

双核钴锰酞菁对 SOCl_2 还原反应的电催化性能

黄斯婷 袁中直*

(华南师范大学化学与环境学院, 广州 510006)

摘要: 为了确定双核金属酞菁化合物对亚硫酸氯还原反应是否具有比单核金属酞菁更强的电催化性能, 通过循环伏安测试方法, 用酞菁钴和酞菁铁作为对比, 研究了双核钴锰酞菁在 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiAlCl}_4/\text{SOCl}_2$ 电解液中的电催化行为, 并计算出动力学参数, 由此来评估具有平面结构的双核金属酞菁化合物对亚硫酸氯还原的催化活性的影响. 通过比较循环伏安曲线发现, 与单核酞菁钴(II)和酞菁铁(II)相比, 双核钴锰酞菁对 SOCl_2 还原反应具有更好的催化活性, 能提高 SOCl_2 还原反应的交换速率常数和 SOCl_2 在玻碳电极上的扩散系数, 从而提高 SOCl_2 还原电位和电流. 通过 ER14250 型实体电池 10 mA 放电性能测试验证表明, 与单核酞菁钴和酞菁铁催化剂的电池相比, 双核钴锰酞菁在低温($-30 \text{ }^\circ\text{C}$)下可提高放电中点电压 0.3 V, 在常温($25 \text{ }^\circ\text{C}$)下可以提高放电容量约 100 mAh, 催化效果比单核酞菁钴和酞菁铁显著.

关键词: 电催化; 锂/亚硫酸氯电池; 亚硫酸氯; 双核钴锰酞菁化合物

中图分类号: O643; O646

Electrocatalytic Performance of Binuclear Co-Mn Phthalocyanine for the Reduction of Thionyl Chloride

HUANG Si-Ping YUAN Zhong-Zhi*

(School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, P. R. China)

Abstract: We used cyclic voltammetry to study the electrocatalytic behavior of binuclear Co-Mn phthalocyanine to determine whether binuclear phthalocyanine compounds have better electrocatalytic performance for the reduction of thionyl chloride than the mononuclear phthalocyanine compounds, cobalt phthalocyanine and iron phthalocyanine. Experiments were conducted in $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiAlCl}_4/\text{SOCl}_2$ electrolyte solution and kinetic parameters were calculated to assess the electrocatalytic performance of the planar binuclear Co-Mn. Cyclic voltammograms showed that by comparison to the mononuclear cobalt phthalocyanine and iron phthalocyanine, the binuclear Co-Mn phthalocyanine had better catalytic activity for the reduction of thionyl chloride. The binuclear Co-Mn phthalocyanine increases the SOCl_2 reduction potential and current by improving the exchange rate constant of SOCl_2 reduction and the diffusion coefficient of SOCl_2 on a glassy carbon electrode. Constant-current (10 mA) discharge curves of real ER14250-type Li/SOCl₂ cells demonstrated that the binuclear Co-Mn phthalocyanine catalyst, which has better electrocatalytic activity than the mononuclear cobalt phthalocyanine and iron phthalocyanine, can increase the mid-point voltage to 0.3 V at low temperature ($-30 \text{ }^\circ\text{C}$) and improve the discharge capacity to about 100 mAh at room temperature ($25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Key Words: Electrocatalysis; Li/SOCl₂ battery; Thionyl chloride; Binuclear Co-Mn phthalocyanine compound

锂/亚硫酸氯电池是到目前为止能够实际使用的比能量最高的化学电源, 但是其倍率放电性能和低温放电性能仍需要提高. 酞菁等大环化合物对亚硫酸氯的还原具有催化作用^[1]. 当酞菁中心两个N原

子上的氢原子被过渡金属离子取代后可以形成单核金属酞菁化合物. 研究^[2,3]表明, 过渡金属酞菁化合物对亚硫酸氯还原具有更好的催化作用, 因为核心金属离子改变了大环化合物的大 π 电子共轭体系. 核

Received: April 20, 2009; Revised: May 4, 2009; Published on Web: May 29, 2009.

*Corresponding author. Email: chemweb@163.com; Tel: +86-20-39310052

心金属离子不同的酞菁化合物对亚硫酸氯还原反应的催化活性也不同,其活性顺序为 $\text{Co(II)} > \text{Fe(II)} > \text{Mn(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Cu(II)}$ ^[6]. 目前研究的重点主要集中于单核金属酞菁化合物及其衍生物的合成及催化性能研究^[5,6],或金属、取代基对单核金属酞菁化合物催化性能的影响^[7-9],以及双层夹心金属酞菁(MPc_2)作为 Li/SOCl_2 电池催化剂的性能研究^[10]等方面,而对平面双核金属酞菁化合物对亚硫酸氯还原催化作用的研究较少.

平面双核金属酞菁化合物^[11]是将两个酞菁分子通过共用芳环的方式键合连接在一起而形成的,具有两个金属中心,这两个金属中心可为两个相同金属元素,也可为两个不同的金属元素.与单核金属酞菁化合物相比,双核金属酞菁化合物具有平面的刚性结构,进一步扩大了 π 电子共轭体系,因此常常表现出与单核配合物显著不同的电化学性质,本文研究其是否具有比单核金属酞菁更好的催化性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

SOCl_2 (德国 Bayer)为电池级; LiAlCl_4 使用提纯的 AlCl_3 和 LiCl 合成,自制;乙炔黑(河南焦作鑫达化工有限公司)为电池级;金属锂(广东三水本城三通金属有限公司)为电池级;60%聚四氟乙烯(PTFE)乳液(日本 Daikin);酞菁钴(II)、酞菁铁(II)和双核钴锰酞菁,分别用 CoPc 、 FePc 和 CoPc-PcMn 表示(河北丰润化工公司),用索氏提取法提纯,溶剂为无水乙醇(分析纯).

电化学工作站(CHI600A,上海辰华);傅里叶变换红外光谱仪(IR Rrestige-21,日本岛津, KBr 压片法);紫外-可见吸收光谱仪(UV-2550PC,日本岛津,分析纯浓硫酸作为溶剂);恒流放电仪(BYS-5 V/100 mA,深圳新威电子有限公司);超声波清洗器(KQ-50B,昆山超声仪器).

1.2 循环伏安测试

将催化剂加入 $\text{LiAlCl}_4/\text{SOCl}_2$ 溶液中,在 78–80 °C 回流 6 h,过滤后所得深色溶液作为电解液,使用三电极体系在电化学工作站上完成循环伏安测试,工作电极为直径 2 mm 的玻碳电极(天津艾达恒晟科技发展有限公司),对电极和参比电极皆为锂电电极(Li/Li^+).测试前,对玻碳电极进行抛光处理及超声波清洗,并在 80 °C 真空干燥 24 h.循环伏安测试的电位扫描范围为 1.0–5.0 V^[12].

1.3 实体电池的制作与放电性能测试

将乙炔黑、占乙炔黑质量 8%(w)的聚四氟乙烯乳液和适量的无水乙醇混合均匀,用模具挤出的方法制备正极碳包;将正极碳包 80 °C 烘干 6 h 后再 160 °C 真空烘干 24 h,然后用金属锂作为负极,采用全不锈钢壳组装成 ER14250 型锂/亚硫酸氯实体电池,电解液为含有不同催化剂的 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiAlCl}_4/\text{SOCl}_2$.全部组装和封装操作在相对湿度小于 2% 的干燥空气气氛中完成.制作好之后的电池常温储存至少 7 天后,再置于 45 °C 恒温箱中 24 h,待温度恒定后在恒流 10 mA 的放电条件下连续放电至 2.0 V,记录放电时的电压-放电容量(V-C)曲线.

2 结果与讨论

2.1 酞菁催化剂的结构表征

对于单核过渡金属酞菁化合物,已有研究^[4]发现其活性顺序为 $\text{Co(II)} > \text{Fe(II)} > \text{Mn(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Cu(II)}$.因此选择酞菁钴(II)、酞菁铁(II)作为单核酞菁催化剂的代表,以此为参照物用于催化活性的对比.在双核酞菁化合物中通过循环伏安法初选发现含有不同过渡金属元素的双核钴锰酞菁比含有同种金属的双核钴酞菁的催化活性更高,因此选择双核钴锰酞菁作为双核酞菁催化剂进行研究.

酞菁钴(II)、酞菁铁(II)和双核钴锰酞菁的红外光谱(图 1a)在 $1576\text{--}1590 \text{ cm}^{-1}$ 左右的吸收峰,可被认为是酞菁环上 $\text{C}=\text{N}$ 的伸缩振动峰; $1512\text{--}1524 \text{ cm}^{-1}$ 有一吸收峰,为酞菁环上 $\text{C}=\text{C}$ 的吸收峰; $1088\text{--}1099 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰则可以认为是 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰; $913\text{--}921 \text{ cm}^{-1}$ 有一个中等强度的吸收峰,是金属离子与周围四个吡咯环上四个氮原子键合产生的,可归属为金属-配体振动吸收峰,而且其振动频率随中心离子不同而不同; $728\text{--}747 \text{ cm}^{-1}$ 吸收峰,为酞菁环振动吸收峰^[13];在 $3000\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ 左右的吸收峰是芳环上 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动峰;余下的是酞菁环上的面内、面外弯曲振动峰或变形振动峰.在酞菁化合物上引入不同的金属离子将会改变酞菁环上电子云的密度,从而引起结构特征峰振动频率的变化^[14].双核钴锰酞菁化合物具有扩大了了的 π 电子共轭体系,增大了电子云密度,由此结构特征峰振动频率增大.

在紫外-可见光谱图(图 1b)中,酞菁类化合物一般具有两个吸收带,一个在 600–800 nm 的可见光区,有中强吸收,称为 Q 带;另一个大约在 300–400

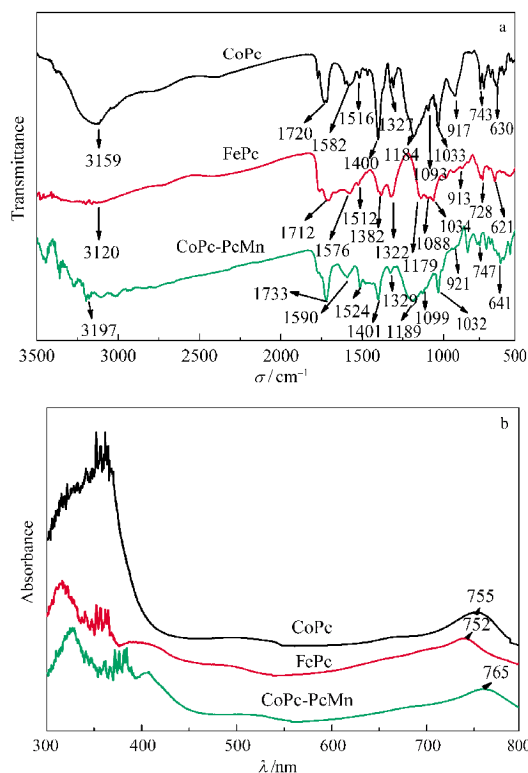
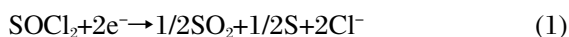


图1 三种金属酞菁化合物的红外(a)和紫外-可见(b)光谱图
Fig.1 IR (a) and UV-Vis (b) spectra of the three metal phthalocyanines

nm 的近紫外区,吸收强度较高,称为 B 带. 酞菁化合物 Q 带和 B 带都源于电子 $\pi-\pi^*$ 跃迁,其中 Q 带相应的分子轨道定域于酞菁环,对酞菁分子的结构和所处的环境非常敏感^[15]. 从图 1b 可以看出,CoPc-PcMn 的 Q 带吸收略有红移的现象,吸收波长要比 CoPc 大 10 nm,比 FePc 要大 13 nm. 这是由于 CoPc-PcMn 的共轭体系增大,吸收波长向长波方向移动.

2.2 与单核金属酞菁的催化性能比较

SOCl_2 的还原过程是一个不可逆的反应过程.



含有不同催化剂的 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiAlCl}_4/\text{SOCl}_2$ 电解液在玻碳电极上的循环伏安曲线如图 2 所示,其中催化剂含量均为电解液质量的 0.10%.

从图 2 可以看出,这三种酞菁化合物皆可使 SOCl_2 还原峰向正电位方向移动,并使还原峰电流增强. 三种酞菁化合物的催化能力依次是 $\text{CoPc-PcMn} > \text{CoPc} > \text{FePc}$. 表明双核钴锰酞菁比单核酞菁化合物具有更好的催化性能. 这是由于其独特的分子结构决定的. 首先在 CoPc-PcMn 中有更多的 π 电子环系互相连接形成平面的刚性结构,使其共轭

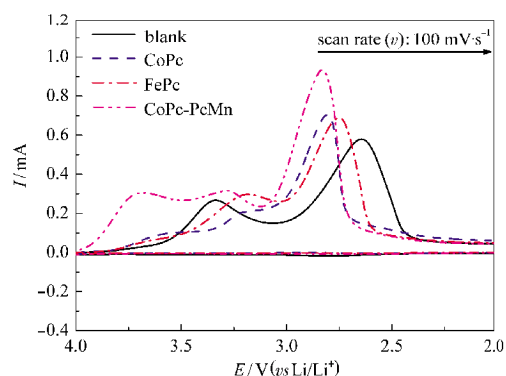
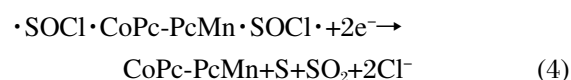
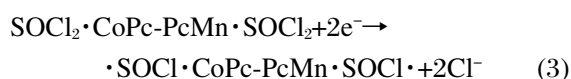
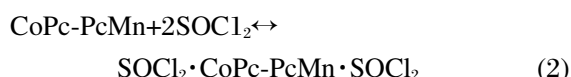


图 2 玻碳电极在含有不同催化剂的 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiAlCl}_4/\text{SOCl}_2$ 电解液中的循环伏安图
Fig.2 Cyclic voltammograms of glassy carbon electrode in $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiAlCl}_4/\text{SOCl}_2$ electrolyte containing different catalysts

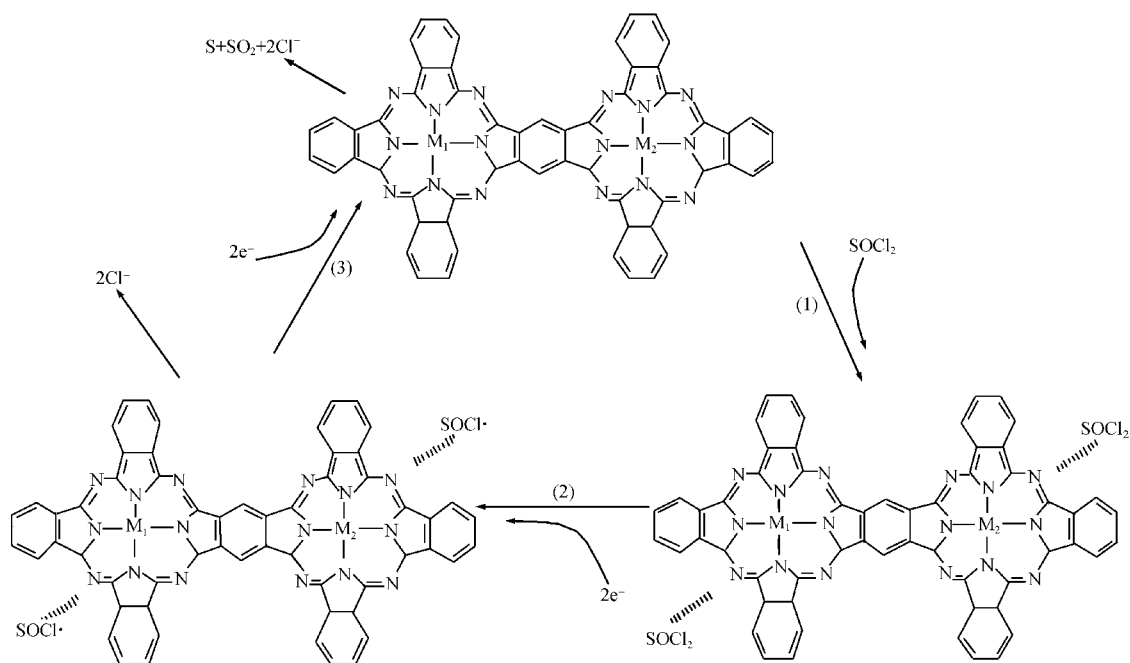
性比单核金属酞菁化合物要大; 其二是酞菁环内引入的两种中心金属离子与酞菁环键合后,其价电子层扩大,价电子重新排布的结果使得当 $M=\text{Mn}$ 时表现为中心金属离子从酞菁环得到电子, $M=\text{Co}$ 时中心金属离子向酞菁环转移电子,从而提高其催化活性. Doddapaneni^[16]认为酞菁大环化合物为共轭体系,同时兼有给电子和受电子的特性,而 SOCl_2 具有亲电性, SOCl_2 首先与酞菁形成加合物,为速率控制过程,然后加合物发生两步快速的电子转移过程. 由此推出 CoPc-PcMn 与 SOCl_2 之间的相互作用,可以表示为下列过程,其机理描述如图 3 所示.



2.3 双核钴锰酞菁催化剂的最佳浓度

配制 CoPc-PcMn 质量分数 (w) 分别为 0%、0.0025%、0.050%、0.10% 和 0.20% 的 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiAlCl}_4/\text{SOCl}_2$ 电解液,测试其循环伏安曲线,如图 4 所示.

从图 4 中可以看出,当 CoPc-PcMn 的质量分数为 0.10% 时, SOCl_2 的还原峰电流最大,峰电位也趋于最正. Bernstein 等^[17]认为酞菁化合物发生催化反应的第一步就是催化活性分子被吸附在玻碳电极表面,自身发生还原反应; 随后再还原 SOCl_2 . 随着电解液中催化剂 CoPc-PcMn 含量的增加,玻碳电极表面吸附的催化剂分子增加,催化活性增强,使得 SOCl_2 还原峰电位和峰电流不断升高. 但是浓度到达一定

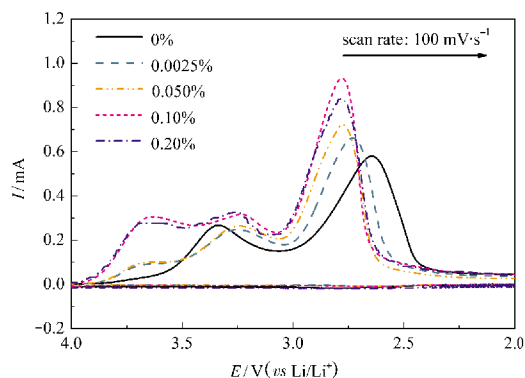
图3 双核金属酞菁化合物对 SOCl_2 还原反应的催化机理Fig.3 Reduction mechanism of SOCl_2 catalyzed by binuclear metal phthalocyanine

程度, 溶液达到饱和, 电解液活性分子发生聚集, 减少了活性中心^[18], 催化剂与 SOCl_2 发生加成的难度加大, 在一定程度上使得催化活性降低, 峰电流略有减小.

2.4 催化动力学参数的确定

SOCl_2 的还原过程是一个不可逆的反应过程. 对于不可逆反应, 循环伏安曲线中的峰电流 I_p 与扫描速率 v 之间的关系, 峰电流 I_p 与峰电位 E_p 之间的关系如下^[19]:

$$I_p = (2.99 \times 10^5) n(n_a)^{1/2} A C_0^* D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (5)$$

图4 玻璃碳电极在含有不同质量分数 CoPc-PcMn 的 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiAlCl}_4/\text{SOCl}_2$ 电解液中的循环伏安曲线Fig.4 Cyclic voltammograms of glassy carbon electrode in $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiAlCl}_4/\text{SOCl}_2$ electrolyte containing different mass fractions of CoPc-PcMn

$$I_p = 0.227 n F A C_0^* k^0 \exp[-(n_a F)/RT(E_p - E^{0'})] \quad (6)$$

其中, n 为总电荷转移个数, n_a 为快速决定步骤中所涉及到的电荷转移系数, A 为玻碳电极的电极面积 (cm^2), C_0^* 为本体浓度 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), D_0 为电解液的扩散系数 ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), v 为扫描速率 ($\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$), k^0 为交换速率常数 ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$), $E^{0'}$ 为标准电极电位 (V).

在最佳的催化剂含量 (0.10%) 下, 分别用 20、50、100 和 200 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率, 测试玻碳电极在含不同催化剂的 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiAlCl}_4/\text{SOCl}_2$ 电解液中的循环伏安曲线, 如图 5a 中的插图是含 CoPc-PcMn 的电解液在不同扫描速率下的循环伏安曲线. 将不同扫描速率下的峰电流 I_p 与扫描速度 $v^{1/2}$ 的关系绘制成图, 如图 5a 所示, 发现 I_p 与 $v^{1/2}$ 之间呈直线关系, 与公式 (5) 相符, 说明此电化学还原反应是一个受扩散步骤控制的电极反应过程.

图 5b 是峰电流的对数 $\ln I_p$ 与峰电位 ($E_p - E^{0'}$) 之间关系图. $\ln I_p$ 与 ($E_p - E^{0'}$) 之间的线性关系, 满足方程 (6). 从图 5b 中的直线斜率 $-n_a F/RT$ 和截距 $\ln(0.227 n F A \cdot C_0^* k^0)$, 根据公式 (6) 可以分别计算出 n_a 和 k^0 , 再根据公式 (5) 计算出电解液的扩散系数 D_0 . 根据 SOCl_2 还原的循环伏安曲线计算得到 SOCl_2 还原的动力学参数见表 1. 从表 1 可看出, 加入催化剂, 提高了 SOCl_2 还原反应的交换速率常数 k^0 和 SOCl_2 在电极表面的扩散系数 D_0 , 其中以 CoPc-PcMn 的效果最显著.

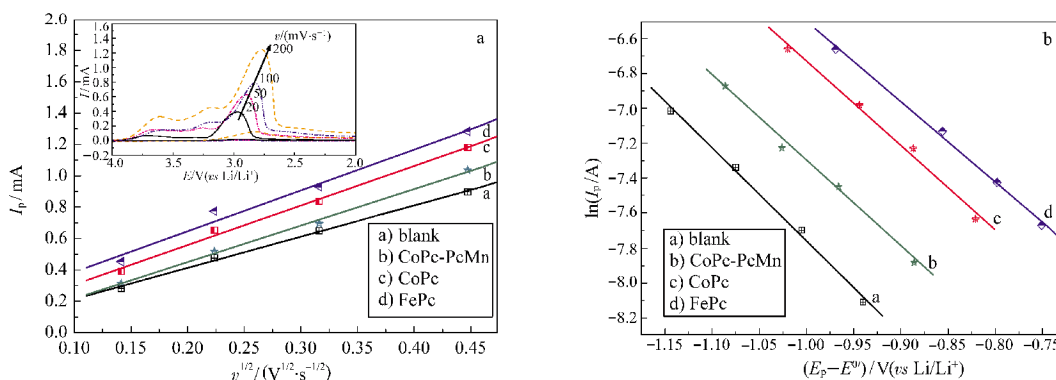


图 5 通过 SOCl_2 循环伏安图得到的 $I_p-v^{1/2}$ (a)和 $\ln I_p-(E_p-E^{0'})$ (b)关系图
 Fig.5 Plots of I_p vs $v^{1/2}$ (a) and $\ln I_p$ vs $(E_p-E^{0'})$ (b) for SOCl_2 cyclic voltammograms
 inset in Fig.a: CV curves of SOCl_2 containing catalyst CoPc-PcMn

表 1 SOCl_2 还原反应的动力学参数
 Table 1 Kinetic parameters for reduction reaction of SOCl_2

Catalyst	n_a	$10^{10}D_0/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$10^6 k^0/(\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$
blank	0.137	1.07	5.31
CoPc	0.125	1.89	24.7
MnPc	0.126	1.58	13.1
CoPc-PcMn	0.119	2.70	39.2

n_a : transfer coefficient; D_0 : diffusion coefficient;
 k^0 : exchange rate constant

2.5 在实体电池中的催化性能验证

把上述三种金属酞菁化合物分别作为催化剂添加到锂/亚硫酰氯电池电解液中, 催化剂含量为电解液质量的 0.10%, 组装成 ER14250 型实体电池, 然后分别在 -30 、 0 、 25 和 85 $^\circ\text{C}$ 恒温环境下, 进行 10 mA 恒流放电至 2.0 V, 得到如图 6 所示的放电曲线。

从图 6 可以看出, 催化剂可以明显提高电池在低温下的放电电压, 可以提高电池在常温和高温下的放电容量, 其中以 CoPc-PcMn 的效果最显著。与

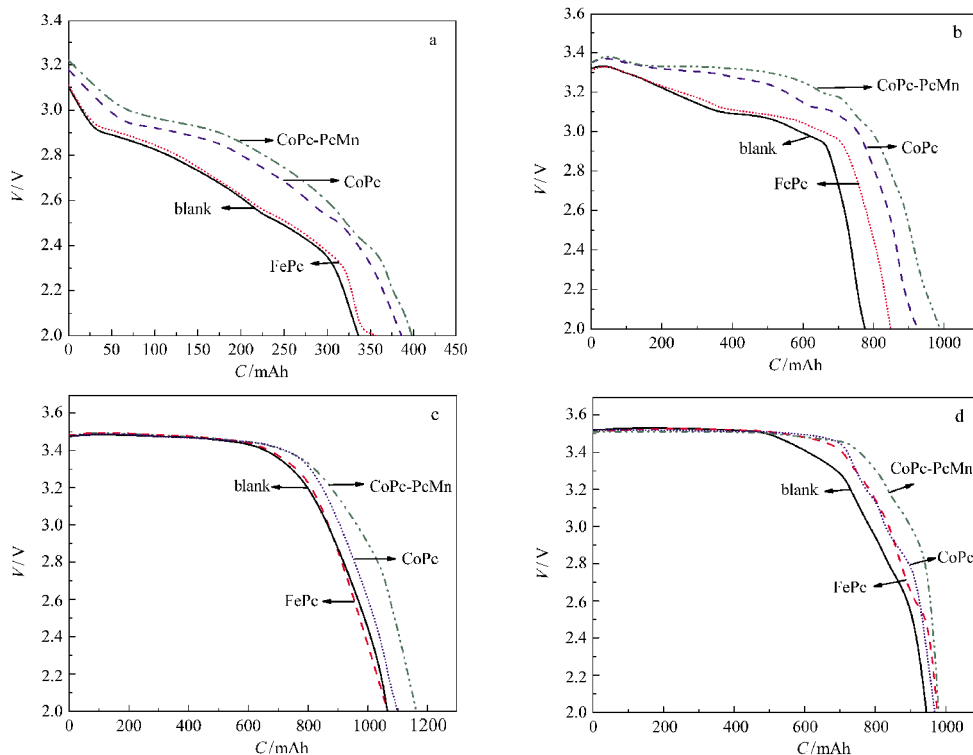


图 6 ER14250 型 Li/SOCl_2 电池在不同温度下 10 mA 恒流放电曲线
 Fig.6 10 mA constant-current discharge curves of ER14250 Li/SOCl_2 cells at different temperatures
 $T/^\circ\text{C}$: (a) -30 , (b) 0 , (c) 25 , (d) 85

没有催化剂的电池相比, CoPc-PcMn 在 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下可提高放电中点电压 0.3 V , 在常温 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下可提高放电容量 100 mAh 左右. Lee 等^[20]研究了 SOCl_2 在纯碳正极和嵌入 CoPc 的碳正极上的反应, 发现后者 SOCl_2 通过多孔层的速率较快, 是因为在正极嵌入 CoPc 后, SOCl_2 的还原产物 LiCl 膜密度较纯碳正极的小, 更疏松. 电解液中 CoPc-PcMn 的加入, 使得 SOCl_2 还原的电荷转移速率增大, 加快电化学反应的速率. CoPc-PcMn 发达的共轭体系可能增大了对 Li^+ 的吸附配位作用, 有利于 LiCl 膜的疏松, 可减小电池内阻, 提高输出电压.

3 结 论

与单核过渡金属酞菁化合物相比, 具有平面刚性结构的双核钴锰酞菁比单核金属酞菁对 SOCl_2 还原反应具有更好的电催化作用, 可以进一步提高 SOCl_2 在玻碳电极上的扩散系数和交换速率常数. 应用于 ER14250 型 Li/ SOCl_2 实体电池中, 在 10 mA 恒流放电时, 可以提高电池在 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 放电中点电压 0.3 V , 提高电池在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的放电容量约 100 mAh .

References

- 1 Baturina, O. A.; Kanecsky, L. S.; Bagotzky, V. S.; Vloldko, V. V.; Karasev, A. L.; Revina, A. A. *J. Power Sources*, **1991**, *36*: 127
- 2 Abraham, K. M.; Alamgir, M.; Willstaedt, B.; Kilroy, P. *Electrochim. Acta*, **1992**, *37*: 531
- 3 Kim, W. S.; Sim, W. J.; Chung, K. I.; Sung, Y. E.; Choi, Y. K. *J. Power Sources*, **2002**, *112*: 76
- 4 Xu, Z. W.; Sun, Q. J.; Su, B. Y. *Electrochemistry*, **2007**, *13*: 293 [许占位, 孙庆津, 苏碧云. 电化学, **2007**, *13*: 293]
- 5 Nowak, R. J.; Rolison, D. R.; Smith, J. J. *Electrochim. Acta*, **1988**, *33*: 1313
- 6 Xu, Z. W.; Song, Y. H.; Che, T. L.; Zhao, J. S. *Battery Bimonthly*, **2007**, *37*: 297 [许占位, 宋艳红, 车兔林, 赵建社. 电池, **2007**, *37*: 297]
- 7 Sehlotho, N.; Nyokong, T. *J. Electroanal. Chem.*, **2006**, *595*: 161
- 8 Abraham, K. M.; Alamgir, M. *J. Power Sources*, **1989**, *26*: 597
- 9 Li, C. M.; Cha, Q. X.; Yang, L.; Li, X. *Chem. J. Chin. Univ.*, **1989**, *10*: 1022 [李长明, 查全性, 杨林, 李翔. 高等学校化学学报, **1989**, *10*: 1022]
- 10 Nensala, N.; Nyokong, T. *Polyhedron*, **1998**, *17*: 3467
- 11 Jiang, X. E.; Guo, L. P.; Du, X. G. *Talanta*, **2003**, *61*: 247
- 12 Abraham, K. M.; Mank, R. M. *J. Electrochem. Soc.*, **1980**, *10*: 2091
- 13 Guo, Z. P.; Wu, M. G.; Zhan, M. X. *Chem. J. Chin. Univ.*, **1999**, *20*: 350 [郭忠平, 吴明光, 詹梦熊. 高等学校化学学报, **1999**, *20*: 350]
- 14 Huang, J. L.; Peng, Y. R.; Chen, N. S. *Spectrosc. Spectr. Anal.*, **2001**, *21*: 1 [黄金陵, 彭亦如, 陈耐生. 光谱学与光谱分析, **2001**, *21*: 1]
- 15 Janczak, J.; Kubiak, R. *Polyhedron*, **2002**, *21*: 265
- 16 Doddapaneni, N. Low-temperature performance of high-rate lithium/thionyl chloride cells. In: Proceedings of the 30th Power Sources Symposium, Atlantic: NJ, 1982: 169–172
- 17 Bernstein, P. A.; Lever, A. B. P. *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*: 608
- 18 Luo, S. X.; He, X. Y.; Wu, Y. H. *Chemical Research and Application*, **2007**, *19*: 297 [罗宿星, 何晓英, 伍远辉. 化学研究与应用, **2007**, *19*: 297]
- 19 Choi, Y. K.; Kimb, W. S.; Chung, K. *Microchem. J.*, **2000**, *65*: 3
- 20 Lee, S. B.; Pyun, S. I.; Lee, E. J. *Electrochim. Acta*, **2001**, *47*: 855