

文章编号: 1000-324X(2008)03-0443-06

氮掺杂 SrTiO_3 的制备及其可见光催化产氢活性研究

朱裔荣^{1,2}, 唐有根¹, 阎建辉^{1,2}, 刘 强^{1,2}

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083; 2. 湖南理工学院 化学化工系, 岳阳 414000)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法制备了钛酸锶, 进而用固相法制备了氮掺杂 SrTiO_3 , 并用光沉积和氢气还原法制备了 Pt 负载的氮掺杂 SrTiO_3 光催化剂. 用 XRD、SEM、UV-Vis 漫反射和荧光光谱对其进行了表征和分析, 考察了光催化剂在可见光下的产氢活性. 研究了不同氮源、掺杂量、烧结温度和 Pt 负载量对催化剂产氢活性的影响. 结果表明, 三种不同氮源剂其掺杂效果为六次亚甲基四胺 (HMT) > EDTA > 尿素, 而 EDTA 掺氮效果稍低于 HMT. 当氮源剂为 HMT, SrTiO_3 与 HMT 质量比为 1:3, 焙烧温度为 450°C 时, 所制备的光催化剂具有最佳的光催化产氢活性. 在负载金属铂后, 产氢活性有较大幅度的提高, 其中用氢气还原法制备所得的光催化剂较光沉积法制备的具有更高的光催化活性, 在最佳负载量均为 2wt% 时, 两种光催化剂 6h 内的产氢量分别为 6.89mmol 和 2.24mmol, 分别是未负载铂样品产氢量的 12 倍和 4 倍多.

关 键 词: SrTiO_3 ; 氮掺杂; 负载铂; 光催化; 产氢

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Preparation and Photocatalytic Hydrogen Generation Activity of Nitrogen Doped SrTiO_3 under Visible Light Irradiation

ZHU Yi-Rong^{1,2}, TANG You-Gen¹, YAN Jian-Hui^{1,2}, LIU Qiang^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Science and Technology, Yueyang 414000, China)

Abstract: SrTiO_3 photocatalysts were prepared by a sol-gel method, and nitrogen-doped SrTiO_3 were further prepared by a solid phase method. Nitrogen-doped SrTiO_3 loaded with Pt were prepared by photodeposition method and hydrogen reduction method. These photocatalysts were characterized by XRD, SEM, UV-Vis diffuse reflectance spectra, fluorescence spectrum and the photocatalytic hydrogen generation activities were investigated under visible light irradiation. The effects of different nitrogen sources, doped content, calcination temperature and the content of loaded Pt on the hydrogen generation activity of catalysts were investigated. The results indicate that three nitrogen source reagents demonstrate different doping effect, *i.e.* hexamethylenetetramine(HMT)>EDTA>urea and the doping effect of EDTA is slightly lower than HMT. On the condition that the nitrogen source is HMT, the mass proportion of SrTiO_3 and HMT is 1:3, and the calcination temperature is 450°C, the optimized photocatalytic hydrogen generation activity of photocatalysts can be achieved. The photocatalytic hydrogen generation activity is greatly improved by loading metal Pt. The photocatalytic activity of photocatalysts prepared by hydrogen reduction method is better than that prepared by photodeposition method. On the condition that the optimized loaded content is 2wt%, the hydrogen generation amounts of these two photocatalysts are up to 6.89mmol and 2.24mmol within 6h respectively, which are 12 times and 4

收稿日期: 2007-07-28, 收到修改稿日期: 2007-09-27

基金项目: 湖南省自然科学基金 (05JJ30018)

作者简介: 朱裔荣 (1982-), 男, 硕士研究生. E-mail: zhuyirong2004@163.com

times more than that of the unloaded Pt samples.

Key words: SrTiO₃; nitrogen doped; loaded Pt; photocatalytic; hydrogen generation

1 引言

钙钛矿型 ABO₃ 复合氧化物是一类性能优异、应用广泛的新型功能材料,具有稳定的晶体结构和特殊的物化性能.人们对其磁性、电导性及化学反应的催化性能做了较为全面深入的研究^[1,2].近年来其光催化性能也逐渐引起了人们的注意.已报道的具有光催化活性的催化剂包括体相钙钛矿氧化物 SrTiO₃、CaTiO₃、ATaO₃(A=Na、K、Li)^[3-5]等,以及层状钙钛矿复合氧化物^[6,7],其中 SrTiO₃ 是一种典型的体相钙钛矿型含钛复合氧化物,是最早用于光催化材料的钙钛矿类催化剂.但 SrTiO₃ 禁带宽度为 3.2eV 左右,在紫外光才能激发光生电子,且量子效率低而使其应用受到了限制.对 SrTiO₃ 进行改性拓宽其光响应范围,提高量子效率是光催化研究工作者追求的目标. Wang 等^[8]于 2004 年首次利用高能球磨法制得非金属氮掺杂 SrTiO₃,在可见光下降解 NO 取得了较好的效果,其他方面的改性鲜有报道.

本工作用固相法制备了氮掺杂 SrTiO₃,并采用光沉积和氢气还原法制备了 Pt 沉积的氮掺杂 SrTiO₃ 光催化剂,采用 XRD、SEM、UV-Vis 漫反射和荧光光谱等技术对其进行了表征和分析,以草酸为电子给体,分别从不同氮源、掺杂量、烧结温度及 Pt 负载量等方面研究了光催化剂在可见光照射下的产氢活性.

2 实验部分

2.1 光催化剂的制备

SrTiO₃ 的制备: SrTiO₃ 的制备方法参照文献^[9],将 0.02mol 的硝酸锶溶解于 40mL 水和 40mL 冰乙酸的混合溶液中,形成均匀透明的溶液 A,将 0.02mol 钛酸四丁酯均匀分散于 40mL 无水乙醇中形成溶液 B.在不断的磁力搅拌作用下,将溶液 B 缓慢地滴入溶液 A 中,控制体系温度在 40℃ 以下,滴完后加入 12mL 丙三醇,调节 pH 值约为 5~6,继续搅拌直到形成稳定均一的淡黄色透明溶胶,静置陈化,然后将所制溶胶 60℃ 水浴继续蒸发水分与溶剂得粘滞凝胶.所得凝胶干燥后,于 800℃ 下焙烧 2h 即得产品.

N-SrTiO₃ 的制备:取上述所制的一定量的

SrTiO₃,分别与不同量的 HMT 按 1:1、1:2、1:3、1:4 (质量比)混合研磨,然后将其置于坩埚中,在空气气氛中分别在不同温度下焙烧 1h,经研磨即得产品.分别采用尿素、EDTA 作为氮源制备了 N-SrTiO₃ 样品.

Pt/ N-SrTiO₃ 的制备: (1) 光沉积法:将适量的浓度为 4g/L H₂PtCl₆ 溶液与经过超声波分散的 2g N-SrTiO₃ 粉末混合,再加入一定量的甲醇溶液,控制悬浮液总体积为 600mL,让其首先在暗处搅拌预吸附 30min,然后通入氮气,控制氮气流量为 25L·h⁻¹,再打开光源,以 250W 的高压汞灯光照还原 10h,离心分离,沉淀用去离子水反复清洗,直至无 Cl⁻ 析出,于 373K 下干燥 10h,即得最终产品.

(2) 氢气还原法:将适量的 4g/L H₂PtCl₆ 溶液与经过超声波分散的 2g N-SrTiO₃ 粉末加入到 500mL 水的烧杯中,充分搅拌使之混合均匀,浸渍 24h,水浴干燥.而后将样品移入管式炉中,通入氮气,缓慢升温至 400℃ 后切换成氢气还原 2h,在氮气保护下自然冷却至室温.所制备的各样品的实验条件和编号在表 1 中列出.

2.2 光催化剂的表征

采用日本理学 RigakuD/max2550VB⁺18kW 转靶 X 射线衍射仪测定样品的晶态结构,工作条件为: Cu 靶,石墨片滤波,管压 40kV,管流 300mA,扫描范围 2θ 为 10°~90°;采用日本 JEOL JSM-5600LV 扫描电子显微镜 (SEM) 对样品的形貌进行观察;用日本 100-60 型紫外可见光谱仪对制得的样品进行漫反射光谱 (DRS) 分析;采用美国 Perkin Elmar 公司 LS-55 型荧光光谱仪对样品进行荧光光谱分析.

2.3 光催化剂的催化活性评价

光催化产氢实验在自制的三圆筒状石英光反应器中进行,并连接着气体收集装置,使用外循环水冷却.内激发光源使用可见光激发光源为 250W 的氙灯 (常州玉宇电光器件有限公司,波长 400~700nm),反应体系采用风、水双冷却系统.催化剂 0.6g 经过超声处理后加到 600mL 二次蒸馏水中,并加入 0.05mol/L 的草酸溶液作为牺牲剂,一起转移到反应器中,然后通氮气排尽反应液中的氧气,反应中用电磁搅拌,保持悬浮状态.实验产生的气体量通过测量排出液体的体积来确定,用气相色谱检测生成的气体产物,检测器为 TCD,载气为氮气,分离柱为 13X 分子筛柱.

表 1 所制备样品的实验条件及编号

Table 1 The experiment conditions and numbers of as-prepared samples*

Samples(Experiment conditions)	Number	Samples(Experiment conditions)	Number
SrTiO ₃ (800°C)	#1	N-SrTiO ₃ (HMT, 1:3, 450°C)	#2
N-SrTiO ₃ (NH ₂) ₂ CO, 1:3, 450°C)	#3	N-SrTiO ₃ (EDTA, 1:3, 450°C)	#4
N-SrTiO ₃ (HMT, 1:1, 450°C)	#5	N-SrTiO ₃ (HMT, 1:2, 450°C)	#6
N-SrTiO ₃ (HMT, 1:4, 450°C)	#7	N-SrTiO ₃ (HMT, 1:3, 400°C)	#8
N-SrTiO ₃ (HMT, 1:3, 425°C)	#9	N-SrTiO ₃ (HMT, 1:3, 500°C)	#10
N-SrTiO ₃ (HMT, 1:3, 600°C)	#11	Pt/N-SrTiO ₃ (HMT, 1:3, 450°C, 0.5wt%)	#12
Pt/N-SrTiO ₃ (HMT, 1:3, 450°C, 1wt%)	#13	Pt/N-SrTiO ₃ (HMT, 1:3, 450°C, 2wt%)	#14
Pt/N-SrTiO ₃ (HMT, 1:3, 450°C, 3wt%)	#15		

*HMT, (NH₂)₂CO, EDTA represent the nitrogen sources, 1:1~1:4 represent the mass ratio of SrTiO₃ and nitrogen sources, 400~600°C represent the calcination temperature, 0.5wt%~3wt% represent the content of loaded Pt

3 结果和讨论

3.1 光催化剂的表征

3.1.1 XRD 分析

图 1 为 #1、#2 和 #13(氢还原法) 样品的 X 射线衍射图谱, 计算其晶格参数, 并与标准卡片(编号为 86-0178) 进行对照, 结果吻合, 证明制得的 #1 样品较纯, 仅含有少量的 SrCO₃ 杂质. 采用 Scherrer 公式计算钛酸盐的平均粒径, 算得 #1 样品为 38.8nm, #2 样品为 38.4nm, #12 样品为 37.5nm, 这表明溶胶-凝胶法制备的钛酸盐粒子均为纳米级. #2 和 #13 样品与 #1 样品的 X 射线衍射图基本相似, 其中没有发现氮和铂的特征衍射峰, 这可能是由于样品中氮和铂的含量较低, 低于 XRD 仪器的最低检测限.

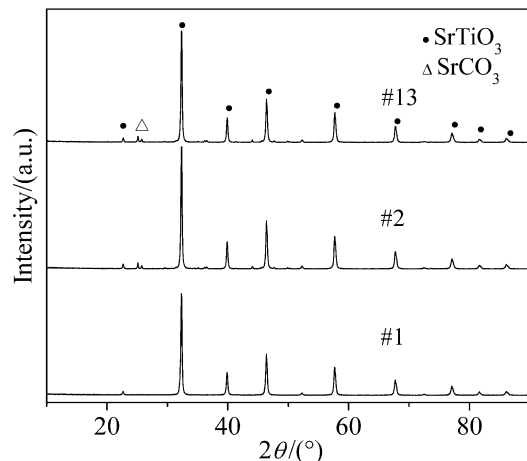


图 1 #1、#2、#13 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the samples #1, #2 and #13

3.1.2 SEM 分析

图 2 所示为 #13(氢还原法) 样品的 SEM 图像, 从图中可知所制备的 #13 样品颗粒呈小球形, 粒子分布较为均匀, 有小部分团聚; 它与 #1 和 #2 样品的表面形貌基本相似, 由于 Pt 的量少, 在图谱中没有发现铂颗粒.

3.1.3 UV-Vis 漫反射光谱分析

图 3 为 #1、#2、#3、#4、#12、#13、#14 和 #15 样品的 UV-Vis 漫反射光谱图. 从图中可以看出所有样品在 400nm 以下紫外光区的吸收相当, 而在可见光区的吸收强度则有较明显的差异. #1 样品对可见光基本没有吸收, 当 #1 样品经过不同氮源掺杂改性后, 其反射率在 400~700nm 范围内均有不同程度的降低, 说明在此波长范围内对可见光的吸收强度均有不同程度的提高, 其中 HMT 作为氮源所得的 #2 样品较其他的提高幅度较大, 在 400~700nm 处有弱吸收. 这主要是因为 N 部分取代 O 后, N 的 p 轨道与 O 的 2p 轨道

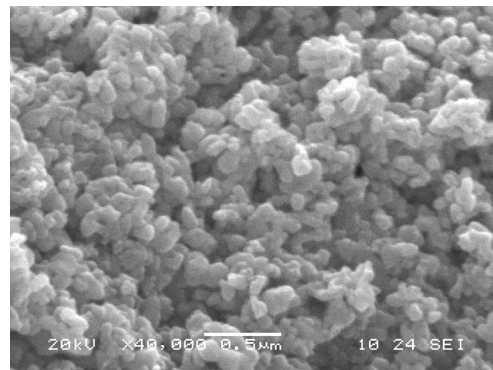


图 2 #13 样品的 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of the sample #13

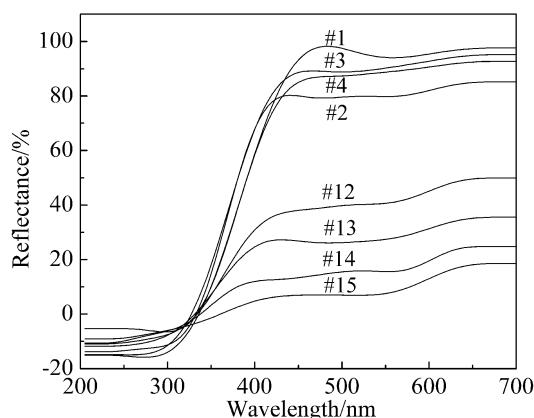


图3 样品的 UV-Vis 漫反射光谱分析图

Fig. 3 UV-Vis diffuse reflectance spectra of the samples

杂化,使其带隙变窄^[10].而以纳米级氢还原法微负载铂后反射率明显降低,对光吸收强度增大.随着铂负载量的增加,对光的吸收强度也随之增大,但负载量过大时,由于催化剂表面过多地被铂粒子覆盖,导致催化剂受光辐照的有效表面就会减少,光激发产生的电子-空穴对数量减少,导致光催化活性的下降;此外,过多的铂颗粒也可能不再是电子和空穴的捕获陷阱,反而成为电子-空穴对的复合中心^[11],不利于光催化活性.

3.1.5 荧光光谱分析

荧光光谱 (FS) 是研究半导体纳米材料的电子结构和光学性能的有效方法,并且能够获得光生载流子的迁移、捕获和复合等信息^[12].催化剂的荧光发射光谱是由于电子-空穴对的复合引起的,其荧光强度反映催化剂中电子-空穴对复合率的高低^[13].实验所选用激发波长为 250nm,激发和发射狭缝均为 5nm.

图4为#1、#2、#12、#13、#14和#15样品的荧光光谱图.从图中可知, #1样品经过氮掺杂改性后,其荧光强度有一定程度的降低, #2样品氢还原法负载不同量的铂后,其荧光强度均有较大幅度的降低,这说明氮掺杂和铂沉积都有可能减少电子空穴的复合,有利于光催化活性的提高.可能是由于氮掺杂取代氧后会产生氧空穴,而适量的氧空穴是有利于光催化活性的提高^[14];而Pt物种对光生电子起到竞争性捕获作用,在光催化反应过程中,成为光生电子的捕获中心,有效地抑制了光生电子和空穴的复合,从而提高了样品的光催化活性.

3.2 光催化剂可见光下产氢活性

3.2.1 不同氮源对光催化活性的影响

图5为#1、#2、#3和#4样品在可见光下光催化产氢活性比较,从图中可以看出,各样品的光催化活性都有不同程度的提高,其中用六次亚甲基四胺作为氮源所得 #2 样品的光催化产氢活性最好, EDTA 次之,与六次亚甲基四胺的效果接近,尿素最差,这与各样品的 UV-Vis 漫反射光谱强度变化相符合.造成这种差异的原因可能是由于所使用的三种氮源剂具有不同的分子结构,其热分解温度也存在差异,致使其热分解产生的 NH_3 量不同,因而导致吸附在 SrTiO_3 表面并与其发生掺氮反应的 NH_3 量不同,故掺入的氮的含量和杂质的含量会存在差异,从而对可见光表现出不同程度的吸收能力^[8].

3.2.2 掺杂量对光催化活性的影响

图6为#2、#5、#6和#7样品在可见光照下产氢活性比较.由图可知,在复合比为1:2和1:3下烧结所得的#6和#2样品产氢量6h内几乎相等,分别为0.475和0.525mmol,而复合比为1:1和1:4时的#5和#7样品催化活性较低.这可解

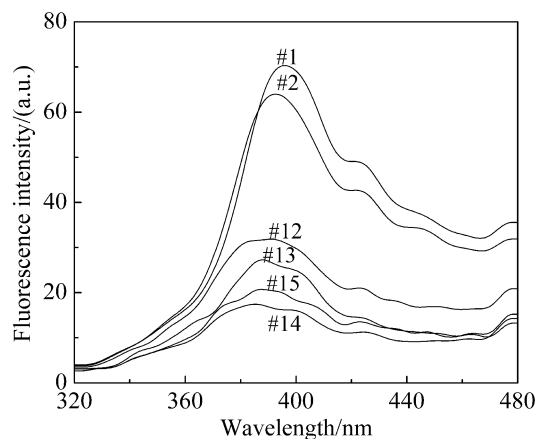
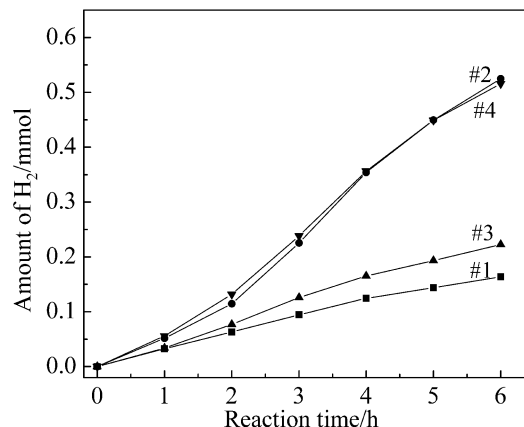


图4 样品的荧光光谱图

Fig. 4 Fluorescence spectra of the samples

图5 不同氮源掺杂 SrTiO_3 光催化产氢活性Fig. 5 Photocatalytic hydrogen generation activities of SrTiO_3 doped by different nitrogen sources

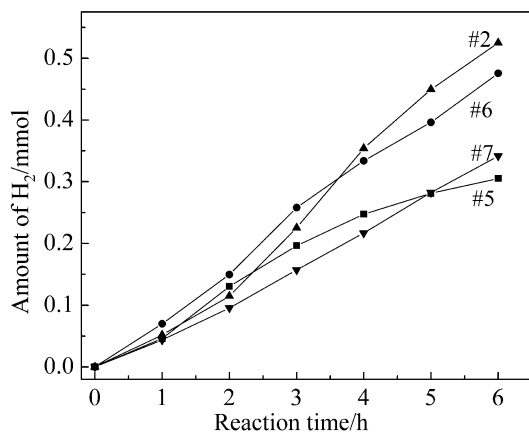


图 6 不同掺氮量 N-SrTiO₃ 光催化产氢活性
Fig. 6 Photocatalytic hydrogen generation activities of N-SrTiO₃ with different nitrogen-doped contents

释为随着 HMT 量的增多, 所生成的 N-SrTiO₃ 颜色逐渐加深, 由微黄色转变为黄色、深黄色直至棕黄褐色, 可知所生成的 N-SrTiO₃ 中氮含量增加, 氮掺杂替代部分晶格氧产生氧空缺, 氧空缺随掺杂量增大而增多, 氧空穴有利于光催化活性的提高, 但氧空缺过多又会促进空穴和电子的重新复合, 从而降低光催化活性, 因此有一最佳值^[14,15]; 另外, 当复合比在 1:4 时, HMT 量相对较大, 少量残留的有机物没有加热分解引入杂质而致使光催化活性反而下降。

3.2.3 焙烧温度对光催化活性的影响

图 7 为 #1、#2、#8、#9、#10 和 #11 样品在可见光照射下光催化产氢活性。从图中可以看出, 氮掺杂提高了 SrTiO₃ 催化剂的光催化活性, 在不同温度下焙烧所得的氮掺杂 SrTiO₃ 样品的光催化活性都比未掺杂改性的有不同程度的提高, 其中在 450°C 焙烧的样品催化活性最好, 6h 内的产氢量为 0.475mmol, 而 SrTiO₃ 为 0.164mmol, 其光催化产氢活性为未掺杂的 2.9 倍, 这可能是因为经合适温度焙烧后, 适量的氮原子取代了 SrTiO₃ 晶格中的氧原子, 存在一个最适宜的氮掺杂量, 从而降低了半导体的禁带宽度, 引起氮掺杂 SrTiO₃ 对可见光的响应^[8]; 当焙烧温度较低时, 由于存在一定量的残留有机物杂质, 使其氮掺杂效应降低; 当焙烧温度高于 450°C 时, 随着煅烧温度的升高, 氮元素在加热过程中氧化逸出致使掺入 SrTiO₃ 晶格中的氮含量降低, 同时晶粒增大、比表面积减少, 这些都导致氮掺杂 SrTiO₃ 的可见光活性明显降低。

3.2.4 铂负载量对光催化活性的影响

图 8(a) 和 8(b) 分别为光还原和氢还原不同铂负载量下所得 #2、#12、#13、#14 和 #15 样

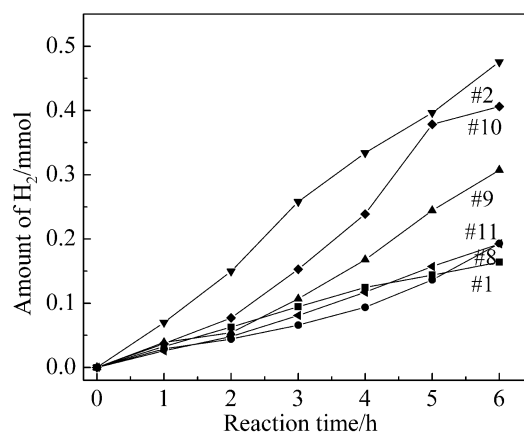


图 7 不同焙烧温度 N-SrTiO₃ 光催化产氢活性
Fig. 7 Photocatalytic hydrogen generation activities of N-SrTiO₃ calcined at different temperatures

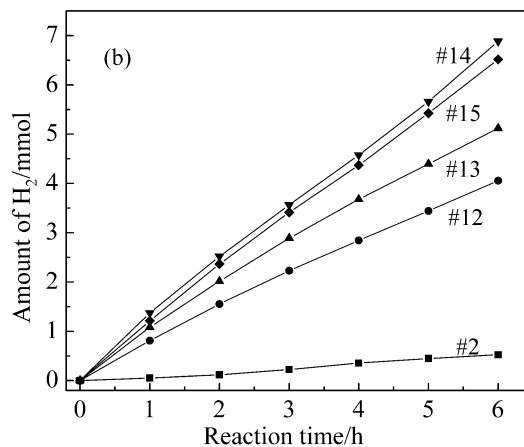
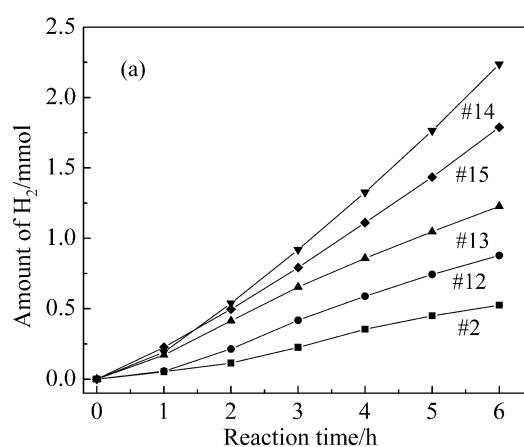


图 8 光还原 (a) 和氢还原 (b) 不同铂负载 N-SrTiO₃ 光催化产氢活性曲线图
Fig. 8 Photocatalytic hydrogen generation activities of N-SrTiO₃ deposited with different contents of Pt by photodeposition (a) and hydrogen reduction (b)

品在可见光照射下光催化产氢活性。当催化剂负载上 Pt 后, 其光催化产氢活性均有较大程度的提高, 在最佳负载量均为 2wt% 时, 6h 内的产氢量分别为 2.24mmol 和 6.89mmol, 是未负载铂的产氢

量的 4 倍和 12 倍多, 随着 Pt 负载量的增加, 光催化产氢活性也增强, 在负载量为 2wt% 时产氢量达到最大值, 继续增加其负载量, 光催化产氢活性反而下降. 这也从样品的漫反射光谱和荧光光谱强度变化得到了证实. 其原因可解释为当 Pt 负载于 N-SrTiO₃ 表面后, 在吸收可见光时, 光生电子会迁移至 Pt 分支电子态, 使得 Pt 上的电子密度增大, 电子的迁移可以使光生电子 - 空穴分离, 在一定程度上抑制了电子 - 空穴对的复合, 提高了光催化活性^[16]. 同时, 由于 Pt 的存在, 也大大降低了氢在 N-SrTiO₃ 表面析出的过电位^[17], 因此, 适量的 Pt 负载量能有效地促进光催化产氢反应. 在低 Pt 负载量下, 负载 Pt 的 N-SrTiO₃ 粒子数较少, 这样的活性点少, 故产氢速率较低; 当 Pt 负载量过高时, 产氢活性反而降低.

图 8(b) 与 8(a) 比较, 可看出用氢还原法铂负载比用光还原法铂负载产氢活性高. 其原因可解释为用氢还原处理的催化剂同时还能产生氧空穴, 而氧空穴的形成是有利于光催化活性的提高^[18]; 此外, 经过氢还原处理, 氢有可能充当了光生载流子传输过程中的表面态, 能有效地延长其寿命, 因而使载流子分离加快^[19].

4 结论

1. UV-Vis DRS 分析表明, 通过不同的氮源掺杂使 SrTiO₃ 在可见光区的吸收均有不同程度的提高, 负载铂后其吸收强度得到更大的提高; FS 分析表明, 通过氮掺杂改性的 SrTiO₃ 光催化剂的电子 - 空穴复合率有所降低, 负载铂后其电子 - 空穴复合率大幅度降低.

2. 采用 HMT、尿素、EDTA 三种物质作为氮源剂, 其掺杂效果为 HMT>EDTA> 尿素, 而 EDTA 掺杂效果稍低于 HMT; 当氮源剂为 HMT, SrTiO₃ 与 HMT 质量比为 1:3, 焙烧温度为 450°C 时, 所制备的光催化剂具有最佳的光催化产氢活性.

3. 在可见光下用氢气还原法负载的铂比用光还原法有更高的产氢活性, 在最佳负载量均为 2wt%, 6h 内的产氢量分别为 6.89mmol 和 2.24mmol, 分别是未负载铂样品产氢量的 12 倍和 4 倍多.

参考文献

- [1] Kurokawa H, Yang L M, Jacobson C P, *et al.* *J. Power Sources*, 2007, **164** (2): 510-518.
- [2] Kuwata N, Sata N, Saito S, *et al.* *Solid State Ionics*, 2006, **177** (26-32): 2347-2351.
- [3] Ahuja S, Kutty T R N. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1996, **97** (1-2): 99-107.
- [4] Mizoguchi H, Ueda K, Orita M, *et al.* *Mater. Res. Bull.*, 2002, **37** (15): 2401-2406.
- [5] Kudo A. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2006, **31** (2): 197-202.
- [6] Zhang L L, Ji M, Wang H Y, *et al.* *Mater. Lett.*, 2006, **60** (25-26): 3100-3103.
- [7] Cherif K, Zemni S, Dhahri J, *et al.* *J. Alloys Compounds*, 2007, **432** (1-2): 30-33.
- [8] Wang J S, Yin S, Komatsu M, *et al.* *J. Photochem Photobiol. A: Chem.*, 2004, **165** (1-3): 149-156.
- [9] Wang X W, Zhang Z Y, Zhou S X. *Mater. Sci. Eng. B*, 2001, **86** (1): 29-33.
- [10] Diwald O, Tracy L, Zubkov T, *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108** (19): 6004-6008.
- [11] Jaffrezic-Renault N, Pichat P, Foissy A, *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 1986, **90** (12): 2733-2738.
- [12] Li X Z, Li F B, Yang C L, *et al.* *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2001, **141** (2-3): 209-217.
- [13] Fujihara K, Izumi S, Ohoo T, *et al.* *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2000, **132** (1-2): 99-104.
- [14] Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107** (23): 5483-5486.
- [15] Miyauchi M, Takashio M, Tobimatsu H. *Langmuir*, 2004, **20** (1): 232-236.
- [16] Zhao W, Chen C C, Li X Z. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106** (19): 5022-5028.
- [17] Linsebigler A L, Lu G Q. *Chem. Rev.*, 1995, **95** (3): 735-738.
- [18] 崔文权, 刘利, 冯良荣, 等. 中国科学 B 辑 (Chin. Sci. B.), 2006, **36** (2): 139-144.
- [19] 孙奉玉, 吴鸣, 李文钊, 等. 催化学报 (Chin. J. Catal.), 1998, **19** (2): 121-124.