

KH-570 功能化石墨烯的制备与表征

时镜镜 马文石* 林晓丹

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640)

摘要: 采用 Hummers 法对天然石墨进行氧化处理制备了氧化石墨烯, 通过 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷与氧化石墨烯反应得到功能化氧化石墨烯, 然后在水合肼的作用下制备了功能化石墨烯。未烘干的功能化石墨烯在超声处理下, 能稳定分散在体积比为 9:1(V/V) 的乙醇/水、丙酮/水或 *N,N*-二甲基甲酰胺/水的混合溶剂中。用傅立叶变换红外光谱、原子力显微镜、X 射线光电子能谱及 X 射线衍射对样品结构、形貌进行了分析。结果表明, KH-570 上的硅氧烷与氧化石墨烯上的羟基发生了反应, 经水合肼还原后, 功能化石墨烯的无有序度增加, 层间距也比功能化氧化石墨烯的缩小了。功能化石墨烯在 DMF/水中呈高度剥离状态, 片层厚度为 1.1~2.3 nm。

关键词: γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷; 氧化石墨烯; 石墨烯; 功能化

中图分类号: O613.71 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2012)01-0131-06

Synthesis and Characterization of Functionalized Graphene with KH-570

SHI Jing-Jing MA Wen-Shi* LIN Xiao-Dan

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The graphene oxide (GO) was prepared from natural graphite by the Hummers method, and then was modified by introducing 3-glycidoxypolytrimethoxysilane (KH-570). The functionalized graphene was subsequently prepared in the presence of hydrazine hydrate. The functionalized graphene can be stably dispersed in ethanol/H₂O (9:1, V/V), acetone/H₂O (9:1, V/V) or *N,N*-dimethyl formamide (DMF)/H₂O (9:1, V/V). The samples were characterized by using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Atomic Force Microscope (AFM), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and X-ray diffraction (XRD). The results show that siloxane of KH-570 reacted with hydroxy group of graphene oxide; the disorder of functionalized graphene increased and the distance between functionalized graphene sheets decreased after the modified graphene oxide was reduced with hydrazine hydrate. Functionalized graphene were exfoliated into single layer or few-layers in DMF/H₂O, and the thickness of sheets is between 1.1 nm and 2.3 nm.

Key words: 3-glycidoxypolytrimethoxysilane; graphene oxide; graphene; functionalized

0 引言

石墨烯是单层碳原子二维蜂窝状结构的碳质材料, 可以看作是构建富勒烯、碳纳米管、石墨的基本结构单元^[1]。石墨烯因其具有极高的杨氏模量(约

1 100 GPa)^[2]、导热率(约 5 000 J·(m·K·s)⁻¹)^[3]、室温载流子迁移率(2×10^5 cm²·(V·s)⁻¹)^[4]、比表面积(理论计算值 2630 m²·g⁻¹), 以及量子霍尔效应和量子隧穿效应^[5]等, 可望广泛应用于纳米复合材料^[6]、液晶材料^[7]和储能材料^[8]中。但是石墨烯既不亲水也不亲油, 加

收稿日期: 2011-06-02。收修改稿日期: 2011-08-12。

国家自然科学基金(No.51072059)和广东省科技计划(No.2010A080802003)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: mcwshma@scut.edu.cn

之化学反应呈惰性等阻碍了对它的研究与开发,因而制备可稳定分散于某种溶剂的石墨烯将大大促进其应用和发展。

为了能够获得稳定分散的石墨烯悬浮液,改善石墨烯与其他基体的相容性,需要对石墨烯进行有效的修饰和表面功能化^[9-10]。通过石墨烯的前驱物氧化石墨烯表面含有大量的羟基、环氧基、羰基和羧基等活性基团与其它分子进行化学反应,实现石墨烯共价键功能化是重要途径。目前最常用的功能化改性剂主要有异氰酸酯类、硅烷偶联剂、有机胺类。Stankovich^[11]等利用异氰酸酯与氧化石墨烯的羟基和羧基的反应,改变了氧化石墨烯的表面性能,使之能稳定分散在 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)等有机溶剂中。马^[12-13]等分别采用 γ -氨丙基三甲氧基硅烷(KH-550)和乙醇胺对石墨烯的前驱物氧化石墨烯进行改性、还原,增大了石墨烯片层间距,使之可分散于水、乙醇、丙酮、DMF及其与水的混合溶剂中。Wang^[14]等采用十八胺对石墨烯的前驱物氧化石墨烯进行改性,所获得的石墨烯可稳定分散于四氢呋喃(THF)、DMF有机溶剂中,该方法也适用于不同链长的有机胺类^[15-16]。本文采用非氨基硅烷偶联剂 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(KH-570)作为功能化改性剂对氧化石墨烯进行改性,再在水合肼的作用下制备了新型的可分散性功能化石墨烯,并采用傅立叶变换红外光谱、X射线衍射分析和X射线光电子能谱等手段对功能化石墨烯的结构、形貌进行了分析。而且引入的KH-570的另一端存在丙烯酸酯基,为其进一步利用创造了条件。

1 实验部分

1.1 实验原料

石墨粉(含碳99.99%,上海胶体化工厂);浓硫酸及高锰酸钾(广东光华化学有限公司);硝酸钠(NaNO_3 ,天津市福晨化学试剂厂);双氧水(30%,广州化学试剂厂);KH-570(Aldrich公司); $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl溶液;无水乙醇(天津市富宇精细化工有限公司);水合肼(天津市福晨化学试剂厂); N,N -二甲基甲酰胺(DMF,江苏强盛化工有限公司);丙酮(广州市东红化工厂)。实验所用试剂均为分析纯。

1.2 样品制备

氧化石墨烯(GO)制备:本文采用Hummers法^[17]制备氧化石墨。首先将2 g石墨、1 g NaNO_3 、46 mL 98%浓硫酸混合置于冰水浴中,搅拌30 min,使其

充分混合,称取6 g KMnO_4 分次加入上述混合液中继续搅拌2 h后,移入35℃温水浴中继续搅拌30 min;再缓慢加入蒸馏水92 mL,并将反应液控制在98℃左右达15 min,再加适量30% H_2O_2 除去过量的氧化剂,然后加入蒸馏水140 mL稀释,趁热过滤,依次用 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl、无水乙醇和去离子水洗涤直到滤液中无 SO_4^{2-} 存在为止,制得氧化石墨,然后将其超声分散在水中,制得氧化石墨烯分散液。将氧化石墨烯分散液在60℃真空干燥箱中干燥48 h,得到氧化石墨烯样品,保存备用。

还原氧化石墨烯(RGO)的制备:取100 mg氧化石墨烯于60 mL无水乙醇中,超声1 h后形成均匀分散液,在60℃下加入1 g水合肼还原24 h;得到的还原氧化石墨烯经无水乙醇和去离子水洗涤至中性,并在60℃真空干燥箱中干燥48 h,保存备用。

功能化氧化石墨烯(FGO)的制备:取100 mg氧化石墨烯于60 mL无水乙醇中,超声分散1 h后形成均匀分散液;再加入一定量的HCl,调节分散液 $\text{pH}=3\sim 4$;然后将10 mL含有0.3 g KH-570的95%乙醇在搅拌下缓慢加入,在60℃继续反应24 h,离心分离,再用无水乙醇和去离子水洗涤多次,完全除去未反应的KH-570,并使洗涤液至中性,得到产物即为功能化氧化石墨烯。

功能化石墨烯(FG)的制备:将洗涤后未烘干的功能化氧化石墨烯分散于60 mL无水乙醇中超声1 h后,形成均匀稳定的功能化氧化石墨烯分散液,然后加入1 g水合肼,于60℃下还原24 h;再用无水乙醇和去离子水洗涤所得产物至中性,将未烘干的产物分别超声分散于体积比为9:1(V/V)的乙醇/水、丙酮/水、 N,N -二甲基甲酰胺/水的混合溶液中。以下测试所用样品均为干燥后的样品。

1.3 样品测试

FTIR分析用德国Bruker公司的Vector 33型傅立叶变换红外光谱仪,扫描范围:4000~400 cm^{-1} ;KBr压片法制样。XPS分析用英国KRATOS公司生产的型号为Axis Ultra DLD X射线光电子能谱仪,工作条件是:铝靶X射线源,工作电压15 kV,发射电流10 mA,功率150 W;所得能谱用XPSPEAK4.1软件分峰,进行高斯-洛伦兹混合拟合,校准以 C1s 的电子结合能(284.6 eV)为参比。XRD分析用日本理学D/A型X射线衍射分析仪,连续记录扫描,辐射管电压40 kV,管电流40 mA, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射($\lambda=0.154\text{ nm}$),扫描速度 $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。AFM分析用日本

Seiko 仪器公司 SPI3800-SPA-400 型原子力显微镜, 矩形 Si_3N_4 探针, 轻敲模式; 制样方法: 将功能化石墨烯的 DMF 分散液滴于云母片上, 在真空干燥箱中常温下真空干燥 48 h。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 为氧化石墨烯、功能化氧化石墨烯、功能化石墨烯和还原氧化石墨烯的红外光谱。从氧化石墨烯的红外光谱(图 1a)可看出, 氧化石墨烯中含大量的亲水基团, 如羟基、羧基、环氧基和羰基。其中 3450 cm^{-1} 处的宽吸收峰是氧化石墨烯表面的羟基基团及其吸收的水分子中的羟基, 1080 cm^{-1} 处也相应出现了羟基吸收峰; 1736 cm^{-1} 处是芳基羧酸中羰基的伸缩振动吸收峰, 1404 cm^{-1} 处是羧酸中 O-H 的变形振动吸收峰; 而 1248 cm^{-1} 处的吸收峰为环氧基的对称伸缩振动吸收峰; 而 1640 cm^{-1} 是吸收的水分子的振动吸收峰^[11,18]。

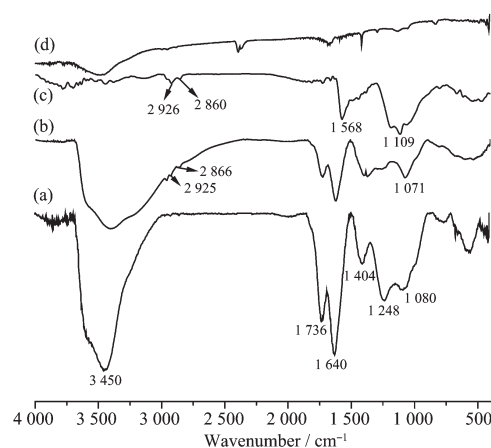


图 1 氧化石墨烯(a)、功能化氧化石墨烯(b)、功能化石墨烯(c)和还原氧化石墨烯(d)的红外光谱分析

Fig.1 FTIR spectra of GO (a), FGO (b), FG (c) and RGO (d)

从功能化氧化石墨烯红外光谱(图 1b)可看出, 功能化氧化石墨烯在 3410 cm^{-1} 附近出现一个宽而弱的吸收峰, 同时, 1080 cm^{-1} 处的羟基吸收峰消失, 而在 1071 cm^{-1} 处出现了新的 Si-O-C/Si-O-Si 键的伸缩振动吸收峰, 这主要是由于 KH-570 中的 Si $(\text{OCH}_3)_3$ 水解产生的硅羟基一部分与氧化石墨烯中的羟基与发生反应, 另一部分烷氧基水解缩合而形成的。除此之外, 出现了新的吸收峰 2925 cm^{-1} 和 2866 cm^{-1} , 这些吸收峰来自于 KH-570 中的甲基、亚甲基的伸缩振动, 这些新吸收峰的出现再次证明了 KH-570 与氧化石墨烯发生了反应。

氧化石墨烯被水合肼还原后(图 1d), 与氧化石墨烯相比, 仅在 $3000\sim3700\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现一个相对较弱的小吸收峰, 这可能是由于少量未被还原的羟基和吸附的水分子造成的, 说明氧化石墨烯经水合肼还原 24 h 后, 氧化石墨烯中大部分羟基、环氧基和羧基均已脱去。而从功能化石墨烯红外光谱(图 1c)可看出, 功能化石墨烯中的官能团含量也比较少, 出现了新的吸收峰 1568 cm^{-1} , 这可能是石墨烯的骨架振动, 说明氧化石墨烯成功还原为石墨烯。在 2926 cm^{-1} 和 2860 cm^{-1} 处仍存在甲基、亚甲基基团的伸缩振动吸收峰; $1047\sim1109\text{ cm}^{-1}$ 出现强而宽的 Si-O-Si 键伸缩振动吸收峰, 这可能是由于在还原和后处理过程中烷氧基进一步水解缩合形成更多的 Si-O-Si 键, 包裹在了石墨烯表面。这表明功能化氧化石墨烯接上 KH-570 经还原后并未像氧化石墨烯上的羧基、羟基和环氧基一样被脱去, 也就是说功能化石墨烯中引入了 KH-570 基团。

2.2 功能化石墨烯的分散性

为了对比功能化石墨烯在不同溶剂中的分散稳定性, 本文中将功能化石墨烯按 $0.5\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的比例分别超声分散在体积比为 9:1 的乙醇/水、丙酮/水和 DMF/水溶液中观察其稳定性, 在水中的分散是按照 $0.1\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的比例(如图 2a 和图 2b 所示)。从图 2a 和图 2b 中可以看出, 未烘干的功能化石墨烯可以稳定分散于体积比为 9:1(V/V)的乙醇/水、丙酮/水和 DMF/水中, 至少可达 1 个月之久, 而在水中即便是只有 $0.1\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的含量也不能稳定分散, 这是因为石墨烯表面包裹了疏水性能好的 KH-570 基团, KH-570 和有机溶剂具有很好的相容性, 才使功能化石墨烯能够在有机溶剂中稳定分散。这为石墨烯的进一步研究及其制备纳米复合材料创造了条件。但是本文制备的功能化石墨烯经烘干之后, 在溶剂(如乙醇、丙酮和 DMF 等)中无法超声分散, 且硬度很大, 研磨较困难, 这是因为 KH-570 中的烷氧基可能与不同片层的氧化石墨烯上的羟基发生反应, 形成交联网状结构, 从而使其在溶剂中难以分散。

为了进一步分析功能化石墨烯在溶剂中的分散情况, 本实验将超声处理的功能化石墨烯的 DMF/水分散液滴于云母片上, 干燥后, 通过原子力显微镜分析功能化石墨烯的厚度及其形貌, 如图 2c 所示。结果表明, 本文得到的功能化石墨烯呈现为不规则片状结构, 厚度在 $1.1\sim2.3\text{ nm}$ 之间。

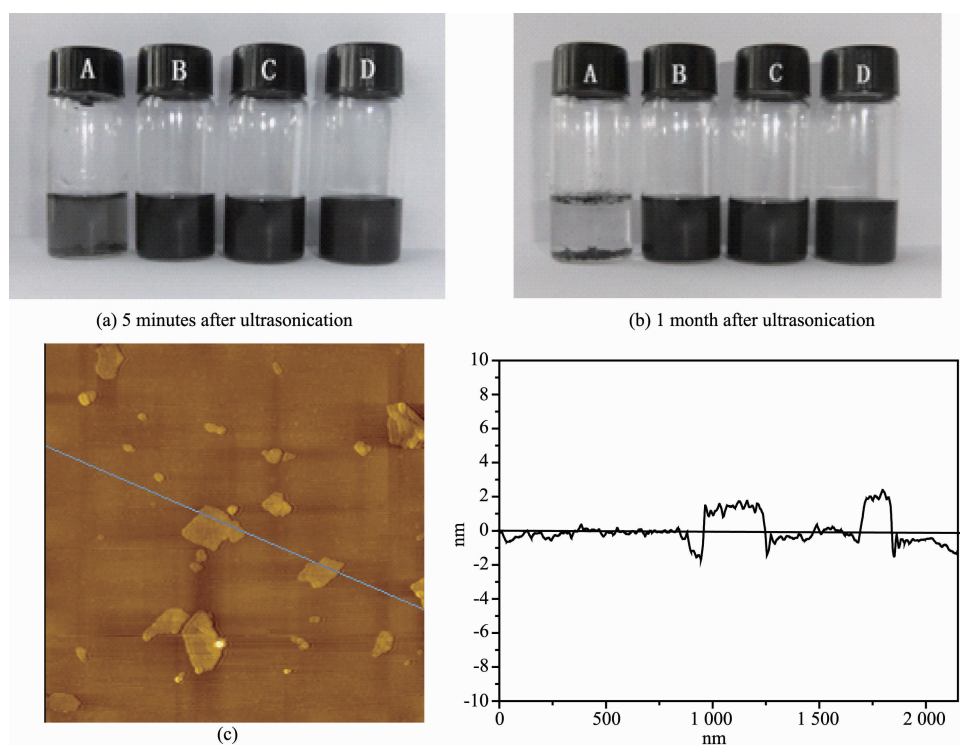


图 2 (a)、(b)为功能化石墨烯在不同溶剂中的分散稳定性;(A): 水/ $0.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$; (B): 乙醇/水/ $0.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$; (C): 丙酮/水/ $0.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$; (D): DMF/水/ $0.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$; (c) 功能化石墨烯的 AFM 图

Fig.2 (a) and (b) Dispersed stability of functionalized graphene: (A): Water/ $0.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$; (B): Ethanol/ H_2O / $0.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$; (C): Acetone/ H_2O / $0.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$; (D): DMF/ H_2O / $0.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ (c) AFM image of FG

2.3 X 射线光电子能谱分析

图 3A 为氧化石墨烯、功能化氧化石墨烯和功能化石墨烯的 XPS 全谱。从图 3A1 和图 3A2 对比来看,由于 KH-570 的引入,功能化氧化石墨烯中 C/O 比例高于氧化石墨烯的,而且硅烷中 $\text{Si}2p$ 峰出现在功能化氧化石墨烯中,这说明 KH-570 与氧化石墨烯发生了反应。功能化石墨烯中 C/O 比值的含量明显高于功能化氧化石墨烯的(图 3A3),这是因为还原后,六元环上未发生反应的羟基、环氧基和羧基等含氧基团被脱去的缘故。然而功能化石墨烯中 Si 的含量比功能化氧化石墨烯中 Si 的含量低,这可能是由于少量 Si-O-C 基团被水合肼还原,导致部分 KH-570 官能团被脱去。

图 3B 为氧化石墨烯、功能化氧化石墨、功能化石墨烯的 $\text{C}1s$ XPS 谱图。氧化石墨烯中不同结合态碳原子的 $1s$ 电子结合能分别是:C-C (250.0 eV)、C-OH(285.6 eV)、C(环氧基)(286.7 eV)、C=O(287.8 eV)和 C(O)O(289.0 eV)^[19]。相比于氧化石墨烯,功能化氧化石墨烯中出现新的碳原子结合态 C-Si(282.8 eV),这来自功能化改性剂 KH-570 上的 C-Si 键,而且 C-

OH 结合态碳原子的含量变少,这是由于大部分羟基与硅羟基发生了反应,这与红外光谱中吸收峰及其强度变化是一致的。功能化氧化石墨烯经还原后,大部分含氧基团都被脱去,使得 C=O、C(O)O 结合态碳原子的含量都不同程度的下降,导致 C/O 比值大于还原前的功能化氧化石墨烯的。然而 C-Si 的含量降低,这可能是由于少量 Si-O-C 基团被水合肼还原,导致部分 KH-570 官能团被脱去,这与 XPS 全谱图的结果是一致的。

为了进一步探讨功能化改性剂 KH-570 与氧化石墨烯的反应机理,本文又分析了功能化氧化石墨烯的 $\text{Si}2p$ 的 XPS 谱图,如图 4 所示。两个不同结合能的峰暗示了功能化氧化石墨烯上 Si 有两种结合态, 102.1 eV 的峰是 Si-O-C 的结合能,而 103.3 eV 则是因为硅氧烷水解缩合形成的 Si-O-Si 结构的结合能,其结构如图 5 所示。两种结合态的出现与我们设计的 KH-570 与氧化石墨烯的反应机理相吻合,硅氧烷水解后产生的羟基,一部分与氧化石墨烯表面的羟基反应,另一部分自缩聚形成的 Si-O-Si 结构。

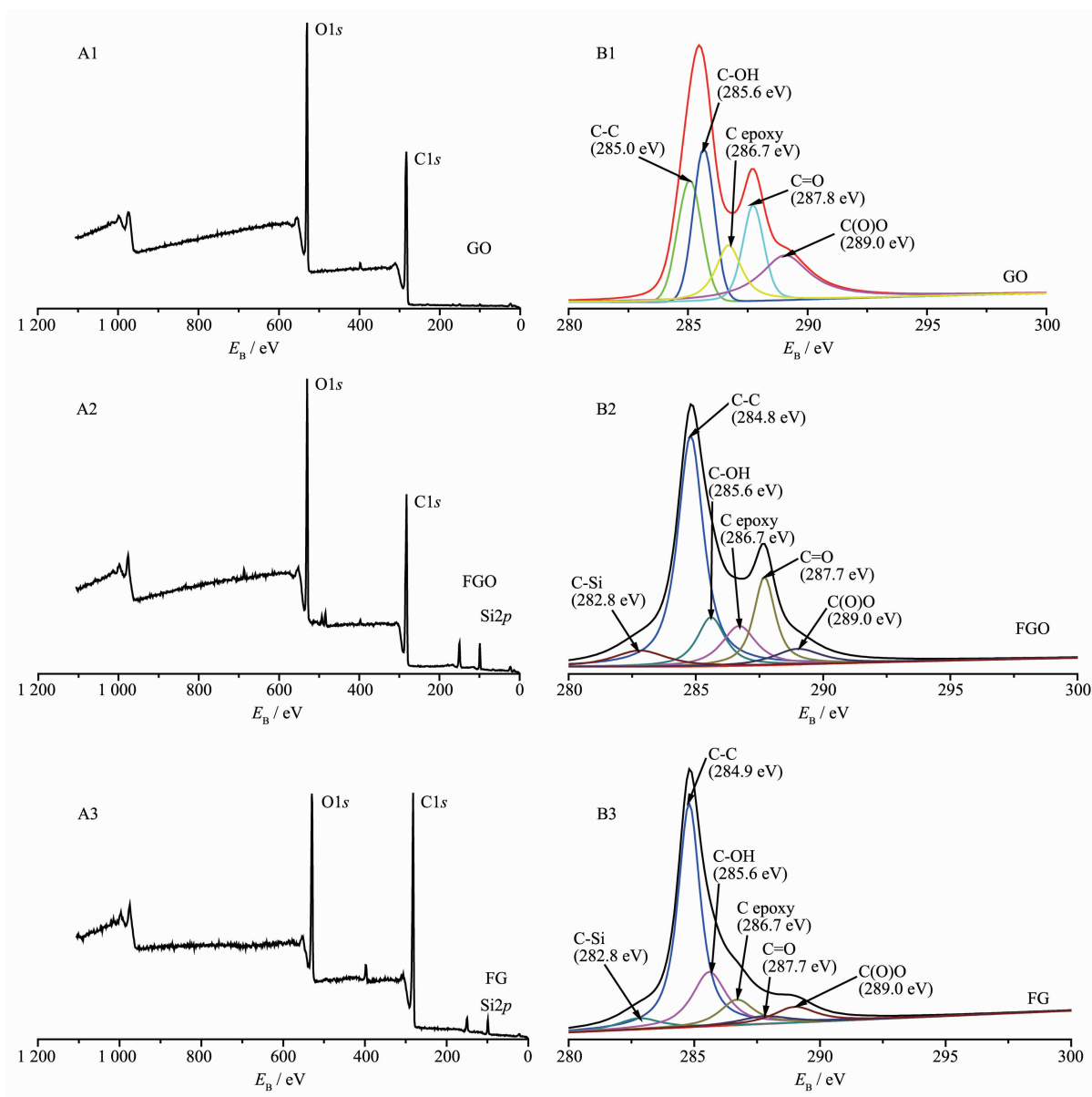


图 3 氧化石墨烯,功能化氧化石墨烯和功能化石墨烯的 XPS 全谱(A); C1s XPS 谱图(B)

Fig.3 XPS (A), C1s XPS (B) spectra of GO, FGO and FG

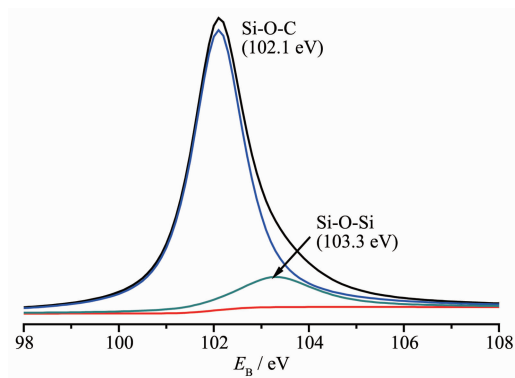


图 4 功能化氧化石墨烯的 Si2p XPS 谱图

Fig.4 Si2p XPS spectrum of FGO

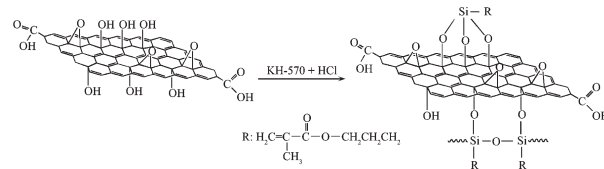


图 5 KH-570 与氧化石墨烯的反应示意图

Fig.5 Schematic of the reactions between KH-570 and GO

2.4 X 射线衍射分析

图 6 是石墨、氧化石墨烯、功能化氧化石墨烯和功能化石墨烯的 XRD 图。从图 6a 可以看出, d 值为 0.335 nm 的衍射峰为石墨的 d_{002} 特征衍射峰, 石

墨的特征衍射峰非常尖锐,说明石墨的结晶度高。图 6b 和图 6a 对比可知,氧化石墨烯在 $2\theta=10.37^\circ$ 出现衍射峰,峰形宽化,是氧化石墨烯(001)面的衍射峰^[19],出现上述现象是由于氧化石墨烯悬浮液在干燥成膜过程中,氧化石墨烯结构层基面上具有羟基、羧基等亲水官能团,在氢键的作用下,易沿基面形成凝聚体,从而有序堆积,故氧化石墨烯在 XRD 图上有衍射峰出现。由于氧化石墨烯层间大量含氧基团的存在,其层间距由石墨的 0.335 nm 增大到 0.863 nm。当氧化石墨烯引入 KH-570 后,衍射峰向左横移,在 $2\theta=9.82^\circ$ 出现一个宽化的峰,即功能化氧化石墨烯的层间距从氧化石墨烯的 0.863 nm 增大至 0.90 nm,即增加了 0.037 nm,这是因为 KH-570 插入氧化石墨烯层间,结构层基面上官能团数量增多,使层间距进一步增大的缘故。功能化石墨烯的 XRD 图在 $2\theta=23.44^\circ$ 和 42.98° 处出现较宽的衍射峰,这分别对应石墨烯(002)和(100)面的衍射峰^[19],由于功能化氧化石墨烯经水合肼还原后大量含氧基团脱落,导致功能化石墨烯层间距由功能化氧化石墨烯的 0.90 nm 缩小至 0.379 nm,但还是比石墨的层间距 0.335 nm 大 0.044 nm,这个增加值正好与 KH-570 改性氧化石墨烯的层间增大值相当,表明 KH-570 连接到石墨烯的表面上。通过 Chem 3D 软件对 KH-570 分子尺寸大小进行模拟计算,接在石墨烯表面的 KH-570 长度约为 0.99 nm,直径约为 0.09 nm,理论上 KH-570 插入石墨烯层间扩大的层间距应为 0.09~0.81 nm^[16],这与实测 KH-570 插层石墨烯的层间距增大有差距,还有待于进一步研究。功能化石墨烯中 d_{002} 峰变宽,表明功能化石墨烯

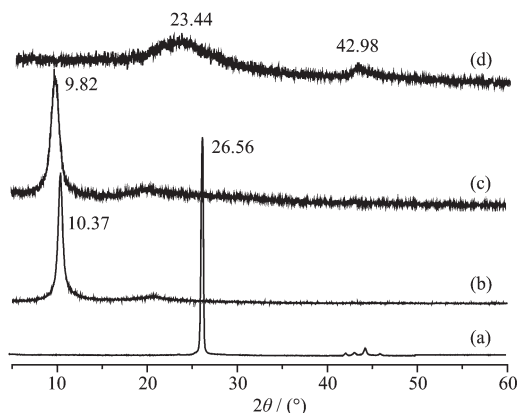


图 6 石墨(a),氧化石墨烯(b),功能化氧化石墨烯(c)和功能化石墨烯(d)的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of Graphite (a), GO (b), FGO (c) and FG (d)

片层的无序度增加^[20]。

参考文献:

- [1] Geim A K, Novoselov K S. *Nat. Mater.*, **2007**,**6**(3):183-191
- [2] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. *Science*, **2008**,**321**(5887): 385-388
- [3] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. *Nano Lett.*, **2008**,**8**(3): 902-907
- [4] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, et al. *Solid State Commun.*, **2008**,**146**(10):351-355
- [5] Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, et al. *Nature*, **2005**,**438** (7065):201-204
- [6] Ramanathan T, Abdala A A, Stankovich S, et al. *Nat. Nanotechnol.*, **2008**,**3**(6):327-331
- [7] Blake P, Brimicom be P D, Nair R R, et al. *Nano Lett.*, **2008**,**8**(6):1704-1708
- [8] Stoller M D, Park S, Zhu Y, et al. *Nano Lett.*, **2008**,**8**(10): 3498-3502
- [9] HUANG Yi(黄毅), CHEN Yong-Sheng(陈永胜). *Scientia Sinica(Zhongguo Kexue B: Chemistry)*, **2009**,**39**(9):887-896
- [10] HU Yao-Juan(胡耀娟), JIN Juan(金娟), ZHANG Hui(张卉), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26** (8):2073-2086
- [11] Stankovich S, Piner R D, Nguyen S T, et al. *Carbon*, **2006**, **44**(15):3342-3347
- [12] MA Wen-Shi(马文石), ZHOU Jun-Wen(周俊文). *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2010**,**31**(10):1982-1986
- [13] MA Wen-Shi(马文石), ZHOU Jun-Wen(周俊文), LIN Xiao-Dan(林晓丹). *Acta Chim. Sin.(Huaxue Xuebao)*, **2011**,**69** (12):1463-1468
- [14] Wang G X, Shen X P, Wang B, et al. *Carbon*, **2009**,**47**(5): 1359-1364
- [15] Nethravathi C, Viswanath B, Shivakumara C, et al. *Carbon*, **2008**,**46**(13):1773-1781
- [16] Bourlino A B, Gournis D, Petridis D, et al. *Langmuir*, **2003**,**19**(15):6050-6055
- [17] Hummers W, Offeman R. *Ann. Chem. Soc.*, **1958**,**80**:1339
- [18] Colthup N B, Daly L H, Wiberley S E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. 3rd Ed. New York: Academic Press, **1990**.
- [19] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. *Carbon*, **2007**,**45** (7):1558-1565
- [20] Dresselhaus M S. *Supercarbon: Synthesis, Properties and Applications*. Yoshimura S, Chang R P H, Ed.; *Springer Series in Materials Science: Vol.33*, New York: Springer, **1998**:9