

负极预嵌锂对锂离子电容器性能的影响

郑俊生^{1,2}, 章磊^{1,2}, 黄军^{1,2}, ZHENG Jim P^{1,3}

(1. 同济大学 新能源汽车工程中心, 上海 201804; 2. 同济大学 汽车学院, 上海 201804;

3. 佛罗里达州立大学 工学院, 塔拉哈希 32310)

摘要: 采用 SLMP(stabilized lithium metal powder)研究预嵌锂过程对锂离子电容器性能的影响. 通过高倍率光学显微镜研究加入电解液后预嵌锂负极的变化; 通过对比不同嵌锂含量对半电池与全电池性能的影响, 分析得出含量对锂离子超级电容器的容量、能量密度和功率密度的影响, 发现超稳态锂粉的质量分数在 14% 左右时, 锂离子电容器可以获得较好的性能.

关键词: 锂离子; 超级电容器; 预嵌锂; 能量密度

中图分类号: TQ15

文献标志码: A

Impact of the Pre-inserted Lithium Ion in Negative Electrode for Lithium Ion Capacitors

ZHENG Junsheng^{1,2}, ZHANG Lei^{1,2}, HUANG Jun^{1,2}, ZHENG Jim P^{1,3}

(1. Center of New Energy Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. School of Automobile Studies, Tongji University, Shanghai 201804, China; 3. FAMU-FSU College of Engineering, Florida State University, Tallahassee 32310, USA)

Abstract: The impacts of the Stabilized Lithium Metal Powder on the whole system of lithium ion capacitor have been discussed in this paperwork. The optical microscope was involved to observe and analyze the changes of pre-inserted lithium negative electrode after adding electrolyte. Half cells and full cells with different pre-inserted lithium negative electrode were compared to analyze the effects of pre-inserted lithium process on the capacity and power density of lithium ion capacitors. As a result, capacitor with 14% SLMP have comparatively superior properties than the others.

Key words: lithium-ion; supercapacitor; pre-inserted lithium; energy density

大、充放电效率高、寿命长、使用温度宽等优异特性, 被广泛应用于交通运输、新能源汽车、工业生产、军事装备、航天科技及可再生能源等多个领域^[1]. 但是传统超级电容器的能量密度较低, 甚至不到锂离子电池的十分之一. 传统超级电容器的能量密度受限主要原因是^[2-3]: ①仅与电解液直接接触的电极材料参与电极反应; ②电极电势在充放电过程中不断变化; ③充电过程中会消耗电解液中的离子.

在这所有因素中, 充电过程中电解液中离子的消耗是限制传统超级电容器能量密度的最主要原因之一. 举例来说, 电解液中的离子浓度大约为 $6 \times 10^{20} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, 在 3.0 V 的工作电压范围内, 折算可获得的放电比容量仅为 $22.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 而按在相同条件下容量为 $120 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的活性炭计算, 可获得的等效比容量为 $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.

为了解决传统超级电容器充电过程消耗电解液的问题, 研究者们进行了很多的努力与尝试, 其中通过向负极预嵌锂而获得的锂离子型超级电容器由于成功解决了电解液消耗的问题, 突破了传统电容器的能量限制问题, 成为了具有发展前景的新型电源^[4]. 锂离子超级电容器的主要优势包括: ①负极预嵌锂可以补充传统双电层电容器在充电过程中消耗电解液中的离子, 从而减少电解液的用量; ②由于预嵌了部分锂使得负极在充放电过程中电势维持较低, 由此提升了整个系统的工作电势, 而能量密度与工作电势的平方呈正比关系, 因此能有效提升系统的能量密度; ③预嵌入的锂可以减少固体电解质 (solid electrolyte interphase, SEI) 层的形成对容量造成的损失.

不同的预嵌锂方法对电极的性能产生不同的影响, 寻找更加简便安全的预嵌锂方法成为研究的热点^[5-8]. 目前, 负极预嵌锂过程通常包括 3 种方法. 其

超级电容器为化学电源的一种, 由于功率密度

收稿日期: 2016-10-25

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划(2015BAG06B01); 国家自然科学基金(51777140); 中国石油科技创新基金(2016D-5007-0501)

第一作者: 郑俊生(1979—), 男, 副教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为车用新能源技术. E-mail: jszheng@tongji.edu.cn

通讯作者: 章磊(1991—), 男, 工学硕士, 主要研究方向为超级电容器. E-mail: 18516631632@163.com

一为化学嵌锂^[9],即负极材料(如硬碳、石墨等)与锂源(如氢氧化锂、碳酸锂等)混合,通过溶液浸泡或者煅烧处理方式,嵌入少量的锂.其二为日本捷时雅公司(Japan Synthetic Rubber, JSR)开发的三电极锂离子超级电容器技术^[10].这个过程将负极、隔膜与锂片连接,通过恒电流充电实现电极的预嵌锂,这种方法由于三电极结构以及多孔型铜集电板的使用,制作成本远远高于传统型超级电容器,而且生产工艺复杂,在实际的工业化生产和推广过程中遇到了很大的困难.其三为两电极预嵌锂技术^[11],通过在负极上添加一层超稳态锂粉来实现预嵌锂,操作过程简便且能直接使用目前生产工艺成熟的制作过程,降低了成本.超稳态金属锂粉是一种表面附有保护层的锂金属颗粒,具有较高的稳定性.将 SLMP (stabilized lithium metal powder) 添加在负极,可以维持负极电位在较低的电势,从而提升电容器整体的工作电势.同时,负极添加的 SLMP 可以在 SEI 层形成过程中以及电容器充电过程中作为锂源,补充电解液中消耗的离子.这种预嵌锂的技术可避免复杂的制备工艺,降低成本,而且制备出的锂离子超级电容器性能优异.目前除了超级电容器外,SLMP 预嵌锂技术在锂离子电池方面也有着一定的应用^[12-18].

关于锂离子电容器的正负极材料、电解液的选择对其性能的影响已有文献报道^[19-22],但是关于预嵌锂过程对锂离子超级电容器性能的影响报道较少.预嵌锂过程会对电极的开路电位、电容器容量、功率密度等产生重要影响.本文研究负极预嵌锂过程对锂离子电容器的影响,考察预嵌锂过程对电容器容量、功率密度等性能,探究负极预嵌锂过程对锂离子电容器的影响,并寻找出较优的 SLMP 含量.

1 试验

1.1 原料

正极材料为日本可乐丽公司 YP-50F 的活性炭(AC),负极材料为日本吴羽公司的硬碳(HC),导电剂为乙炔黑(SP).黏结剂为聚偏氟乙烯(PVDF),溶剂采用 N-甲基吡咯烷酮(NMP),隔膜为 Whatman Filters 公司的玻璃纤维滤纸,电解液采用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 LiPF_6 以体积比为 1:1:1 的 EC、DEC、DMC 为溶剂.

1.2 试验步骤

1.2.1 工作电极制备

称取适量的活性物质,与导电炭黑、黏结剂以质

量比为 80%、10%、10% 的比例配制均匀浆料,经过刮涂法将电极浆料涂覆在集流体上形成工作电极.在 70℃ 烘箱中干燥 2~3 h 除去溶剂后,切成直径 12 mm 的圆形材料,再进行真空油浴加热干燥 8~12 h 除去电极片中水分.接着将电极片转移到手套箱中备用.

1.2.2 负极预嵌锂过程

根据负极活性材料选取不同质量分数的 SLMP,将锂粉置于负极活性材料表面,用刮刀将锂粉均匀分布在负极活性材料表面,再通过滚轮压制到目标厚度.

1.2.3 电容器的组装

半电池型电容器负极为锂片、正极为 HC 和 SLMP,考察不同质量分数的 SLMP 对其容量的影响.全电池型电容器负极为 HC、SLMP 的电极片,正极选用 AC,考察添加 SLMP 前后对其性能的影响.

电容器的组装在真空手套箱中完成,组装好的电容器用封口机将扣式电池壳完全封装后,转移出手套箱用于电化学测试.

1.3 试验表征

通过高倍率光学显微镜观察得到材料表面的特征变化;通过 X 射线电子能谱(X-ray diffraction, XRD)分析材料结构.通过恒流充放电过程得到电极在不同电流下的容量、功率密度和能量密度.

2 结果与讨论

2.1 SLMP 的嵌入对负极材料性能的影响

锂离子超级电容器一般采用 HC 或者石墨作为负极.与锂离子电池首次充放电过程类似,负极会与电解液在固液相界面上发生反应,形成一层覆盖于电极材料表面的 SEI 层. SEI 层的形成消耗了部分锂离子,使得首次充放电不可逆容量增加,降低了电极材料的充放电效率;另一方面,SEI 层具有有机不溶性,可以有效防止溶剂分子的嵌入,从而提升电极的循环性能和使用寿命.

选用添加了一定质量分数 SLMP 的石墨负极,在常压室温以及惰性气体氩气氛围下利用高倍率光学显微镜观察添加电解液后电极表面的变化过程,如图 1 所示.整个过程中外界不提供电压.

图 1a 为未添加电解液时电极的图片,图中用圈标出的小颗粒为 SLMP,它们较为均匀地分布在电极表面.图 1b 为添加电解液 2 min 后,可以看出不断有气泡产生,有部分锂嵌入到负极材料中.图 1c

为添加电解液 8 min 后,较大的 SLMP 颗粒已经基本消失,剩余颗粒较小的部分基本保持原状.图 1d 为添加电解液 30 min 后,此时电极表面基本不存在完整的 SLMP 颗粒,SLMP 与电解液基本完全反应,同时在电极表面产生了一层膜状物质.因此认为,当添加了电解液后,SLMP 颗粒会与电解液反应生成 SEI 层,并且伴随着电极的预锂化^[14, 23].SEI 层的形成是在电极的表面通过电解液的分解还原反应得

到的,是自然形成的环节,可以阻止电解液在后续的充放电循环过程中进一步分解.此外,采用⁷Li 核磁共振(NMR)对比了电解液样品、预嵌锂的硬碳负极以及加入电解液后的预嵌锂负极^[24].发现加入了电解液后的预嵌锂负极不仅有范围更广的特征峰,而且在⁷Li 的 NMR 位移为 2.5×10^{-6} 处出现了新的峰,这也证明了加入电解液后负极会有锂嵌入的过程^[20].

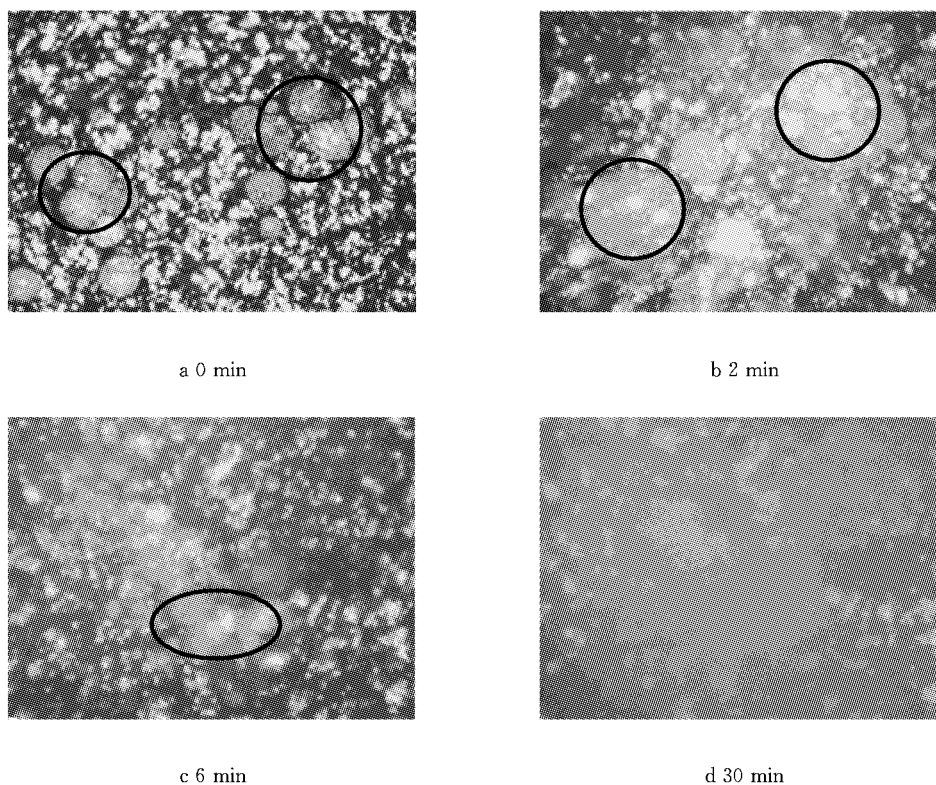


图 1 显微镜下添加 SLMP 的石墨电极在电解液中 SEI 层形成过程

Fig. 1 Formation of SEI layer of the graphite electrodes added SLMP by microscope

图 2 为石墨电极与加入 SLMP 后的石墨电极与电解液接触反应的 XRD 对比图.图中可以看出,未添加 SLMP 的电极具有非常明显的碳的特征峰;加入了 SLMP 后,除了具有非常明显的碳的特征峰外, LiC 特征峰十分明显.

图 3 为锂从金属锂向负极转移中的示意图.在向预嵌锂的负极中加入电解液后,发生下面的反应:①在金属与电解液的界面, $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$.②在电解液与负极的界面, $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$.

在以上过程中,电子从金属锂流入负极,而锂离子通过电解液从金属表面流向负极表面.由于负极一般选用多孔碳材料,因此锂会进入负极碳材料内部.另外,金属锂会发生脱电子反应产生锂离子,在负极中的碳与锂离子反应产生碳锂的化合物 Li_xC_y ,

锂碳化合物的形成,进一步实现了锂的嵌入.

结合在高倍率显微镜下观察得到的薄膜状的结构,可以认为石墨电极加入 SLMP 后与电解液接触反应形成了 SEI 膜.与锂离子电池需外接电源在负极形成一层钝化层的过程不同,添加了 SLMP 的负极只要与电解液接触就会在较短的时间内完成 SEI 层的形成过程,过程中无需外加的电压与电流.

2.2 SLMP 含量对开路电势的影响

超级电容器的能量密度与正负极电势差的平方呈正向关系,提升正负极电势差可以有效提升电容器的能量密度,但是电势差不应无限扩大,正负极电势有各自对应的上下限.正极电势上限与电解液的电化学稳定窗口有关,受限于电解液的分解电势,正极电势一般不能超过 4.4 V;对负极而言,最低电势

与 SEI 层的形成速率相关,一般超过 0.1 V ^[25]. 图 4 为以 HC 与不同比例的 SLMP 制成的半电池开路电势(open circuit voltage, OCV)的对比图.

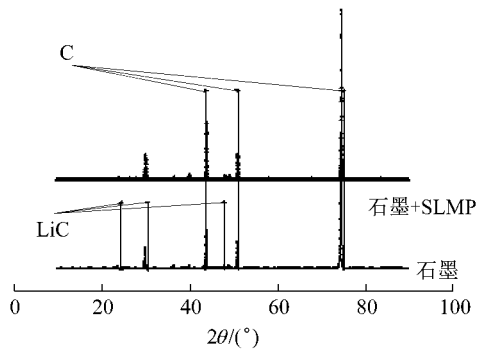


图 2 石墨电极与加入了 SLMP 后和电解液接触反应的石墨电极的 XRD 图

Fig. 2 XRD of graphite electrode with/without SLMP after contacting electrolyte

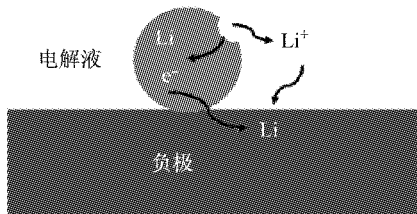


图 3 锂从金属锂向负极转移的示意

Fig. 3 Schematic of lithium transferred from the metal to the negative electrode

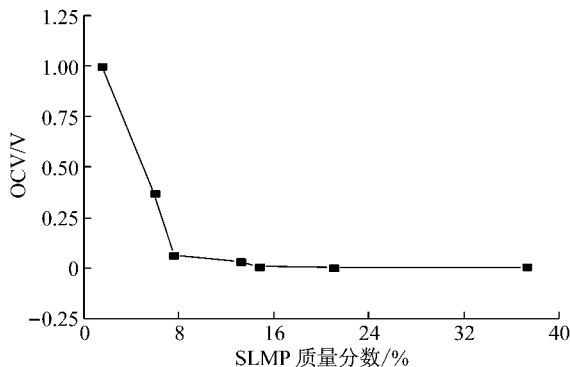


图 4 OCV 随着 SLMP 量增加的变化

Fig. 4 OCV changes with the increase of SLMP

电容器的开路电势 OCV 为正负电极电势差. 半电池测试时,选用锂片作为电极时,负极维持在恒定的数值,电容器的 OCV 只取决于正极电势. 从图 4 中可以看出,随着 SLMP 质量分数增加,电容器的 OCV 不断下降,在 SLMP 质量分数为 15% 左右再增加 SLMP 的质量分数 OCV 基本不变. 负极电势的降低可以实现电容器电势的提升,而能量密度与电容器的电势平方呈正向关系,因而有助于提升能

量密度. 同时负极维持在较低的电势下,可以提升负极材料的稳定性,从而提高整体的循环寿命. 值得注意的是,对系统而言并不是电势越低越好,负极电势太低会加快锂枝晶的生长,一般而言,在 0.1 V 左右是较为合理的,因此 SLMP 质量分数在 14.73% 左右较为理想.

2.3 SLMP 含量对半电池型电容器性能的影响

为了探索负极 SLMP 添加量对容量的影响,以 HC+SLMP 为正极、Li 片为负极组装半电池型电容器进行恒流充放电测试. 测试电压为 $0.01 \sim 2.0 \text{ V}$, 测试电流为 $0.5 \sim 8 \text{ mA}$. 测试结果如图 5 所示.

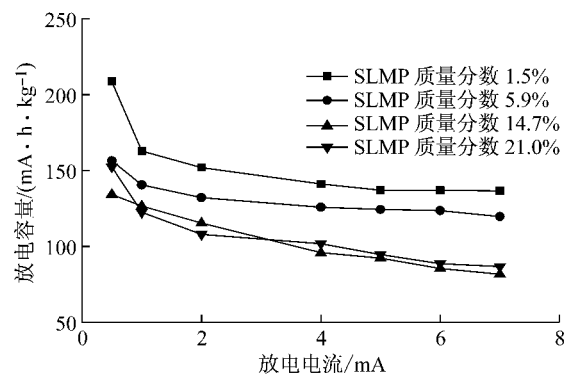


图 5 恒流放电获得的容量对比

Fig. 5 Compare between the capacity of half-cell capacitor at the constant charge current

从图 5 中可以看出,随着负极添加的 SLMP 质量分数增加,容量的变化经历了 2 个阶段. 在 SLMP 质量分数为 1%~15% 时,放电容量随着 SLMP 质量分数的增大有所下降. 这是由于在预嵌锂后电极所含有的锂浓度远远大于电解液中的锂浓度,可以补充充电过程中消耗的锂离子,因而 SLMP 的加入会对电容器性能产生有利影响. 此后随着 SLMP 的加入,容量变化不大. 但是 SLMP 加入量过多,会引起负极锂枝晶的快速生长,对整体的循环稳定性产生了不利影响^[26]. 结合图 4 的 SLMP 质量分数和 OCV 的关系图,综合考虑 SLMP 的质量分数在 15% 左右较为合理.

2.4 SLMP 含量对全电池型电容器性能的影响

为了探索加入 SLMP 前后电容器性能的变化,将组装好的全电池型超级电容器在 $0.5 \sim 10 \text{ mA}$ 的充放电电流下进行恒流充放电过程,表 1 为正负极材料的质量,获得的容量结果如图 6 所示.

从图 6 中可以看出,随着 SLMP 的加入,超级电容器的容量都有所上升,并且在电流较小时这种提升非常显著. 随着工作电流的增大,这种提升的效果

较为不明显. 值得注意的是,随着电流的增大,未添加 SLMP 的超级电容器容量有所减少,但是降低的幅度较为平缓;加入了 SLMP 的超级电容器随着电流的增大,容量下降幅度较大. 这是由于虽然一直保持负极容量大于正极,让负极处于浅充放电状态,但是加入了 SLMP 后在负极预嵌入了较多的锂,在大电流充放电过程中锂离子的嵌入较为困难,因此容量增加的幅度下降较大.

表 1 全电池型电容器正负极材料质量

Tab. 1 Quality of positive and negative electrode of different LiC's

情形	AC	HC	HC+SLMP	SLMP
LiC	6.71	10.75	10.75	0
LiC+质量分数 13%SLMP	6.76	10.80	10.91	0.11

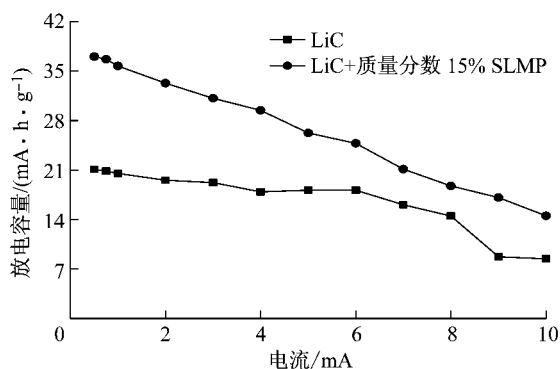


图 6 在不同电流下恒流放电容量

Fig. 6 Discharge capacities different current

图 7 为加入 SLMP 前后电容器获得的功率密度对比图. 从图 7 中可以看出,加入 SLMP 后电容器的功率密度虽有所下降,但整体的差距不大. 在电流密度不大的情况下(0.5~2.0 mA),添加 SLMP 的电

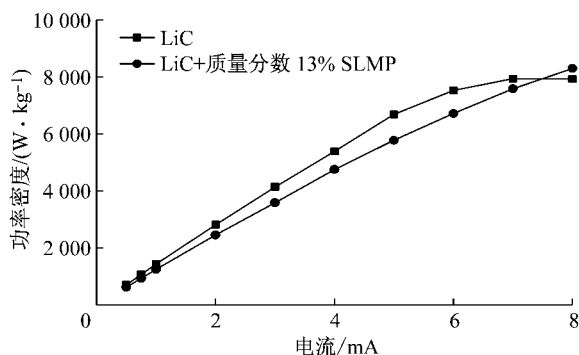


图 7 AC+HC/SLMP 混合型超级电容器在不同电流下的功率密度对比

Fig. 7 Compare of the hybrid supercapacitors' power density at different current combined with AC and HC added SLMP

容器与未添加 SLMP 电容器的功率密度较为接近;在电流密度较大的情况下(3~7 mA),未添加了 SLMP 的电容器功率密度比添加了 SLMP 的电容器更大,且差距略有增大. 当电流进一步提升时,未添加 SLMP 的电容器功率密度有所下降,而添加了 SLMP 的电容器功率密度保持稳定上升.

负极添加的 SLMP 可以补充电解液中离子的消耗,将电解液中离子的量维持在较为恒定的状态. 在较低的电流下,未添加 SLMP 的超级电容器与添加了 SLMP 的超级电容器功率密度基本相当,这是由于尽管负极材料在电荷的存储和释放过程中也需要经过锂离子的嵌入与脱嵌过程,但是负极容量较大,处于浅充放电状态,使得锂的嵌入与脱嵌过程能很快完成,从而保证了锂离子超级电容器有较高的功率密度. 当电流较大时,未添加 SLMP 的超级电容器在功率密度上有所下降,相反添加了 SLMP 的电容器显示出更高的功率密度,这是由于 SLMP 的加入使得负极含有较多的锂,锂离子进一步嵌入较为困难,从而使得功率密度有所下降. 不过,从总体上看,SLMP 的加入对电容器的功率密度整体影响不大.

3 结论

(1)通过观察显微镜下加入电解液后预嵌锂电极片的变化,发现 30min 后基本观察不到完整的 SLMP 颗粒. 即 SLMP 的加入会使电极材料接触到电解液时形成 SEI 层,SLMP 不仅可以补充 SEI 层形成时对电解液离子的消耗,还可以在充电过程中补充因形成双电层电解液中减少的离子,从而提高电容器的能量密度.

(2)负极预嵌入不同质量的锂粉,获得不同的 OCV. 随着 SLMP 的质量分数不断增大,OCV 不断下降,在 SLMP 质量分数为 20%时 OCV 最低,此后 SLMP 质量分数增大 OCV 有所上升.

(3)对比含不同 SLMP 质量分数电极片组装成的半电池获得的容量,发现 SLMP 质量分数达到 14%时可以获得最佳的综合性能.

(4)对比预嵌锂前后的全电池型电容器的功率密度,发现预嵌锂可以使超级电容器具有更高的容量.

参考文献:

[1] CONWAY B E. Transition from "supercapacitor" to "battery"

- behavior in electrochemical energy storage[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1991, 138(6): 1539.
- [2] ZHENG J P. The limitations of energy density of battery/double-layer capacitor asymmetric cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150(4): A484.
- [3] SIMON P, GOGOTSI Y. Capacitive energy storage in nanostructured carbon - electrolyte systems[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2012, 46(5): 1094.
- [4] ZHENG J P. High energy density electrochemical capacitors without consumption of electrolyte [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, 156(7): A500.
- [5] DAHN J R, ZHENG T, LIU Y, *et al.* Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials[J]. *Science*, 1995, 270(5236): 590.
- [6] STEVENS D, DAHN J. The mechanisms of lithium and sodium insertion in carbon materials [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2001, 148(8): A803.
- [7] LIU Y, XUE J, ZHENG T, *et al.* Mechanism of lithium insertion in hard carbons prepared by pyrolysis of epoxy resins [J]. *Carbon*, 1996, 34(2): 193.
- [8] LIANG J, YU X Y, ZHOU H, *et al.* Bowl - like SnO₂ carbon hollow particles as an advanced anode material for lithium - ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(47): 12803.
- [9] BOTKOVITZ P, BREC R, DENIARD P, *et al.* Electrochemical and neutron diffraction study of a prelithiated hollandite-type Li_xMnO₂ phase [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, Section A, Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1994, 244(1): 233.
- [10] CAO W, ZHENG J. Li-ion capacitors with carbon cathode and hard carbon/stabilized lithium metal powder anode electrodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 213(9): 180.
- [11] ZHENG J P. High energy density electrochemical capacitors: US, US9076591B2[P]. 2015-07-07.
- [12] LI Y, FITCH B. Effective enhancement of lithium-ion battery performance using SLMP [J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13(7): 664.
- [13] FORNEY M W, GANTER M J, STAUB J W, *et al.* Prelithiation of silicon - carbon nanotube anodes for lithium ion batteries by stabilized lithium metal powder (SLMP)[J]. *Nano letters*, 2013, 13(9): 4158.
- [14] JARVIS C, LAIN M, YAKOVLEVA M, *et al.* A prelithiated carbon anode for lithium-ion battery applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 162(2): 800.
- [15] WANG Z, FU Y, ZHANG Z, *et al.* Application of stabilized lithium metal powder (SLMP) in graphite anode - A high efficient prelithiation method for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 260(260): 57.
- [16] ZHAO H, WANG Z, LU P, *et al.* Toward practical application of functional conductive polymer binder for a high-energy lithium-ion battery design [J]. *Nano Lett*, 2014, 14(11): 6704.
- [17] ZHAO J, LU Z, WANG H, *et al.* Artificial Solid electrolyte interphase-protected Li_xSi nanoparticles: An efficient and stable prelithiation reagent for lithium-ion batteries [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(26): 8372..
- [18] WANG Y, XING G, HAN Z J, *et al.* Pre-lithiation of onion-like carbon/MoS₂ nano-urchin anodes for high-performance rechargeable lithium ion batteries [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(15): 8884.
- [19] SIMON P, GOGOTSI Y. Materials for electrochemical capacitors[J]. *Nature Materials*, 2008, 7(11): 845.
- [20] ZHANG L L, ZHOU R, ZHAO X S. Graphene-based materials as supercapacitor electrodes [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(29): 5983.
- [21] TSAI W Y, LIN R, MURALI S, *et al.* Outstanding performance of activated graphene based supercapacitors in ionic liquid electrolyte from -50 to 80 °C[J]. *Nano Energy*, 2013, 2(3): 403.
- [22] YUAN A, ZHANG Q. A novel hybrid manganese dioxide/activated carbon supercapacitor using lithium hydroxide electrolyte[J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(7): 1173.
- [23] WANG Z, Fu Y, ZHANG Z, *et al.* Application of stabilized lithium metal powder (SLMP®) in graphite anode - A high efficient prelithiation method for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 260(260): 57.
- [24] ZHENG J S, ZHANG L, SHELLIKERI A, *et al.* A hybrid electrochemical device based on a synergetic inner combination of Li ion battery and Li ion capacitor for energy storage[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 41910.
- [25] CAO W, ZHENG J. The effect of cathode and anode potentials on the cycling performance of Li-ion capacitors[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2013, 160(9): A1572.
- [26] VAUGHEY J T, LIU G, ZHANG J G. Stabilizing the surface of lithium metal[J]. *MRS Bulletin*, 2014, 39(5): 429.