

低密度 Fe_3O_4 /中孔炭微球复合材料的可规模制备及吸波性能

刘 克, 王际童, 龙东辉, 凌立成

(华东理工大学 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘 要: 采用喷雾干燥法制备出中孔炭微球(MCMSs), 进一步通过液相浸渍得到磁性 Fe_3O_4 /MCMSs 纳米复合材料, 系统研究了复合材料的形貌结构和吸波性能。结果发现, Fe_3O_4 /MCMSs 复合材料具有优异的流动性和低密度 ($0.24\sim 0.33\text{ g/cm}^3$) 特征, 其中 Fe_3O_4 纳米颗粒高度分散在 MCMSs 中孔孔道内。复合材料具有较高的比表面积 ($548\sim 735\text{ m}^2/\text{g}$), 可以促进多种介电弛豫的形成。在 $2\sim 18\text{ GHz}$ 范围内, 复合材料以介电损耗为主, 在 12.6 GHz 处具有最大反射率 -25 dB , 小于 -10 dB 的带宽达 4.7 GHz 。复合材料优异的吸波性能可以归因于均相分布的 Fe_3O_4 纳米颗粒和中孔炭微球的协同作用, 在增大界面弛豫和电磁波散射的同时, 改善了阻抗匹配, 减少了电磁波在吸波层表面的反射。

关 键 词: 复合材料; 中孔炭微球; 四氧化三铁; 吸波性能

中图分类号: TM25 文献标识码: A

Scalable Preparation and Microwave Absorption of Lightweight Fe_3O_4 /Mesoporous Carbon Microsphere Composites

LIU Ke, WANG Ji-Tong, LONG Dong-Hui, LING Li-Cheng

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Fe_3O_4 /mesoporous carbon microspheres (MCMSs) composites were prepared by a facile wet-impregnation method using spray-drying produced MCMSs as carbon substrates. The structure, morphology and microwave absorbing performance were investigated. Results indicate that the composites have good fluidity and low bulk density of $0.24\sim 0.33\text{ g/m}^3$. The Fe_3O_4 nanoparticles are homogeneously dispersed in the mesoporous channels without blocking the porosity of MCMSs. The resulting Fe_3O_4 /MCMSs composites have very high BET surface areas of $548\sim 735\text{ m}^2/\text{g}$, which promote multiple relaxations. In the frequency range of $2\sim 18\text{ GHz}$, the microwave loss is primarily derived from dielectric loss. The composite with 40wt% Fe_3O_4 exhibits a maximum reflection loss of -25 dB at 12.6 GHz and a broad absorption band over 4.7 GHz . Such good microwave electromagnetic performances can be ascribed to the synergistic effects of highly dispersed Fe_3O_4 nanoparticles and mesoporous channels, which can increase interfacial relaxation and microwave diffraction as well as reduce the reflection of microwave at the interface between air and absorber.

Key words: composites; mesoporous carbon microspheres; ferrites; microwave absorption properties

随着电子电气设备不断深入人们的日常生活, 电磁干扰也正在成为日益严重的社会问题。强烈的

电磁污染不仅干扰各种设备的正常运行, 而且对人类的健康也会造成一定伤害^[1]。为了减少电磁污染,

收稿日期: 2016-12-19; 收到修改稿日期: 2017-02-21

基金项目: 国家自然科学基金(21576090, 51302083, 51172071)

National Science Foundation of China (21576090, 51302083, 51172071)

作者简介: 刘 克(1992-), 男, 硕士研究生. E-mail: tracyabc@163.com

通讯作者: 凌立成, 教授. E-mail: lchling@ecust.edu.cn

目前最有效的办法就是开发低密度、宽频带、强吸收的吸波材料^[2-3]。相对于金属材料,炭基吸波材料因其轻质、化学稳定性好、可适应恶劣环境等特点,而受到广泛关注,炭黑、碳纳米管和石墨烯等已经广泛应用于吸波研究领域^[4],但是炭材料单独用作吸波材料时,存在阻抗匹配差和吸收频带窄等缺点,因此将炭材料和磁性材料进行复合成为研究的重点^[2]。如许峰等利用超声-共沉淀技术制备了 CoFe_2O_4 /膨胀石墨复合物,当涂层厚度为 2 mm 时,最小反射损耗为 -16 dB,有效带宽达 6.6 GHz^[5]。孟宪光等^[6]通过电沉积技术在碳纤维表面制备了四氧化三铁磁性涂层,当涂层厚度大于 1.7 mm 时,其最大损耗均低于 -20 dB^[6]。林海燕等^[7]通过将铁、钴等金属填充在碳纳米管中,最大反射率可达到 -39 dB。

中孔炭作为一种优秀的新型功能材料,体积密度小,孔结构发达、比表面积大,且介电性能优异,因此在吸波领域具有广阔的应用前景^[8]。但当前各种方法制备出的中孔炭多为粉末状或不规则的块体^[9],在实际应用中容易因颗粒聚集而导致材料结构不均,从而难以展现材料全部性能。而球形材料则具有均匀的填充密度和较高的机械强度,特别是其较好的流动分散性,更提高了其应用价值^[10]。但是如何调控球形中孔炭的结构和形貌,并实现其大规模制备,目前仍存在很大挑战。

为了获得“薄、轻、宽、强”的优质吸波材料,本工作以间苯二酚、甲醛和硅溶胶为前驱体溶液,采用喷雾干燥法制备出结构可控的中孔炭微球(MCMSs),并通过简单的浸渍方法将磁纳米四氧化三铁颗粒均匀地分散在 MCMSs 的孔道内,得到磁性 Fe_3O_4 /MCMSs 复合材料。

1 实验方法

1.1 中孔炭微球的制备

将间苯二酚溶解在甲醛溶液中聚合为 RF 溶液,然后加入一定量的硅溶胶溶液,用去离子水稀释至浓度为 10%(w/v)。其中,间苯二酚和甲醛的摩尔比为 1:2,RF 和 SiO_2 质量比为 1:2。将前驱体溶液置于 40℃ 水浴加热 1 h,然后通过蠕动泵送入喷雾干燥机中,在一定进风温度下干燥,通过旋风分离器分离并收集产物。得到的聚合物/硅复合微球在氮气氛围下 800℃ 炭化,经过刻蚀、洗涤、干燥后,得到中孔炭微球^[11]。

1.2 Fe_3O_4 /MCMSs 复合材料的制备

以 MCMSs 为载体,采用等体积浸渍的方法负载不同含量的 Fe_3O_4 。首先,称取一定量的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

溶于去离子水中;然后,加入 1 g MCMSs,充分搅拌 2 h 后置于 80℃ 干燥 24 h;最后在 N_2 气氛下 400℃ 恒温处理 4 h,即得到相应载铁量的中孔炭微球,并命名为 $x\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-MCMSs}$, x 表示复合材料中 Fe_3O_4 的质量分数,分别为 20% 和 40%。

1.3 样品表征

使用 Nava Nano SEM450 扫描电子显微镜(SEM)和 JEOL 2100F 型透射电镜(TEM)观察样品形貌。由 Rigaku D/max 2550 衍射仪采用 Cu K_α 辐射测定 X 射线衍射(XRD)图谱。采用美国 TA 公司的 SDT Q600 型热重分析仪进行热重分析(TG),在空气气氛下,以 10℃/min 升温至 800℃。使用 Quadrasorb SI 分析仪测量样品的氮气等温吸脱附曲线,测试温度为 77 K,用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)法计算样品的比表面积,Barrett-Joyner-Halenda (BJH)法计算孔容和孔径分布。采用 Lake Shore 7404 振动样品磁强计在常温下测定样品的磁滞回线。利用美国安捷伦 PNA-N5244A 矢量网络分析仪测定样品的电磁参数,样品(20 wt%)与石蜡(80 wt%)预混合,制备成内径 3.04 mm,外径 7 mm,厚度 2 mm 的同轴环,在 2~18 GHz 频率下采用同轴法进行测量。

2 结果与讨论

2.1 Fe_3O_4 /MCMSs 复合材料的结构形貌表征

喷雾干燥法制备中孔炭微球过程简单,能够满足规模化生产要求。实验采用平均粒径为 5.5 μm 的 MCMSs,其比表面积为 1221 m^2/g ,孔容达 2.4 cm^3/g ,平均孔径为 8.1 nm,堆密度为 0.14 g/cm^3 。

进一步通过液相浸渍法得到磁性 Fe_3O_4 /MCMSs 复合材料。由空气氛围下的热失重曲线(图 1(a))计算得到,复合材料中四氧化三铁的实际含量分别为 20.7% 和 41.3%,与实验设计结果相当。复合材料的 XRD 图谱如图 1(b)所示,浸渍的硝酸铁盐在热处理后分解形成了具有反尖晶石结构的 Fe_3O_4 (JSPDS 85-1436)。根据 Debye-Scherrer 公式计算可知,20%- Fe_3O_4 -MCMSs 和 40%- Fe_3O_4 -MCMSs 的晶粒尺寸分别为 8.1 和 9.8 nm。

当 Fe_3O_4 负载量达到 40wt% 时,微球颗粒仍呈单分散状态,流动性良好。微球表面高度光滑,未发现任何磁性粒子团聚现象(图 2(a), (d))。TEM 照片显示纳米的 Fe_3O_4 高度分散在 MCMSs 中孔孔道内(图 2(b)),并以单晶形式存在,其(111)和(311)晶面的间距分别为 0.484 和 0.258 nm (图 2(c))。SEM Mapping 照片也进一步证明 Fe 元素均相分布在炭微球表面。

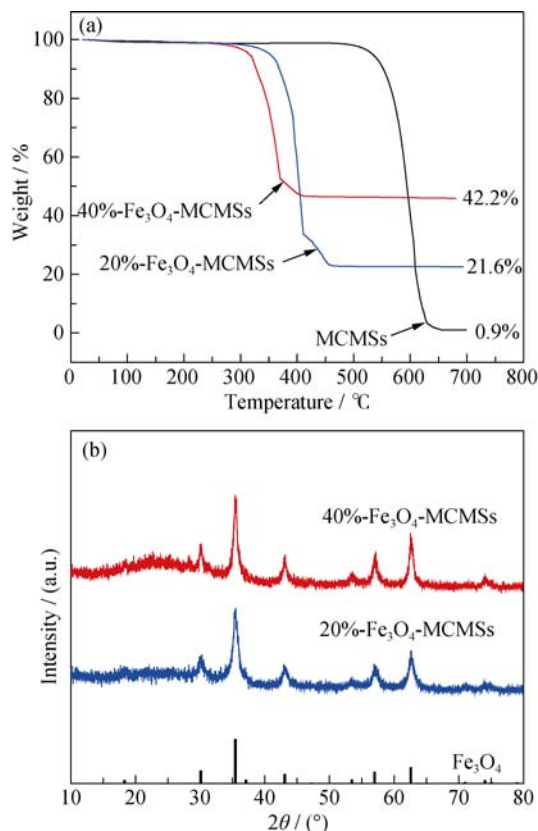


图 1 Fe_3O_4 /MCMSs 复合材料的热重曲线和 XRD 图谱
Fig. 1 (a) TG curves and (b) XRD patterns of Fe_3O_4 /MCMSs composites

采用 N_2 吸附对复合材料的孔结构进行了分析(图 3), 其具体孔结构参数列于表 1。复合材料继承了 MCMSs 的 IV 型吸附等温线结构, 孔径分布未发

生明显变化。由于 Fe_3O_4 负载, 材料的比表面积和孔容都有所下降, 但仍维持了较大的比表面积($548\sim 735\text{ m}^2/\text{g}$)和高的孔体积($1.1\sim 1.8\text{ cm}^3/\text{g}$)。复合材料由于较小的粒径和发达的多孔结构, 其堆密度分别只有 0.24 和 $0.33\text{ g}/\text{cm}^3$, 因而用作吸波材料将具有明显的轻质特点。

2.2 Fe_3O_4 /MCMSs 复合材料的磁滞回线

掺入 Fe_3O_4 会使复合材料有了一定的磁性。一般而言, 纳米磁性材料的饱和磁化率 M_s 都小于其相对应的块体材料^[12]。炭材料是非磁性的, 而纳米级的 Fe_3O_4 粒径尺寸($8\sim 10\text{ nm}$) 远小于其单畴临界尺寸(128 nm)^[13]。从图 4 可以看出, 负载 20wt% Fe_3O_4 的复合材料 M_s 只有 9.2 emu/g ; 当负载量增加至 40wt% 时, M_s 为 19.1 emu/g , 仍比块体 Fe_3O_4 的 M_s (92 emu/g) 小得多^[14]。但是, 纳米尺寸 Fe_3O_4 粒子的存在提高了复合材料的矫顽力 H_c ($46\sim 75\text{ Oe}$)。

2.3 Fe_3O_4 /MCMSs 复合材料的电磁性能

MCMSs 因而具有较高的介电常数 ϵ (图 5(a), (b)); 但 Fe_3O_4 为半导体, 其介电性能较差。另外, 随着 Fe_3O_4 含量的增加, 复合材料在石蜡中所占的体积分数降低, 微球之间接触几率减小, 不利于导电网络的形成。因此, 当 Fe_3O_4 与 MCMSs 复合后, ϵ 有明显降低, 在 $2\sim 18\text{ GHz}$ 内, 20%- Fe_3O_4 -MCMSs 的 ϵ' 在 $15.6\sim 6.3$ 之间, ϵ'' 在 $18.1\sim 6.3$ 之间; 40%- Fe_3O_4 -MCMSs 的 ϵ' 和 ϵ'' 分别在 $13.4\sim 8.1$ 和 $9.1\sim 4.9$ 之间。但复合材料仍然具备一定的介电损耗能力(图 5(c))。

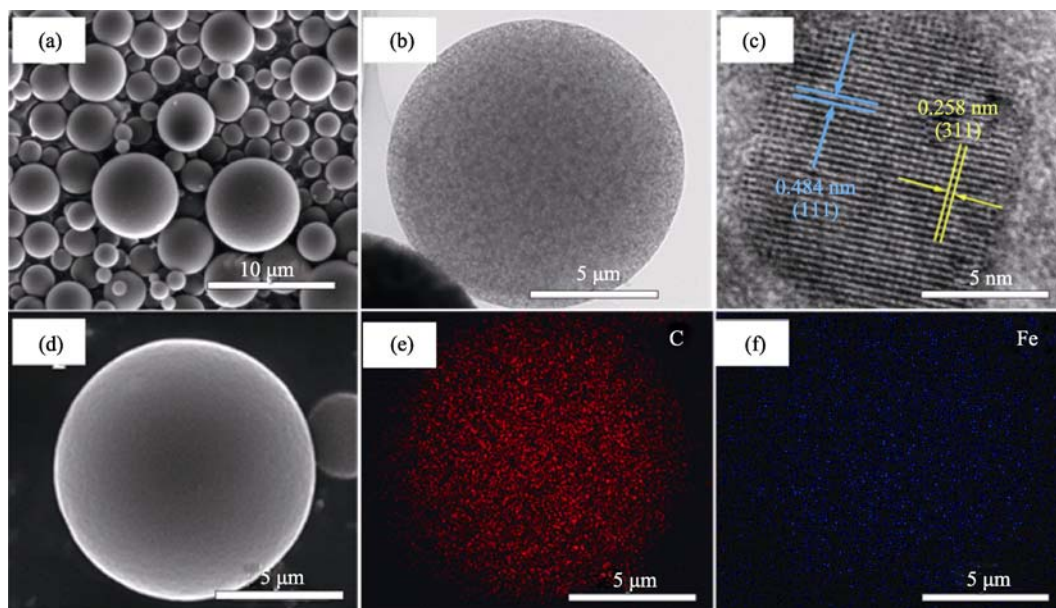


图 2 40%- Fe_3O_4 -MCMSs 的 SEM, TEM 和 SEM Mapping 照片
Fig. 2 (a) SEM, (b), (c) TEM and (e)-(f) SEM mapping images of 40%- Fe_3O_4 -MCMSs

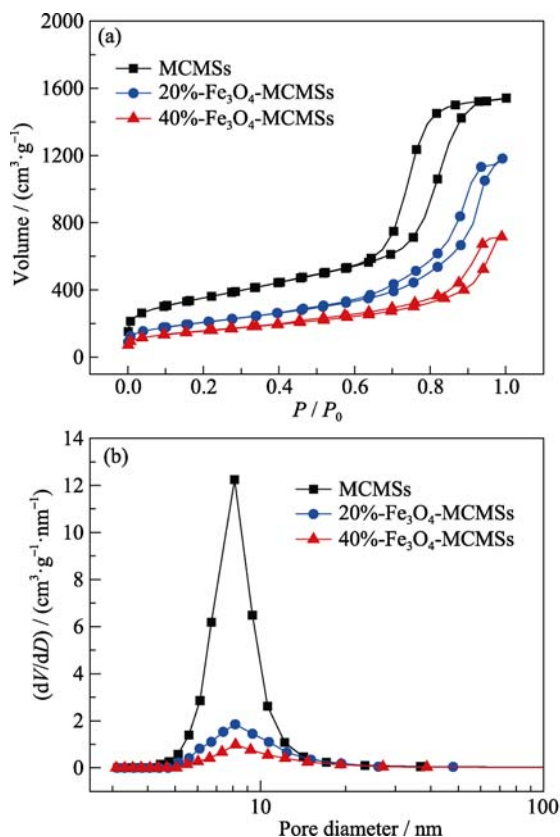


图 3 MCMSs 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MCMSs}$ 复合材料的氮气吸脱附等温线和孔径分布图

Fig. 3 (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms and (b) BJH pore size distributions of MCMSs and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MCMSs}$ composites

表 1 MCMSs 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MCMSs}$ 复合材料的孔结构参数
Table 1 Structure parameters of MCMSs and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MCMSs}$ magnetic composites

Sample	$S_{\text{BET}}^a/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}^b/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore size /nm	Tap density / $(\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$
MCMSs	1221	2.4	8.1	0.18
20%- Fe_3O_4 -MCMSs	735	1.8	8.1	0.24
40%- Fe_3O_4 -MCMSs	548	1.1	8.1	0.33

^a BET area, ^b Total pore volume

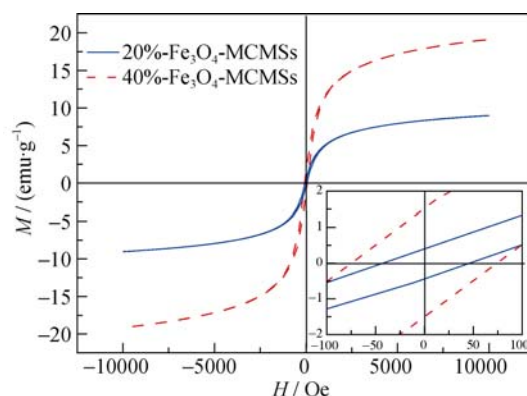


图 4 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MCMSs}$ 复合材料在室温下的磁滞回线及低磁场下的放大图

Fig. 4 Magnetic hysteresis loops at room temperature of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MCMSs}$ composites. Inset is low field hysteresis curves

一般认为, 磁化性质对材料的电磁损耗能力有很大影响。根据以下公式^[15]:

$$\mu' = 1 + (M/H) \cos \sigma \quad (1)$$

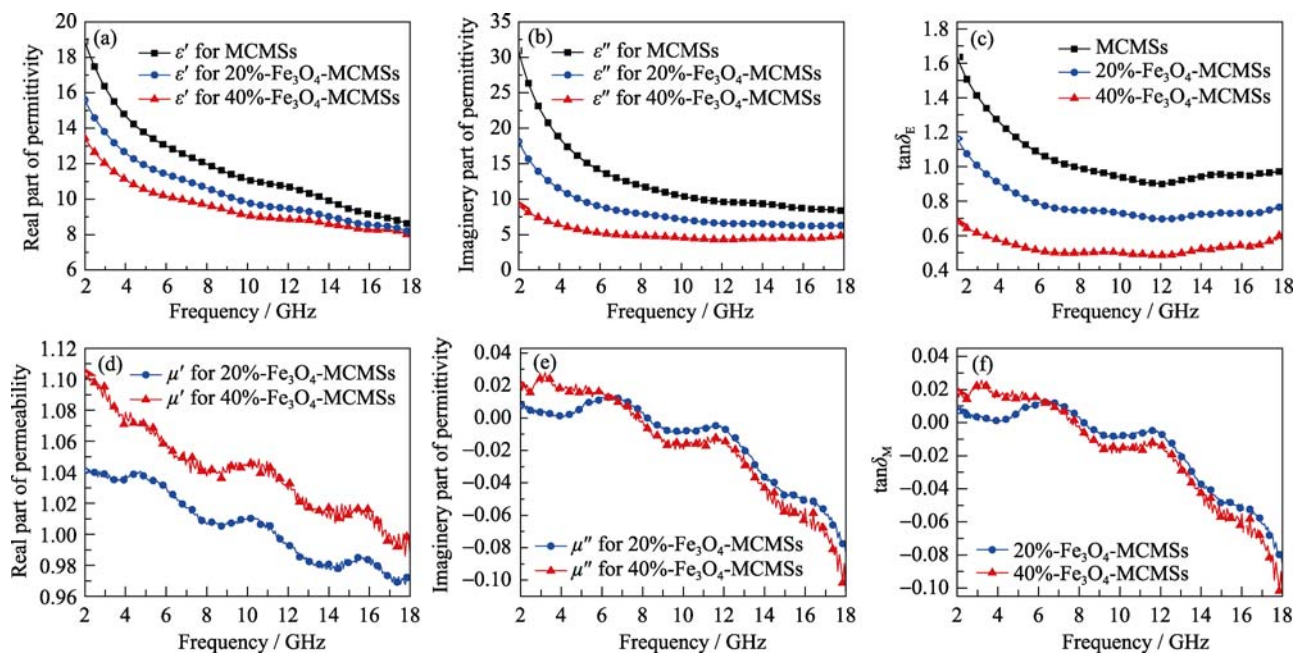


图 5 MCMSs 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MCMSs}$ 复合材料的复介电常数, 复磁导率及对应磁损耗因子

Fig. 5 Permittivity, permeability and loss tangent of MCMSs and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MCMSs}$ composites

$$\mu'' = (M/H)\sin\sigma \quad (2)$$

式中 σ 代表磁化强度落后外部磁场的相位滞后角。

可以看出,较高的磁化强度 H 通常伴随着较大复磁导率 μ 。纯炭材料为非磁的,引入 Fe₃O₄ 后,提高了复合材料的 M_s ,因而 μ 有了显著改变(图 5(d) 和(e))。进一步计算其磁损耗(图 5(f)),结果显示复合材料在 2~18 GHz 范围内出现多个波峰,这表明材料具备了一定的磁损耗能力^[16]。

对比发现,介电损耗角的正切比磁损耗角的正切大很多,所以 Fe₃O₄/MCMSs 是一种以介电损耗为主的材料。一般来说,介电损耗来自于各种极化所导致的介电弛豫,包括原子、电子、离子的极化,界面极化和偶极子极化^[17]。在 GHz 范围内原子、电子、离子的极化作用可以忽略。对 Fe₃O₄/MCMSs 复合材料来说,其较大的比表面积,材料内部存在着大量的界面,如 Fe₃O₄ 和 C 之间的界面, C 和石蜡之间的界面等,这些不同界面的极化会造成多种介电弛豫。另外,在交变磁场中,由于铁磁性的纳米颗粒的存在,一部分入射电磁波会转变成感应微电流^[18],而由于材料内部导电网络中欧姆电阻的存在,微电流会以热量形式损耗。

根据电磁波理论,良好的吸波材料需具备良好的损耗能力和良好的阻抗匹配,即电磁波能最大限度进入材料内部,而减少界面上的反射,这就要求材料在较宽的频率范围内满足 $\varepsilon \approx \mu$ ^[2]。由此可见,掺入磁性 Fe₃O₄ 降低了介电常数,提高了磁导率,使阻抗匹配得到明显的改善。

2.4 Fe₃O₄/MCMS 复合材料的电磁性能

根据单层吸波的传输线理论,可以通过特定频率下 ε 和 μ 及吸波层厚度 d 计算反射损耗(RL)^[16]。磁性材料的矫顽力 H_c 是决定反射峰位置的关键因素,根据式(3~5)^[19], H_c 与 f_r 成正比,对于块体材料, H_c 很小,所以 f_r 一般只有几百赫兹,而根据式(6)^[19],较小的 f_r 不利于减小涂层的厚度。而 Fe₃O₄/MCMSs 复合材料的 H_c 可达到 75 Oe,因而使得厚度为 2 mm 的样品具有最大反射率,这符合实际应用中对于涂覆型吸波材料涂层厚度的要求。同时式(6)也解释了随着涂层厚度的增加,材料的反射损耗峰逐渐向低频移动的原因。

$$K = \mu_0 M_s H_c / 2 \quad (3)$$

$$H_a = 4|K| / 3\mu_0 M_s \quad (4)$$

$$2\pi f_r = r H_a \quad (5)$$

$$t_m = nc / 4f_m (\varepsilon_r \mu_r)^{1/2} \quad (6)$$

式中 μ_0 为真空磁导率, H_a 为磁各向异性性能, r 为旋磁

比。 t_m 和 f_m 为 RL_{\min} 时的厚度和频率, c 为光速。

从图 6 可以看出, 40%-Fe₃O₄-MCMSs 在 12.6 GHz 处最小反射率为 -25 dB, 小于 -10 dB 的带宽为 4.7 GHz (10.8~15.5 GHz), 该吸波性能优于大多数纳米复合材料, 如三元的 Fe₃O₄@聚苯胺基聚合物、多孔 Fe₃O₄-Fe-SiO₂ 纳米棒、有序中孔炭 CMK-3/PMMA 复合材料^[20-22]。Fe₃O₄/MCMSs 复合材料具有优异的吸波性能可以归因于: 纳米的磁粒子分布在炭微球的孔道内, 增大了界面弛豫和电磁波的散射, 进而提高了电磁波的损耗能力; 同时阻抗匹配也得到改善, 减少了电磁波在吸波层表面的反射。

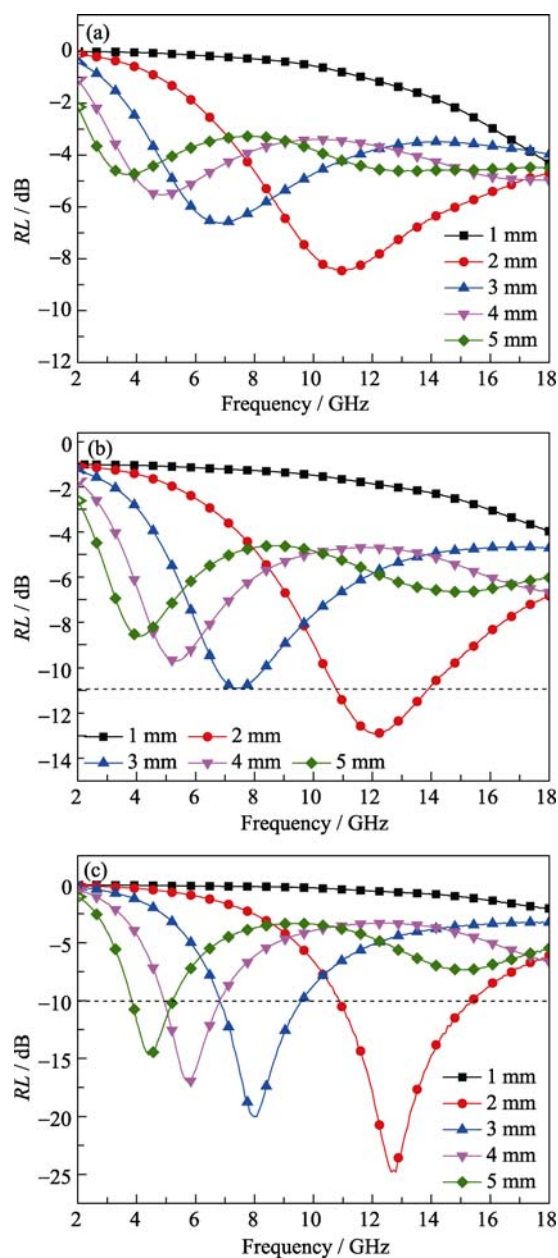


图 6 MCMSs 和 Fe₃O₄/MCMSs 复合材料的反射率曲线
Fig.6 RL curves of (a) MCMSs, (b) 20%-Fe₃O₄-MCMSs and (c) 40%-Fe₃O₄-MCMSs at different thickness (1-5 mm)

3 结论

1) 以喷雾干燥法制备了中孔炭微球, 并进一步通过简单的湿法浸渍制备出 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MCMSs}$ 复合材料。

2) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MCMSs}$ 复合材料将纳米级的四氧化三铁颗粒均匀分布在 MCMSs 的孔道内, 涂层厚度 2 mm 时, 在 12.6 GHz 处具有最大反射率 -25 dB, 小于 -10 dB 的带宽达到 4.7 GHz。

3) MCMSs 本身具有较大的介电损耗, 掺入磁性组分增加了磁损耗, 同时显著改善阻抗匹配, 从而使复合材料表现出优异的吸波性能。

参考文献:

- [1] ZHOU H, WANG J, ZHUANG J, *et al.* Synthesis and electromagnetic interference shielding effectiveness of ordered mesoporous carbon filled poly (methylmethacrylate) composite films. *RSC Advances*, 2013, **3**(45): 23715–23721.
- [2] LI B P, WANG C G, WANG W, *et al.* Progress of electromagnetic wave absorbing materials based on carbon. *Materials Review*, 2012, **26**(7): 9–14.
- [3] DENG L J, HAN M G. Microwave absorbing performances of multiwalled carbon nanotube composites with negative permeability. *Applied Physics Letters*, 2007, **91**(2): 023119.
- [4] LUO F, ZHOU W C, JIAO H, *et al.* Current study of high temperature radar absorbing materials. *Aerospace Materials & Technology*, 2002, **32**(1): 8–11.
- [5] XU F, XIANG C, LI L C, *et al.* Preparation and electromagnetic properties of CoFe_2O_4 and its composites with expanded graphite. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2013, **34**(10): 2254–2261.
- [6] MENG X G, LUO H L, LI Q Y, *et al.* The application of carbon fibers with magnetic coatings as microwave absorption materials. *Safety & EMC*, 2011, **(6)**: 67–69.
- [7] LIN H Y, ZHU H, GUO H, *et al.* Microwave-absorbing properties of Co-filled carbon nanotubes. *Materials Research Bulletin*, 2008, **43**(10): 2697–2702.
- [8] XIN W, SONG Y H. Mesoporous carbons: recent advances in synthesis and typical applications. *RSC Advances*, 2015, **5**(101): 83239–83285.
- [9] JARONIEC M, GORKA J, CHOMA J, *et al.* Synthesis and properties of mesoporous carbons with high loadings of inorganic species. *Carbon*, 2009, **47**(13): 3034–3040.
- [10] ROBERTS A D, LI X, ZHANG H. Porous carbon spheres and monoliths: morphology control, pore size tuning and their applications as Li-ion battery anode materials. *Chemical Society Reviews*, 2014, **43**(13): 4341–4356.
- [11] LI X, ZHOU J, QIAO W, *et al.* Large-scale synthesis of mesoporous carbon microspheres with controllable structure and nitrogen doping using a spray drying method. *RSC Advances*, 2014, **4**(107): 62662–62665.
- [12] MCHENRY M E, LAUGHLIN D E. Nano-scale materials development for future magnetic applications. *Acta Materialia*, 2000, **48**(1): 223–238.
- [13] WU L, MENDOZA-GARCIA A, LI Q, *et al.* Organic phase syntheses of magnetic nanoparticles and their applications. *Chemical Reviews*, 2016, **116**(18): 10473–10512.
- [14] SUN G, DONG B, CAO M, *et al.* Hierarchical dendrite-like magnetic materials of Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and Fe with high performance of microwave absorption. *Chemistry of Materials*, 2011, **23**(6): 1587–1593.
- [15] LU B, HUANG H, DONG X L, *et al.* Influence of alloy components on electromagnetic characteristics of core/shell-type Fe–Ni nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 2008, **104**(11): 114313.
- [16] GUO Y J, ZHANG L, HOU J Q, *et al.* Preparation and wave-absorbing performance of PANI/ Fe_3O_4 /CB hollow structured composites. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2016, **37**(6): 1202–1207.
- [17] DUAN Y, LIU Z, JING H, *et al.* Novel microwave dielectric response of Ni/Co-doped manganese dioxides and their microwave absorbing properties. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(35): 18291–18299.
- [18] LV H, JI G, LIANG X H, *et al.* A novel rod-like MnO_2 @Fe loading on graphene giving excellent electromagnetic absorption properties. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, **3**(19): 5056–5064.
- [19] LV H, LIANG X, CHENG Y, *et al.* Coin-like $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @ CoFe_2O_4 core-shell composites with excellent electromagnetic absorption performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**(8): 4744–4750.
- [20] WEI W, YUE X G, ZHOU Y, *et al.* Novel ternary Fe_3O_4 @polyaniline/polyazomethine/polyetheretherketone crosslinked hybrid membranes: fabrication, thermal properties and electromagnetic behaviors. *RSC Advances*, 2014, **4**(22): 11159–11167.
- [21] CHEN Y J, GAO P, ZHU C L, *et al.* Synthesis, magnetic and electromagnetic wave absorption properties of porous $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}/\text{SiO}_2$ core/shell nanorods. *Journal of Applied Physics*, 2009, **106**(5): 054303.
- [22] ZHOU H, WANG J, ZHUANG J, *et al.* A covalent route for efficient surface modification of ordered mesoporous carbon as high performance microwave absorbers. *Nanoscale*, 2013, **5**(24): 12502–12511.