

微纳米结构 TiO₂ 的飞秒激光结合化学氧化复合制备及其光催化性能

卢金龙 黄婷 肖荣诗

北京工业大学激光工程研究院高功率及超快激光先进制造实验室, 北京 100124

摘要 直接在 Ti 基底表面制备的三维微纳米复合结构 TiO₂ 具有比表面积大、光利用效率高、电荷传输阻抗小的优势。采用飞秒激光对 Ti 片进行刻蚀制备微米结构,使用 H₂O₂ 在微米结构表面氧化制备纳米多孔 TiO₂。该复合方法制备的三维微纳米复合结构 TiO₂ 在紫外波长范围内平均反射率低于 5%。光催化降解甲基橙结果显示,飞秒激光制备的微米结构形状和尺寸特征对催化性能有显著影响。该复合结构性质稳定,多次降解循环速率保持不变。飞秒激光化学复合制备的方法可以充分发挥飞秒激光在 Ti 基底表面超精密、可控制备的优势,对实现金属表面金属氧化物功能材料的制备具有重要意义。

关键词 激光技术; 飞秒激光; TiO₂; 光催化; 金属氧化物

中图分类号 TN249 **文献标识码** A

doi: 10.3788/CJL201643.0713001

Micro/Nanostructure TiO₂ Fabricated by Femtosecond Laser Combined with Chemical Oxidation and Its Photocatalytic Performance

Lu Jinlong Huang Ting Xiao Rongshi

*High-Power and Ultrafast Laser Manufacturing Laboratory, Institute of Laser Engineering,
Beijing University of Technology, Beijing 100124, China*

Abstract In situ-fabricated three-dimensional micro/nanostructure TiO₂ films over titanium substrates possess advantages such as large specific surface area, high light efficiency, and good electron conductivity. Titanium substrates are ablated by femtosecond laser for fabricating micron structures. Then it is processed by chemical oxidation with H₂O₂ to form nanoporous TiO₂ on the surface of micron structures. The average reflectance of the as-fabricated three-dimensional TiO₂ structure is below 5% over the ultraviolet wavelength range. The photocatalytic degradation of methyl orange shows that catalytic performance is largely determined by the size and morphology of the micro structures prepared by femtosecond laser. Additionally, the photo degradation rate remains constant over several consecutive cycles, which indicates that the micro/nanostructure TiO₂ film is mechanically stable. The fabrication method of femtosecond laser combined with chemical oxidation can fully play advantages of ultraprecise on titanium substrate surface and controllable fabrication. The insights from the study on the fabrication of micro/nanostructure TiO₂ film can be extended to guide the fabrication of other functional metal oxides on metallic substrates.

Key words laser technique; femtosecond laser; TiO₂; photocatalyst; metal oxides

OCIS codes 140.3590; 140.6810; 160.4236; 310.6845

收稿日期: 2016-01-11; **收到修改稿日期:** 2016-03-19

基金项目: 国家自然科学基金(51205222)、北京市科技新星计划(Z141104001814109)

作者简介: 卢金龙(1992—),男,硕士研究生,主要从事飞秒激光复合制造方面的研究。

E-mail: lujinlong@emails.bjut.edu.cn

导师简介: 黄婷(1981—),博士,副教授,主要从事功能材料设计及器件制备方面的研究。

E-mail: huangting@bjut.edu.cn(通信联系人)

1 引 言

TiO₂ 凭借安全无毒、光电转换效率高、稳定性好等优点,被广泛应用于光催化、染料敏化太阳能电池、气体传感器、锂离子电池等领域^[1-14]。但 TiO₂ 在光电转换应用时存在光吸收范围窄、光生电子空穴对复合等问题,性能受到限制^[1-3]。通过化学方法(如采用有机染料或离子)对 TiO₂ 进行修饰拓宽光吸收范围,是提升性能的常用方法^[3]。对 TiO₂ 结构进行调控实现比表面积、光学性能、电荷传输的优化也可以有效提高光电转换与催化性能。三维微纳米结构由于具有更大的比表面积与更高的入射光利用效率成为当前结构制备的研究热点^[4-9]。而在基底上直接制备三维微纳米结构 TiO₂ 既有与光利用效率高的优势,又可以避免纳米颗粒在光催化反应时分散在溶液中带来的收集与回收利用问题,通过对基底表面 TiO₂ 的清洁与干燥可实现高效重复利用^[5-14]。

H₂O₂ 化学氧化是在 Ti 基底表面直接制备纳米 TiO₂ 的有效方法,具有设备与反应条件要求低、操作简便、成本低廉等优势^[7-8,13-16]。用质量分数为 15 % 的 H₂O₂ 在 80 °C 下对 Ti 片氧化 1 h 可在表面形成纳米 TiO₂ 薄膜^[15]。通过调整实验条件(温度、反应时间、H₂O₂ 浓度、离子添加等),可制备出纳米多孔^[8,13]、纳米棒阵列^[15]、纳米片^[12]、纳米花^[7]等多种结构组成的 TiO₂ 薄膜。

目前,H₂O₂ 氧化方法多是在化学或机械抛光后的平整 Ti 表面制备纳米 TiO₂。Ting 等^[8]发现,不同粗糙度表面形成的 TiO₂ 纳米多孔结构具有不同的吸附能力。其中,240(0.063 mm)目砂纸打磨后制备的微纳米结构薄膜由于表面微结构的存在比抛光表面制备的纳米结构薄膜吸附能力提高了 50%,光催化效率得到很大提升。虽然砂纸打磨制备微米结构的方法在提升 TiO₂ 性能上简单可行,但砂纸打磨的前期微结构形貌有限。

飞秒激光具有超精细、加工热影响小的独特优势,可制备宽光谱吸收、超疏水与亲水、自清洁等多种微纳米结构功能表面^[17-21]。其中,周期性条纹结构、尖锥阵列、圆柱阵列等多种微结构由于对入射光的束缚作用能显著减小表面反射率^[18-23],有望制备多种微结构 TiO₂ 并提高其光吸收性。

综上,本文提出了飞秒激光与化学氧化相结合制备三维微纳米 TiO₂ 新方法。首先采用飞秒激光在 Ti 基体表面制备高吸收率的微米阵列结构,再通过化学氧化在制备的微米结构表面实现纳米结构的制备,同时将 Ti 转换为 TiO₂。探讨了飞秒激光刻蚀和化学氧化复合制备不同形貌 TiO₂ 微纳米结构及其光催化性能。

2 实验方法

微纳米 TiO₂ 制备过程如下:首先用飞秒激光在 Ti 片表面制备前期微结构,实验选用 1 mm 厚的 Ti 片(纯度 99.99%,20 mm×20 mm),经 2000 目(6.5 μm)砂纸打磨后,用酒精超声清洗 10 min 待用。飞秒激光(Trumpf TruMicro 5000)参数为:脉冲宽度 800 fs,脉冲重复频率 400 kHz,中心波长 1030 nm,输出为线偏振光。采用扫描振镜系统控制激光束在平面内运动实现前期微结构的制备,其中飞秒激光经振镜聚焦后的光斑大小约为 160 μm(能量密度 0.99 J/cm²),激光扫描线间距为 50 μm,扫描速度为 500 mm/s,实验过程中通过 1 次、10 次、25 次扫描得到亚波长周期性条纹结构、微米凸起锥形结构、微米孔洞结构 3 种不同形貌的微结构。实验过程在空气中进行。然后,将激光刻蚀后的样品放入 80 °C 的 H₂O₂(质量分数是 30 %)中 1 h,在微结构表面制备纳米结构,同时将 Ti 转换为 TiO₂。最后,将氧化后的 Ti 片在空气中 450 °C 退火 1 h,增强 TiO₂ 的结晶性,使其转变为锐钛矿型 TiO₂。

采用冷场发射环境扫描电镜(SEM,FEI QUANTA FEG 650)对飞秒激光刻蚀后、氧化后及退火后的 Ti 表面形貌进行表征。采用 X 射线衍射仪(XRD,BRUKER D8 ADVANCE)进行成分分析。采用配备有积分球的紫外-可见分光光度计(SHIMADUZ UV-3600)测量 200~1000 nm 波长范围内的反射率。

光催化性能通过对 15 ml 质量浓度为 10 mg/L 甲基橙的降解来表征。辐照光源采用主波长为 356 nm 的高压汞灯,其中汞灯与样品距离大约为 15 cm。光降解前在黑暗条件下使 TiO₂ 与甲基橙达到吸附平衡。光照过程中每隔 40 min 取出 1 ml 溶液用分光光度计测量 250~600 nm 波长范围的吸光度,降解过程在磁力搅拌下进行。

3 结果与讨论

3.1 飞秒激光化学复合制备不同形貌 TiO₂ 微纳米结构

图 1 所示为 SEM 下的飞秒激光刻蚀 Ti 表面产生的 3 种微结构:宽度约 500 nm 的亚波长周期性条纹结构[图 1(a)],10 μm 大小的均匀凸起锥形阵列[图 1(b)],10~30 μm 大小的非均匀孔洞结构[图 1(c)]。其中,均匀凸起锥形阵列结构和非均匀孔洞结构表面均能观察到周期性条纹结构,其形成主要由入射光束与表面散射光(或激发波)干涉引起^[18-21]。

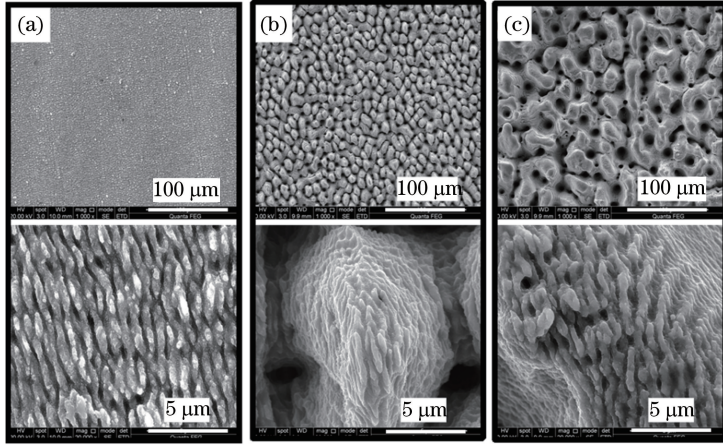


图 1 飞秒激光刻蚀 Ti 表面的不同结构。(a) 亚波长周期性条纹结构; (b) 微米凸起锥形结构; (c) 微米孔洞结构
Fig. 1 Morphologies of femtosecond laser ablated titanium surfaces. (a) Periodic ripples structure of subwavelength; (b) raised conical structure of micron-size; (c) hole structure of micron-size

图 2 所示为 SEM 下的飞秒激光刻蚀结构经 H₂O₂ 氧化后的表面形貌,3 种氧化结构在微米尺度都保持了刻蚀结构的形貌特征。但是,在氧化结构表面观察到 100~300 nm 的多孔结构,说明氧化过程仅对微米结构表面的周期性纳米条纹结构产生破坏。多孔结构通过 H₂O₂ 对 Ti 片溶解后再沉淀结晶形成^[13,15]。相关研究表明,当氧化时间为 72 h 时,H₂O₂ 氧化法制备的纳米 TiO₂ 厚度小于 4 μm,因此采用 1 h 氧化时间,在获得纳米多孔结构的同时保证了飞秒刻蚀结构的微米特征,有利于获得优异的光学性能。

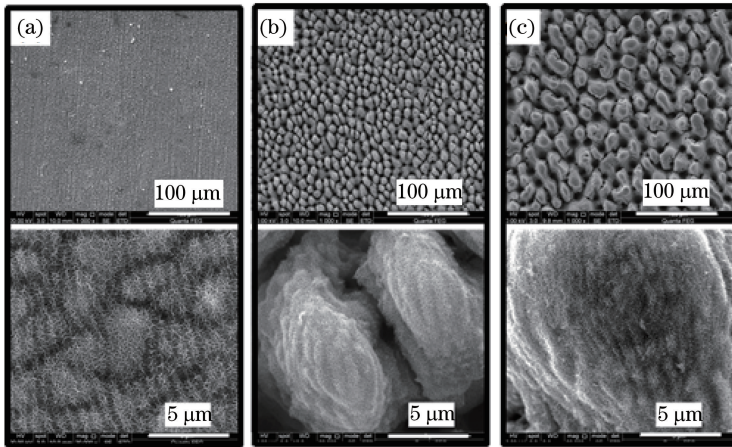


图 2 H₂O₂ 氧化后的钛表面微纳米结构。(a) 亚波长周期性条纹结构; (b) 微米凸起锥形结构; (c) 微米孔洞结构
Fig. 2 Micro/nanostructures of titanium surface after H₂O₂ oxidation. (a) Periodic ripples structure of subwavelength; (b) raised conical structure of micron-size; (c) hole structure of micron-size

飞秒激光刻蚀后非均匀孔洞结构的 XRD 结果表明,该结构包含微弱的 TiO,其余均为 Ti[图 3(a)]。图 3 (b)表明使用 H₂O₂ 对飞秒激光刻蚀的非均匀孔洞结构进行氧化,不稳定的 TiO 在氧化作用下转变成稳定性更好的 TiO₂,同时 H₂O₂ 对 Ti 片的腐蚀作用也可能使含量极少的 TiO 一同溶解并消失。其中,TiO₂ 的形成过程主要发生如下成分变化^[13,15]: Ti⁴⁺(OH⁻)₂O₂²⁻—Ti⁴⁺(OH⁻)₂O₂²⁻—Ti⁴⁺(OH)_x—TiO₂·nH₂O。此时

的 TiO_2 大多为无定形状态,导致锐钛矿衍射峰并不明显。氧化结构经退火处理后,锐钛矿衍射峰得到增强[图 3(c)],说明退火后表面生成了结晶性更好的锐钛矿型 TiO_2 (退火结构与氧化结构一致)。其中,锐钛矿型 TiO_2 由于晶格内部具有更多的缺陷,在电子捕捉、电荷传输及光电转换时具有更高的效率,因此成为光催化及染料敏化太阳能电池领域广泛采用的晶型^[7-14]。使用 H_2O_2 氧化 Ti 片制备纳米 TiO_2 对 Ti 表面成分要求严格,需对 Ti 片进行前期去氧化层处理。飞秒激光对 Ti 进行刻蚀的热作用小,保证了 Ti 表面成分不发生明显改变,满足了后续 H_2O_2 氧化对表面成分的要求。亚波长周期性条纹、均匀凸起锥形结构各个阶段的 XRD 结果与非均匀孔洞结构类似。

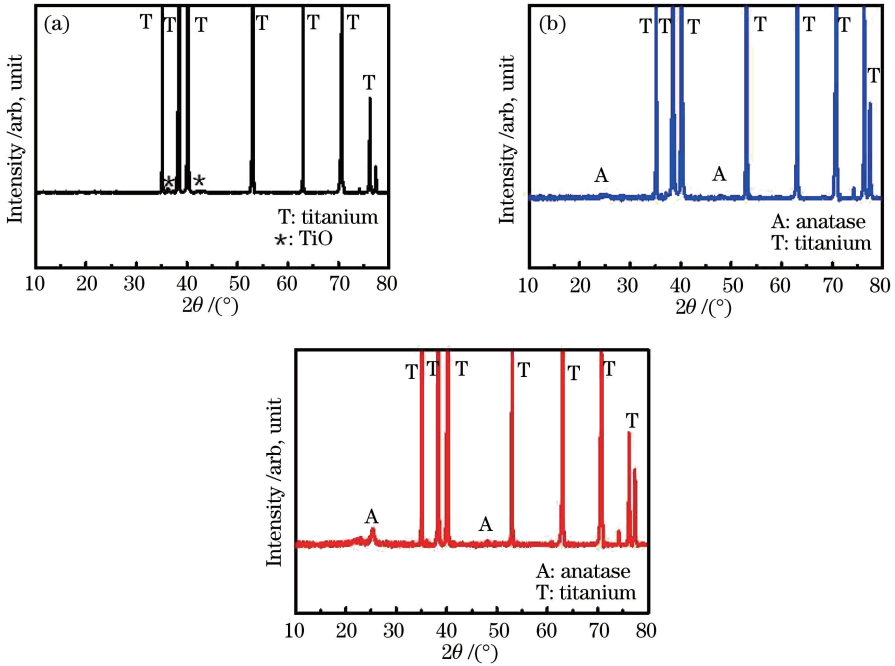


图 3 孔洞结构 XRD 结果。(a) 飞秒激光刻蚀后;(b) 氧化后;(c) 退火后

Fig. 3 XRD results of hole structure. (a) After femtosecond laser ablation; (b) after oxidation; (c) after annealing

3.2 不同形貌 TiO_2 微纳米结构的光学性能

对飞秒激光刻蚀的 3 种结构进行反射率测试,发现孔洞结构的反射率最低,在 200~1000 nm 波长范围内平均反射率低至 7.0 % [图 4(a)]。大量研究对激光刻蚀引起的表面反射率降低的原因进行探讨,主要集中于 2 种解释: 1) 比特定波长小的结构由于表面在空气接触面折射率系数不同具有减反效果从而能增加光吸收,另外,比波长小的结构由于等离激元共振也能达到减小反射率的效果; 2) 大于波长的表面结构由于表面腔结构对光的捕捉和菲涅耳反射的角度依赖性可以起到减小反射与增强吸收的作用^[22-23]。从 3 种结构的形貌对比分析可以发现,在随机产生的孔洞结构中,大结构内部同时还存在许多小尺寸的结构,构成复杂的光陷阱,使入射光在进入孔洞中后发生多次内反射,从而更加显著地降低反射率。此外,凸起结构和孔洞结构的直径分布在纳米和微米范围,具有很大的尺寸跨度,可以在更宽的波谱范围内满足陷光条件。

从氧化结构的反射率结果可以发现,3 种结构氧化后都比刻蚀结构反射率进一步降低,其中周期性条纹结构变化最大,平均反射率由 18.5 % 下降至 14 % [图 4(b)]。结合氧化后的形貌变化可知,氧化形成的纳米多孔结构与刻蚀形成的微米结构组合形成 TiO_2 微纳米复合结构,具有更复杂的表面形貌,因而光吸收性能更加优越。

图 4(c) 所示为 3 种退火结构的反射率测试结果。3 条反射率曲线在 380 nm 左右波长处都可以观察到明显的跳跃,对应于锐钛矿型 TiO_2 的吸收截止波长。 TiO_2 对紫外光的强吸收导致 3 种结构在 380 nm 前后反射率差别明显,进一步验证了表面锐钛矿 TiO_2 的生成。由于刻蚀微结构与氧化纳米多孔结构对入射光的束缚作用,在大于 400 nm 的波长范围所有测试样品的反射率也保持在 15 % 以下。

综上所述,微纳米结构的形貌和 TiO_2 晶型共同决定了对入射光的反射率。3 种退火结构在紫外-可见

光(UV-VIS)(200~1000 nm)与紫外光(UV)部分的平均反射率总结如图 4(d)所示。其中,对 TiO₂ 起激发作用的紫外光部分反射率分别为 7.5 %、5.7 %、4.4 %,说明成分均为锐钛矿 TiO₂ 时,通过改变前期微结构可以提升 TiO₂ 光学性能。另外,3 种结构在可见光部分反射率较低,作为染料敏化太阳能电池电极使用时对性能的提升具有重要意义。

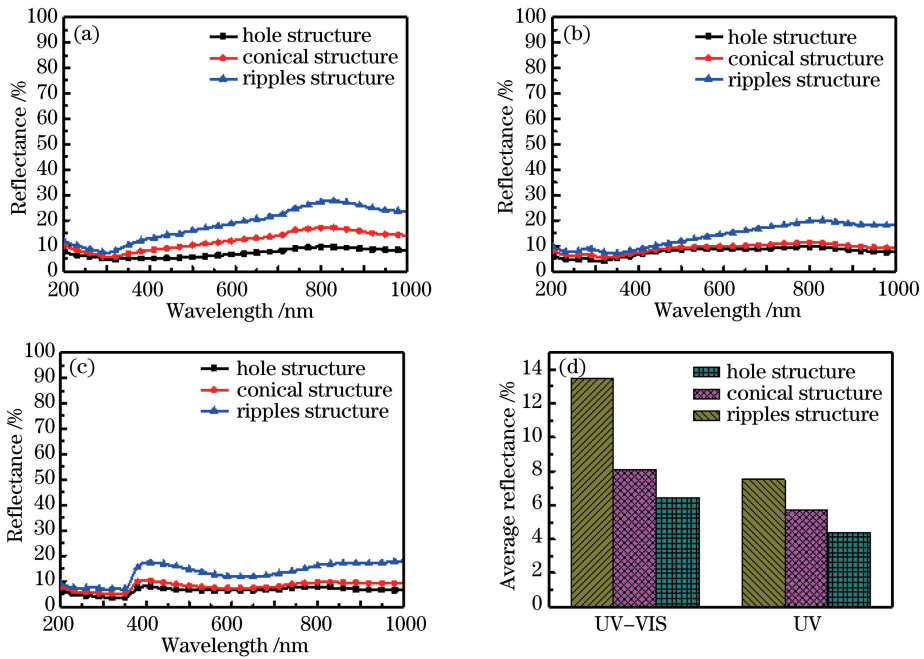


图 4 3 种结构 Ti 表面反射率。(a) 飞秒激光刻蚀后；(b) 氧化后；(c) 退火后；(d) 紫外-可见光与紫外光部分平均反射率
Fig. 4 Titanium surface reflectance of three structures. (a) After femtosecond laser ablation; (b) after oxidation; (c) after annealing; (d) average reflectance in UV-VIS and UV region

3.3 不同形貌 TiO₂ 微纳米结构的光催化性能

对 3 种结构锐钛矿型 TiO₂ 在高压汞灯照明下进行光催化降解甲基橙性能测试,降解过程中每隔 40 min 取出 1 ml 溶液测量吸光度监测反应过程中甲基橙的浓度变化,不同时间所测得的吸光度变化如图 5 所示。条纹结构经 200 min 催化反应后溶液在 464 nm 波长处的吸光度由 0.76 下降至 0.27[图 5(a)],凸起锥形结构溶液吸光度由 0.76 下降至 0.21[图 5(b)],孔洞结构溶液吸光度由 0.76 下降至 0.08[图 5(c)]。从不同结构催化过程中溶液的吸光度变化可以发现,随着光照时间的加长,溶液吸光度都呈递减趋势变化。甲基橙溶液在 464 nm 处的吸光度与浓度成正比^[6-9],说明 3 种结构在紫外光照明下对甲基橙降解具有不同的促进作用。

采用降解效率 $(1-A_t/A_0)$ 可以更直观表征不同结构 TiO₂ 对甲基橙降解的快慢^[9];其中 A_0 为光照时的吸光度, A_t 为光照 t 分钟后溶液在 464 nm 波长处的吸光度。从降解效率曲线[图 5(d)]可以看出,条纹结构 200 min 光照后对甲基橙的降解率约为 60%,孔洞结构 TiO₂ 在 200 min 光照后降解效率达到 90%,是条纹结构的 1.5 倍。孔洞结构的高降解效率受 2 方面因素的影响: 1) 孔洞结构具有最低的反射率,因此对入射光的利用率最高,而更高的光利用效率能激发 TiO₂ 产生更多的电子空穴对参与催化反应并提高降解速率; 2) 孔洞结构的比表面积最大,可以生成更多的纳米 TiO₂,同时也可以增加降解物的吸附,为光催化反应提供更多空间。

对孔洞结构 TiO₂ 进行多次重复降解实验,测试所制备 TiO₂ 的稳定性与重复利用效率,每次降解完成后将样品用去离子水多次冲洗并在 80 °C 下烘干。从图 6 所示的重复性降解结果可知,甲基橙的降解率均保持在 90% 左右,表明 TiO₂ 与基底结合牢固,可以实现 TiO₂ 的高效重复利用,避免了目前常用的纳米颗粒分散在溶液中进行降解引起的回收困难及降解效率不稳定的问题。

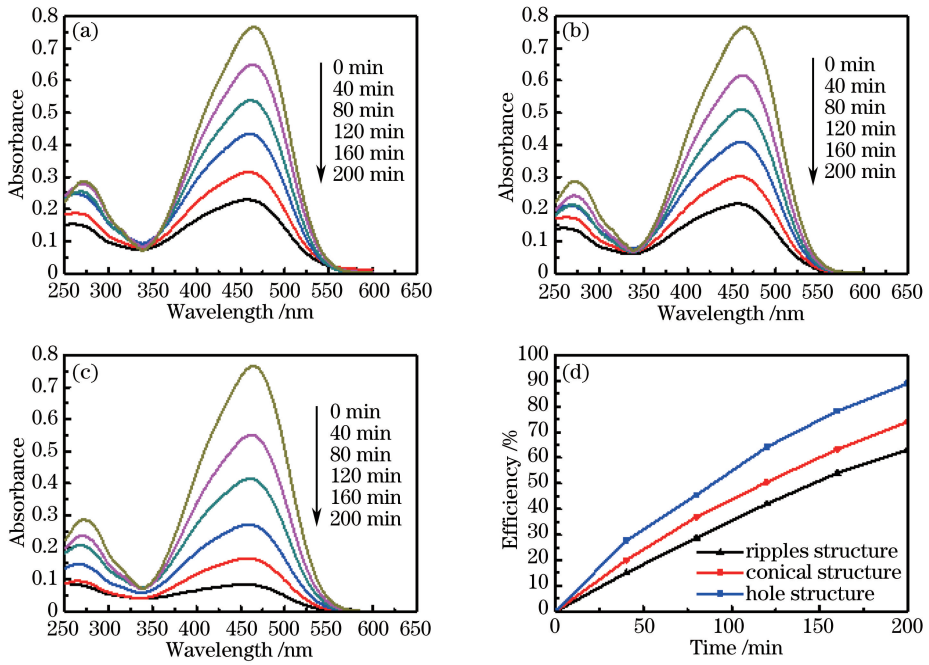


图 5 光催化过程中甲基橙不同辐照时间的吸光度变化与不同结构 TiO₂ 的降解效率。(a) 亚波长周期性条纹结构；(b) 微米凸起锥形结构；(c) 微米孔洞结构；(d) 不同结构 TiO₂ 的降解效率

Fig. 5 Absorbance spectra of methyl orange with different irradiation times in photocatalytic degradation and degradation efficiency of different TiO₂ structures. (a) Periodic ripples structure of subwavelength; (b) raised conical structure of micron-size; (c) hole structure of micron-size; (d) degradation efficiency of different TiO₂ structures

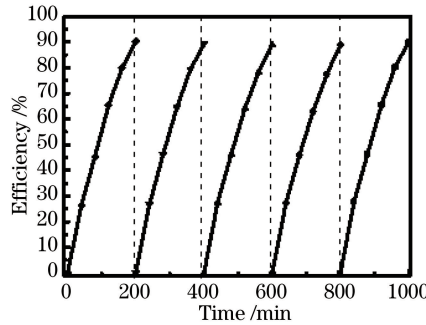


图 6 孔洞结构循环利用下的降解效率

Fig. 6 Photocatalytic degradation in cycling runs of hole structure

4 结 论

通过飞秒激光刻蚀与化学氧化及退火相结合的方法在纯 Ti 片表面制备出锐钛矿型 TiO₂ 周期性条纹结构、均匀凸起锥形阵列结构和非均匀孔洞结构。3 种结构在紫外波长范围内平均反射率分别为 7.5 %、5.7 %、4.4 %。光催化结果显示, Ti 基底锐钛矿型 TiO₂ 微纳米结构性质稳定, 可以循环利用。非均匀孔洞结构对入射光的高吸收有利于甲基橙的降解, 降解效率是条纹结构的 1.5 倍。飞秒激光刻蚀与化学氧化复合制备方法对其他金属基底表面金属氧化物结构/功能一体化制造也有借鉴意义。

参 考 文 献

- 1 Zhao T, Zhao Y, Jiang L. Nano-microstructure improved photocatalytic activities of semiconductors[J]. Philosophical Transactions of The Royal Society: A Mathematical Physical and Engineering Sciences, 2000, 371: 20120303.
- 2 Cheng P, Liu Y, Sun P, *et al.*. Hydrothermally growth of novel hierarchical structures titanium dioxide for high

- efficiency dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 268: 19-24.
- 3 Wong M S, Chen C W, Hsieh C C, *et al.*. Antibacterial property of Ag nanoparticle-impregnated N-doped titania films under visible light[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 11978.
 - 4 Saif M, Aboul Fotouh S M K, El Molla S A, *et al.*. Improvement of the structural, morphology, and optical properties of TiO₂ for solar treatment of industrial wastewater[J]. *Journal of Nanoparticle*, 2012, 14(11): 1227.
 - 5 Riley M, Wu V, Liu S, *et al.*. Surface area and porosity in obliquely grown photocatalytic titanium dioxide for air purification[J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 115(17): 174907.
 - 6 Wu J, Xiao Y, Tang Q, *et al.*. A large-area light-weight dye-sensitized solar cell based on all titanium substrates with an efficiency of 6.69% outdoors[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(14): 1884-1888.
 - 7 Li H, Zhang J, Chen X, *et al.*. Ionic-liquid-assisted growth of flower-like TiO₂ film on Ti substrate with high photocatalytic activity[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2013, 373(3): 12-17.
 - 8 Ting H F, Chen C M, Lu F H, *et al.*. Adsorption and photodegradation of methylene blue using a bulk Ti material with porous titania layer prepared by chemical oxidation[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, 45(2): 617-624.
 - 9 Xu Y, Zhang M, Zhang M, *et al.*. Controllable hydrothermal synthesis, optical and photocatalytic properties of TiO₂ nanostructures[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 315(1): 299-306.
 - 10 Tan B, Zhang Y, Long M. Large-scale preparation of nanoporous TiO₂ film on titanium substrate with improved photoelectrochemical performance[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2014, 9(1): 190.
 - 11 Lin J, Liu K, Chen X. Synthesis of periodically structured titania nanotube films and their potential for photonic applications[J]. *Small*, 2011, 7(13): 1784-1789.
 - 12 Ao Y, Gao Y, Wang P, *et al.*. Investigation on preparation and photocatalytic activity of TiO₂ nanosheet film on Ti substrate[J]. *Materials Letters*, 2013, 102-103: 36-38.
 - 13 Li J, Liu X, Qiao Y, *et al.*. Enhanced bioactivity and bacteriostasis effect of TiO₂ nanofilms with favorable biomimetic architectures on titanium surface[J]. *Rsc Advances*, 2013, 3: 11214-11225.
 - 14 Wu Y, Long M, Cai W, *et al.*. Preparation of photocatalytic anatase nanowire films by in situ oxidation of titanium plate [J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(18): 185703.
 - 15 Wu J M, Zhang T W, Zeng Y W, *et al.*. Large-scale preparation of ordered titania nanorods with enhanced photocatalytic activity[J]. *Langmuir*, 2005, 21(15): 6995-7002.
 - 16 Wu J M, Hayakawa S, Tsuru K, *et al.*. Porous titania films prepared from interactions of titanium with hydrogen peroxide solution[J]. *Scripta Materialia*, 2002, 46(1): 101-106.
 - 17 Yong J, Chen F, Yang Q, *et al.*. Photoinduced switchable underwater superoleophobicity-superoleophilicity on laser modified titanium surfaces[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 10703-10709.
 - 18 Paivasaari K, Kaakkunen J J J, Kuittinen M, *et al.*. Enhanced optical absorptance of metals using interferometric femtosecond ablation[J]. *Opt Express*, 2007, 15(21): 13838-13843.
 - 19 Vorobyev A Y, Guo C. Effects of nanostructure-covered femtosecond laser-induced periodic surface structures on optical absorptance of metals[J]. *Applied Physics A*, 2007, 86(3): 321-324.
 - 20 Nayak B K, Gupta M C. Self-organized micro-macro structures in metal surfaces by ultrafast laser irradiation[J]. *Opt Lasers Eng*, 2010, 48(10): 940-949
 - 21 Tao H, Lin J, Hao Z, *et al.*. Formation of strong light-trapping nano-and microscale structures on a spherical metal surface by femtosecond laser filament[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(20): 201111.
 - 22 Deinega A, Valuev I, Potapkin B, *et al.*. Antireflective properties of pyramidally textured surfaces[J]. *Opt Lett*, 2010, 35(2): 106-108.
 - 23 Vorobyev A Y, Guo C. Solar absorber surfaces treated by femtosecond laser[C]. *International Conference on Biosciences*, 2010: 135-138.