• 研究论文 •

反相气相色谱法探究铜镁铝水滑石的表面性质

付晓微 倪哲明* 刘 娇

(浙江工业大学化学工程与材料学院 杭州 310032)

摘要 采用共沉淀法合成了 $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}$ ($x=0\sim3$), 利用 FTIR 及 IGC 法(反相气相色谱法)对合成的样品进行测试和表征, 并结合计算机模拟的结果来探讨铜镁铝水滑石的表面性质. 结果表明, 随 Cu^{2+} 含量的增加, 铜镁铝水滑石表面吸附自由能及表面能色散组分增加, 稳定性下降, 这可能由于 Cu^{2+} 本身具有的 Jahn-Teller 畸变会很大程度地影响层板的稳定性, 导致含铜水滑石体系的稳定性降低; 随着 Cu^{2+} 含量的增加, 水滑石表面碱性先减小后增大.

关键词 反相气相色谱法; 铜镁铝水滑石; 表面性质

Surface Characterization of Copper-Aluminum-Magnesium Hydrotalcites Investigated by Inverse Gas Chromatography

Fu, Xiaowei Ni, Zheming* Liu, Jiao

(College of Chemical Engineering and Material Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032)

Abstract $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}$ have been synthesized by coprecipitation, then characterized by FTIR and inverse gas chromatography (IGC). Surface characterization of CuMgAl hydrotalcites has been investigated, link up with outcome of computer simulation. With increasing amounts of Cu^{2+} , surface free energy and the dispersive component of the surface energy increase, then the chemical stability of the system become worse, this may attribute to Jahn-Teller distortion of Cu^{2+} which affect stability of brucite-like layers, to a large extent; the alkalinescence of hydrotalcites decrease originally, then increase with increasing amounts of Cu^{2+} .

Keywords inverse gas chromatography; copper-aluminum-magnesium hydrotalcites; surface characterization

水滑石是一类阴离子粘土, 由带正电的金属氢氧化物层与层间阴离子通过主客体作用形成, 金属氢氧化物层由二价和三价金属离子组成, 层板具有可调变性, 可引入过渡金属, 如 Cu, Ni, Co 等, 形成具有催化活性的类水滑石, 这类水滑石及其焙烧产物经常被用作催化剂^[1,2].

目前, 含铜水滑石已被用于催化二甲醚, 甲烷, 生物乙醇^[3~5]等反应中, 鉴于含铜水滑石的催化性能较好, 近几年对含铜水滑石的研究也较多, Xu 等^[6]研究发现 300 °C 时 CuNiMgAl-LDHs 催化活性最佳, 此时出现了高分散性的单质铜粒子; Kang 等^[7]研究 CuMgAl-LDHs

对氮氧化物的吸附, 结果表明其对氮氧化物有很好的贮存性是由于 CuMgAl-LDHs 水滑石混合氧化物中 CuO 活性组分起到了 NO 氧化作用, 促进了氮氧化物以硝酸盐方式储存在催化剂上; Zhu 等^[8]研究了 CuMgAl-LDHs 对聚氯乙烯的热稳定性的影响, 发现添加水滑石 3% 时, MgAl-LDHs/PVC , MgCuAl-LDHs/PVC 的热稳定时间分别是纯 PVC 的 3 倍、5 倍. 现阶段, 对含铜水滑石的研究集中在催化、吸附及阻燃抑烟方面, 而物质的性质亦体现在表面性质上, 且物质的表面性质对物质在诸多领域中的应用有着重要的影响, 因此有必要利用 IGC 法来探究含铜水滑石的表面性质.

* E-mail: jchx@zjut.edu.cn; Tel.: 0571-88320373

Received December 29, 2011; accepted March 9, 2012.

IGC 法最初被用于研究聚合物与探针分子间的相互作用, 以及聚合物与聚合物之间的相容性, 近年来一些研究者将这一技术推广到高岭土、蒙脱土、海泡石、硅石等^[9~12]无机材料的研究中. 本课题组曾用 IGC 法研究了镁铝复合氧化物和镁铝混合氧化物表面性质上的差异、镁铝水滑石及改性产物的表面性质^[13,14], 本文利用反相气相色谱法对含铜水滑石进行表征, 探究含铜水滑石的表面性质.

另外, 本文结合计算机模拟的研究结果进行讨论, 本课题组^[15,16]曾采用密度泛函理论对三元含铜水滑石进行了计算机模拟, 研究了体系的畸变结构和稳定性, 通过从理论上分析并解释体系的 Jahn-Teller 效应, 为进一步设计和制备多种具有 Jahn-Teller 效应的金属氧化物提供理论参考.

1 实验部分

1.1 样品制备

采用双滴共沉淀法合成 $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}$ ($x=0\sim3$), 将 6.025 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.025 mol), 12.82 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.05 mol), 9.38 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.025 mol) 加入到 120 mL 去离子水中, 制成 A 溶液. 将 8 g NaOH (0.2 mol), 1.59 g Na_2CO_3 (0.015 mol) 于 100 mL 去离子水中, 为 B 溶液. 将溶液 A 和 B 滴加到三口烧瓶中, 同时强力搅拌, 保持 pH 值在 9~10, 滴加完毕后继续搅拌 1 h, 在 50 °C 下晶化, 18 h 抽滤、洗涤、干燥, 得到样品 $\text{CuMg}_2\text{Al-LDHs}$.

改变 Cu, Mg, Al 物质的量比, 按照上述方法合成样品 $\text{Cu}_2\text{MgAl-LDHs}$, $\text{Mg}_3\text{Al-LDHs}$ 及 $\text{Cu}_3\text{Al-LDHs}$.

1.2 试剂与仪器

所用探针分子: 正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷为非极性探针分子, 二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、苯为极性探针分子, 所用试剂均为分析纯.

GC7890(II)型气相色谱仪(天美仪器公司), N-2000 通道色谱工作站.

1.3 样品表征

色谱柱制备: 所用的色谱柱为不锈钢柱, 长度 15 cm, 内径 0.2 cm. 用丙酮清洗色谱柱, 自然晾干后, 填入不同配比的 $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}$ ($x=0\sim3$), 在 443 K 下通氮气老化 1 h.

IGC 分析: 在装有热导池检测器(TCD)的 GC7890(II)型气相色谱仪上, 以氮气做载气, 用皂膜流量计于室温下测定载气流速. 载气流量 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 检测器温度 453 K, 气化室温度为 453 K, 柱温范围为 403~433 K. 用微量进样器进样, 进样量为 0.2 μL , 色谱工作

站收集色谱峰并记录相应探针分子在材料上的保留时间.

采用 Bruker Vector 22 型傅里叶变换红外光谱仪分析样品的结构(样品与 KBr 的质量比为 1/100).

2 结果与讨论

2.1 FTIR

图 1 中四个样品在 3442~3467 cm^{-1} 处的吸收峰, 主要是由层板羟基及层间水分子伸缩振动重叠而成的, 与自由态 OH (3600 cm^{-1}) 相比, 此峰向低波数移动, 表明层间水与层板羟基或层间碳酸根之间存在较强的氢键作用. 随着 Cu^{2+} 取代 Mg^{2+} 的增加, 层间水振动向低波数移动, 发生红移, 说明氢键的强度随 Cu^{2+} 浓度的增加而增加.

图 1 $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}$ ($x=0\sim3$) 的 FTIR 图谱

Figure 1 FTIR spectra for $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}$ ($x=0\sim3$)

(a) $\text{Mg}_3\text{Al-LDHs}$; (b) $\text{Mg}_2\text{CuAl-LDHs}$; (c) $\text{MgCu}_2\text{Al-LDHs}$; (d) $\text{Cu}_3\text{Al-LDHs}$

将图中的振动峰列于表 1 中.

表 1 $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}$ ($x=0\sim3$) 的 FTIR 数据

Table 1 FTIR data of $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}$ ($x=0\sim3$)

	层板羟基及层 间水伸缩振动	H_2O 弯曲振动	CO_3^{2-} 对称振动	M-O-M 振动
$\text{Mg}_3\text{Al-LDHs}$	3451	1629	1382	441
$\text{Mg}_2\text{CuAl-LDHs}$	3451	1635	1384	439
$\text{MgCu}_2\text{Al-LDHs}$	3448	1635	1386	441
$\text{Cu}_3\text{Al-LDHs}$	3442	1635	1384	461

由于水滑石表面吸附水和层间空隙插入了一定数量的水, 因此, 在 1635 cm^{-1} 附近出现结晶水的弯曲振动峰. 层间 CO_3^{2-} 的振动位置在 1384~1386 cm^{-1} , 与自由态 CO_3^{2-} (1430 cm^{-1}) 相比, 此峰向低波数移动, 也表明层间 CO_3^{2-} 与层间水分子存在氢键作用. 随着 Cu^{2+} 的增加, 层间 CO_3^{2-} 基本没有变化, 表明 Cu^{2+} 增加没有明

显改变层间 CO_3^{2-} 所处的化学环境. 随着 Cu^{2+} 取代 Mg^{2+} 的增加, 金属氧键振动峰向高波数发生微小移动, 这是由于理论上 $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}$ 体系中 Al 的电荷布居为 1.370~1.660 e , Mg 的电荷布居为 1.680~2.010 e , Cu 的电荷布居为 0.520~0.863 e , 说明了在该体系中, 金属阳离子与其它阴离子的静电作用力大小顺序为: $\text{Mg}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Cu}^{2+}$; Al—O 间的重叠布居数为 0.338~0.420 e , Mg—O 间的重叠布居数为 -0.982~-0.848 e , Cu—O 间的重叠布居数为 0.174~0.263 e , 说明了键的强弱顺序为: $\text{Mg—O} > \text{Al—O} > \text{Cu—O}$ [16], 因此, Cu^{2+} 增加导致样品的能量减小, 向高波数移动.

2.2 表面吸附自由能

在此实验条件下, 吸附数据遵循亨利定律, 吸附自由能可由下面公式计算出:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{V_N P_0}{\pi_0 m S} \right) \quad (1)$$

$$\text{其中: } V_N = (t_R - t_m) \cdot F_a \cdot \frac{P_0 - P_w}{P_0} \cdot \frac{T}{T_a} \cdot J \quad (2)$$

$$J = \frac{3}{2} \left[\frac{(p_i/p_0)^2 - 1}{(p_i/p_0)^3 - 1} \right] \quad (3)$$

式中, $V_N(\text{mL})$ 为净保留体积, R 为理想气体常数, $T(\text{K})$ 为柱温, $P_0(\text{kPa})$ 为标准状态下探针分子的饱和蒸汽压, $\pi_0(\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$ 是固体表面二维铺张压, $m(\text{g})$ 为柱中固定相的质量, $S(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 为固定相比表面积, $t_R(\text{min})$ 为探针分子的保留时间, t_m 为死时间, $F_a(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$ 为室温 T_a 下在柱末端测得的载气流速, $P_w(\text{MPa})$ 是室温下水的饱和蒸汽压, J 为 James-Martin 压力校正因子, $p_i(\text{MPa})$ 和 $p_0(\text{MPa})$ 分别为色谱柱的进、出口压力.

表 2 中水滑石表面吸附自由能均小于零, 说明正构烷烃吸附在固体表面的反应常温下可以自发进行. 纵向比较表 2 中数据, 表面吸附自由能随着正构烷烃中碳原子数的增加而减小, 这是由于随着碳链长度的增加, 烷烃分子越难进入水滑石的结构中, 越不容易被吸附. 横向比较表 2 中数据, 随着 Cu^{2+} 取代 Mg^{2+} 的增加, 表面吸

附自由能逐渐增大, 可能由于 Cu^{2+} 的加入, 导致层板重新构建, 吸附能力增强.

2.3 表面能色散组分

$$\gamma_s^D = \frac{1}{\gamma_{\text{CH}_2}} \cdot \left(\frac{-\Delta G_{\text{CH}_2}}{2 \cdot N \cdot a_{\text{CH}_2}} \right)^2 \quad (4)$$

N 为 Avogadro 常数 $= 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, ΔG_{CH_2} 表示吸附自由能的增量, 可以通过一定温度下, 正构烷烃分子在固定相表面的 $RT \ln V_N$ 与正构烷烃分子链中的碳原子数成线性关系, 由直线斜率获得, a_{CH_2} 为被吸附单个亚甲基与聚合物接触部分的面积 (0.06 nm^2), γ_{CH_2} 为仅由 CH_2 基团组成固体的表面能, 以聚乙烯 ($35 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, 20°C) 作为标准, 其表面能与温度的关系为: $\gamma_{\text{CH}_2} = 36.8 + 0.058(293 - T)$.

由图 2 中的线性相关系数, 可以看出四类材料的 $RT \ln V_N$ 与正构烷烃含碳原子数均呈良好的线性关系 (直线斜率反映了吸附自由能增量的大小), 说明 ΔG_{CH_2} 数据可靠, 用它来计算 γ_s^D 的置信度高.

图 2 不同温度下 $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}$ ($x=0\sim3$) 表面的 $RT \ln V_N$ 随正构烷烃所含碳原子数的变化

Figure 2 Plot of $RT \ln V_N$ values versus carbon number at different temperature for $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}$ ($x=0\sim3$) to determine γ_s^D

表 2 柱温 403 K $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}$ ($x=0\sim3$) 的表面吸附自由能

Table 2 $-\Delta G^0$ values of $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}$ ($x=0\sim3$) at 403 K

	$-\Delta G^0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			
	$\text{Mg}_3\text{Al-LDHs}$	$\text{Mg}_2\text{CuAl-LDHs}$	$\text{MgCu}_2\text{Al-LDHs}$	$\text{Cu}_3\text{Al-LDHs}$
戊烷	34.81	35.79	37.66	38.59
己烷	32.29	33.68	34.90	35.02
庚烷	31.19	32.13	33.30	34.23
辛烷	30.03	30.83	32.08	32.28

由公式(4), 得到在 413 K 时, 固体表面的 γ_s^D 列于表 3.

随着 Cu^{2+} 取代 Mg^{2+} 的增加, γ_s^D 呈增加趋势, 由于 γ_s^D 可用来评估固体表面的活性^[17], 故表面活性增加, 则稳定性下降, 这可能由于 Cu^{2+} 增加, 导致体系的 Jahn-Teller 效应增加, 使层板的八面体变得扭曲, 体系趋于不稳定. 理论计算时, 在 $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}$ ($x=0\sim3$) 中, 铝八面体和镁八面体分别以稳定的拉长的八面体形式存在. 而随着 Cu^{2+} 的增加, 铜八面体逐渐从压扁的八面体向稳定的拉长的八面体形式转变, 体系获得了逐渐增多的 Jahn-Teller 稳定化能. 总体上, 随着 Cu^{2+} 的增加, 体系中 Jahn-Teller 效应导致的畸变使主客体间的氢键和静电作用力均有减弱趋势, 且体系的结合能绝对值逐渐减小, 故体系稳定性下降.

二元水滑石 $\text{Cu}_3\text{Al-LDHs}$ 的 γ_s^D 比 $\text{Mg}_3\text{Al-LDHs}$ 大很多, 表明 $\text{Cu}_3\text{Al-LDHs}$ 活性很强, 主要是由于含铜水滑石的 Jahn-Teller 效应, 使层板不稳定, 活性较大. 故在合成具有含铜的水滑石类材料时, 应考虑层板金属离子本身存在的 Jahn-Teller 效应, 总体上含铜量不宜过多.

2.4 酸碱作用自由能

极性探针的自由能分为两部分: $\Delta G^0 = \Delta G^d + \Delta G^{\text{sp}}$, 其中, ΔG^d 为探针分子在固体表面的色散自由能, ΔG^{sp} 为酸碱作用自由能, 文献报道了多种求解酸碱作用自由能的方法, 本文以 $RT \ln V_N$ 对探针分子的蒸汽压的对数值 $\lg P_0$ 作图, 烷烃探针的吸附自由能值在一条直线上, 极性探针的吸附自由能则不同程度的偏离这一直线, 其偏离程度反映了探针与固体表面酸碱作用的大小, 即 ΔG^{sp} .

表 3 $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}$ ($x=0\sim3$) 表面能色散组分 γ_s^D
Table 3 γ_s^D values of $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}$ ($x=0\sim3$)

	$\text{Mg}_3\text{Al-LDHs}$	$\text{Mg}_2\text{CuAl-LDHs}$	$\text{MgCu}_2\text{Al-LDHs}$	$\text{Cu}_3\text{Al-LDHs}$
$\gamma_s^D / (\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$	45.29	47.24	51.53	56.23

表 4 $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}$ ($x=0\sim3$) 表面的酸碱作用自由能
Table 4 $-\Delta G^{\text{sp}}$ values of $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}$ ($x=0\sim3$)

	$-\Delta G^{\text{sp}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			
	$\text{Mg}_3\text{Al-LDHs}$	$\text{Mg}_2\text{CuAl-LDHs}$	$\text{MgCu}_2\text{Al-LDHs}$	$\text{Cu}_3\text{Al-LDHs}$
CH_2Cl_2	5.39	2.26	5.14	5.17
CHCl_3	3.33	-2.35	3.22	3.45
CCl_4	1.81	-0.8	1.79	1.93
C_6H_6	2.74	2.34	2.11	2.10

在水滑石表面, 酸性探针的 $-\Delta G^{\text{sp}}$ 都较高, 表明吸附过程中水滑石表面有碱性位, 弱碱性探针 C_6H_6 的 $-\Delta G^{\text{sp}}$ 也较高, 表明水滑石表面也有酸性位.

对于三元铜镁铝水滑石, 随着 Cu^{2+} 取代 Mg^{2+} 的增加, 酸性探针二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳的 $-\Delta G^{\text{sp}}$ 先减小后增大, 这些数据表明水滑石表面碱性亦是先减小后增大, 这与 Frantisek 等^[18]用 CO_2 -TPD 方法研究得到的结果是一致的.

观察表 4 中氯代烷烃在水滑石表面的酸碱自由能, 发现二者之间的 $-\Delta G^{\text{sp}}$ 均随 Cl 取代的增加而减小, 这可能是由于随着原子半径较大的 Cl 取代 H 的增加, 探针分子的空间位阻逐渐增大, 导致与水滑石相互间作用力减小.

3 结论

本文首先采用共沉淀法合成 $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al-LDHs}$ ($x=0\sim3$), 利用 FTIR 及 IGC 法对几种水滑石进行表征, 得到结果为: 随着 Cu^{2+} 含量的增加, 铜镁铝水滑石表面吸附自由能及表面能色散组分增加, 稳定性下降, 这与计算模拟的结果相一致, 可能由于 Cu^{2+} 本身具有的 Jahn-Teller 畸变极大地影响层板的稳定性, 导致含铜水滑石体系的稳定性降低; 随着 Cu^{2+} 取代 Mg^{2+} 的增加, 酸性探针在铜镁铝水滑石表面的酸碱作用自由能先减小后增大, 这些数据表明水滑石表面碱性先减小后增大, 这与 Frantisek 等用 CO_2 -TPD 方法研究得到的结果相一致.

References

- Xu, W. J.; Liu, X. H.; Ren, J. W.; Liu, H. H.; Ma, Y. C.; Wang, Y. Q.; Lu, G. Z. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *142*, 251.
- Yi, H. H.; Zhao, S. Z.; Tang, X. L.; Ning, P.; Wang, H. Y.; He, D. *Catal. Commun.* **2011**, *12*, 1492.
- Palgunadi, J.; Yati, I.; Jung, K. D. *React. Kinet. Mech. Catal.* **2010**, *101*, 117.
- Hermes, N. A.; Lansarin, M. A.; Perez-Lopez, O. W. *Catal.*

- Lett.* **2011**, 141, 1018.
- 5 Marcu, I.; Tichit, D.; Fajula, F. *Catal. Today* **2009**, 147, 231.
- 6 Xu, C. H.; Zheng, L. K.; Deng, D. F. *Catal. Commun.* **2011**, 12, 996.
- 7 Kang, S.-F.; Li, J.-H.; Fu, L.-X.; Hao, Z.-P. *Environ. Sci.* **2007**, 28, 958 (in Chinese).
(康守方, 李俊华, 傅立新, 郝郑平, 环境科学, **2007**, 28, 958.)
- 8 Zhu, H.; Wang, W.; Liu, T.-X. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 122, 273.
- 9 Young, C. Y.; Pyoung, R. Y. *Korean J. Chem. Eng.* **2007**, 24, 165.
- 10 Picard, E.; Gauthier, H.; Gerard, J. F.; Espuche, E. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 307, 364.
- 11 Demet, T. Y. *Surf. Interface Anal.* **2010**, 42, 974.
- 12 Grajek, H.; Paciura, Z. J.; Witkiewicz, Z. *J. Chromatogr. A* **2010**, 1217, 3105.
- 13 Ni, Z.-M.; Xing, F.-F.; Xia, S.-J.; Pan, G.-X.; Zhang, F. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2008**, 24, 446 (in Chinese).
(倪哲明, 邢方方, 夏盛杰, 潘国祥, 张峰, 无机化学学报, **2008**, 24, 446.)
- 14 Zhang, F.; Cao, X.-X.; Ni, Z.-M.; Xing, F.-F. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2009**, 25, 271 (in Chinese).
(张峰, 曹晓霞, 倪哲明, 邢方方, 无机化学学报, **2009**, 25, 271.)
- 15 Ni, Z.-M.; Yao, P.; Liu, X.-M.; Wang, Q.-Q.; Xu, Q. *Chem. J. Chin. Univ.* **2010**, 31, 2438 (in Chinese).
(倪哲明, 姚萍, 刘晓明, 王巧巧, 胥倩, 高等学校化学学报, **2010**, 31, 2438.)
- 16 Liu, J.; Yao, P.; Ni, Z.-M.; Li, Y.; Shi, W. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2011**, 27, 2088 (in Chinese).
(刘娇, 姚萍, 倪哲明, 李远, 施炜, 物理化学学报, **2011**, 27, 2088.)
- 17 Adam, V.; Beata, S.; Katarzyna, A.; Kasylda, M. *J. Chromatogr. A* **2009**, 1216, 1551.
- 18 Frantisek, K.; Kveta, J.; Jan, R.; David, K. *Appl. Clay Sci.* **2001**, 18, 71.

(A1112291 Zhao, X.)