

脉冲激光沉积制备的 HT-LiCoO₂ 薄膜中 Li 离子表观扩散的研究 *

张耀¹⁾ 钟志源²⁾ 朱敏¹⁾

1) 华南理工大学机械工程学院, 广州 510641

2) 香港城市大学物理与材料科学系, 香港

摘要 采用脉冲激光沉积 (PLD) 方法在镀 Pt 的 Si 衬底上制备了 LiCoO₂ 薄膜, 运用 XRD、Raman 光谱、SEM 和循环伏安等方法对其结构与电化学性能进行表征, 在此基础上着重采用电位间歇滴定技术 (PITT) 对其 Li 离子表观扩散进行了分析. 结果表明, 600 °C 制备的 LiCoO₂ 薄膜为 HT-LiCoO₂ 相, 呈柱状晶结构, 平均晶粒尺寸在 100 nm 以下, 结晶度高, 并且具有明显的 [001] 择优取向, 但少量缺 Li. 伏安循环曲线表明, 该 LiCoO₂ 薄膜具有良好的电化学可逆性, 但只在 3.9 V (vs Li/Li⁺) 附近出现一对氧化还原峰. PITT 测试表明, PLD 方法制备的 HT-LiCoO₂ 薄膜的 Li 离子扩散系数在 10⁻⁸—10⁻⁹ cm²/s, 与其它方法 (如射频磁控溅射) 制备的 HT-LiCoO₂ 薄膜相比, 扩散系数高 1—2 个数量级; 并且 PLD 方法制备的 HT-LiCoO₂ 薄膜中 Li 离子扩散系数与相变有关, 在两相共存区, 由于相界钉扎的作用, Li 离子扩散系数比其它区域小 1—2 个数量级.

关键词 LiCoO₂, 脉冲激光沉积, 薄膜电池, Li 离子扩散

中图分类号 O484.4

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2007)08-0818-05

INVESTIGATION OF APPARENT DIFFUSION OF Li ION IN HT-LiCoO₂ FILMS FABRICATED BY PULSED LASER DEPOSITION METHOD

ZHANG Yao¹⁾, CHUNG Chiyuen²⁾, ZHU Min¹⁾

1) School of Mechanical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641

2) Department of Physics and Materials Science, City University of Hong Kong, Hong Kong

Correspondent: ZHU Min, professor, Tel: (020)87113924, E-mail: memzhu@scut.edu.cn

Supported by Program of Ministry of Education for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University (No.IRT0551)

Manuscript received 2006-12-04, in revised form 2007-03-16

ABSTRACT The structure of LiCoO₂ films prepared with the pulsed laser deposition (PLD) method was characterized by XRD, Raman spectroscopy and SEM, and their electrochemical properties were evaluated with cyclic voltammetry (CV). Results showed that the LiCoO₂ films deposited at 600 °C have a well-crystallized columnar HT-LiCoO₂ structure with the average grain size less than 100 nm and a strong [001] preferred orientation, while these films contain trace amount of Co₃O₄. CV tests indicated that the HT-LiCoO₂ films have good electrochemical reversibility but only a pair of redox peaks near 3.9 V (vs Li) were observed in the cyclic voltammograms. Potentiostatic intermittent titration technique (PITT) measurements revealed that the lithium ion diffusion coefficient of the HT-LiCoO₂ films can reach 10⁻⁸—10⁻⁹ cm²/s, 1—2 orders of magnitude faster than those prepared by other methods including R.F. magnetron sputtering and, in the voltage range between 3.85—3.95 V (vs Li) the diffusion coefficient was 1—2 orders of magnitude lower than other voltage ranges. The former should be ascribed to the grain refinement of PLD-deposited HT-LiCoO₂ films and existence of many voids, while the later may be due to the hindrance arising from phase boundary movement.

KEY WORDS LiCoO₂, pulsed laser deposition, thin film battery, Li ion diffusion

* 教育部长江学者与创新团队发展计划项目 IRT0551 和广东省自然科学基金团队项目资助

收到初稿日期: 2006-12-04, 收到修改稿日期: 2007-03-16

作者简介: 张耀, 男, 1978 年生, 博士生

Li 离子可以从嵌入化合物中可逆嵌入和脱嵌是锂离子电池成功的关键, 也是多种电致变色材料的工作原理. 钴酸锂 (LiCoO₂) 作为目前最重要的嵌锂化合物, 由于其同时具有较高的比容量、优异的循环稳定性和易于制备等

特点, 成为商品化锂离子电池中使用最广泛的正极材料。

Li 离子从 Li_{1-δ}CoO₂ 中嵌入和脱嵌引起一系列相变, 如富 Li 的 α 相和贫 Li 的 β 相的相互转变 (0.75 ≤ δ ≤ 0.97) 以及有序-无序相变^[1]. Li 离子在 LiCoO₂ 中的固态扩散被广泛认为是 Li 离子电池速率的决定步骤^[2], 然而相变对于 LiCoO₂ 中 Li 离子扩散的影响目前仍不太清楚. 这是由于 LiCoO₂ 粉末电极具有复杂的多孔结构, 并添加了导电剂和粘接剂, 影响 Li 离子扩散的因素复杂, 导致 Li 离子在 LiCoO₂ 中的固态扩散系数难以准确测量.

薄膜 LiCoO₂ 具有简单的二维结构, 没有导电剂和粘接剂的影响, 不仅可以作为高性能的薄膜锂离子微电池的正极材料, 也是研究 LiCoO₂ 中 Li 离子固态扩散的理想电极材料. 目前报道的成功制备 LiCoO₂ 薄膜的方法有很多, 包括射频磁控溅射法^[3-6]、脉冲激光沉积法 (PLD)^[7-12]、金属有机化学气相沉积 (MOCVD)^[13]、溶胶-凝胶法^[14,15] 和静电喷射沉积^[16] 等. 其中, 文献^[3-12] 表明射频磁控溅射法和 PLD 可以制备出具有较高性能的 LiCoO₂ 薄膜, 射频磁控溅射法制备的 HT-LiCoO₂ 薄膜需要在沉积后进行退火处理, 而 PLD 制备的薄膜可以很方便地使用原位退火. Shin 等^[17] 对射频磁控溅射法制备的 LiCoO₂ 薄膜中 Li 离子化学扩散动力学进行了较为系统的研究, 而最近 Xia 等^[18] 则对 PLD 方法制备的 LiCoO₂ 薄膜中的 Li 离子迁移动力学进行了研究.

采用电化学方法可以很方便地得到薄膜嵌入合金和化合物的热力学和动力学参数, 包括 Li 离子扩散系数. 在众多 Li 离子扩散系数测定方法中, 电位间歇滴定技术 (PITT) 是一种较为理想的方法, 并且涉及参数最少, 因而可靠性较高^[19]. 与 Xia 等^[18] 采用 PLD 方法制备出致密的 LiCoO₂ 薄膜不同的是, 本文作者曾采用相同的方法制备出疏松多孔的、晶粒尺寸在 100 nm 左右、具有 [001] 择优取向的 HT-LiCoO₂ 薄膜. 本文在对其结构和形貌进行表征的基础上, 着重采用 PITT 对其 Li 离子扩散动力学进行了研究, 特别是不同充放电阶段 (0 ≤ δ ≤ 0.5) Li 离子表观扩散系数的变化.

1 实验方法

将 LiCoO₂ 粉末 (电池级) 压制直径为 25.4 mm、高为 4.0 mm 的块体, 然后在管式炉中通入纯氧, 于 900 °C 烧结 6 h 后作为脉冲激光沉积用靶材. 衬底采用镀 Pt 的 Si 片 (用磁控溅射在氧化的 Si 片上依次沉积 Ti 层 (50 nm) 和 Pt 层 (100—120 nm) 制成). PLD 采用 KrF 准分子激光器 (248 nm, Lambda physik 210i), 激光频率为 10 Hz, 激光能量为 250 mJ. 激光束通过透镜聚焦后以 45° 照射在靶材上, 照射面积为 1 mm × 3 mm. 靶材与衬底都以 10 r/min 的速度以相反方向旋转以增加薄膜的均匀性. 衬底温度为 600 °C, 沉积过程中氧气分压为 60 Pa, 沉积时间为 45 min.

采用 JSM 6335 型场发射扫描电镜 (SEM) 观察薄膜表面和横截面形貌, 为增加导电性, 在观察前对试样进行喷金处理. 采用 Philips X'pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪对试样进行 X 射线衍射 (XRD) 分析, X 射线光源为 CuK_α 辐射. Raman 光谱使用 RM3000 型 Raman 光谱仪获得, 激光光源为 514.5 nm 氩离子激光器.

电化学测试采用三电极体系在 Autolab PGSTAT30 电化学工作站完成, 测试在水和氧含量均小于 2 × 10⁻⁶ 的手套箱中进行. LiCoO₂ 薄膜 (其面积为 1 cm²) 作为工作电极, 辅助电极和参考电极均采用 Li 箔 (电池级), 电解液为 1 mol/L 的 LiClO₄/ 丙烯碳酸酯溶液. 循环伏安截至电压分别为 3.5 和 4.2 V, 扫描速率为 0.5 mV/s. PITT 在恒流 (电流大小为 10 μA) 充放电 2 次后进行. 首先将 LiCoO₂ 薄膜以 5 μA 充电至 4.2 V 并保持 1800 s, 然后依次下降 50 mV, 弛豫时间为 1200 s, 直到电压为 3.85 V, 并记录瞬时电流随时间的响应曲线.

2 实验结果与讨论

随着制备方法和热处理温度的不同, LiCoO₂ 表现出两种结构: 高温层状结构 (HT-LiCoO₂) 和低温尖晶石型结构 (LT-LiCoO₂). HT-LiCoO₂ 相属于 α-NaFeO₂ 结构 (空间群为 R $\bar{3}m$), 其中共边 CoO₆ 八面体相连形成键合强的 CoO₂ 层, 而 Li 离子位于层与层之间的氧八面体位置. 研究表明, HT-LiCoO₂ 相中 Li 离子可以从所在的平面发生可逆脱嵌/嵌入反应, 因而具有优异的电化学性能. 采用 PLD 方法制备的 LiCoO₂ 薄膜的 XRD 图谱如图 1 所示. 除了来自镀 Pt 的 Si 衬底衍射峰, 其余衍射峰均对应于 HT-LiCoO₂ 相, 没有其它杂相的存在, 并且只有 HT-LiCoO₂ 相中 00*l* (*l*=3, 6, 9) 峰出现. 该 XRD 谱采用粉末衍射方式即 θ-θ 联动方式 (X 射线衍射仪的 X 射线光源以 θ 角转动, 信号探测器以 θ 角联动) 采集获得, 根据衍射几何可以得知, 仅平行于衬底表面的晶面的峰才可能出现. 因此, PLD 制备的 LiCoO₂

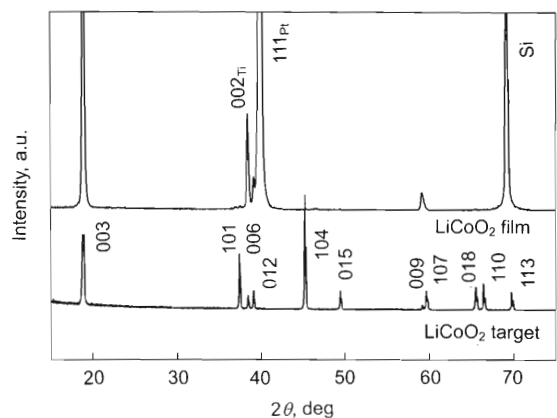


图 1 LiCoO₂ 粉末制备的靶材和 PLD 在镀 Pt 的 Si 衬底上制备的 LiCoO₂ 薄膜的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the target prepared with commercial LiCoO₂ powders and PLD-deposited LiCoO₂ film on Pt coated Si substrate

薄膜具有明显的 [001] 织构, 即 LiCoO_2 薄膜生长时 (001) 系列晶面平行于衬底表面。

对 PLD 法制备的 LiCoO_2 薄膜进一步采用 Raman 光谱进行分析, 结果如图 2 所示. 与 LiCoO_2 靶材一样, LiCoO_2 薄膜在 485 和 595 cm^{-1} 出现 2 个尖锐的 Raman 峰, 分别属于 $E_g(485\text{ cm}^{-1})$ 和 $A_{1g}(595\text{ cm}^{-1})$ 振动模, 分别对应于 HT- LiCoO_2 相中 O-Co-O 的弯曲振动和伸缩振动. 除此之外, LiCoO_2 薄膜还在 691 cm^{-1} 处出现一强度很小的 Raman 峰, 该现象在物理气相沉积制备的 LiCoO_2 薄膜中十分常见 (即使采用富 Li 的 $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ 靶材), 一般认为来源于 Co_3O_4 [11]. 结合图 1 的 XRD 分析可以看出, PLD 方法制备的 LiCoO_2 薄膜属于 HT- LiCoO_2 相, 并且具有良好的结晶度. Raman 光谱仅观察到 LiCoO_2 薄膜中有微弱的对应于 Co_3O_4 的峰存在, 而 XRD 图谱中没有 Co_3O_4 的衍射峰出现, 说明 LiCoO_2 薄膜尽管缺 Li, 但缺 Li 量相当少.

PLD 方法制备的 LiCoO_2 薄膜的表面形貌和断面截面形貌如图 3 所示. 从图 3 可以看出, LiCoO_2 薄膜沿生长方向为柱状晶结构, 柱状晶之间有较多间隙存在, 结合 XRD 分析可知, 柱的方向是 [001]. 柱状晶的垂直截面 (膜的表面) 多为三角形 (图 3a), 平均尺寸小于 100 nm . HT- LiCoO_2 晶体的空间群为 $R\bar{3}m$, 三角形柱状晶进一步说明 LiCoO_2 薄膜具有良好的结晶性. 横截面形貌 (图 3b) 是将 LiCoO_2 薄膜连衬底一起掰断, 通过观察其断面而得到. 由图可见, 掰断后, LiCoO_2 薄膜没有从其衬底剥落, 说明 LiCoO_2 薄膜与衬底具有良好的结合力.

PLD 方法制备的 LiCoO_2 薄膜的循环伏安曲线如图 4 所示. LiCoO_2 薄膜分别在 3.928 和 3.880 V 出现氧化峰和还原峰, 氧化峰和还原峰之间的峰间距只有 0.48 V , 并且连续扫描 5 次循环伏安曲线并没有较大变化, 这说明 LiCoO_2 薄膜电极具有较好的电化学可逆性. Li 离子从

HT- Li_xCoO_2 中脱嵌 / 嵌入会引起一系列相变 [1]: 在室温下 $x \leq 0.97$ 时, HT- Li_xCoO_2 从富 Li 的 α 相开始转变为贫 Li 的 β 相 (一级相变), 进入两相共存区, 直到 $x \leq 0.75$ 全部转为 β 相; 在 $x=0.5$ 附近存在一个有序 -

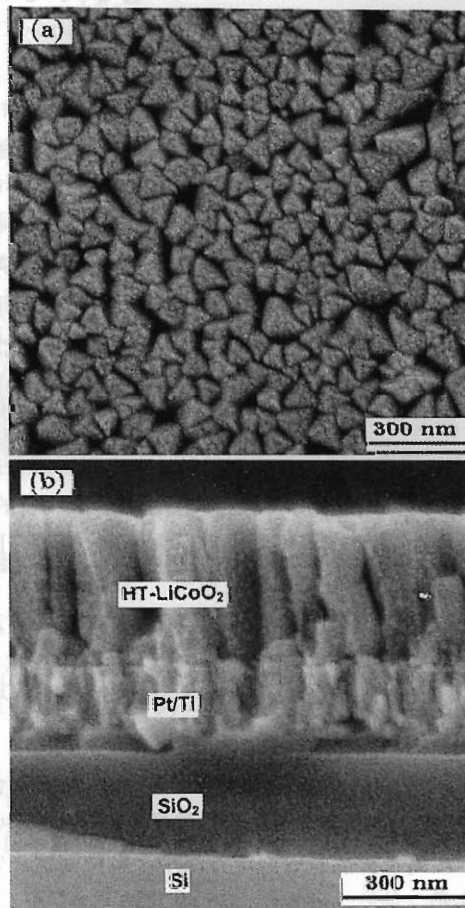


图 3 PLD 制备的 LiCoO_2 薄膜的表面和断面二次电子像

Fig.3 SEM images of surface (a) and cross-sectional morphology (b) of PLD-deposited LiCoO_2 films

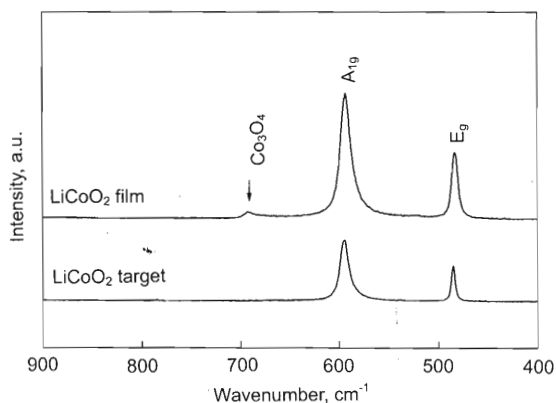


图 2 LiCoO_2 粉末制备的靶材和 PLD 法制备的 LiCoO_2 薄膜的 Raman 光谱

Fig.2 Raman spectra of the target prepared with commercial LiCoO_2 powders and PLD-deposited LiCoO_2 film

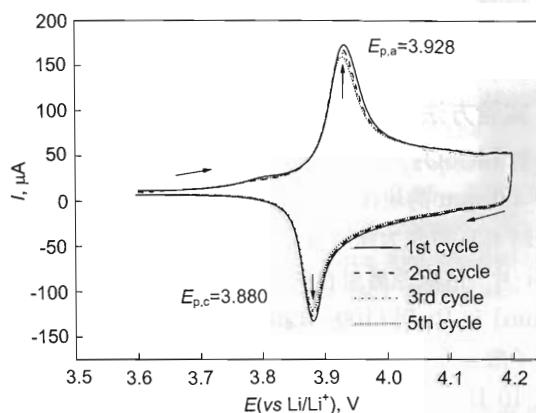


图 4 PLD 制备的 LiCoO_2 薄膜的循环伏安曲线

Fig.4 Cyclic voltammograms of the PLD-deposited LiCoO_2 film (scan rate: 0.5 mV/s)

无序相变, 即 β 相转变为单斜相然后又转回 β 相. 由此可知, LiCoO₂ 薄膜在 3.9 V 附近的这对氧化 / 还原反应峰是由 Li 的脱嵌 / 嵌入时富 Li 的 α 相和贫 Li 的 β 相互转化产生的. 然而, 有序 - 无序相变对应的氧化还原峰并不明显, 这可能跟 LiCoO₂ 薄膜的择优取向有关, Iriyama 等^[7] 也观察到类似的现象.

PLD 制备的 HT-LiCoO₂ 薄膜的电位阶跃电流响应如图 5a 所示. 由图可以看出, 电位阶跃后电流都以指数形式衰减, 并且衰减时间都很短, 说明 PLD 制备的 HT-LiCoO₂ 薄膜具有较快的 Li 离子扩散速率. 另外, 在 3.95—3.90 V 和 3.90—3.85 V 区间里, 电流弛豫时间与其它区间相比大得多, 并且电流弛豫曲线不如其它区间陡直, 因此, 这两个区间内 Li 离子扩散速率相对较小.

假设电位阶跃后 Li 离子在 HT-LiCoO₂ 薄膜中的嵌入扩散为半无限扩散, 在较小的电压区间里 (这里采用 50 mV) 扩散速率 D 不变, 并且扩散符合 Fick 第二定律, 经推导可得到如下关系式^[20]:

$$D = \pi \left[\frac{dI(t)}{d(t^{-1/2})} \frac{L}{Q} \right]^2 \quad (t \ll L^2/D) \quad (1)$$

式中, $I(t)$ 为弛豫时间 t 的弛豫电流大小, L 为薄膜厚度, Q 为对应阶跃区间里传递的全部电荷量.

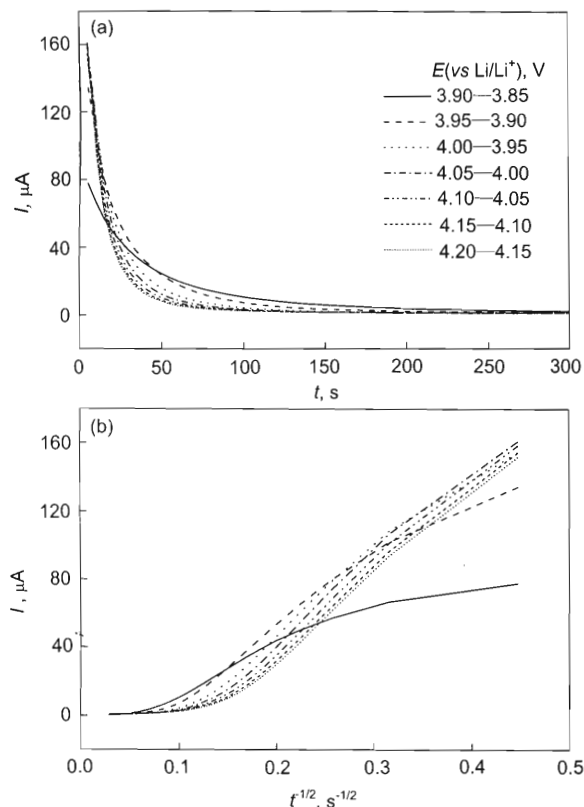


图 5 PLD 方法制备的 HT-LiCoO₂ 薄膜的电位阶跃电流响应及响应电流与弛豫时间的关系

Fig.5 Current response of PLD-deposited HT-LiCoO₂ films upon potential step (a) and the relationship between response current and relaxation time (b)

从图 5a 可以得到响应电流 (I) 与弛豫时间 ($t^{-1/2}$) 的关系曲线, 如图 5b 所示. 在 3.95 V 以上的区间里, 当 t 较小时, I 与 $t^{-1/2}$ 具有较好的线性关系, 而在 3.95—3.90 V 和 3.90—3.85 V 区间里, I 与 $t^{-1/2}$ 线性关系较差, 曲线斜率与 3.95 V 以上的区间相比较小. 采用最小二乘法对直线部分进行线性拟合并根据式 (1) 可以得到 D 随电压的关系, 如图 6 所示. 除在 3.95—3.90 V 和 3.90—3.85 V 区间里最小二乘法拟合的相关系数较低 (只有 0.98 左右), 其余区间相关系数均在 0.99 以上. 由图 6 可知, PLD 方法制备的 HT-LiCoO₂ 薄膜的 Li 离子表观扩散系数在 10^{-8} — 10^{-9} cm²/s, 与其它方法制备的 HT-LiCoO₂ 薄膜相比 (如采用磁控溅射方法制备的 HT-LiCoO₂ 薄膜 Li 离子扩散系数为 10^{-10} cm²/s 左右)^[17], 扩散系数高 1—2 个数量级. 比较本研究用 PLD 方法制备的 HT-LiCoO₂ 薄膜与其它方法制备的 HT-LiCoO₂ 薄膜^[3] 可知: 薄膜生长时均以 (001) 晶面平行于衬底表面; 但本研究得到的 LiCoO₂ 薄膜为柱状晶结构, 柱状晶截面平均直径在 100 nm 以下, 柱状晶之间有较多间隙存在. 由于在 HT-LiCoO₂ 中 Li 离子的固相扩散属于二维扩散, 只能沿着 CoO₂ 层之间扩散, 即 (001) 面之间, 所以 Li 离子在 HT-LiCoO₂ 薄膜中的扩散路径应该先沿着 HT-LiCoO₂ 晶界, 然后沿着 CoO₂ 层之间扩散. 由于 Li 离子在 CoO₂ 层之间扩散速率应该远小于晶界间的扩散速率, 而晶粒的细化和大量空隙的存在大大缩短了 Li 离子的 CoO₂ 层间扩散路径, 因而本文中采用 PLD 方法制备的 HT-LiCoO₂ 薄膜扩散系数较高. 另外, 从图 6 可以清楚地看到, 在 3.95—3.90 和 3.90—3.85 V 区间, Li 离子扩散速率比其它区间的扩散速率小 1—2 个数量级. 如前所述, HT-LiCoO₂ 薄膜在 3.9 V 附近存在两相共存区, 即富 Li 的 α 相和贫 Li 的 β 相共存. 因此, 在 3.95—3.90 和 3.90—3.85 V 区间, 随着 Li 离子的扩

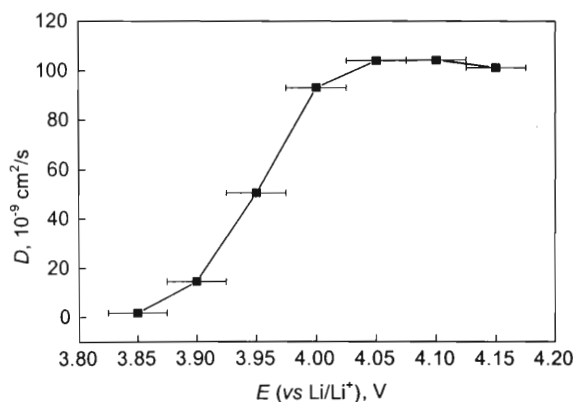


图 6 PLD 方法制备的 HT-LiCoO₂ 薄膜中 Li 离子的表观扩散速率与电极电压关系图

Fig.6 Dependence of apparent diffusion coefficient of Li ions through PLD-deposited HT-LiCoO₂ film on the Li ion insertion potential

散, α 相和 β 相之间相界随之移动, 因而该区间内 Li 离子扩散速率低应该是相界钉扎的结果. 这与 Li 离子在其它嵌入 / 脱嵌材料中的行为不同, 比如在尖晶石 LiMn_2O_4 材料中 [21], 相变发生区域 Li 离子扩散系数最低. 但在 LiCoO_2 粉末电极中这种 Li 离子扩散速率与 Li 离子嵌入电位的依赖关系至今未见报道, 这可能是由于 LiCoO_2 粉末电极中 Li 离子扩散速率的测定需要太多简化假设 [22], 而这些假设难以与实际情况相符, 因而难以获得 LiCoO_2 中 Li 离子本征扩散行为的信息.

3 结论

(1) 采用 PLD 方法于 600 °C 制备的 LiCoO_2 薄膜为 HT- LiCoO_2 相, 结晶度高, 并且具有明显的 [001] 择优取向. 该 LiCoO_2 薄膜少量缺 Li.

(2) 循环伏安测试表明, 该 LiCoO_2 薄膜具有良好的电化学可逆性, 但只在 3.9 V (*vs* Li/Li⁺) 附近出现一对氧化 / 还原峰, 这对氧化 / 还原峰是由 Li 的脱嵌 / 嵌入时富 Li 的 α 相和贫 Li 的 β 相互转化产生的.

(3) PLD 方法制备的 HT- LiCoO_2 薄膜的 Li 离子表现扩散速率在 10^{-8} — 10^{-9} cm²/s, 比射频磁控溅射法制备的 HT- LiCoO_2 薄膜高 1—2 个数量级. 这是因为 PLD 方法制备的 HT- LiCoO_2 薄膜晶粒的细化和大量空隙的存在大大缩短了 Li 离子的 CoO_2 层间扩散路径.

(4) PLD 方法制备的 HT- LiCoO_2 薄膜中 Li 离子扩散系数与相变有关, 在两相共存区, 由于相界钉扎的作用, Li 离子扩散系数比其它区域小 1—2 个数量级.

参考文献

[1] Reimers J N, Dahn J R. *J Electrochem Soc*, 1992; 39: 2091

- [2] Bueno P R, Leite E R. *J Phys Chem*, 2003; 107B: 8868
- [3] Wang B, Bates J B, Hart F X, Sales B C, Zuhr R A, Robertson J D. *J Electrochem Soc*, 1996; 143: 3203
- [4] Polo da Fonseca N, Davalos J, Kleinke M, Fantini M C A, Gorenstein A. *J Power Sources*, 1999; 81–82: 575
- [5] Kim W S. *J Power Sources*, 2004; 134: 103
- [6] Liao C L, Fung K Z. *J Power Sources*, 2004; 128: 263
- [7] Iriyama Y, Inaba M, Abe T, Ogumi Z. *J Power Sources*, 2001; 94: 175
- [8] Julien C, Camacho-Lopez M A, Alarcon L E, Poniatowski E H. *Mater Chem Phys*, 2001; 68: 210
- [9] Perkins J D, Bahn C S, McGraw J M, Parilla P A, Ginley D S. *J Electrochem Soc*, 2001; 148A: 1302
- [10] Bouwman P J, Boukamp B A, Bouwmeester H J M, Notten P H L. *J Electrochem Soc*, 2002; 149A: 699
- [11] Tang S, Lu L, Lai M O. *Philos Mag*, 2005; 85: 2831
- [12] Xia H, Lu L, Ceder G. *J Alloys Compd*, 2006; 417: 304
- [13] Cho S I, Yoon S G. *J Electrochem Soc*, 2002; 149A: 1584
- [14] Kushida K, Kuriyama K. *J Cryst Growth*, 2002; 237–239: 612
- [15] Kim K W, Woo S I, Choi K H, Han K S, Park Y J. *Solid State Ionics*, 2003; 159: 25
- [16] Chen C H, Kelder E M, Jak M J G, Schoonman J. *Solid State Ionics*, 1996; 86–88: 1301
- [17] Shin H C, Pyun S I. *Electrochim Acta*, 2001; 46: 2477
- [18] Xia H, Lu L, Ceder G. *J Power Sources*, 2006; 159: 1422
- [19] Montella C. *Electrochim Acta*, 2006; 51: 3102
- [20] Wen C J, Boukamp B A, Huggins R A. *J Electrochem Soc*, 1979; 126: 2258
- [21] Aurbach D, Levi M D, Levi E, Teller H, Markovsky B, Salitra G, Heider U, Heider L. *J Electrochem Soc*, 1998; 145: 3024
- [22] Peng W J, Li X H, Wang Y Y, Wang Z X, Guo H J. *J Cent South Univ (Sci Technol)*, 2004; 35: 568 (彭文杰, 李新海, 王云燕, 王志兴, 郭华军. 中南大学学报 (自然科学版), 2004; 35: 568)