

TiO₂ 纳米晶溶胶-水热的合成及其染料敏化光电性能

张继远^{1,2,4}, 田汉民^{1,3,4}, 田志鹏^{1,2,4}, 王湘艳^{1,3,4}, 于涛^{1,2,4}, 邹志刚^{1,2,4}

(南京大学 1. 环境材料与再生能源研究中心; 2. 物理学系; 3. 材料科学与工程系; 4. 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 以异丙醇钛为前驱体, 采用溶胶-水热方法合成了 TiO₂ 纳米晶. 采用 XRD 和 TEM 等测试技术研究了合成条件对 TiO₂ 纳米晶的晶粒度、结晶度以及相转变的影响规律. 研究显示, 通过控制前驱液的预热处理、水热温度及前驱液浓度等条件, 实现了对 TiO₂ 纳米晶的晶型、结晶度、晶粒度 (10~20nm 到 120nm) 的稳定调控. 采用优化实验条件后得到的 TiO₂ 纳米晶的水性浆料, 使用精确控制膜厚的涂布技术, 制作成染料敏化太阳电池 (Dye-Sensitized Solar Cells, DSSC). 由于制备的 TiO₂ 纳米晶具有纯锐钛矿晶型、合适的晶粒大小和良好的结晶性, 使 DSSC 的光电转换效率达到了 7.33%, 高于同样实验条件下以 P25 或商业 TiO₂ 浆料制作的 DSSC 的光电转换效率.

关键词: 染料敏化太阳电池; 纳米 TiO₂; 结晶度; 晶粒度

中图分类号: O459

文献标识码: A

Study on Sol-hydrothermal Synthesis of TiO₂ Nanoparticles and their Photoelectric Properties Sensitized by Dye

ZHANG Ji-Yuan^{1,2,4}, TIAN Han-Min^{1,3,4}, TIAN Zhi-Peng^{1,2,4},
WANG Xiang-Yan^{1,3,4}, YU-Tao^{1,2,4}, ZOU Zhi-Gang^{1,2,4}

(1. Eco-materials and Renewable Energy Research Center (ERERC), Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 3. Department of Materials Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 4. National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: TiO₂ nanoparticle was synthesised by sol-hydrothermal using titanium isopropoxide as the precursor. The effects of synthesis conditions on grain size, crystallinity and phase transformation between phase-pure rutile and phase-pure anatase, were analyzed by TEM and XRD. It was revealed that crystal-type, crystallinity and crystal-size (from 10-20nm to 120nm) of TiO₂ nanoparticles could be controlled by the pre-thermal treatment, hydrothermal temperature and concentration of the precursor. A paste, made from the nanoparticles and water, and by a doctor-blade technology which could control the thickness of the film were utilized to make a Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC), which achieved a photoelectric conversion efficiency of 7.33%, as a result of the phase-pure anatase, appropriate grain size and favorable crystallinity of the TiO₂ nanoparticles. It exceeded those DSSC's efficiencies made from the commercial paste or P25 paste.

Key words: dye-sensitized solar cells; nanoparticle TiO₂; crystallinity; grain size

DSSC^[1-2] 是一种新型、高效有机-无机复合薄膜太阳电池, 和传统硅太阳电池相比, DSSC 具有低成本、制作工艺简单等优点. 目前, DSSC 在 AM1.5 (太阳辐照度 100mW/cm²) 辐照下的最高效率已达到 11%^[3], 尽管这一效率与单晶硅单 P-N 结太阳电池最

高效率 (24.7%) 相比仅为其一半, 但是 DSSC 的成本仅为硅太阳电池的 1/10~1/5, 具有较好的产业化前景^[4-6]. TiO₂ 纳米晶作为制作 DSSC 的重要原料, 其晶型和晶粒度对 DSSC 光电转换效率具有重要的影响^[7-8]. 一般认为, 锐钛矿相 TiO₂ 较金红石相 TiO₂ 具

收稿日期: 2009-04-02, 收到修改稿日期: 2009-05-14

基金项目: 国家自然科学基金 (10874077, 50732004); 江苏省自然科学基金 (BK2008252)

作者简介: 张继远 (1984-), 男, 硕士研究生. E-mail: mrzhangjiyuan@gmail.com

通讯联系人: 于涛, 教授. E-mail: yutao@nju.edu.cn

有更好的染料吸附和电子传输的特性,因而更适合用于 DSSC. TiO₂ 晶粒度对 DSSC 的光电转换效率也有很大的影响,一般认为,TiO₂ 晶粒度为 20nm 左右时对提高 DSSC 的光电转换效率较为有利^[3]. 需要指出的是,对于半导体材料来说,颗粒的结晶性影响电子的传输行为,良好的结晶性有利于电子的传输. 对 DSSC 来说,其光电转换效率严重依赖于电子自 TiO₂ 导带传输至导电玻璃这一过程,这要求制作 DSSC 的纳米晶 TiO₂ 具有良好的结晶性. 综上可知,TiO₂ 纳米晶的晶型、晶粒度以及结晶度对 DSSC 的光电转换效率具有重要影响. 合成纯锐钛矿相、20nm 左右、结晶性良好的 TiO₂ 纳米晶对于提高 DSSC 的光电转换效率是至关重要的. 然而,目前通过 TiCl₄ 水解很难制备出纯的锐钛矿相 TiO₂^[9-10],这主要是由于在液相反应条件下锐钛矿相是亚稳相,极易发生相变形成稳定的金红石相. 已有研究表明,可以通过控制前驱液的浓度来控制这一相变过程,文献[11]报道了采用 TiCl₄ 水解的方法,通过改变前驱液浓度实现了金红石和锐钛矿的混合相到纯金红石相的转变,但是没有实现混合相至纯锐钛矿相的转变. 同样由纳米材料的生长机制可知,合成条件对纳米颗粒的晶粒度和结晶度均具有重要影响,这意味着,要获得期望晶型、合适晶粒度、良好结晶性的 TiO₂ 纳米晶,需要优化前驱液预热处理过程、前驱液浓度以及水热处理温度等实验条件.

本工作以 DSSC 工作电极材料 TiO₂ 纳米晶的制备为出发点,着重研究异丙醇钛前驱液的预热处理过程、水热温度及前驱液浓度对 TiO₂ 纳米晶制备的影响,实验制备的 DSSC 光电转化效率可达到 7.33%,高于目前所报道的采用水性浆料制作的 DSSC^[7,12].

1 实验

1.1 TiO₂ 纳米晶的制备

采用溶胶-水热方法制备 TiO₂ 纳米晶. 具体方法如下:使用异丙醇钛为前驱体,前驱体水解后经预热处理形成溶胶,溶胶经水热处理得到 TiO₂ 纳米晶,制备方法参考文献[13]. 为减缓异丙醇钛水解速率,将 6.5g 冰乙酸快速加入到搅拌中的 31g 异丙醇钛中,室温下搅拌 15min 后将混合液迅速转移到 160mL 去离子水中,搅拌 1h 使异丙醇钛充分水解,再滴入 2mL HNO₃ (65wt%),然后对上述所得悬浊液进行预热处理形成溶胶. 为了考察预热处理过程对 TiO₂ 晶型的影响,采用两种预热处理方式:① 将所得悬浊液进行搅拌水浴加热处理,在 40min 内使其自室温均匀升温至 80℃,并保温 75min;② 在 50min 内使悬浊液自室温均匀升温至 80℃,溶液刚好澄清形成溶胶. 在上述

两种预热处理后得到的溶胶中分别加入少量水使溶液总量约 200mL,然后将所得混合液转入 300mL 高压釜中,分别在 210℃、230℃、250℃ 和 270℃ 条件下热处理 12h 即可得到 TiO₂ 纳米晶. 为得到分散性良好的 TiO₂ 纳米晶,在热处理后得到的 TiO₂ 纳米晶溶液中加入 1.3mL HNO₃ (65wt%),使用超声波细胞粉碎机超声处理 240min 使其分散,再将所得溶液旋转蒸发(-0.1MPa,40℃) 60min,然后在 12000r/min 条件下进行高速离心,并用无水乙醇洗出 HNO₃ 和有机物,如此离心-洗涤反复进行两次,最后用去离子水洗涤一次,滤出乙醇,即可获得最终样品.

1.2 涂布用浆料的制备

将 2.6g TiO₂ 纳米晶与 1.3g PEG20000 混合,并加入 0.55g HNO₃ (10wt%) 作为分散剂,同时加入 2.2g 水. 对该混合物进行 8h 行星磨混料处理后加入 0.05mL Triton X-100 乳化剂,超声处理 30min 使其完全分散,即可得到涂布用 TiO₂ 水性浆料. 为了进行对比研究,采用上述方法制备了 P25 浆料.

1.3 DSSC 的制备

为了使 TiO₂ 纳米晶多孔膜与 FTO (氟掺杂的 SnO₂ 导电玻璃) 结合良好并减少暗电流^[14],首先需要在 FTO 玻璃表面沉积一层 TiO₂ 致密膜. 经丙酮、去离子水超声清洗后的 FTO 玻璃放入 40mmol/L TiCl₄ 水溶液中,70℃ 水浴条件下处理 30min 即可在其表面形成一层 TiO₂ 致密膜. 使用半自动涂布机(刮刀连续可调,能精确控制涂覆厚度至 5μm) 将纳米晶 TiO₂ 浆料涂覆在具有 TiO₂ 致密膜的 FTO 玻璃上面,涂布湿膜厚度为 80μm,涂布完毕立即放入 63℃ 烘箱中烘烤 60min 取出,重新涂覆一层 80μm 的湿膜,干燥后放入马弗炉中进行热处理. 热处理采用 10℃/min 的升温速率,多段式加热,具体升温程序是:室温→260℃ (保温 5min)→375℃ (保温 5min)→450℃ (保温 15min)→500℃ (保温 15min). 为了增加烧结后的 TiO₂ 多孔膜的机械强度,将样品放入 40mmol/L TiCl₄ 水溶液中 70℃ 水浴 30min,然后在 500℃ 烧结 30min. 当样品温度降至 80℃ 时将样品浸入 0.5mmol/L 的 N719 无水乙醇溶液,避光浸泡 24h. 以此 TiO₂ 纳米晶多孔膜为工作电极,使用 0.1mol/L LiI, 0.6mol/L PMII, 0.05mol/L I₂ 和 0.45mol/L NMBI 的乙腈溶液为电解质,以镀铂的硅片为对电极构成完整的 DSSC.

1.4 TiO₂ 纳米晶表征和 DSSC 光电转换效率表征

使用 JEM-1010 透射电镜 (TEM) 对 TiO₂ 纳米晶进行形貌观察,采用日本 Rigaku 公司 Ultima III 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行物相分析. DSSC 光电转换效率的测试采用南京大学环境材料与再生能源研究中心自行研制的 DSSC J-V 测试系统,该测试系统基于

KEITHLEY 236 数据源表平台,光源采用 Oriel 150W 太阳光模拟器 (92251A-1000,美国 Newport 公司),光强标定采用标准 Si 电池 (91150,美国 Newport 公司)。

2 实验结果与讨论

2.1 预处理过程对锐钛矿 TiO_2 纳米晶形成的影响

采用异丙醇钛作为前驱体制备 TiO_2 时,当将异丙醇钛与冰乙酸混合液加入到水中时,形成大量无定形态 TiO_2 沉淀,后续的预处理将直接影响无定形 TiO_2 的相变过程。图 1 中(a)、(b)分别是前驱液经过预处理 1、2 后水热 250℃ 得到的 TiO_2 纳米晶的 XRD 图谱。从图中可以看出,前驱液采用预处理 1 后水热得到的 TiO_2 以锐钛矿相为主,含有少量金红石相(图 1(a)),而采用预处理 2 后水热得到的 TiO_2 是纯锐钛矿相(图 1(b))。可见预处理直接影响前驱液水热后得到的 TiO_2 纳米晶的晶型。对比两种预处理方法可知,二者的差别主要在于是否采用保温处理。前驱液经保温预处理会有少量金红石相 TiO_2 的形成,而以 50min 内自室温均匀升温至 80℃ 的预处理水热后得到的是纯锐钛矿相的 TiO_2 纳米晶。其主要原因,在较短时间的预处理中, TiO_2 不会发生相变依然是无定形态,无定形的 TiO_2 作为晶种在一定浓度 HNO_3 做助催化剂的水热环境中形成锐钛矿相的 TiO_2 ^[15]。而如果采用保温处理,溶胶中的 TiO_2 颗粒会发生相变,已有研究表明,这种低温常压下的热处理会使无定形的 TiO_2 转变为金红石相晶核^[16],该晶核在后续的水热处理过程中可以形成结晶性良好的金红石相的 TiO_2 。

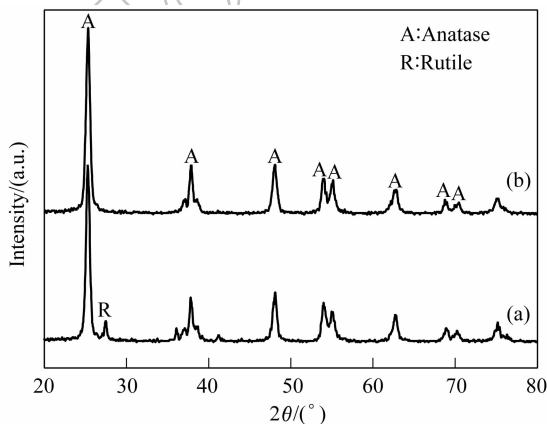


图1 前驱液经过(a)预处理1和(b)预处理2后水热 250℃ 得到的 TiO_2 纳米晶的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the TiO_2 nanoparticles obtained from the precursor after (a) pre-thermal treatment 1, (b) pre-thermal treatment 2 and hydro-thermal treated at 250℃

2.2 水热处理温度对锐钛矿相 TiO_2 纳米晶结晶性的影响

从染料吸附和电子传输的角度来讲,要求纳米晶 TiO_2 既要有大的比表面积又要有良好的结晶性。然而,材料的比表面积和结晶性往往是对立的。已有研究表明,可以利用牺牲结晶性和光电流来提高材料的比表面积^[17],在水热法合成 TiO_2 纳米晶的实验中,其反面也是成立的,即可以利用牺牲材料的比表面积来提高光电流和结晶性^[18]。而纳米材料的比表面积和该材料的纳米晶粒的晶粒尺寸紧密相关,纳米晶 TiO_2 的晶粒尺寸(也可用平均晶粒度表示)越大,比表面积越小,结晶性越好。所以,本文用平均晶粒度来表征纳米晶 TiO_2 的结晶性,并以此为标准考察水热温度对 TiO_2 纳米晶结晶性的影响。

图2是前驱液经过预处理1得到的溶胶在不同水热温度下处理后得到的 TiO_2 纳米晶的 XRD 谱图和 TEM 照片,从 XRD 谱图可以看出,溶胶在 210℃ 水热处理后得到的 TiO_2 为纯锐钛矿相,而在高于

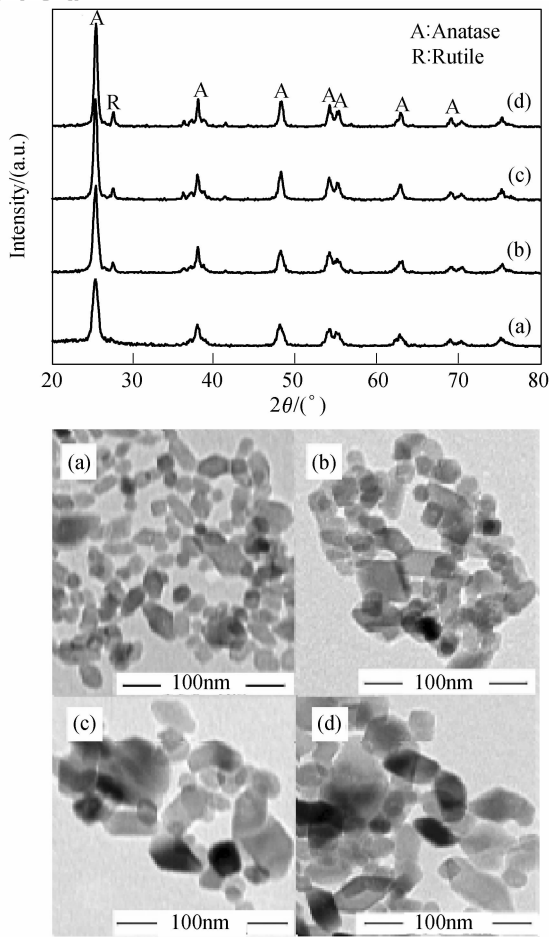


图2 溶胶在水热(a) 210℃、(b) 230℃、(c) 250℃和(d) 270℃处理后得到的 TiO_2 纳米晶的 XRD 谱图和 TEM 照片

Fig.2 XRD patterns and TEM images of the TiO_2 nanoparticles obtained from the precursor hydro-thermal treated at (a) 210℃, (b) 230℃, (c) 250℃ and (d) 270℃

230℃的水热处理后得到的 TiO₂ 会形成金红石相,且随着水热温度的升高,金红石相(110)晶面的衍射峰(对应 $2\theta=27.4^\circ$)强度增大,说明有更多金红石相的出现. 为考察不同水热处理温度对 TiO₂ 结晶性的影响,采用 Scherrer 公式计算出晶粒尺寸,计算结果显示,平均晶粒度从样品 a 的 12.1nm、样品 b 的 13.7nm 逐渐增至样品 c 的 15.6 和样品 d 的 18.6nm,说明所得 TiO₂ 的结晶性随水热温度的升高而增强,这与图 2 中 TEM 照片中晶粒逐渐棱角分明相吻合.

可见,随着水热温度的升高,TiO₂ 纳米晶的结晶性在提升,但是也会伴随更多的金红石相 TiO₂ 的出现.

2.3 前驱液浓度对 TiO₂ 纳米晶晶粒度及相变的影响

为了揭示前驱液浓度对 TiO₂ 纳米晶晶粒度及相变行为的影响规律,在实验所研究的异丙醇钛和冰乙酸混合液浓度(即 200mL 混合溶液含有 31g 异丙醇钛与 6.5g 冰乙酸,钛浓度为 0.545mol/L)的基础上,对该混合液进行 5 倍稀释和 10 倍稀释后研究浓度对 TiO₂ 纳米晶晶粒度与相变行为的影响.

图 3(a)、(b)、(c)分别给出了采用原始浓度、5 倍稀释以及 10 倍稀释的前驱液所制备的样品(采用预热处理 2,水热 250℃)的 XRD 谱图. 从图中可知,经稀释处理后,样品均会形成金红石相,尤其是经过 10 倍稀释后的前驱液水热后得到的是纯金红石相 TiO₂.

通常,可以根据 XRD 谱图中金红石(110)晶面的衍射峰(对应 $2\theta=27.4^\circ$)强度和锐钛矿(101)晶面的衍射峰(对应 $2\theta=25.3^\circ$)强度来计算二者的相含量,计算结果如表 2 所示.

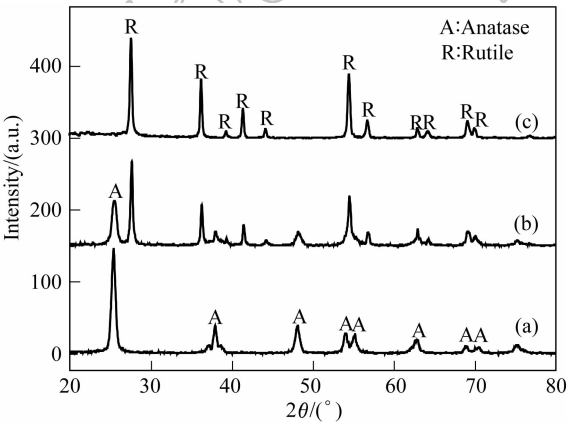


图 3 钛浓度为 (a) 0.5450mol/L、(b) 0.1090mol/L、(c) 0.0545mol/L 的前驱液经水热处理后得到的 TiO₂ 纳米晶的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of the TiO₂ nanoparticles obtained from the precursor at the titanium concentrations of (a) 0.5450mol/L, (b) 0.1090mol/L, (c) 0.0545mol/L

表 2 不同浓度前驱液水热后得到的 TiO₂ 纳米晶的晶型含量
Table 2 Crystalline content of the TiO₂ nanoparticles obtained from the precursor at different concentration

Sample	Titanium concentration/(mol · L ⁻¹)	Rutile content/%	Anatase content/%
a	0.5450	0	100
b	0.1090	62	37
c	0.0545	100	0

从表 2 可以看出,当 Ti 的浓度为 0.5450mol/L 时,水热后得到的 TiO₂ 为纯锐钛矿相,当 Ti 的浓度为 0.1090mol/L 时,水热后得到的 TiO₂ 中金红石相的质量分数为 62%,当前驱液中 Ti 的浓度为 0.0545mol/L 时,水热后得到的 TiO₂ 为纯金红石相. 可见,高浓度的前驱液有利于锐钛矿相 TiO₂ 的形成.

图 4 是稀释 10 倍的前驱液所制备的纳米晶 TiO₂ 的 TEM 照片,从照片中可以看出 TiO₂ 晶粒大致呈棒状,半径大约 20~40nm,长度在 120nm 左右. 而从图 2(c)中可以看出,原始浓度的前驱液水热得到的 TiO₂ 呈颗粒状,粒径约为 20nm.

由此可知,前驱液浓度直接影响水热得到的 TiO₂ 纳米晶的晶型和晶粒度. 当前驱液中钛的浓度从 0.0545mol/L 增加到 0.5450mol/L 的过程中,TiO₂ 的晶型从纯的金红石相转变到纯的锐钛矿相,晶粒也从长度为 120nm 的棒状变至 10~20nm 的颗粒状,这与文献[11]报道基本一致.

2.4 纳米晶 TiO₂DSSC 的光电转换效率

DSSC 的光电转换效率的评价采用 Oriol 太阳光模拟器作为光源,使用面积为 0.132cm² 的掩模板测试,测试得到的 J-V 曲线如图 5 所示. 曲线 P25 是用 P25 浆料制备的 DSSC 的 J-V 曲线图,曲线 Commercial paste 是自 Solaronix 公司购买的 Ti-Nanoxide

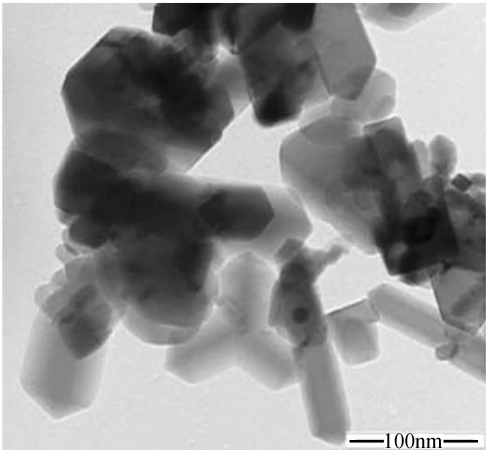


图 4 钛浓度为 0.0545mol/L 的前驱液制备的纳米晶 TiO₂ 的 TEM 照片
Fig. 4 TEM image of the TiO₂ nanoparticles obtained from the precursor at the titanium concentration of 0.0545mol/L

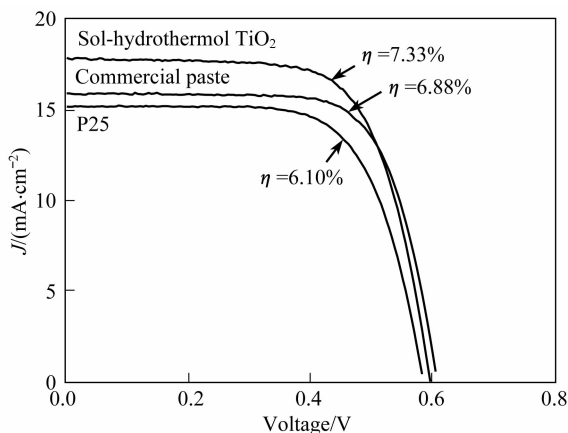


图5 P25、商业浆料、溶胶水热 TiO_2 制备的 DSSC 的 $J-V$ 曲线

Fig. 5 $J-V$ curves of DSSC fabricated from P25, commercial paste and sol-hydrothermal TiO_2

T20/SP 浆料制备的 DSSC (其热处理程序按照:室温→125℃(保温 60min)→325℃(保温 5min)→375℃(保温 5min)→450℃(保温 15min)→500℃(保温 15min)^[19])的 $J-V$ 曲线图,曲线 Sol-hydrothermal TiO_2 是采用预热处理 2、250℃水热、钛浓度为 0.5450mol/L 的实验条件得到的纯锐钛矿相 TiO_2 纳米晶水性浆料制备的 DSSC 的 $J-V$ 曲线图。

从图中可以看出,三种浆料制备的 DSSC 电压基本一致,均在 0.6V 左右,略低于文献[3]报道的数据(0.8V),这可能是由于实验采用开放式测试,而不是封装测试;然而,三块 DSSC 的短路电流密度存在较大差别,P25 制备的 DSSC 的电流密度最小,其主要原因是 P25 中含有的金红石相的 TiO_2 较锐钛矿相的 TiO_2 吸附的染料少,且电子传输的速度慢;使用 Commercial paste 制备的 DSSC 的效率低于使用 Sol-hydrothermal TiO_2 制备的 DSSC 的原因主要是 Commercial paste 中的 TiO_2 纳米晶的结晶度没有本工作优化实验条件后得到的 TiO_2 纳米晶的结晶度高。

3 结论

研究了用于 DSSC 多孔膜电极的 TiO_2 纳米晶的溶胶-水热合成方法。研究显示,前驱液的预热处理影响 TiO_2 纳米晶的相变行为,预热处理后立即进行水热处理得到的是纯锐钛矿相的 TiO_2 ;随着水热温度的升高 TiO_2 纳米晶的结晶度提高,但是过高的水热温度会导致金红石相 TiO_2 的形成;钛浓度过低的前

驱液不利于锐钛矿相 TiO_2 的形成。在详细了解 TiO_2 纳米晶形成规律的基础上,利用钛浓度为 0.5450mol/L 的前驱液,50min 内自室温均匀加热到 80℃的预热处理、250℃水热处理 12h 的实验条件制备出纯锐钛矿相的 20nm 左右的具有良好结晶性的 TiO_2 纳米晶,以此 TiO_2 纳米晶水性浆料制备的 DSSC 具有高达 7.33% 的光电转换效率。

致谢: 感谢祝梅工程师在实验上的帮助,感谢王治强硕士研究生在电测测试上的帮助与讨论,以及闫世成博士在文章修改上的建议。

参考文献:

- [1] O'Regan B C, Gratzel M. *Nature*, 1991, **353**(24): 737-740.
- [2] 孟庆波,林原,戴松元. *物理*, 2004, **33**(3): 177-181.
- [3] Mohammad K N, Filippo D A, Simona F, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**(48): 16835-16847.
- [4] De Jongh P E, Vanmaekelbergh D. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**(16): 3427-3430.
- [5] Law M, Greene L E, Johnson J C, et al. *Nature Mater.*, 2005(4): 455-459.
- [6] 田汉民,刘斌,于涛,等. *世界科技研究与发展*, 2008, **30**(1): 49-55.
- [7] Park N G, Van de Lagemaat J, Frank A J. *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**(38): 8989-8994.
- [8] Chou T P, Zhang Q F, Russo B, et al. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**(17): 6296-6302.
- [9] Xu H, Zhang L Z. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**(5): 1785-1790.
- [10] Cheng H M, Ma J M, Zhao Z G, et al. *Chem. Mater.*, 1995, **7**(4): 663-671.
- [11] Zheng Y Q, Shi E W, Chen Z Z, et al. *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**(5): 1547-1551.
- [12] Wu J H, Li P J, Hao S C, et al. *Electrochim. Acta*, 2007, **52**(17): 5334-5338.
- [13] Wang P, Zakeeruddin S M, Comte P, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**(51): 14336-14341.
- [14] Sommeling P M, O'Regan B C, Haswel R R, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**(39): 19191-19196.
- [15] Yin H B, Wada Y, Kitamura T, et al. *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**(6): 1694-1703.
- [16] Li Y Y, Liu J P, Jia Z J. *Mater. Lett.*, 2006, **60**(13/14): 1753-1757.
- [17] Nguyen T V, Yang O B. *Catal. Today*, 2003, **87**(1-4): 69-75.
- [18] Nguyen T V, Lee H C, Yang O B. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2006, **90**(7/8): 967-981.
- [19] Ito S, Murakami T N, Comte P, et al. *Thin Sol. Films*, 2008, **516**(14): 4613-4619.