准卡片, 3处特征峰都对应着纯镍、纯钴及镍钴合金的(111)、(200)和(220)晶面, Ni、Co、Ni-Co镀层均由面心立方结构的单质镍或钴组成, 且Ni-Co合金(200)晶面位置的特征峰总是位于纯镍和纯钴(200)晶面位置的特征峰之间, 这是由于晶体钴的引入形成镍钴合金, Co生长于Ni的晶格缝隙当中, 但整体晶体形状依然为立方晶体与单质Ni相似^[13], 镀层主要由面心立方结构的单质镍组成。

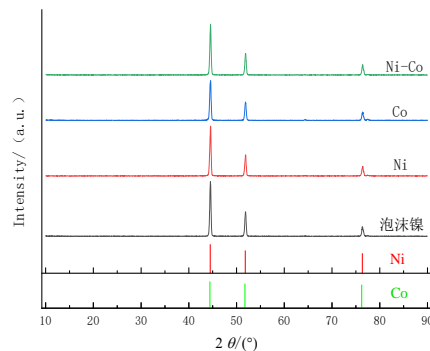


图 2 不同镀层的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of the different coatings

表1为不同镀层的晶面织构系数, 不同晶体中(hkl)晶面的择优程度可以用织构系数 $T_c(hkl)$ 来

表示:

$$Tc(hkl) = \frac{I_i(hkl) / I_{0(hkl)}}{\sum_{i=0}^n I_i(hkl) / I_{0(hkl)}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: $I_i(hkl)$ 、 $I_0(hkl)$ 分别为镀层和标准粉末的(hkl)晶面的衍射强度; n 为衍射峰个数, 本试验中 n 取3。

当各衍射面的 $Tc(hkl)$ 值趋于相同时, 晶面取向是无序的; 如果某一晶面的 $Tc(hkl)$ 值大于平均值时, 则该晶面择优。Ni、Co、Ni-Co三种镀层都是择优于(220)晶面生长。

表 1 不同镀层的织构系数

Tab.1 Weaving coefficient of different coatings

面指数(hkl)	$Tc(hkl)/\%$		
	Ni	Co	Ni-Co
(111)	31.3	30.3	30.8
(200)	31.3	32.9	31.1
(220)	37.5	36.8	38.0

2.3 不同镀层的析氢性能分析

(1) 阴极极化曲线测试

对泡沫镍及制得的相同沉积量下的Ni、Co、Ni-Co镀层在1 mol/L KOH溶液中进行阴极极化曲线测试测试, 测试结果如图3、4所示。

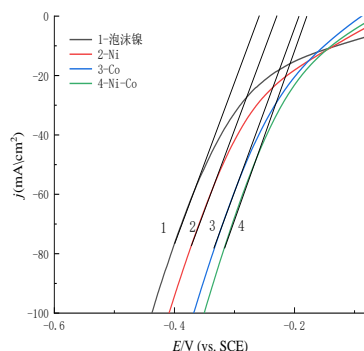


图 3 不同镀层的 LSV 曲线

Fig.3 LSV curve of no copper coating

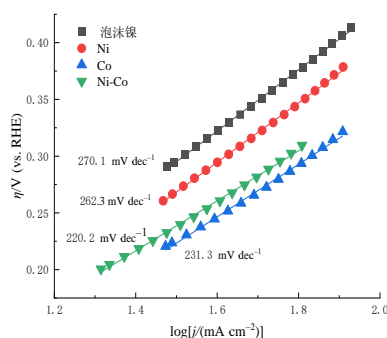


图 4 不同镀层的 Tafel 斜率

Fig.4 The Tafel slopes of the different coatings

图3为采用线性扫描伏安法测试得出的泡沫镍及Ni、Co和Ni-Co镀层的阴极极化曲线,不同镀层电极的析氢过电位由曲线线性部分的延长线与横坐标轴的交点得出^[14]。由图可知,有镀层电极的析氢过电位比没有镀层电极的析氢过电位要低,泡沫镍的析氢过电位为258.2 mV, Ni镀层析氢过电位为229.4 mV, Co镀层析氢过电位为190.9 mV, Ni-Co镀层析氢过电位为178.9 mV。Ni-Co镀层拥有最低的析氢过电位,比泡沫镍、Ni和Co镀层分别低79.3、50.5和12.0 mV。在相同条件下,电极的析氢过电位越低,则析氢催化性能越好。这也意味着Ni-Co镀层的析氢反应更容易发生,去极化能力更强。从结晶结构角度考虑,由于Ni和Co的共沉积使其对氢的吸附能力大大增强,大于纯Ni或纯Co对氢的吸附能力,因此析氢过电位降低,析氢催化活性升高,这与闫巍研究结果一致^[15]。

图4为由图3转化得到的不同镀层的Tafel斜率曲线,表2为由Tafel公式计算得到的不同镀层的析氢动力学参数。即:

$$\eta_H = a + b \cdot \log j \quad (4)$$

式中: η_H 为析氢过电位; b 为Tafel斜率, $b = \partial\eta/\partial\log(j) = 2.303 RT/aF$; j 为极化电流密度; a 为Tafel截距, $a = -b \cdot \log(j_0)$, j_0 为交换电流密度。

表 2 不同镀层的析氢动力学参数

Tab.2 Dynamic parameters of hydrogen evolution for different coatings

镀层	$b/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$j_0/(\times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$	η/mV
泡沫镍	270.1	2.6	258.2
Ni	262.3	3.2	229.4
Co	231.1	3.3	190.9
Ni-Co	220.2	3.5	178.9

Tafel斜率可以表示析氢反应动力学的快慢, Tafel斜率 b 值越小, 极化电流密度 j 值增加的越快, 表明析氢催化动力学更快, 催化活性越好。而交换电流密度 j_0 可由 $\eta=0$ 时, $j_0=10^{(-a/b)}$ 计算得出。 j_0 值的大小能够直接的反映出测试电极的去极化能力和析氢反应速率的快慢, 进一步表明析氢电极催化的活性。 j_0 值越大, 表明电极的析氢反应速率越快, 催化活性越好。因此高效的析氢催化电极应该具有较低的析氢过电位, 较小的Tafel斜率以及较大的交换电流密度, 三者共同决定了电极析氢催化性能的好坏。

由表2数据分析可知, 3种镀层电极的Tafel斜率逐渐减小, 交换电流密度逐渐增大, 析氢过电位也逐渐减小。析氢过电位的减小, 意味着进行析氢反应所需的能量越来越小, Ni-Co镀层在最低的析氢过电位下有着最大的交换电流密度, 使其在析氢反应过程中较小的电位差就能拥有较高的析氢反应速率。对3种镀层进行分析, Co镀层相对于Ni镀层而言, 由于Co的外层电子结构为 $3d^7 4s^2$, 相对于Ni的外层电子结构 $3d^8 4s^2$, Co的3d层有更多未成对的d电子, 能够吸附更多的氢原子, 形成更多的氢键, 在析氢催化反应中稳定性更高。Ni-Co相对于Ni镀层和Co镀层而言, 由于Ni和Co同属于过渡金属, 拥有相同的电子层结构, Ni和Co更容易发生协同作用, 使其拥有更多的活性点位, 电催化析氢反应更容易发生。且有关文献^[16]表明Co离子的导电性大于Ni离子, 整体上Ni-Co电极的导电性强于纯镍或纯钴电极, 因此Ni-Co镀层拥有最低的Tafel斜率220.2 mV/dec, 最大的交换电流密度 $3.5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 和最低的析氢过电位178.9 mV, 析氢催化性能最好。

从微观形貌角度分析, 结合图1来看, 泡沫镍特有的多孔结构增大了电极的比表面积, 这种特殊的结构能在析氢反应中拥有更高的催化活性, 而Ni和Co在多孔结构上的沉积, 在丰富了电极表面的同时, 由于吸附氢的能力, 进一步提高了电催化析氢性能。当Ni、Co共沉积时, 电极表面粗糙度进一步增加, 反应活性点位也进一步增多, 这使得Ni-Co镀层在相同沉积量下将会有更高的析氢催化活性, 这也是Tafel斜率减小, 交换电流密度增大, 析氢过电位下降的原因。

(2) 析氢反应的电化学阻抗测试

对泡沫镍及制得的相同沉积量下的Ni、Co、Ni-Co镀层在1 mol/L KOH溶液中进行析氢反应的电化学阻抗测试, 测试结果如图5所示。

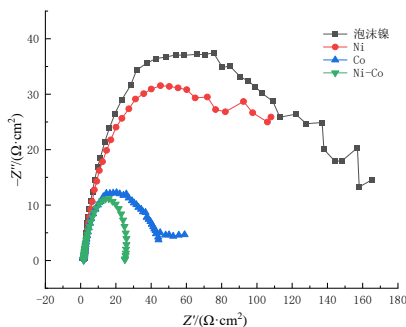


图5 不同镀层析氢反应的电化学阻抗图

Fig.5 Electrochemical impedance diagram of the hydrogen evolution reaction of different coatings

由图5可以看出, 不同镀层析氢反应的阻抗谱图均是由容抗弧构成, 可以理解为该容抗弧是由双电层电阻(C_{dl})和电荷转移电阻(R_{ct})构成, 其中电荷转移电阻大小由容抗弧决定^[17], 容抗弧半径越小, 析氢过程中电荷转移阻力越小, 析氢效率越高。图6为阻抗谱图的等效电路图, R_s 为溶液电阻, 阻抗谱图中容抗弧偏离标准半圆弧, 用常相位元件 Q 代替双电层电容 C_{dl} 。

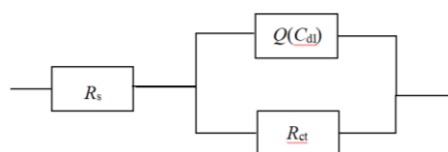


图6 阻抗谱图等效电路图

Fig.6 Equivalent circuit diagram of impedance spectrum

3种镀层的容抗弧半径小于泡沫镍容抗弧半径, 说明金属的沉积使得电极的析氢催化性能提高, 且随着沉积金属的不同容抗弧的半径依次减小, Ni-Co镀层的容抗弧半径最小, 具有最优的析氢催化性能, 这与阴极极化曲线析氢过电位测试结果一致。意味着相同沉积量下Ni-Co镀层的电荷转移效率最高, 电荷转移阻力最小, 具有更高的析氢催化活性。

(3) 耐蚀性测试

对泡沫镍及制得的相同沉积量下的Ni、Co和Ni-Co镀层在3.5 wt.% NaCl溶液中进行Tafel测试及交流阻抗测试。图7、8为在3.5 wt.% NaCl溶液中, 泡沫镍及Ni、Co和Ni-Co镀层的Tafel曲线及电化学阻抗曲线。由表3数据分析可知, 相较于泡沫镍, 3种镀层的腐蚀电流密度逐渐减小, 阻抗值逐渐增大, 耐蚀性能增强。Ni-Co镀层拥有最低的腐蚀电流密度 $1.452 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, 最高的阻抗值2410 Ω , 耐蚀性能最优。

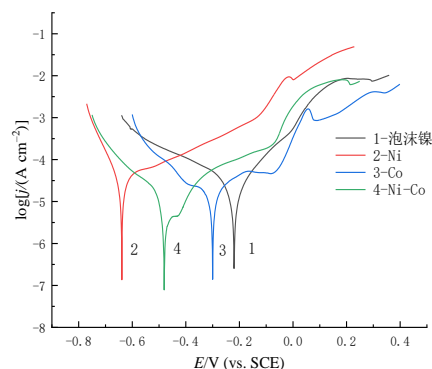


图7 不同镀层的 Tafel 曲线

Fig.7 Tafel curves for the different coatings

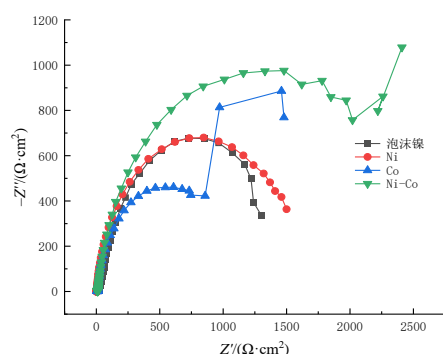


图8 不同镀层的电化学阻抗图

Fig.8 Electrochemical impedance plots of the different coatings

表3 不同镀层的腐蚀参数

Tab.3 Corrosion parameters for different coatings

镀层	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$Z''/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$
泡沫镍	-0.220	2.344×10^{-5}	1 300
Ni	-0.639	1.789×10^{-5}	1 500
Co	-0.300	1.265×10^{-5}	1 480
Ni-Co	-0.481	1.452×10^{-6}	2 410

3 结论

(1) 在ChCl-LA低共熔溶剂中Ni、Co和Ni-Co镀层的晶形均为多边形,电极表面存在结晶颗粒提高了表面粗糙度,增强了析氢催化活性,3种镀层均由面心立方结构的单质镍或钴组成,且3种晶体均择优于(220)晶面生长。

(2) 在相同沉积量下Ni镀层的析氢过电位为229.4 mV,腐蚀电流密度为 $1.789\times 10^{-5}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$,阻抗为1 500 Ω ; Co镀层的析氢过电位为190.9 mV,腐蚀电流密度为 $1.265\times 10^{-5}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$,阻抗为1 480 Ω ; Ni-Co镀层的析氢过电位为178.9 mV,腐蚀电流密度为 $1.452\times 10^{-6}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$,阻抗为2 410 Ω ;其中Ni-Co镀层具有最优的析氢催化性能及耐蚀性能。

参考文献

[1] 罗佐县,曹勇.氢能产业发展前景及其在中国的发展路径研究[J].中外能源,2020,25(2):9-15.
 [2] Morales-guio C G, Stern L A, Hu X L. Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(18): 6555-6569.
 [3] 陈梦洁,芦思珉,龙亿涛.单个钯纳米颗粒在析氢反应中的本征电催化活性追踪[C]//中国化学会(Chinese

Chemical Society),中国仪器仪表学会.中国化学会第十四届全国电分析化学学术会会议论文集(第二分册).南京大学化学化工学院生命分析化学国家重点实验室;2020:2.

[4] Yang Y, Zhao X, Mao H, et al. Nickel-doped MoSe₂ nanosheets with Ni-Se bond for alkaline electrocatalytic hydrogen evolution[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(18):10724-10728.
 [5] Xu B, Sun Y, Chen Z, et al. Facile and large-scale preparation of Co/Ni-MoO₂ composite as high-performance electrocatalyst for hydrogen evolution reaction[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(45):20721-20726.
 [6] Cheng D H, Xu W Y, Hua L Q, et al. Electrochemical preparation & mechanical properties of amorphous nickel-silic composites[J]. Plating & Surface Finishing, 1998, 85(2): 61-63.
 [7] Polley, G T. Use of crude oil fouling threshold data in heat exchanger design[J]. Applied Thermal Engineering, 2002, 22(7):763-776.
 [8] 钟声,宋婷,张钰瑞,等.离子液体电沉积[J].中国科学:化学,2023,53(10):2008-2026.
 [9] 孙正洋.离子液体中电沉积钴与钴镍合金及其析氢催化性能的研究[D].株洲:湖南工业大学,2019.
 [10] 杜婵.低共熔溶剂中电沉积钴基镍基稀土镁合金及性能研究[D].西宁:青海师范大学,2021.
 [11] Abbott A P, Capper G, Davies D L, et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. Chemical Communication, 2003(1):7071.
 [12] 赵丽晴,毛昂,孙星,等.在低转变温度氯化胆碱-乳酸混合物中电沉积锡层的研究[J].热处理,2020,35(1):10-14.
 [13] Yan W, Wang D, Botte G G. Template-assisted synthesis of Ni-Co bimetallic nanowires for urea electrocatalytic oxidation[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2015, 45:1217-1222.
 [14] Tang J, Zhao X, ZUO Y, et al. Electrodeposition Pd-Ni-Mo film as a cathode material for hydrogen evolution reaction[J]. Electrochimica Acta, 2015, 174:1041-1049.
 [15] 闫巍,余智勇,宋海燕,等.钛基镍钴合金电极的制备及析氢性能[J].表面技术,2017,46(4):222-227.
 [16] 傅献彩,沈文霞,姚天扬.物理化学[M].北京:高等教育出版社,1990:659.
 [17] Li C, Li X, Wang Z, et al. Mechanism of nanocrystalline nickel electrodeposition from novel citrate bath[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(7):1561-1567.