

富氮洋葱碳包覆的 Ni/NiFe₂O₄ 纳米棒析氧电催化剂

刘 光 姚 瑞 赵 勇 王慕恒 李 娜 李晋平*

(太原理工大学,精细化工研究所,气体能源高效清洁利用山西省重点实验室,太原 030024)

摘要: 将镍铁金属配位聚合物前驱体在惰性气氛下热分解制备了富氮洋葱碳(ONC)包覆的 Ni/NiFe₂O₄ 多孔纳米棒复合析氧电催化剂,与 Ni@ONC、NiFe₂O₄ 材料及传统 RuO₂ 催化剂相比,得益于这种富氮洋葱碳包覆的 Ni/NiFe₂O₄ 一维多孔纳米异质结构, Ni/NiFe₂O₄@ONC 材料拥有更优异的导电性能和更大的电催化活性面积(0.149 mF),因而表现出更优异的析氧电催化性能。Ni/NiFe₂O₄@ONC 纳米棒在 1 mol·L⁻¹ KOH 溶液中,10 mA·cm⁻² 下的析氧过电位仅为 299 mV,塔菲尔斜率为 73 mV·dec⁻¹,展现出优异的析氧稳定性。

关键词: 电解水;析氧催化剂;富氮洋葱碳;镍铁氧化物;多孔异质结构

中图分类号: TQ116.2^{†1}; O614.81^{†1}; O614.81^{†2}

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)08-1494-07

DOI: 10.11862/CJIC.2018.186

Ni/NiFe₂O₄ Nanorods Encapsulated in Onion-like N-Doped Carbon Nanolayers as Efficient Oxygen Evolution Electrocatalyst

LIU Guang YAO Rui ZHAO Yong WANG Mu-Heng LI Na LI Jin-Ping*

(Shanxi Key Laboratory of Gas Energy Efficient and Clean Utilization, Research Institute of Special Chemicals, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Ni/NiFe₂O₄ nanorods encapsulated in onion-like N-doped carbon (ONC) nanolayers was prepared by the pyrolysis of NiFe-based coordination polymer precursor under N₂ atmosphere. Compared with Ni@ONC, NiFe₂O₄, and commercial RuO₂ electrocatalysts, benefiting by the promoted electronic conductivity and enlarged electrochemical surface area (0.149 mF) from synergistic effects between the ONC nanolayers and encapsulated Ni/NiFe₂O₄ heterostructure, the as-prepared Ni/NiFe₂O₄@ONC hybrid nanorod exhibits extraordinary electrocatalytic activity towards oxygen evolution reaction (OER) with an overpotential of ~299 mV at 10 mA·cm⁻² and a Tafel slope of 73 mV·dec⁻¹.

Keywords: water splitting; oxygen evolution catalysts; N-doped onion-like carbon; nickel-iron oxides; mesoporous heterostructure

0 引 言

氢能作为理想的二次能源,被认为是解决未来能源危机的终极方案^[1-2]。利用太阳能、风能等绿色电能进行电解水制氢是一种极具前景的绿色制氢方法^[3],而高过电位造成的高能耗及贵金属催化剂(Pt, Ru, Ir 等)带来的高成本是制约电解水制氢技术

大规模发展的关键难题^[4]。特别是对于阳极析氧反应过程,由于涉及复杂的 4H⁺/4e⁻ 的转移和 O-O 键的形成过程^[5],析氧反应往往动力学缓慢并且需要较高的过电位,从而增加能耗。因此,低成本、高活性的析氧电催化材料的研发是解决此难题的关键。近年来,由于含量丰富、环境友好等优点,铁系金属氧化物(NiO^[6], Co₃O₄^[7-8], NiFe₂O₄^[9], CoFe₂O₄^[10]等)作为

收稿日期:2018-04-13。收修改稿日期:2018-05-08。

国家自然科学基金(No.51402205)和山西省基础研究计划(No.2015021058)项目资助。

*通信联系人。E-mail: jpli211@hotmail.com

一大类低成本、高活性析氧催化材料引起了广泛的关注^[4]。然而这类析氧电催化材料导电性能普遍很差、表面析氧活性位暴露较少,导致其往往需要高过电位才能实现水解制氢,严重阻碍了其应用。

研究发现,构筑纳米结构、调控电子结构以及与碳材料复合是改善材料析氧电催化性能的有效手段^[11]。首先,通过构筑纳米结构,可以获得具有高比表面积和小尺寸的析氧催化材料,基于纳米尺寸效应和界面效应,使得催化剂表面具有更多的析氧活性位点,进而提高材料的析氧催化活性^[12]。另外,通过杂原子掺杂、缺陷位等策略可以明显改变材料的电子结构^[13],调控其表面电子分布和带隙结构,从而影响其导电性、亲水性等物化性能,进而提高其本征催化活性^[14]。此外,将铁系金属氧化物与碳材料结合构筑复合析氧催化材料可以有效提高材料的导电性能以及长时间析氧催化稳定性。因此,通过多策略综合优化手段,可以实现优势互补,性能耦合,达到高效析氧电催化性能,是目前该领域研究者共同努力的方向。

基于此,我们通过在惰性气氛下热分解镍铁金属配位聚合物前驱体制备了富氮洋葱碳(ONC)包覆的 Ni/NiFe₂O₄ 多孔纳米棒复合析氧电催化剂。由于富氮洋葱碳包覆改善了材料的导电性能,多孔异质纳米棒结构提升了 Ni/NiFe₂O₄ 的电化学活性面积, Ni/NiFe₂O₄@ONC 纳米棒材料表现出优异的析氧电催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合氯化镍、七水合硫酸亚铁、氨三乙酸、乙醇、异丙醇、氢氧化钾、全氟磺酸均为分析纯,购于国药集团化学制药有限公司。实验用水为实验室自制超纯水。

本实验所用仪器为傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Shimadzu IRAffinit-1 型);热重分析仪(TGA, Netzsch STA 449 F5 型);电感耦合等离子体-发射光谱(ICP-OES, ICP-9000 型);Rigaku X 射线衍射仪(XRD, MiniFlex 600 型,石墨单色器, Cu K α 射线, 波长 0.154 056 nm, 管电压 30 kV, 管电流 15 mA, 样品的扫描速度 4°·min⁻¹, 扫描范围 10°~80°);激光拉曼光谱仪(Raman, Renishaw inVia);X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo VG ESCALAB250 型);场发射扫描电子显微镜(SEM, Hitachi SU8010 型, 工作电压 3 kV),

能谱仪(EDS, 工作电压为 15 kV, IXRF SDD 2610 型);场发射高分辨率透射电子显微镜(HR-TEM, 工作电压为 200 kV, JEOL 2100F 型);美国普林斯顿电化学工作站(VersaSTAT 3)。

1.2 催化剂的制备

采用水热法制备镍铁金属配位聚合物前驱体^[15]。首先在烧杯中加入 0.796 g 六水合氯化镍、0.459 g 七水合硫酸亚铁和 0.96 g 氨三乙酸,再加入 80 mL 异丙醇水溶液($V_{\text{水}}:V_{\text{异丙醇}}=1:3$),充分搅拌密封于 100 mL 的水热反应釜中, 180 °C 保温 12 h。冷却后,产物离心、水洗、乙醇洗各 3 次, 80 °C 真空烘箱干燥。

将制得的催化剂前驱体置于管式炉中,在 N₂ 气氛保护下,以 5 °C min⁻¹ 的速率加热到 600 °C 并保温 2 h,制得 Ni/NiFe₂O₄@ONC 催化剂备用。为了对比,在空气气氛下,将催化剂前驱体在 600 °C 加热分解制备 NiFe₂O₄ 催化剂;在 N₂ 气氛保护下,在 600 °C 加热分解纯镍的金属配位聚合物前驱体制备了 Ni@ONC 催化剂。

1.3 电极的制备

将 8 mg 的催化剂均匀分散到含有 800 μL 的水、200 μL 的乙醇和 40 μL 的全氟磺酸混合溶液中,超声 30 min 形成均匀的墨水状催化剂悬浊液。使用移液枪量取 10 μL 的悬浊液滴涂到玻碳电极上(面积 0.196 cm², 催化剂沉积密度 0.20 mg·cm⁻²),自然晾干,形成一层均匀的催化剂薄膜。

1.4 电化学测试

所有电化学测试在 1 mol·L⁻¹ 的 KOH 溶液中进行,采用三电极体系, Ag/AgCl 电极(饱和 KCl 溶液)为参比电极,铂网电极为对电极,所制玻碳电极作为工作电极。极化曲线测试的扫描速度为 1 mV·s⁻¹, 循环伏安的扫速为 20 mV·s⁻¹, 电压范围均为 1.0~1.8 V(vs RHE)。交流阻抗测试(EIS)在电压为 1.55 V(vs RHE)下进行,频率为 10⁵~1 Hz。塔菲尔斜率根据以下方程(1)计算:

$$\eta = b \lg(j/j_0) \quad (1)$$

其中 η 为过电位, b 为塔菲尔斜率, j 为电流密度, j_0 为交换电流密度。稳定性测试在电压为 1.55 V(vs RHE)下进行,测试时长为 10 h。

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构表征

将得到的镍铁金属配位聚合物前驱体进行了

FT-IR 测试 (图 S1a), 可以看出前驱体材料中的 Ni 与 Fe 均与氨三乙酸(NTA)中的 C=O 键配位形成金属配位聚合物前驱体^[6]。TGA 分析(图 S1b)显示, 镍铁金属配位聚合物前驱体在空气气氛和 N₂ 气氛下 450 °C 后均失重完全, 并且在空气气氛下最终失重 69.4% (*w/w*), 表明其化学式可以定义为 Ni_xFe_{1-x}-NTA。

将热分解得到的催化剂进行了 SEM、EDS 和 TEM 分析。图 1a 表明 Ni/NiFe₂O₄@ONC 催化剂呈现出直径为 150 nm 的纳米棒形貌, 并且这些纳米棒由更细小的颗粒堆积而成。同时, Ni@ONC 和 NiFe₂O₄ 催化剂也都呈现出纳米棒形貌 (图 S2)。由 Ni/NiFe₂O₄@ONC 催化剂的 EDS 谱图 (图 1b) 可知 Ni、Fe、O、C、N 元素的含量分别为 33.8%、16.7%、17.9%、29.5%、2.1% (*w/w*)。同时对 Ni/NiFe₂O₄@ONC 催化剂进行了 ICP 测试, 与 EDS 结果类似, 其 Ni 和 Fe 的元素质量比为 2:1。Ni/NiFe₂O₄@ONC 催化剂的 TEM 图片同样证明了该材料为直径约 150 nm 的纳米棒 (图 1c), 而且这些纳米颗粒的间隙使得该催化剂具有介孔结构。样品的 HRTEM 图显示材料的晶粒尺寸在 10 nm 左右 (图 1d), 并且这些晶粒由 3~5 层的富氮洋葱状碳包覆。由图中的晶格条纹测量得到的晶面间距分别为 0.203 和 0.251 nm, 分别对应

与 Ni 的 (111) 晶面和 NiFe₂O₄ 的 (311) 晶面。

XRD 测试 (图 2a) 表明空气气氛热分解 Ni_xFe_{1-x}-NTA 得到的催化剂样品为纯的 NiFe₂O₄ 相, 而在 N₂ 气氛下热分解得到的产物为 Ni、NiFe₂O₄ 以及 C 的混合物, 证明得到了 Ni/NiFe₂O₄@ONC 异质结构材料, 与图 1d 中 HRTEM 的分析结果相一致。同样, 纯 Ni-NTA 前驱体在 600 °C、N₂ 气氛下热解得到 Ni 和 C 的混合物, 即 Ni@ONC。图 2b 的 Raman 光谱测试表明, 除了 NiFe₂O₄ 催化剂之外, Ni/NiFe₂O₄@ONC 和 Ni@ONC 均在 1 359 和 1 590 cm⁻¹ 处出现对应碳材料的 D 峰 (C 原子晶格的缺陷) 和 G 峰 (C 原子 sp² 杂化) 的特征峰^[16], 证明了碳材料的存在。另外, 除了 Ni@ONC 催化剂, 其余 2 个催化剂均在 460、540 和 680 cm⁻¹ 处出现 NiFe₂O₄ 的 Raman 光谱特征峰, 与 XRD 结果一致。D 峰和 G 峰的强度比 (*I_D/I_G*) 可以评价碳材料的缺陷和有序度, Ni@ONC、Ni/NiFe₂O₄@ONC 的 *I_D/I_G* 分别为 0.97 和 1.05 (表 1), 证明 Ni/NiFe₂O₄@ONC 具有最大的结构缺陷和有序度, 已有研究证明缺陷碳对析氧电催化是有利的^[17]。

我们进一步的研究了 Ni/NiFe₂O₄@ONC 纳米棒的元素价态和组成, 如图 3 所示。从图 3a 我们可以明显的看出该材料由 Ni、Fe、O、N、C 组成, 并且 Ni2p 高分辨图谱 (图 3b) 可以明显辨别出 Ni 和 Ni²⁺

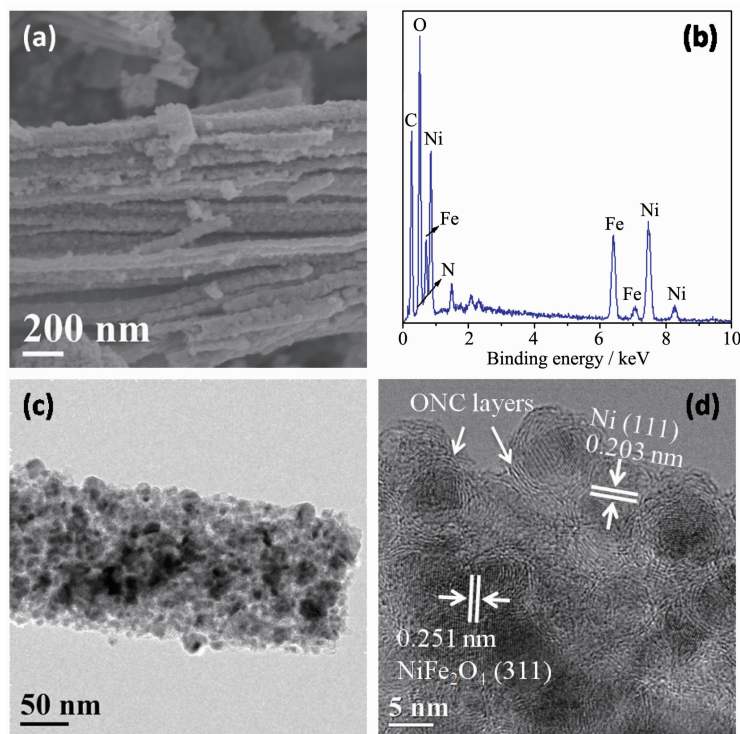


图 1 Ni/NiFe₂O₄@ONC 催化剂的 (a) SEM 图, (b) EDS 图谱, (c) TEM 图和 (d) HRTEM 图

Fig.1 (a) SEM image, (b) EDS spectrum, (c) TEM image and (d) HRTEM image of Ni/NiFe₂O₄@ONC electrocatalyst

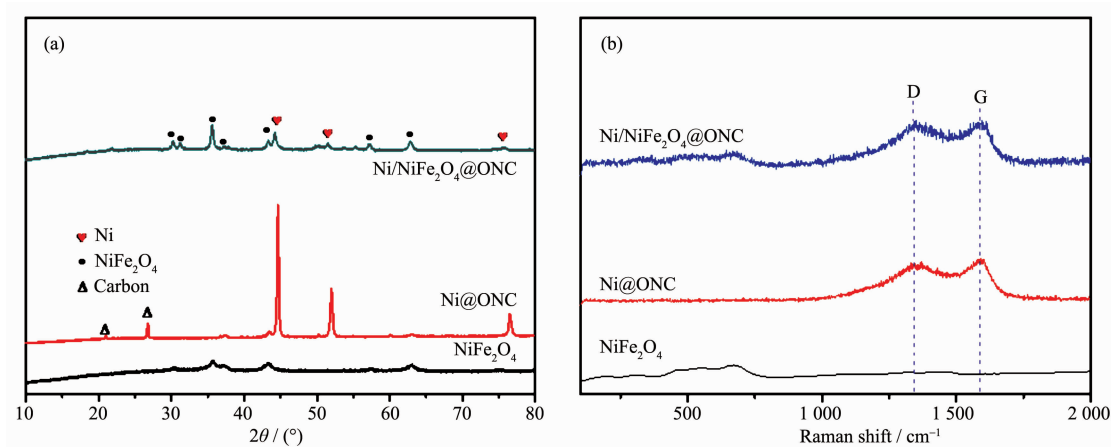


图 2 不同催化剂的(a) XRD 图和(b) Raman 图谱

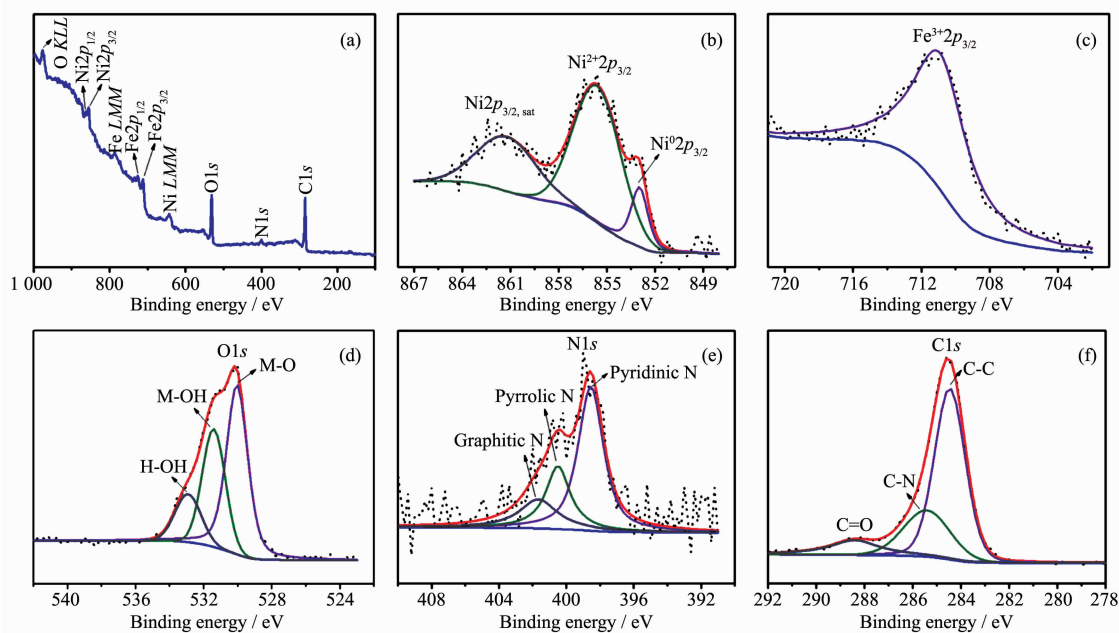
Fig.2 (a) XRD patterns and (b) Raman spectra of various catalysts

表 1 不同催化剂的结构性能与析氧催化性能的对比

Table 1 Comparison of structural and water oxidation properties of various electrocatalysts

Sample	I_D/I_G	η / mV	Tafel slope / (mV · dec ⁻¹)	R_{ct} / Ω	C_{dl} / mF
Ni@ONC	0.97	409	147	85.3	0.103
Ni/NiFe ₂ O ₄ @ONC	1.05	299	73	6.6	0.149
NiFe ₂ O ₄	—	354	77	17.4	0.136

R_{ct} represents the charge transfer resistance and C_{dl} is the double layer capacitance.

图 3 Ni/NiFe₂O₄@ONC 催化剂的 XPS 谱图(a) 全谱及(b) Ni2p, (c) Fe2p, (d) O1s, (e) N1s 和(f) C1s 的高分辨图谱Fig.3 (a) XPS survey and high resolution spectra of (b) Ni2p, (c) Fe2p, (d) O1s, (e) N1s and (f) C1s for Ni/NiFe₂O₄@ONC electrocatalyst

及振激卫星峰 $Ni2p_{3/2, sat}$ 存在^[6], 而 $Fe2p$ 高分辨图谱(图 3c)主要归属于 Fe^{3+} 的存在^[9]。同时, $O1s$ 高分辨图谱(图 3d)可以归属于晶格氧、吸附的 $-OH/-OOH$ 和

水, 表明材料的表面富有更多的亲水性基团, 从而有利于析氧电催化过程^[18]。 $N1s$ 和 $C1s$ 高分辨图谱进一步证明了富氮碳材料的存在^[16]。

2.2 催化剂的析氧催化性能

为了验证所制得的催化剂的电催化性能,我们在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液中 ($\text{pH}=13.6$) 进行析氧催化性能测试。如图 4a 材料的 CV 曲线所示, Ni/NiFe₂O₄@ONC 纳米棒材料表现出比单一的 Ni@ONC、NiFe₂O₄ 纳米棒更优异的析氧电催化性能。材料的析氧极化曲线(图 4b)和塔菲尔曲线(图 4c)表明 Ni/NiFe₂O₄@ONC 纳米棒在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下的过电位仅为 299 mV, 塔菲尔斜率仅为 $73 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 优于商业 RuO₂ 电催化剂(过电位 348 mV, 塔菲尔斜率 $80 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$), 远低于其它材料(表 1), 说明这种富氮洋葱碳包覆的 Ni/NiFe₂O₄ 异质结构明显具有协同效应从而促进其高效析氧动力学性能。EIS 测试表明 3 种催化剂的 EIS 曲线均由溶液内阻

和电荷传递内阻(R_{ct})组成(图 4d), 且 3 者的溶液内阻均为 $\sim 4 \Omega$ 。而 Ni/NiFe₂O₄@ONC 纳米棒具有最低的电荷转移内阻($\sim 6.6 \Omega$, 表 1), 远低于 NiFe₂O₄(17.4Ω)、RuO₂(25.9Ω)、Ni@ONC(85.3Ω), 这是 Ni/NiFe₂O₄@ONC 纳米棒具有最优析氧催化性能的原因之一。

以往的研究证明催化剂的电催化水氧化性能与材料的电化学活性表面积呈正相关, 因此我们测试了 3 种材料的电化学活性面积, 电化学活性面积可以用双电层电容性能(C_{dl})来表示。 C_{dl} 由非法拉第反应电位区间、不同扫速下循环伏安曲线测定^[9], 具体计算公式为 $i_c = \nu C_{dl}$, 其中 i_c 为特定电位下的双电层电容电流, ν 为扫速。如图 5a 所示, Ni/NiFe₂O₄@ONC 纳米棒具有最大的 C_{dl} 值 (0.149 mF), 大于 NiFe₂O₄(0.136 mF) 和 Ni@ONC(0.103 mF) 材料, 说明

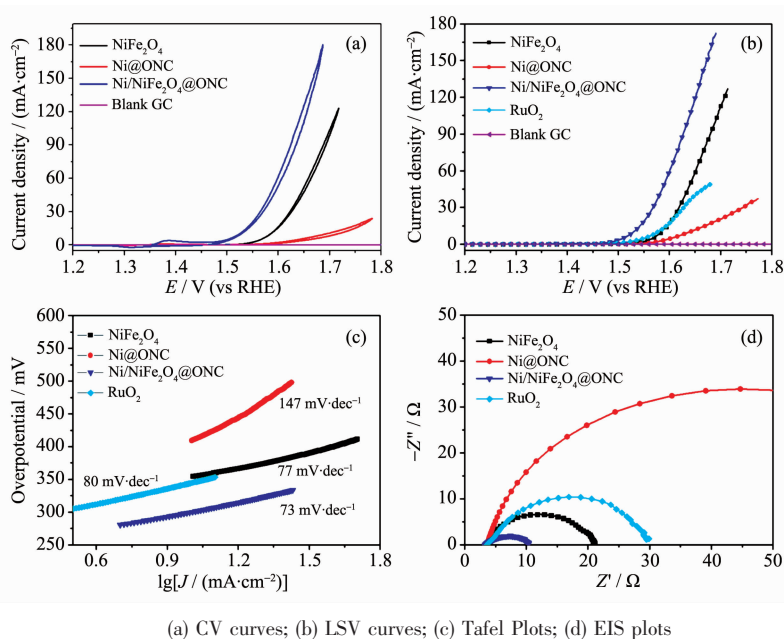


图 4 催化剂的电析氧催化性能对比

Fig.4 Electrochemical characterizations of electrocatalysts

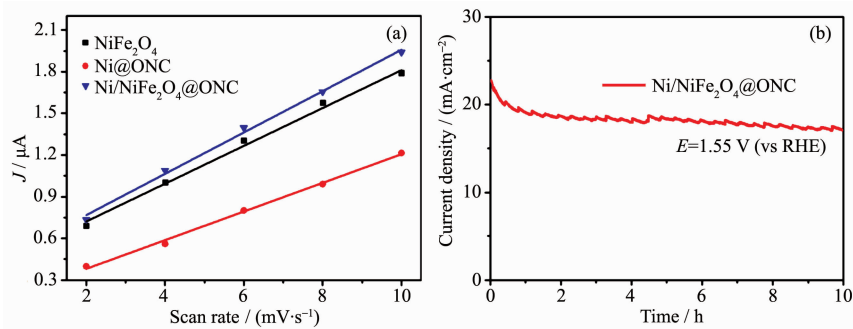


图 5 (a) 不同催化剂的电流-扫速图; (b) Ni/NiFe₂O₄@ONC 催化剂的析氧稳定性曲线

Fig.5 (a) Plots of the current density versus scanning rate of various electrocatalysts;

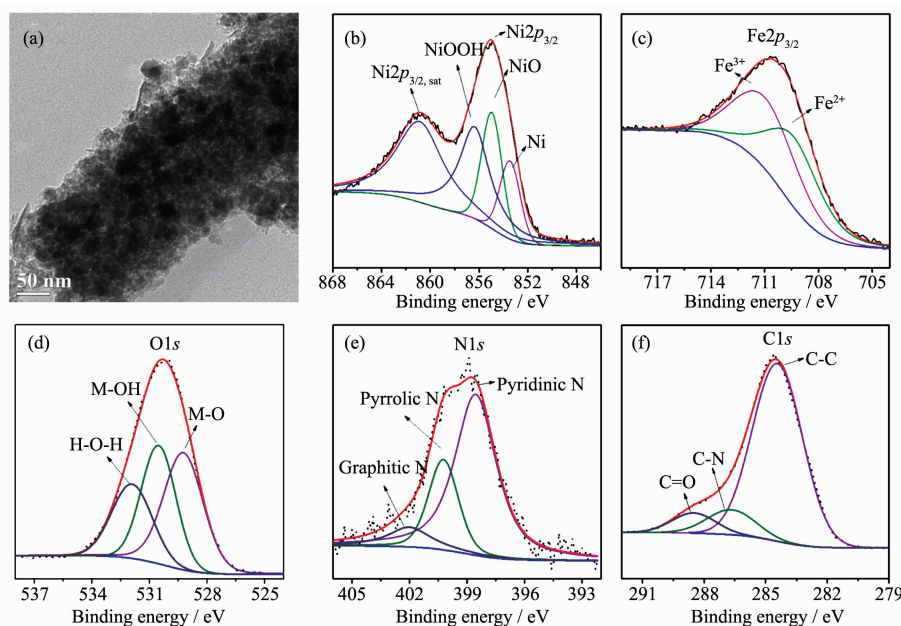
(b) Long-term stability test of Ni/NiFe₂O₄@ONC electrocatalyst

Ni/NiFe₂O₄@ONC 材料具有最多的析氧活性位点,这也是其具有最优析氧催化性能的另外一个原因。

此外,催化剂的长时间析氧催化性能也是考察催化剂是否具有优异催化性能的重要指标。如图 5b 所示,Ni/NiFe₂O₄@ONC 催化剂在 1.55 V (vs RHE) 电压下,其电流密度在 10 h 的测试时间之内维持在 ~19 mA·cm⁻²,而稳定性测试开始 0.5 h 电流密度的下降可能是由于材料表面裸露的 Ni 颗粒在 KOH 中的腐蚀造成的。

而且,Ni/NiFe₂O₄@ONC 催化剂在析氧催化测试之后仍然保持明显的一维纳米棒形貌(图 6a),而表

面则有类似纳米片形貌的材料生成,可能为表面 Ni/NiFe₂O₄ 在碱性条件下部分被氧化为 NiFeOOH 纳米片。进一步的对其进行 XPS 表征(图 6(b~f)),研究发现 Ni2p 高分辨图谱(图 6b)在 856.4 eV 处出现 Ni³⁺ 的特征峰,且 O1s 高分辨图谱中吸附的 -OH/-OOH 的峰面积明显大于析氧催化前的峰面积,表明材料表面的 Ni 和 Fe 在析氧催化过程中部分被氧化为 NiFeOOH 材料^[9],而 NiFeOOH 可以作为析氧催化的活性位点从而促进材料的电催化性能,并且 N1s 和 C1s 高分辨图谱表明富氮洋葱碳仍然包覆在材料的表面,从而促进材料的电荷传递。



(a) TEM image; XPS high resolution spectra of (b) Ni2p, (c) Fe2p, (d) O1s, (e) N1s and (f) C1s

图 6 Ni/NiFe₂O₄@ONC 催化剂析氧催化测试后的表征

Fig.6 Characterizations of Ni/NiFe₂O₄@ONC electrocatalyst after OER test

因此,我们推测 Ni/NiFe₂O₄@ONC 催化剂具有优异的析氧电催化性能,其原因可以归属为以下 3 点:(1) ONC 包覆 Ni/NiFe₂O₄ 异质结构的协同作用,其中 Ni/NiFe₂O₄ 异质结构在析氧催化过程中可以改善材料的氧化态并作为催化活性位点促进析氧活性(表面的 Ni 和 Fe 在析氧催化过程中部分被氧化为 NiFeOOH);(2) ONC 纳米层可以明显促进材料的导电性能和电荷传递,有利于提高析氧催化反应活性;(3) 独特结构与组成的 ONC 包覆 Ni/NiFe₂O₄ 异质结构可以避免其在析氧反应过程中的团聚,且使其均匀分散并形成一维纳米棒,从而获得更多析氧反应活性位点,最终促进析氧活性的大幅提升。

3 结 论

通过简单的惰性气氛热解镍铁金属配位聚合物前驱体制备了富氮洋葱碳包覆的 Ni/NiFe₂O₄ 多孔异质纳米棒并将其作为析氧电催化剂用于电解水。研究发现富氮洋葱碳纳米层的包覆以及 Ni/NiFe₂O₄ 异质结构对 Ni/NiFe₂O₄@ONC 的析氧催化性能具有协同促进作用,在 1 mol·L⁻¹ KOH 溶液中,10 mA·cm⁻² 下的析氧过电位仅为 299 mV,塔菲尔斜率为 73 mV·dec⁻¹,并且展现出优异的析氧稳定性能。富氮洋葱碳包覆的纳米异质结构析氧催化材料有望成为潜在的电催化剂用于空气电池、光电催化或超级电容器等能源器件。

Supporting information is available at <http://www.wjhxxb.cn>

参考文献:

- [1] XIE Ying-Peng(谢英鹏), WANG Guo-Sheng(王国胜), ZHANG En-Lei(张恩磊), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(2):177-209
- [2] ZHANG Chao-Ying(张超颖), WANG Ping(王苹), LIU Yan-Yan(刘岩岩), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(7):1132-1138
- [3] Seh Z W, Kibsgaard J, Dickens C F, et al. *Science*, **2017**, **355**(6321):eaad4998
- [4] Hunter B M, Gray H B, Müller A M. *Chem. Rev.*, **2016**,**116**(22):14120-14136
- [5] HE Yang-Hua(何杨华), XU Jin-Ming(徐金铭), WANG Fa-Nan(王发楠), et al. *Chem. Ind. Eng. Prog.*(化工进展), **2016**, **35**(7):2057-2062
- [6] Liu G, Gao X S, Wang K F, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2016**,**41**(40):17976-17986
- [7] Xiao C L, Lu X Y, Zhao C. *Chem. Commun.*, **2014**,**50**(70):10122-10125
- [8] Wang Z C, Liu H L, Ge R X, et al. *ACS Catal.*, **2018**,**8**(3):2236-2241
- [9] Liu G, Wang K F, Gao X S, et al. *Electrochim. Acta*, **2016**, **211**:871-878
- [10] Yan K L, Shang X, Liu Z Z, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2017**,**42**(38):24150-24158
- [11] Han L, Dong S J, Wang E K. *Adv. Mater.*, **2016**,**28**(42):9266-9291
- [12] Zhou W J, Wu X J, Cao X H, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2013**,**6**(10):2921-2924
- [13] GAO Xu-Sheng(高旭升), LIU Guang(刘光), SHI Qin-Fang(史沁芳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(4):623-629
- [14] Li B Q, Xia Z J, Zhang B S, et al. *Nat. Commun.*, **2017**,**8**:934
- [15] Liu G, Gao X S, Wang K F, et al. *Nano Res.*, **2017**,**10**(6):2096-2105
- [16] CAI Xiao-Qing(蔡晓庆), JI Zhen-Yuan(季振源), SHEN Xiao-Ping(沈小平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(1):26-32
- [17] Zhao Y, Nakamura R, Kamiya K, et al. *Nat. Commun.*, **2013**, **4**:2390
- [18] Li Y B, Zhao C. *ACS Catal.*, **2017**,**7**(4):2535-2541
- [19] Liu G, He D Y, Yao R, et al. *Nano Res.*, **2018**,**11**(3):1664-1675