

一种制备碳载高合金化 Pt-Ru 催化剂的方法

陈 煜¹ 唐亚文¹ 李 钢¹ 刘长鹏² 高 颖³ 邢 巍² 陆天虹^{*,1,2}

(¹ 南京师范大学化学与环境科学学院, 分析测试中心, 南京 210097)

(² 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

(³ 哈尔滨师范大学理学院化学系, 哈尔滨 150080)

摘要: 提出了在四氢呋喃(THF)和 H₂O 混合溶液中用一般的化学还原法在室温下制备碳载 Pt-Ru(Pt-Ru/C)催化剂的新方法。与在纯水中制得的 Pt-Ru/C 催化剂相比,其 Pt-Ru 粒子的合金化程度高、平均粒径较小且相对结晶度低,因此,该催化剂对甲醇氧化的电催化活性远高于在纯水中制得的 Pt-Ru/C 催化剂。高合金化程度的原因是 H₂PtCl₆ 和 RuCl₃ 在 THF 和 H₂O 混合溶液中的起始还原电位相近。此外,在 THF 和 H₂O 混合溶液中,THF 和 H₂O 的体积比的改变并不影响制得的 Pt-Ru/C 催化剂中 Pt-Ru 粒子的合金化程度,但对 Pt-Ru 粒子的粒径以及相对结晶度有较大影响。

关键词: 直接甲醇燃料电池; Pt-Ru/C 催化剂; 四氢呋喃; 合金化程度

中图分类号: O614.82*6; O614.82*1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2006)01-0059-06

Preparation of Carbon Supported High Alloying Pt-Ru Catalyst

CHEN Yu¹ TANG Ya-Wen¹ LI Gang¹ LIU Chang-Peng² GAO Ying³ XING Wei² LU Tian-Hong^{*,1,2}

(¹ College of Chemistry and Environment Science, Analysis and Testing Center, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

(² Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

(³ Department of Chemistry, Harbin Normal University, Harbin 150080)

Abstract: The Pt-Ru particles of the Pt-Ru/C catalyst were found to be with high alloying extent, small average size and low relative crystallinity when the Pt-Ru/C catalyst was prepared with the general chemical reduction method in the mixture solution of tetrahydrofuran (THF) and H₂O. The Pt-Ru/C catalyst thus prepared showed high electrocatalytic activity for methanol oxidation. In addition, it was found that the volume ratio of THE and H₂O did not affect the alloying extent, but did change the average size and the relative crystallinity of the Pt-Ru particles.

Key words: direct methanol fuel cell; Pt-Ru/C catalyst; tetrahydrofuran; alloying extent

直接甲醇燃料电池(DMFC)由于燃料来源丰富、价格低廉、便于储存和运输的优点,在小型化电源方面具有广阔的应用前景^[1]。由于 DMFC 中常用的阳极 Pt 催化剂对甲醇氧化的电催化活性较低,而且还易被甲醇氧化的中间产物毒化,因此,研究对甲醇氧化有高电催化活性和抗中毒能力的阳极催化剂是目

前 DMFC 研究的热点^[2]。已有许多文章报道 Pt 与过渡金属的复合催化剂,如 Pt-Ru、Pt-Sn、Pt-Mn、Pt-Ir、Pt-Rh 等对甲醇氧化有高电催化活性和好的抗中毒能力^[2-4]。其中,Pt-Ru 复合催化剂的性能最好。对于金属复合催化剂,除了催化剂粒子的平均粒径、结晶度和电化学活性表面积等因素影响电催化剂性能

收稿日期:2005-06-20。收修改稿日期:2005-11-15。

科技部“863”基金(No.2003AA517060)、国家自然科学基金(No.20373068,20433060,20573057,20573029)、江苏省科技厅高新技术基金(No.BG2003022)、江苏省教育厅基金(No.JH02-080、05KJB150061)和国家“211”工程资助项目。

*通讯联系人。E-mail: tianhonglu@263.net; Tel: 025-83598031

第一作者:陈 煜,男,29岁,硕士研究生;研究方向:直接醇类燃料电池。

外,合金化程度也是决定电催化剂性能的一个重要因素。Gasteiger^[5]和 Iwasita^[6]都报道了合金化的 Pt-Ru 催化剂对甲醇的催化效果要优于简单混合的 Pt-Ru 催化剂。但常温下一般不易制得高合金化程度的 Pt-Ru 催化剂,如 Antolini^[7]以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 为还原剂在 60 °C 下制备了 Pt 和 Ru 原子比为 1:1 的 Pt-Ru/C 催化剂,但只有 4% 的 Ru 形成了 Pt-Ru 合金。在经 700 °C 高温处理后,催化剂的合金化程度增加到 33%。然而,高温处理通常会使金属粒子发生聚集,导致催化剂粒子的粒径显著增大,电催化活性降低。

本文首次报道了在 THF 和 H_2O 的混合溶液中,在室温下用普通的化学还原法制备的 Pt-Ru/C 催化剂中 Pt-Ru 粒子的合金化程度很高,并且平均粒径较小,因而对甲醇氧化有高的电催化活性。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

Vulcan XC-72 活性碳(粒径 30 nm,美国 Cabot 公司)、Nafion 溶液(5%(wt),美国 Aldrich 化学公司产品),其余试剂均为分析纯试剂,所有溶液均用三次蒸馏水配制。

电化学测量用 CHI600 电化学分析仪(美国 CHI 仪器公司)和常规的三电极电化学池进行。透射电子显微镜(TEM)照片用 100 kV 分析型 JEM-1011 透射电子显微镜(日本电子公司)拍摄。X-射线衍射谱(XRD)测量用 D/max-rC 型转靶 X 射线衍射仪(日本理学公司)进行,管压 40 kV,管流 100 mA,Cu $K\alpha$ 射线源为光源。用 Vantage IV 型 X 射线能谱仪(美国热电公司)进行 X 射线能量色散谱(EDS)测量。紫外可见(UV-Vis)吸收光谱用德国 Perkin-Elmer 公司的 Lambda17 型 UV-Vis 吸收光谱仪记录。

1.2 Pt-Ru/C 催化剂制备

将 60 mg Vulcan XC-72 活性碳、10 mL 不同体积比的 THF 和 H_2O 的混合溶液、1.32 mL $0.039 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2PtCl_6 水溶液、0.52 mL $0.096 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ RuCl_3 水溶液混合,搅拌 20 h。在室温下(10 °C)缓慢滴加 10 mL $0.07 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaBH_4 和 $0.025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 的混合溶液,继续搅拌 1 h,以保证 Pt 和 Ru 前体完全还原。然后在 60 °C 低压干燥除去溶剂后,用三次水洗涤到无 Cl^- 为止,再用乙醇和水的混合溶液洗涤,在 60 °C 烘箱中真空干燥得 Pt-Ru/C 催化剂。将用 THF 和 H_2O 的体积比分别为 0:10、3:7、5:5 和 10:0 的混合溶液制得的 Pt-Ru/C 催化剂分别标记为 Pt-

Ru/C-0、Pt-Ru/C-3、Pt-Ru/C-5 和 Pt-Ru/C-10。其中加入的 Pt-Ru 质量分数为 20%,Pt 和 Ru 原子比为 1:1。

1.3 电化学测量

在电化学测量中,用 Pt 片作为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,文中所引用的电位均相对于 SCE。直径为 3 mm 的玻璃碳电极作工作电极的基体,每次实验前,将玻璃碳电极依次用 5# 金相砂纸、0.3 μm 和 0.05 μm 的 Al_2O_3 粉磨至镜面,超声波清洗,最后用三次蒸馏水淋洗干净。

在 H_2PtCl_6 和 RuCl_3 的电化学测量中,玻璃碳电极为工作电极。实验在 10 ± 1 °C 进行,电位扫描速率为 $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。在测量 Pt-Ru/C 催化剂对甲醇氧化的电催化活性时,将 8 mg Pt-Ru/C 催化剂与 3.25 mL 含 20% 乙醇 + 73.75% 水 + 6.25% Nafion(5%)的混合溶液(体积比)配成 $2.46 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的悬浮液。超声波分散 30 min,移取 4 μL 悬浮液至电极表面,40 °C 干燥,制得的工作电极表面的 Pt-Ru 载量为 $28 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。电解液为 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 + $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CH_3OH 溶液。实验过程在 36 ± 1 °C 进行,电位扫描速率为 $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。每次测量前向电解液中通 15 min 高纯氮以驱除溶液中的氧,并在实验过程中继续通氮以保持溶液上方的惰性气氛。

2 结果与讨论

2.1 Pt-Ru/C 催化剂的物性表征

图 1 为 Pt-Ru/C-5 催化剂的 EDS 谱。结果表明,Pt-Ru/C-5 催化剂中的 Pt-Ru 质量分数为 19.2%,Pt 和 Ru 的原子比为 49:51。Pt-Ru/C-0、Pt-Ru/C-3 和 Pt-Ru/C-10 催化剂的 EDS 分析结果与 Pt-Ru/C-5 催化剂的基本相同,Pt-Ru 质量分数也均在 19.2% 左右,Pt 和 Ru 的原子比均接近 1:1。这与由加入 H_2PtCl_6

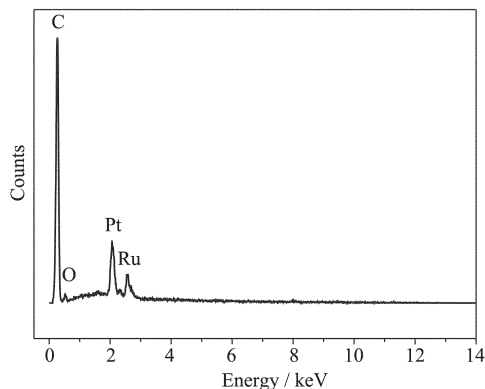


图 1 Pt-Ru/C-5 催化剂的 EDS 谱

Fig.1 EDS spectrum of the Pt-Ru/C-5 catalyst

和 RuCl_3 的量计算而得的值基本相同,表明 H_2PtCl_6 和 RuCl_3 基本上完全被还原为 Pt 和 Ru。

图 2 是 4 种 Pt-Ru/C 催化剂的 XRD 图。在各 XRD 图中,在 2θ 角为 24.6° 处都出现了碳(002)的衍射峰,在 40.1° 、 46.4° 、 68.1° 和 82.1° 附近出现了相应于 Pt 的(111)、(200)、(220)、(311)晶面衍射峰,表明所得到的 Pt-Ru 粒子为面心立方结构,但没有观察到 Ru 和其氧化物的衍射峰。通过 Scherrer 公式^[6]利用 Pt(220)衍射峰和其半峰宽可计算出 Pt-Ru/C 催化剂中 Pt-Ru 粒子的平均粒径(d_{XRD})。用 Antolini^[7]的方法,根据 Pt(111)衍射峰峰高(I_{h})与碳衍射峰峰高(I_{c})的比可计算 Pt-Ru 粒子的相对结晶度,计算结果列于表 1。由表 1 可见,4 种 Pt-Ru/C 催化剂中 Pt-Ru 粒子的平均粒径(d_{XRD})和相对结晶度与制备催化剂时所用的混合溶液中 THF 和 H_2O 的体积比有关。当溶液中不加 THF 时,制得的催化剂的 d_{XRD} 最大,相对结晶

度也最高。当体积比为 5:5 时, d_{XRD} 最小,相对结晶度最低。

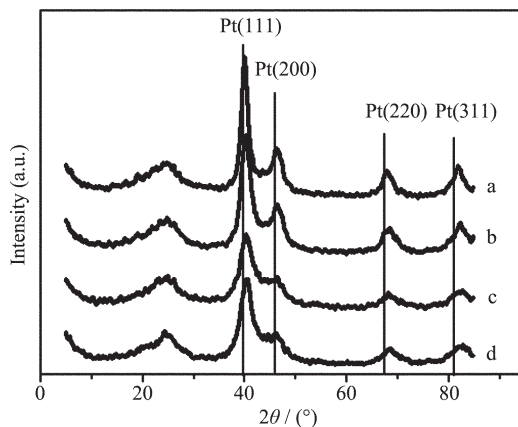


图 2 不同 Pt-Ru 催化剂的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the (a) Pt-Ru/C-0, (b) Pt-Ru/C-3, (c) Pt-Ru/C-5 and (d) Pt-Ru/C-10 catalysts

表 1 不同 Pt-Ru/C 催化剂中 Pt-Ru 粒子的结构数据

Table 1 Structural data of in the different Pt-Ru/C catalysts

Catalyst	Relative crystallinity	$d_{\text{XRD}} / \text{nm}$	$d_{\text{TEM}} / \text{nm}$	$2\theta_{\text{max}} / (^\circ)$	a / nm	x_{Ru}
Pt-Ru/C-0	3.45	8.4	8.6	68.006	0.389 58	0.140
Pt-Ru/C-3	2.78	4.6	4.9	68.497	0.387 13	0.357
Pt-Ru/C-5	1.92	3.2	3.4	68.486	0.387 18	0.352
Pt-Ru/C-10	2.27	3.6	3.8	68.460	0.387 31	0.342

根据 Vegard 定律,由于 Ru 的原子半径比 Pt 的小,因此,Ru 进入 Pt 晶格后,就会导致衍射峰向大角度方向移动,Pt 的晶格常数减小^[7]。与纯 Pt 面心立方晶体的衍射峰峰位(JCPDS,Card 04-0802,图 2 中竖线)相比,4 种 Pt-Ru/C 催化剂的 Pt 衍射峰峰位都向大角度方向移动,表明部分 Ru 取代了 Pt 晶体中的 Pt 原子,形成了 Pt-Ru 合金。由于石墨碳在 43° 和 82° 左右均出现特征衍射峰,Pt 的(111)、(200)、(311)晶面的衍射峰与石墨碳的衍射峰有一定重叠。只有 68° 处的 Pt(220)晶面的衍射峰不受碳载体的干扰。所以一般都选用不受载体干扰的 Pt(220)晶面衍射峰的数据,来计算 Pt-Ru 合金的晶格参数。为使计算精确,用在 $60^\circ \sim 75^\circ$ 的 2θ 角范围内对这 4 种 Pt-Ru/C 催化剂进行精细扫描后所得的 XRD 图(图 3)中 Pt(220)的晶面衍射峰的 2θ 值($2\theta_{\text{max}}$),计算 Pt-Ru/C 催化剂中 Pt-Ru 粒子的晶格常数(a)^[9],然后根据 a 计算 Pt-Ru 合金中 Ru 的原子分数(x_{Ru})^[7]。与 Pt/C 催化剂中 Pt 粒子的 Pt(220)晶面衍射峰^[7](图 3 中竖线)相比,清晰的显示出 4 种 Pt-Ru/C 催化剂的 Pt 衍射峰

峰位都向大角度方向移动,再次表明形成了 Pt-Ru 合金,但衍射峰峰位向大角度方向移动的程度不同,表明 Pt-Ru 合金化程度不同。由图 3 得到的 4 种 Pt-Ru/C 催化剂中 Pt-Ru 粒子的 Pt(220)晶面衍射峰的 $2\theta_{\text{max}}$ 和计算得出的相应的 a 和 x_{Ru} 都列于表 1 中。由

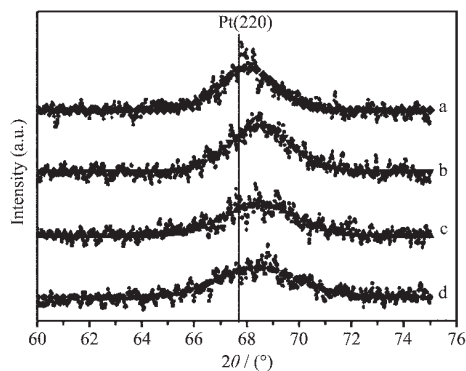


图 3 在 $60^\circ \sim 75^\circ$ 的 2θ 范围内,不同 Pt-Ru/C 催化剂的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of the (a) Pt-Ru/C-0, (b) Pt-Ru/C-3, (c) Pt-Ru/C-5 and (d) Pt-Ru/C-10 catalysts in the 2θ range of $60^\circ \sim 75^\circ$

表 1 可见,溶液中 THF 的加入使制得的 Pt-Ru 催化剂中 Pt-Ru 粒子的合金化程度大大提高,但 Pt-Ru/C-3、Pt-Ru/C-5 和 Pt-Ru/C-10 催化剂中 Pt-Ru 粒子的合金化程度相似,表明 THF 加入的量基本上与合金化程度无关。

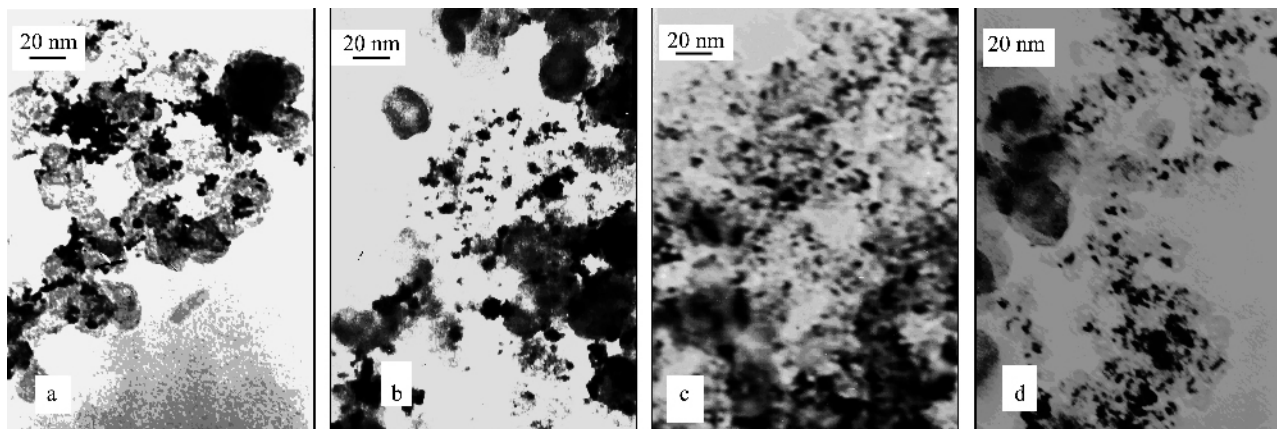


图 4 不同 Pt-Ru/C 催化剂的 TEM 照片

Fig.4 TEM images of the (a) Pt-Ru/C-0, (b) Pt-Ru/-3, (c) Pt-Ru/C-5 and (d) Pt-Ru/C-10 catalysts

2.2 高合金化 Pt-Ru/C 催化剂的成因

图 5 为 $4.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2PtCl_6 分别在水及体积比为 5:5 的 THF 和 H_2O 的混合溶液中($0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 为支持电解质)在玻碳电极上的线性扫描曲线。由图 5 曲线 a 可见, H_2PtCl_6 在纯水溶液中的起始还原电位位于 0.3 V 附近,而在混合溶液中的起始还原电位位于 0.07 V 附近(图 5 曲线 b),比在纯水溶液中负移了 230 mV,起始还原电位的负移说明 H_2PtCl_6 和 THF 可能形成了配合物,导致还原电位的负移。

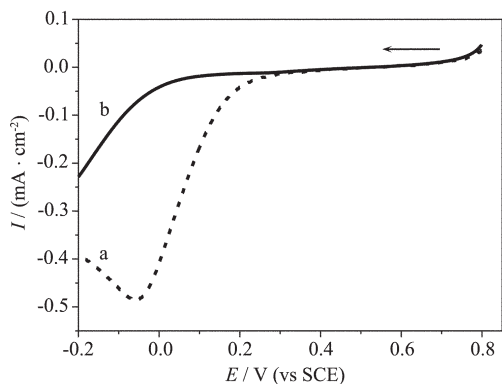


图 5 H_2PtCl_6 在水及体积比为 5:5 的 THF 和 H_2O 混合溶液中在玻碳电极上的线性扫描曲线

Fig.5 Linear sweeping voltammograms of $4.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2PtCl_6 in (a) H_2O and (b) mixture solution of THF and H_2O with the volume ratio of 5:5 at the glassy carbon electrode

图 4 是 4 种 Pt-Ru/C 催化剂的 TEM 照片。由图 4 统计出不同催化剂中 Pt-Ru 粒子的平均粒径(d_{TEM})数据也列于表 1。由 TEM 测得的 Pt-Ru 粒子的平均粒径与从 XRD 计算得出的 Pt-Ru 粒子的平均粒径很相近,表明测得的数据是可靠的。

图 6 是 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2PtCl_6 的水及 THF 溶液的 UV-Vis 吸收光谱。由图 6 可见,在水中, H_2PtCl_6 的吸收峰在 185 nm 和 260 nm 处,而在 THF 中,2 个吸收峰分别位于 202 nm 和 273 nm 处,这进一步证明 THF 与 H_2PtCl_6 形成了配合物。

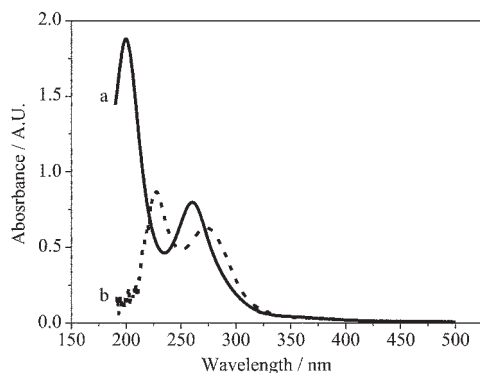


图 6 H_2PtCl_6 在 H_2O 和 THF 中的 UV-Vis 吸收光谱

Fig.6 UV-Vis absorption spectra of $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2PtCl_6 in (a) H_2O and (b) THF

图 7 为 $4.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ RuCl_3 分别在水及体积比为 5:5 的 THF 和 H_2O 的混合溶液中($0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 为支持电解质)在玻碳电极上的线性扫描曲线。由图 7 曲线 a 和 b 可见,2 条曲线中 RuCl_3 的还原峰峰电位基本相同,还原到 Ru^0 的第二还原峰的起始还原电位在 0.07 V 左右,基本上与 H_2PtCl_6 在 THF 和 H_2O 混合溶液中的起始还原电位相同。这说明在 THF 和 H_2O 混合溶液中,Pt 和 Ru 基本上可在

相同的电位下还原得到,因此,在混合溶液中制得的 Pt-Ru/C 催化剂中,Pt-Ru 粒子的合金化程度较高。而在水溶液中,两者的起始还原电位相差 230 mV 左右,因此,一般 Pt 容易先被还原得到,因此,制得的 Pt-Ru/C 催化剂的合金化程度较低。

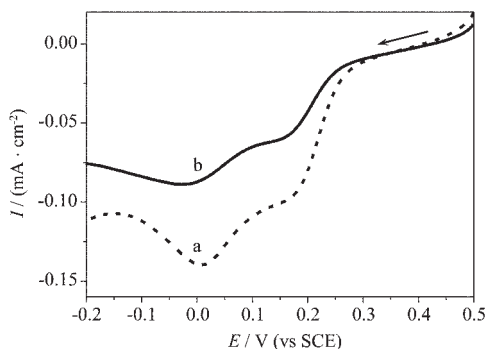


图 7 RuCl_3 在水及体积比为 5:5 的 THF 和 H_2O 混合溶液中在玻碳电极上的线性扫描曲线

Fig.7 Linear sweeping voltammograms of $4.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ RuCl_3 in (a) H_2O and (b) the mixture solution of THF and H_2O with the volume ratio of 5:5 at the glassy carbon electrode

2.3 不同 Pt-Ru/C 催化剂对甲醇氧化的电催化活性

图 8 为 4 种 Pt-Ru/C 催化剂电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线。由图可观察到,在不同 Pt-Ru/C 催化剂电极上,正扫时的甲醇氧化峰都出现在 0.47 V 左右,但峰电流不同。相应于 Pt-Ru/C-5、Pt-Ru/C-10、Pt-Ru/C-3 和 Pt-Ru/C-0 催化剂的峰电流分别为 2.27、2.04、1.12 和 $0.88 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,表明不同 Pt-Ru/C 催化剂对甲醇氧化的电催化活性次序为 Pt-Ru/C-5>Pt-Ru/C-10>

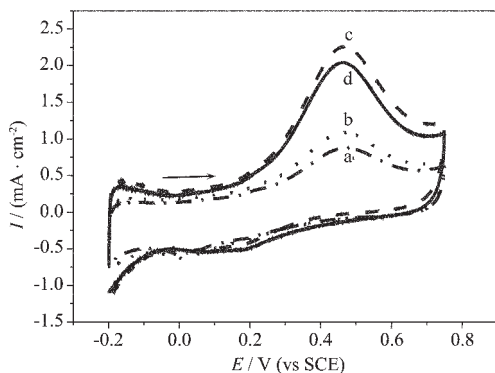
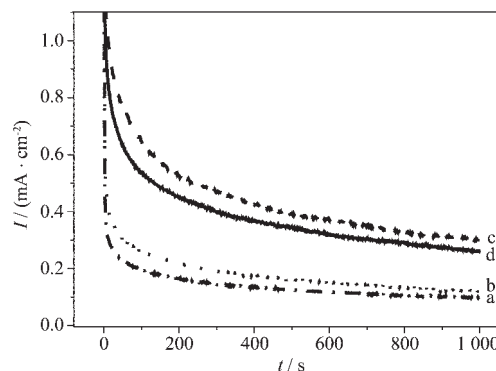


图 8 甲醇在不同 Pt-Ru/C 催化剂电极上的循环伏安曲线

Fig.8 Cyclic voltammograms of the $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3OH solution at the (a) Pt-Ru/C-0, (b) Pt-Ru/C-3, (c) Pt-Ru/C-5 and (d) Pt-Ru/C-10 catalyst electrodes

Pt-Ru/C-3>Pt-Ru/C-0。

图 9 为 4 种 Pt-Ru/C 催化剂电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中,电位恒定在 0.4 V 时的计时电流曲线。由图可见,在达到相对稳定状态时,相应于不同 Pt-Ru/C 催化剂的电流密度为 Pt-Ru/C-5>Pt-Ru/C-10>Pt-Ru/C-3>Pt-Ru/C-0。



Fixed potential: 0.40 V

图 9 甲醇在不同 Pt-Ru/C 催化剂电极在 0.4 V 时的计时电流曲线

Fig.9 Chronoamperometric curves of the $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3OH solution at the (a) Pt-Ru/C-0, (b) Pt-Ru/C-3, (c) Pt-Ru/C-5 and (d) Pt-Ru/C-10 catalysts electrodes

3 结 论

当在 THF 和 H_2O 混合溶液用化学还原法来制备 Pt-Ru/C 催化剂时,可能由于 H_2PtCl_6 能与 THF 形成配合物而使 H_2PtCl_6 和 RuCl_3 的起始还原电位相近,在 THF 和 H_2O 混合溶液制得的 Pt-Ru/C 催化剂中的 Pt-Ru 粒子具有高的合金化程度。混合溶液中 THF 和 H_2O 体积比的变化并不影响合金化的程度,但会改变 Pt-Ru/C 催化剂中 Pt-Ru 粒子的平均粒径和相对结晶度。当 THF 和 H_2O 体积比为 5:5 时,Pt-Ru 粒子的平均粒径最小,为 3.2 nm 左右,相对结晶度最低,为 1.92。因此,在体积比为 5:5 的 THF 和 H_2O 混合溶液中制得的 Pt-Ru/C 催化剂,由于其 Pt-Ru 粒子的合金化程度高,平均粒径小和相对结晶度低而显示出对甲醇氧化的高的电催化活性。由于该制备方法比较简单,制得的 Pt-Ru/C 催化剂的性能好,所以有望得到实际的应用。

参考文献:

[1] CHEN Wei-Xiang(陈卫祥), YU Gui-Yan(俞贵艳), ZHAO Jie

- (赵 杰), et al. *Wuji Huaxue Xuebao*(Chinese J. Inorg. Chem.), **2004**,**20**(12):1467~1470
- [2] Hogarth M P, Hards G A. *Platinum Metals Rev.*, **1996**,**40**: 150~152
- [3] Aricò A S, Creti P, Kim H, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**:3950~3959
- [4] Abdel Rahim M A, Khalil M W, Hassan H B. *J. Appl. Electrochem.*, **2000**,**30**:1151~1155
- [5] Gasteiger H A, Markovic N, Ross P N, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1994**,**141**:1795~1803
- [6] Iwasita T, Hoster H, John-Anacker A, et al. *Langmuir*, **2000**, **16**:522~529
- [7] Antolini E, Cardellini F. *J. Alloys Compounds*, **2001**,**315**:118~122
- [8] White J H, Sammells A F. *J. Electrochem. Soc.*, **1993**,**140**: 2167~2176
- [9] Radmilovic V R, Gasteiger H A, Ross J P N. *J. Catalysis*, **1995**,**154**:98~106