

文章编号: 1004-0609(2005)07-1057-05

$\text{La}_{0.8-x}\text{RE}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.6}$ 储氢合金的结构及电化学性能^①

唐 睿¹, 刘丽琴¹, 柳永宁¹, 于 光¹, 朱杰武¹, 刘晓东²

(1. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049;

2. 陕西省锅炉压力容器检测所, 西安 710049)

摘 要: 通过感应熔炼制备了 $\text{La}_{0.8-x}\text{RE}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.6}$ ($\text{RE} = \text{Sm}, \text{Dy}, 0 \leq x \leq 0.3$) 合金。采用 X 射线衍射分析了该合金的晶体结构, 并研究了其电化学性能。结果表明: 该合金是由 LaNi_5 主相和 LaNi_3 第二相构成; 随着 $\text{Sm}(\text{Dy})$ 取代 La 量的增加, 合金主相单胞体积线性收缩, 合金储氢量和放电容量减小, 当 $\text{Sm}(\text{Dy})$ 取代量分别为 0.1、0.2、0.3 时, 合金容量由 $380 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 分别减小到 370(362)、355(334)、329(295) $\text{mA} \cdot \text{h/g}$, 但高倍率放电能力和循环稳定性得到改善, 100 次循环后的容量损失率由 20% 分别降低到 18%(17%)、16%(14%)、13%(11%)。

关键词: 镍氢电池; 储氢合金; 稀土; 放电容量

中图分类号: TG 139.7

文献标识码: A

Structure and electrochemical properties of $\text{La}_{0.8-x}\text{RE}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.6}$ hydrogen storage alloys

TANG Rui¹, LIU Li-qin¹, LIU Yong-ning¹,

YU Guang¹, ZHU Jie-wu¹, LIU Xiao-dong²

(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Shaanxi Measurement Institute for Boiler Pressure Vessel, Xi'an 710049, China)

Abstract: $\text{La}_{0.8-x}\text{RE}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.6}$ ($\text{RE} = \text{Sm}, \text{Dy}, 0 \leq x \leq 0.3$) alloys were prepared by inductive melting. The crystal structure of the alloys was determined by X-ray powder diffractometry and the electrochemical properties were investigated. The results show that the alloys are composed of LaNi_5 as matrix and LaNi_3 as secondary phase. With the increasing $\text{Sm}(\text{Dy})$ substitution for La , the unit cell volume of matrix of the alloys shrinks linearly and both the hydrogen storage capacity and discharge capacity decrease. When the $\text{Sm}(\text{Dy})$ substitution (x value) is 0.1, 0.2 and 0.3, the discharge capacity decreases from $380 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ to 370(362), 355(334) and 329(295) $\text{mA} \cdot \text{h/g}$, respectively. However, the rate performance and cycle stability is improved. After 100 cycles, the capacity loss decreases from 20% to 18%(17%), 16%(14%) and 13%(11%).

Key words: nickel-metal hydride battery; hydrogen storage alloy; rare earth; discharge capacity

以储氢合金作为负极活性材料的镍氢电池由于具有能量密度高、高倍率放电能力强、循环寿命

长、无记忆效应以及无环境污染等诸多优点, 近年来发展很快。目前达到产业化水平的储氢电极合金

① 收稿日期: 2004-12-22; 修订日期: 2005-04-18

作者简介: 唐 睿(1976-), 男, 博士。

通讯作者: 唐 睿, 博士; 电话: 029-82669071; 传真: 029-82663453; E-mail: cqhj@mail.xjtu.edu.cn

主要是 AB₅ 型稀土镍系合金, 文献报道的容量一般为 300~330 mA·h/g, 经 300 周次充放电循环后可保持最大容量的 70%~80%^[1~3]。与 AB₅ 型稀土镍系合金相比, Zr 系合金、Mg 基合金以及 V 基固溶体合金具有更高的容量, 但他们都存在着各自的缺点: Zr 系合金的活化性能较差, 且成本较高; Mg 基合金及 V 基固溶体合金的循环寿命很低, 一般几十次循环后容量就已衰减殆尽。最近, 一类新型的稀土镁镍系合金, 如 La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.8}Co_{0.5}、La_{0.8}Mg_{0.2}Ni_{3.2}Co_{0.6} 等, 引起了人们的关注, 其放电容量高达 380~410 mA·h/g, 但循环稳定性较差^[4~16], 因而还不能作为镍氢电池的负极活性材料。目前, 通过调整上述新型合金中的稀土组成, 用 Ce、Pr 或 Nd 等原子半径较小的稀土元素部分取代 La, 可减轻合金充放电循环时的粉化, 其中用 Ce 部分部分取代 La 还可减轻合金在碱液中的腐蚀, 从而改善了合金电极的循环稳定性^[17, 18]。然而, Pr 或 Nd 的加入对合金循环稳定性的改善有限^[17], Ce 的加入虽然改善效果显著, 但由于在碱液中合金电极表面会形成一致密且不溶的 CeO₂ 钝化膜, 使得电极放电容量有较大减少^[17, 18]。为了兼顾合金电极的放电容量与循环稳定性, 本文作者选用原子半径更小且氧化物在碱液中可溶的 Sm、Dy 部分取代 La_{0.8}Mg_{0.2}Ni_{3.2}Co_{0.6} 合金中的 La, 并对新合金的结构和电化学性能进行了研究。

1 实验

La_{0.8-x}RE_xMg_{0.2}Ni_{3.2}Co_{0.6} (RE= Sm, Dy, 0 ≤ x ≤ 0.3) 合金采用氩气保护下感应熔炼的方法制得, 所用的单质金属纯度均在 99.9% 以上。将熔炼好的合金取出后, 机械粉碎并过筛 (孔径 < 106 μm)。

合金的相结构采用 D/max-3A 型 X 射线衍射仪 (Cu Kα 辐射) 来测试。

取 10 g 合金粉放入 Sievert 仪器中, 先进行 3 次吸、放氢循环使其充分活化, 然后测试合金的压力-容量-温度 (p-c-T) 曲线。

取 0.5 g 合金粉, 加入 2% (质量分数) 乙炔黑并混合均匀, 然后加入 5% PVA 溶液, 搅拌均匀后涂抹到泡沫镍 (3 cm × 4 cm) 上, 于 353 K 下真空 (1 × 10⁻² Pa) 干燥, 最后滚压成 0.5 mm 厚的工作电极极片。正极采用广东江门长顺化工有限公司所产 Ni(OH)₂ 粉末, 制造工艺流程与工作电极相同, 只是粘接剂采用 30% 聚四氟乙烯溶液。正极的设计

容量为工作电极的 4 倍, 电解液采用 6 mol/L KOH 溶液。合金电化学性能的测试在 DC-5 电池性能测试仪上进行。充、放电制度为: 活化及放电容量测试, 100 mA/g 充 4 h, 然后以 100 mA/g 电流放电至截止电位 1.0 V; 倍率放电能力测试, 100 mA/g 充 4 h, 然后分别以 100、300、600、900 和 1 200 mA/g 电流放电至截止电位 1.0 V; 循环性能测试, 300 mA/g 充 1.3 h, 然后以 300 mA/g 电流放电至截止电位 1.0 V; 每次充、放电结束后均停止 20 min。

2 结果与讨论

2.1 La_{0.8-x}RE_xMg_{0.2}Ni_{3.2}Co_{0.6} 合金的晶体结构

图 1 所示为 La_{0.8-x}RE_xMg_{0.2}Ni_{3.2}Co_{0.6} (RE= Sm, Dy, 0 ≤ x ≤ 0.3) 合金的 X 射线衍射谱。从图 1 可看出, 这些合金具有相同的相组成, 它们都是由具有 CaCu₅ 型结构的 LaNi₅ 主相和具有 PuNi₃ 型结构的 LaNi₃ 第二相构成。合金主相的单胞尺寸如表 1 和图 2 所示。随着 Sm (Dy) 取代 La 量的增加, 合金主相单胞沿 a 轴和 c 轴都产生线性收缩, 单胞体积也呈线性减小, 这是由于 Sm (Dy) 的原子半径小于 La 的原子半径而造成的; 然而, 由于单胞沿 c 轴的收缩要小于沿 a 轴的收缩, 因而使单胞轴比 c/a 呈线性增加。从表 1 和图 2 还可看出, Dy 对合金单胞尺寸的影响大于 Sm, 这是因为其原子半径比 Sm 更小。

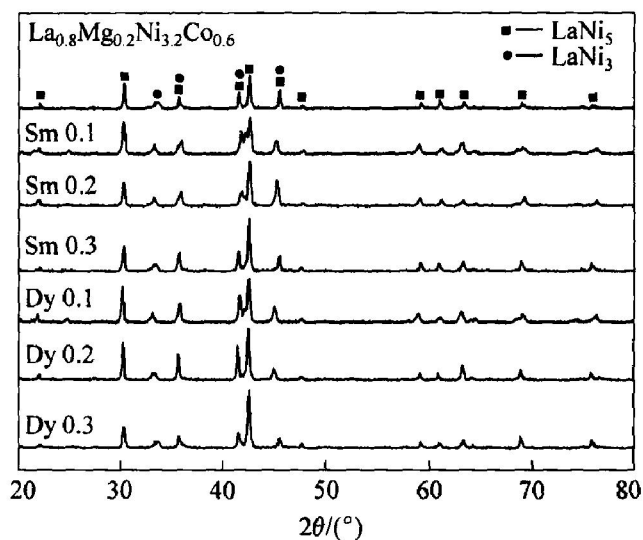


图 1 La_{0.8-x}RE_xMg_{0.2}Ni_{3.2}Co_{0.6} (RE= Sm, Dy, 0 ≤ x ≤ 0.3) 合金的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of La_{0.8-x}RE_xMg_{0.2}Ni_{3.2}Co_{0.6} (RE= Sm, Dy, 0 ≤ x ≤ 0.3) alloys

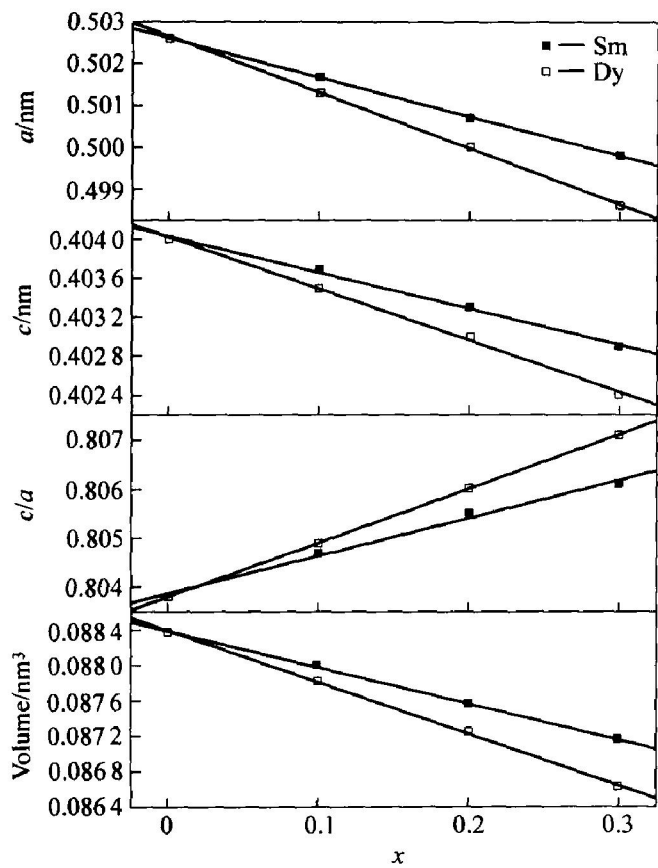


图 2 $\text{La}_{0.8-x}\text{RE}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.6}$ (RE= Sm, Dy, $0 \leq x \leq 0.3$) 合金主相的单胞尺寸

Fig. 2 Unit cell dimensions for matrix of $\text{La}_{0.8-x}\text{RE}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.6}$ (RE= Sm, Dy, $0 \leq x \leq 0.3$) alloys

表 1 $\text{La}_{0.8-x}\text{RE}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.6}$ (RE= Sm, Dy, $0 \leq x \leq 0.3$) 合金主相的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for matrix of $\text{La}_{0.8-x}\text{RE}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.6}$ (RE= Sm, Dy, $0 \leq x \leq 0.3$) alloys

Sample	Lattice constant			Unit cell volume/ nm ³
	a/ nm	c/ nm	c/ a	
$\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.6}$	0.502 6	0.404 0	0.803 8	0.088 38
Sm 0.1	0.501 7	0.403 7	0.804 7	0.088 00
Sm 0.2	0.500 7	0.403 3	0.805 5	0.087 56
Sm 0.3	0.499 8	0.402 9	0.806 1	0.087 16
Dy 0.1	0.501 3	0.403 5	0.804 9	0.087 82
Dy 0.2	0.500 0	0.403 0	0.806 0	0.087 25
Dy 0.3	0.498 6	0.402 4	0.807 1	0.086 63

2.2 $\text{La}_{0.8-x}\text{RE}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.6}$ 合金的气相储氢特性

图 3 所示为 $\text{La}_{0.8-x}\text{RE}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.6}$ (RE= Sm, Dy, $0 \leq x \leq 0.3$) 合金在室温 (298 K) 下的吸放

氢 $p-c-T$ 曲线。从图 3 可看出, 随着 Sm(Dy) 取代 La 量的增加, 合金的储氢量减小, 当 Sm(Dy) 取代量分别为 0.1、0.2、0.3 时, 合金的储氢量由 1.6% (质量分数) 分别减小到 1.57% (1.55%)、1.53% (1.5%)、1.48% (1.43%)。然而, 合金吸放氢的平台压力却呈现上升趋势, 这是由于 Sm(Dy) 取代 La 导致合金主相的单胞体积减小所致。研究表明^[19]: 储氢合金单胞体积的减小将增大合金吸放氢过程中的晶格体积变形和晶格应变能, 从而使合金吸放氢反应的平台压力增加。

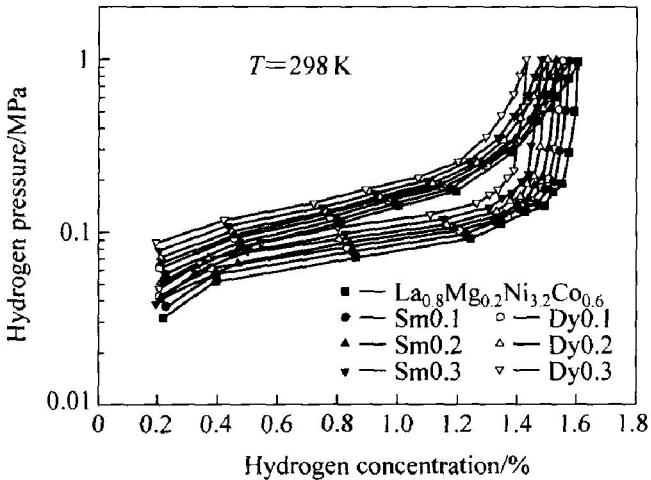


图 3 $\text{La}_{0.8-x}\text{RE}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.6}$ (RE= Sm, Dy, $0 \leq x \leq 0.3$) 合金的吸放氢 $p-c-T$ 曲线

Fig. 3 $p-c-T$ curves of $\text{La}_{0.8-x}\text{RE}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.6}$ (RE= Sm, Dy, $0 \leq x \leq 0.3$) alloys for hydrogen absorption and desorption

2.3 $\text{La}_{0.8-x}\text{RE}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.6}$ 合金的电化学性能

图 4 所示为 $\text{La}_{0.8-x}\text{RE}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.6}$ (RE= Sm, Dy, $0 \leq x \leq 0.3$) 合金电极放电曲线。随着 Sm(Dy) 取代 La 量的增加, 电极放电容量减小, 当 Sm(Dy) 取代量分别为 0.1、0.2、0.3 时, 电极容量由 380 mA·h/g 分别减小到 370(362)、355(334)、329(295) mA·h/g, 这是由于它们的储氢量减小所致。

图 5 显示了 $\text{La}_{0.8-x}\text{RE}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.6}$ (RE= Sm, Dy, $0 \leq x \leq 0.3$) 合金电极的倍率放电能力(用电极在不同放电电流下的放电容量与在 100 mA/g 下的容量之百分比来表示)。随着 Sm(Dy) 取代 La 量的增加, 电极高倍率放电能力提高, 当 Sm(Dy) 取代量分别为 0.1、0.2、0.3 时, 电极在放电电流为 1 200 mA/g 时的高倍率放电能力由 38% 分别提高到 40% (42.5%)、44% (46%)、49% (53%)。由

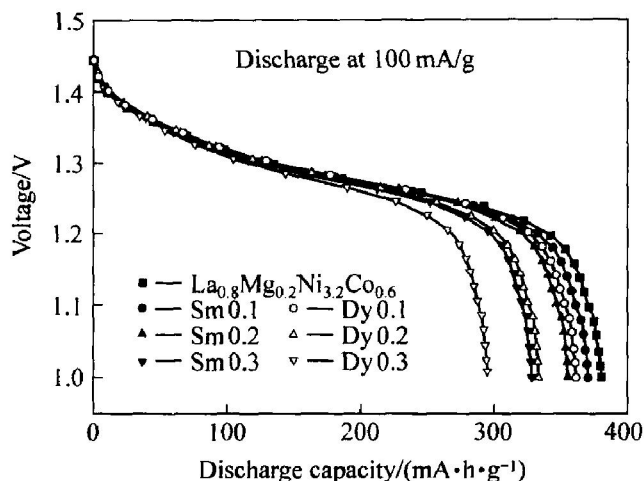
图 4 $\text{La}_{0.8-x}\text{RE}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.6}$ (RE= Sm, Dy, $0 \leq x \leq 0.3$) 合金电极放电曲线

Fig. 4 Discharge curves of

 $\text{La}_{0.8-x}\text{RE}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.6}$ (RE= Sm, Dy, $0 \leq x \leq 0.3$) alloy electrodes

于 Sm(Dy) 取代 La 导致合金主相的单胞体积减小, 从而使合金放氢的平台压力身高, 合金氢化物的稳定性减小, 放氢过程变得更加容易, 因而合金电极的高倍率放电能力得到改善。

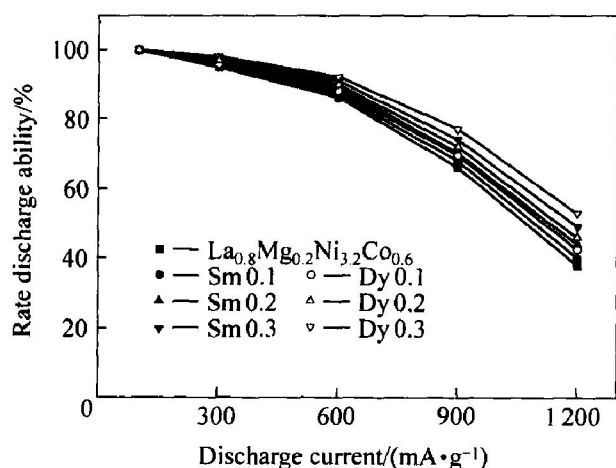
图 5 $\text{La}_{0.8-x}\text{RE}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.6}$ (RE= Sm, Dy, $0 \leq x \leq 0.3$) 合金电极倍率放电能力

Fig. 5 Rate discharge ability of

 $\text{La}_{0.8-x}\text{RE}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.6}$ (RE= Sm, Dy, $0 \leq x \leq 0.3$) alloy electrodes

图 6 所示为 $\text{La}_{0.8-x}\text{RE}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.6}$ (RE= Sm, Dy, $0 \leq x \leq 0.3$) 合金电极的循环稳定性。随着 Sm(Dy) 取代 La 量的增加, 电极循环稳定性提高, 当 Sm(Dy) 取代量分别为 0.1、0.2、0.3 时, 100 次充放电循环后的容量损失率由 20% 分别降低到 18% (17%)、16% (14%)、13% (11%)。一般认为, 在合金电极循环过程中, 合金氢化而引起的体积变

化与吸氢量成正比。由于 Sm(Dy) 取代 La 导致合金吸氢量减少, 使得合金氢化时的体积变化减小, 从而减轻了合金的粉化, 改善了合金电极的循环稳定性。

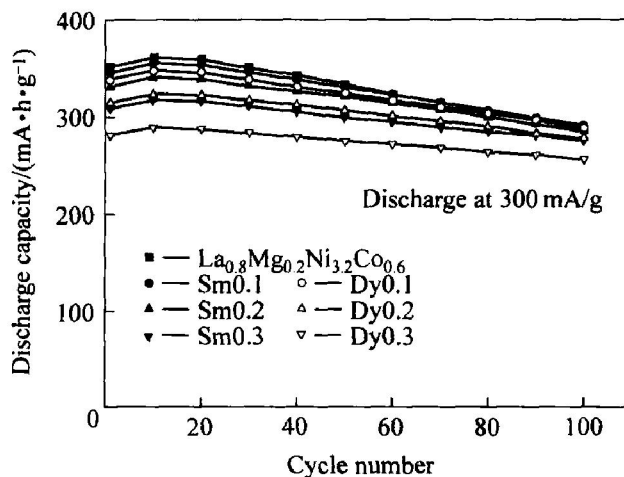
图 6 $\text{La}_{0.8-x}\text{RE}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.6}$ (RE= Sm, Dy, $0 \leq x \leq 0.3$) 合金电极循环稳定性

Fig. 6 Cycle stability of

 $\text{La}_{0.8-x}\text{RE}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.6}$ (RE= Sm, Dy, $0 \leq x \leq 0.3$) alloy electrodes

3 结论

1) $\text{La}_{0.8-x}\text{RE}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.6}$ (RE= Sm, Dy, $0 \leq x \leq 0.3$) 合金是由 LaNi_5 主相和 LaNi_3 第二相构成。随着 Sm(Dy) 取代 La 量的增加, 合金主相单胞沿 a 轴和 c 轴都产生线性收缩, 单胞体积也呈线性减小, 但单胞轴比 (c/a) 线性增加。

2) 随着 Sm(Dy) 取代 La 量的增加, 合金储氢量和放电容量减小, 当 Sm(Dy) 取代量分别为 0.1、0.2、0.3 时, 容量由 $380 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 分别减小到 370 (362)、355 (334)、329 (295) $\text{mA} \cdot \text{h/g}$, 但高倍率放电能力和循环稳定性得到改善, 100 次循环后的容量损失率由 20% 分别降低到 18% (17%)、16% (14%)、13% (11%)。

REFERENCES

- [1] Li C J, Wang X L. Investigations on the cycle stability and the structure of the $\text{MmNi}_{3.6}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.55}\text{Al}_{0.1}$ hydrogen storage alloy (I): measurements and analysis of the cycle stability and the phase structure[J]. J Alloys Comp, 1999, 284: 270-273.
- [2] Hu W K. Effect of microstructure, composition and nonstoichiometry on electrochemical properties of low-

- Co rare earth nickel hydrogen storage alloys[J]. *J Alloys Comp*, 1998, 279: 295 - 300.
- [3] Hu W K. Studies on cobalt-free AB₅ type hydrogen storage alloys[J]. *J Alloys Comp*, 1999, 289: 299 - 305.
- [4] Kadir K, Sakai T, Uahara I. Synthesis and structure determination of a new series of hydrogen storage alloys; RMg_2Ni_9 (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm and Gd) built from MgNi_2 Laves-type layers alternating with AB₅ layers[J]. *J Alloys Comp*, 1997, 257: 115 - 121.
- [5] Kadir K, Nuriyama N, Sakai T, et al. Structural investigation and hydrogen capacity of CaMg_2Ni_9 : a new phase in the AB₂C₉ system isostructural with LaMg_2Ni_9 [J]. *J Alloys Comp*, 1999, 284: 145 - 154.
- [6] Kadir K, Sakai T, Uahara I. Structural investigation and hydrogen capacity of YMg_2Ni_9 and $(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{-(MgCa)Ni}_9$: new phases in the AB₂C₉ system isostructural with LaMg_2Ni_9 [J]. *J Alloys Comp*, 1999, 287: 264 - 270.
- [7] Chen J, Takeshita H T, Tanaka H, et al. Hydriding properties of LaNi_3 and CaNi_3 and their substitutes with PuNi_3 -type structure[J]. *J Alloys Comp*, 2000, 302: 304 - 313.
- [8] Kohno T, Yoshida H, Kawashima F, et al. Hydrogen storage properties of new ternary system alloys: La_2MgNi_9 , $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$, $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ [J]. *J Alloys Comp*, 2000, 311: L5 - L7.
- [9] Tang R, Liu Y N. Study on the microstructure and the electrochemical properties of $\text{M}_{0.7}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.6}$ hydrogen storage alloy[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2003, 28 (8): 815 - 819.
- [10] Pan H G, Liu Y F, Gao M X, et al. The structural and electrochemical properties of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_x$ ($x = 3.0 - 5.0$) hydrogen storage alloys[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2003, 28 (11): 1219 - 1228.
- [11] Pan H G, Liu Y F, Gao M X, et al. An investigation on the structural and electrochemical properties of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_x$ ($x = 3.15 - 3.80$) hydrogen storage electrode alloys[J]. *J Alloys Comp*, 2003, 351: 228 - 234.
- [12] Liao B, Lei Y Q, Chen L X, et al. Effect of the La/Mg ratio on the structure and electrochemical properties of $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$ ($x = 1.6 - 2.2$) hydrogen storage electrode alloys for nickel metal hydride batteries[J]. *J Power Sources*, 2004, 129 (2): 358 - 367.
- [13] Kohno T, Yoshida H, Kanda M. Hydrogen storage properties of $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{M}_{0.1})_3$ alloys [J]. *J Alloys Comp*, 2004, 363: 254 - 257.
- [14] Liu Y F, Pan H G, Gao M X, et al. Effect of Co content on the structural and electrochemical properties of the $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.4-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_x$ hydride alloys (I): the structure and hydrogen storage[J]. *J Alloys Comp*, 2004, 376: 296 - 303.
- [15] Liu Y F, Pan H G, Gao M X, et al. Effect of Co content on the structural and electrochemical properties of the $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.4-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_x$ hydride alloys (II): electrochemical properties[J]. *J Alloys Comp*, 2004, 376: 304 - 313.
- [16] Liu Y F, Pan H G, Gao M X, et al. The effect of Mn substitution for Ni on the structural and electrochemical properties of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.55-x}\text{Co}_{0.45}\text{Mn}_x$ hydrogen storage electrode alloys[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2004, 29 (3): 297 - 305.
- [17] 刘丽琴, 唐 睿, 柳永宁. 稀土元素对 $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{-Co}_{0.6}$ 储氢合金性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13 (4): 871 - 875.
- LIU Li-qin, TANG Rui, LIU Yong-ning. Effects of rare earth elements on properties of $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{2.8}\text{-Co}_{0.6}$ hydrogen storage alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13 (4): 871 - 875.
- [18] Pan H G, Wei Q W, Gao M X, et al. Effect of the cerium content on the structural and electrochemical properties of the $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.875}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.525}$ ($x = 0 - 0.5$) hydrogen storage alloys[J]. *J Alloys Comp*, 2004, 373: 237 - 245.
- [19] 胡子龙. 贮氢材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 96 - 102.
- HU Zi-long. *Hydrogen Storage Materials*[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2002. 96 - 102.

(编辑 陈爱华)