

疏水型 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合气凝胶的制备及光催化性能研究

盛宇, 徐丽慧*, 沈勇, 王黎明, 潘虹
(上海工程技术大学服装学院, 上海 201600)

摘要: 采用溶胶-凝胶法, 以甲基三甲氧基硅烷 (MTMS) 为前驱体, 甲醇 (MeOH) 为溶剂, 将 SiO_2 湿凝胶与纳米 TiO_2 复合, 通过常压干燥法制备疏水型 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合气凝胶。利用扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、红外光谱仪 (FT-IR)、热重分析仪 (TG)、比表面积及孔径分析仪 (BET) 等对所制备的复合气凝胶结构和形貌进行测试, 同时研究其光催化性能与疏水性。结果表明, 复合气凝胶具有三维空间网络多孔结构, 孔洞尺寸大都为微纳米级, TiO_2 均匀分散在气凝胶中, XRD 与 FT-IR 证实了 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合气凝胶的成功制备, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合气凝胶具有较好的热稳定性。所制备的 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合气凝胶的比表面积为 $479.79 \text{ m}^2/\text{g}$, 表现出较好的疏水性, 接触角可达 153.5° , 并具有优异的光催化性能, 光照 3 h 后对亚甲基蓝光催化降解率达 98.13%。

关键词: $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合气凝胶; 光催化; 超疏水; 溶胶-凝胶法

中图分类号: TS19

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)02-0098-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.02.022

Preparation of hydrophobic $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ composite aerogel and its photocatalytic property

SHENG Yu, XU Li-hui*, SHEN Yong, WANG Li-ming, PAN Hong

(School of Fashion Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201600, China)

Abstract: SiO_2 wet gel is prepared by sol-gel method using methyl trimethoxy silane (MTMS) as precursor and methanol as solvent. Then a hydrophobic $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ composite aerogel is prepared through mixing SiO_2 wet gel with nano TiO_2 by atmospheric pressure drying method. The structure and morphology of the composite aerogel are characterized by SEM, XRD, FT-IR, TG, and BET. Its photocatalytic property and hydrophobicity is also studied. The results indicate that the composite aerogel has a three-dimensional network porous structure with nanoscale pore diameter and TiO_2 is dispersed uniformly within aerogel. XRD and FT-IR detection confirms the successful preparation of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ composite aerogels, and TG results show that the $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ composite aerogel has a good thermal stability. Its specific surface area is determined as $479.79 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, and it also shows good hydrophobicity with a water contact angle of 153.5° . It exhibits excellent photocatalytic performance that it can make the photocatalytic degradation rate of methylene blue reach 98.13% after 3 h of UV irradiation.

Key words: $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ composite aerogel; photocatalysis; super hydrophobic; sol-gel method

TiO_2 作为重要的半导体材料, 以其无毒、价廉、光催化性能优良而作为常用的绿色光催化剂, 具有高效、低耗能、操作简便、反应条件温和以及可以减少二次污染、适用范围广等优点^[1-2], 但以 TiO_2 作为光催化剂对太阳能的利用率较低, 极大地制约了 TiO_2 光催化性能。 SiO_2 气凝胶具有低密度、高比表面积、高气孔率和超细结构等特性, 在隔热、隔音、光导、介电、吸附、催化等领域有着广泛的应用前

景^[3-6]。向 SiO_2 气凝胶中掺杂 1 种或多种掺杂剂是获得各种不同功能 SiO_2 气凝胶的常用方法^[7-8]。将 SiO_2 气凝胶和纳米 TiO_2 复合制备 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合气凝胶, SiO_2 气凝胶的多孔性能及其高比表面积能提供更多的活性位点和吸收更多的光能, 有效增强 TiO_2 的吸附性, 提高 TiO_2 光催化剂的高效光催化性能^[9-10], 且易于回收。但普通 SiO_2 气凝胶由于表面存在亲水基羟基 ($-\text{OH}$), 容易吸附空气中的水分

收稿日期: 2018-05-29; 修回日期: 2018-12-14

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51703123); 上海市科学技术委员会资助项目 (13DZ2294300); 功能纺织品的开发及其产业化 (J2016-FZ-003)

作者简介: 盛宇 (1993-), 男, 硕士研究生, 主要从事无机纳米材料研究及其在功能纺织材料的应用, 1205882306@qq.com; 徐丽慧 (1983-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为纺织材料表面改性、有机无机纳米复合材料的制备等, 通讯联系人, xulh0915@163.com。

使气凝胶孔洞网络结构塌陷,因此通常需要引入疏水基团—CH₃ 等使得 SiO₂ 气凝胶网络骨架得以加强并且具有良好的疏水性。目前常用的方法有共前驱体法和表面后处理法,但制备方法复杂。笔者以甲基三甲氧基硅烷(MTMS)为前驱体,与纳米 TiO₂ 复合,采用常压干燥法制备疏水型 SiO₂/TiO₂ 复合气凝胶,并对所制备的复合气凝胶的结构与性能进行测试表征。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

甲基三甲氧基硅烷(MTMS),上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;N,N-二甲基甲酰胺、正己烷、异丙醇、无水乙醇、二水合草酸,国药集团化学试剂有限公司生产;纳米二氧化钛(P₂₅),德国 AEROXIDE 公司生产。

傅里叶变换红外光谱仪,Avatar380型,美国 Thermo Fisher 公司生产;热重分析仪,TG-209C型,德国耐驰公司生产;光电子能谱仪,Escalab 250Xi型,赛默飞世尔科技公司生产;场发射扫描电子显微镜,Hitachi S-4800型,日本电子株式会社生产;光化学反应仪,BL-GHX-V型,上海比朗仪器制造有限公司生产;紫外分光光度计,UV-2600型,日本岛津(SHIMADZU)公司生产;X射线衍射仪,X'PERT PRO MPD型,荷兰 Panalytical 分析仪器公司生产;比表面与孔隙度分析仪,ASAP 2020型,麦克默瑞提克(上海)仪器有限公司生产;视频接触角测量仪,KRUSS DSA30型,德国 Dataphysics 公司生产。

1.2 SiO₂/TiO₂ 复合气凝胶的制备

将一定摩尔比的 MTMS 和甲醇混合,常温下剧烈搅拌,搅拌的同时逐滴加入一定量的酸催化剂草酸(0.01 mol/L)和化学干燥控制剂 N,N-二甲基甲酰胺(DMF),搅拌 2 h,使硅源在酸性条件下充分水解;然后加入 3~4 滴氨水调节溶液的 pH 至 8,强力搅拌 10 min 后,将溶胶放入一定温度的水浴锅内使其凝胶。待 SiO₂ 湿凝胶成型后,将一定量的锐钛矿型 TiO₂ 粉末溶于 20 mL 甲醇中,搅拌 10 min 后缓慢倒入盛有湿凝胶的烧杯中,将复合湿凝胶在一定温度下震荡老化 24 h;然后分别用异丙醇和正己烷溶剂各置换 2 h。利用常压干燥法进行分级干燥,60℃ 烘干 12 h 和 80、100、120℃ 各烘干 1 h,制备得 SiO₂/TiO₂ 复合气凝胶。

1.3 测试及表征

1.3.1 扫描电镜分析(SEM)

利用 S-4800 型场发射扫描电子显微镜观察样品的形貌,加速电压为 20 kV。

1.3.2 X 射线衍射分析(XRD)

利用 X'PERT PRO MPD 型 X 射线衍射分析仪对样品进行物相分析,电压为 40 kV,电流为 40 mA,扫描角度(2θ)范围 15~80°。

1.3.3 红外光谱分析(FT-IR)

利用 Avatar 380 傅里叶变换红外光谱仪对样品的特征吸收峰进行测定,KBr 压片,扫描范围为 400~4 000 cm⁻¹。

1.3.4 热重分析(TG)

利用 TG-209C 热重分析仪对样品的热稳定性进行分析。

1.3.5 比表面积及孔径分析(BET)

利用 ASAP 2020 比表面与孔隙度分析仪测定复合气凝胶的比表面积,以高纯 N₂ 为吸附质,在 77 K 条件下进行吸附脱附测定。

1.3.6 光催化性能测试

利用岛津 UV-2600 型紫外分光光度计测试其吸光度,并计算复合气凝胶对亚甲基蓝溶液的降解率:

$$V_t = \{[(C_{原} - C_t) - (C_{原对比} - C_{t对比})]/C_{原}\} \times 100\% \quad (1)$$

其中:V_t 为光照时间为 t 时加入复合气凝胶的亚甲基蓝溶液的降解率;C_原 为光照前加入复合气凝胶的亚甲基蓝溶液的吸光度;C_t 为光照时间为 t 时加入复合气凝胶的亚甲基蓝溶液的吸光度;C_{原对比} 与 C_{t对比} 分别为纯亚甲基蓝溶液光照前与光照时间为 t 时的吸光度。

1.3.7 接触角测试

利用视频接触角测量仪对样品的疏水性进行分析。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌

SiO₂/TiO₂ 复合气凝胶与纯 SiO₂ 气凝胶的微观形貌如图 1(a)、图 1(b) 所示。SiO₂ 气凝胶具有连续多孔结构,SiO₂ 气凝胶粒子有一定次序的堆积,且颗粒大部分较为规则均匀,SiO₂ 气凝胶颗粒相互连接形成的长链结构构成了气凝胶的基本骨架,并且内部充满了孔隙,孔隙内部充斥着空气,这也是气凝胶具备高比表面积、低密度的原因。从图 1(a)、

图 1(b)可以看出,大部分 SiO_2 颗粒尺寸为 $2\ \mu\text{m}$ 左右,且大部分孔洞尺寸也为微纳米级。对比图 1(a)、图 1(b)与图 1(c)、图 1(d)可以看出, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合气凝胶也为多孔三维网状结构,颗粒大小均匀、结构疏松,呈现海绵状结构,与纯 SiO_2 气凝胶的结构基本无异;而加入的 TiO_2 较为均匀地吸附在气凝胶中,增加了气凝胶的比表面积。说明 TiO_2 的加入并没有改变 SiO_2 气凝胶的性质和结构特征,依旧有着连续的多孔结构,并且增加了 SiO_2 气凝胶表面的粗糙度,提高了比表面积。

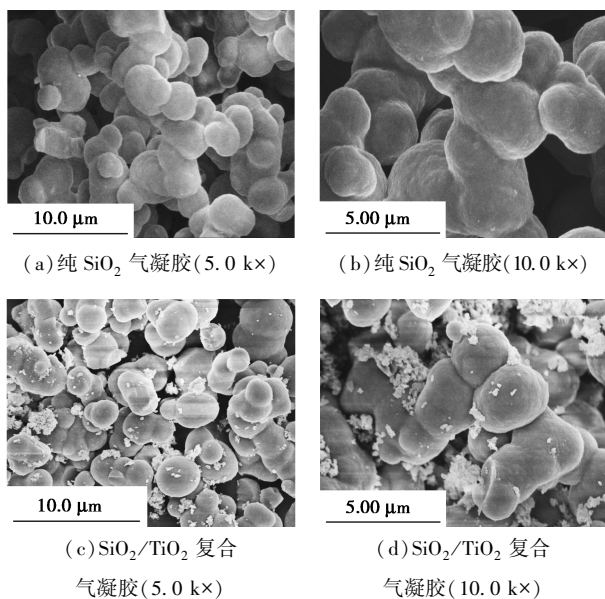
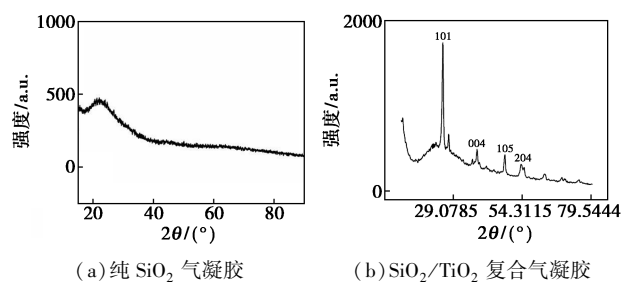


图 1 SEM 图

2.2 物相分析

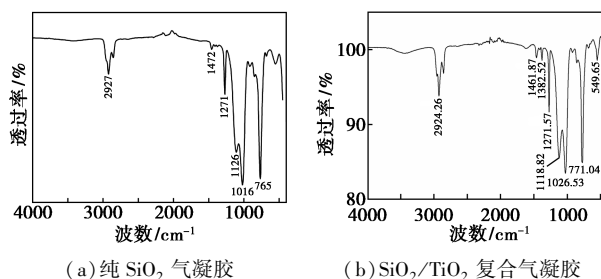
利用 XRD 对纯 SiO_2 气凝胶和 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合气凝胶进行物相分析,结果如图 2 所示。由图 2(a)可以看出, SiO_2 气凝胶样品仅仅在 $2\theta = 20 \sim 25^\circ$ 范围内有 1 个馒头状的弥散宽峰,峰强度相对较小,此峰为非晶衍射峰,而在其他位置上未发现明显的特征衍射峰,说明 SiO_2 气凝胶样品为典型的无定型非晶态结构。从图 2(b)可以看出,在 $2\theta = 27.36^\circ$ 时出现 TiO_2 最强衍射特征峰,同时在 $2\theta = 37.61^\circ$ 、 48.1° 和 53.91° 处均出现了锐钛矿型 TiO_2 的特征吸收峰,其中衍射强度较高、峰型较窄,说明结晶度高、晶型较好;同时在 $2\theta = 16 \sim 35^\circ$ 范围内也出现 1 个馒头状的弥散宽峰,峰强度相对较小,此峰亦为非晶衍射峰,而在其他位置上未发现明显的特征衍射峰,显示复合气凝胶中 SiO_2 典型的无定形非晶态结构。对比图 2(a)和图 2(b),说明 TiO_2 的加入并没有改变复合气凝胶中 SiO_2 的基本结构,同时在复合气凝胶

中出现了 TiO_2 的特征衍射峰。

图 2 纯 SiO_2 气凝胶和 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合气凝胶的 XRD 图

2.3 红外光谱分析

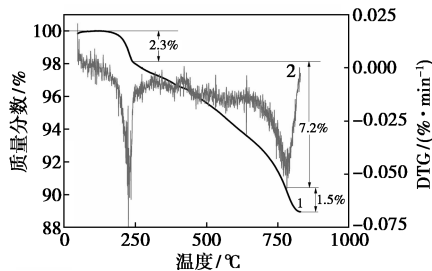
利用 FT-IR 对纯 SiO_2 气凝胶和 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合气凝胶进行红外光谱分析,结果如图 3 所示。由图 3(a)可以看出,在 $2924.36\ \text{cm}^{-1}$ 处有较强且尖锐的吸收峰,为 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动峰, $1461.87\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰为 $\text{C}-\text{H}$ 键弯曲振动引起,可见此复合气凝胶中含有较多的甲基; $1382.52\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰为 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 键的弱峰; $1271.57\ \text{cm}^{-1}$ 附近有较强的吸收峰,为 $\text{Si}-\text{C}$ 键弯曲振动峰;在 1118.82 、 1026.53 、 $771.04\ \text{cm}^{-1}$ 处有很强的 3 个吸收峰,由 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的伸缩振动引起; $549.65\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰为 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 键的强峰。从峰的强度可知, $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 在复合气凝胶体系中占了较大的比例。对比图 3(a)和图 3(b)可以看出,复合气凝胶和 SiO_2 气凝胶部分吸收峰的位置和类型基本相同,且可以清晰地看到复合气凝胶的红外光谱图中有 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 特征峰出现,说明 TiO_2 与 SiO_2 气凝胶较好地复合。

图 3 纯 SiO_2 气凝胶和 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合气凝胶的红外光谱图

2.4 热重分析

$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合气凝胶的 TG-DTG 曲线如图 4 所示。由图 4 可以看出,在 160°C 时,复合气凝胶质量开始减少,在 $160 \sim 242^\circ\text{C}$ 范围内,质量损失为 2.3%,这主要是因为复合气凝胶孔隙内及表面残余

少量的水蒸气挥发和表面甲基等分子链的裂解所致;在 242~778℃ 之间,质量损失为 7.2%,这主要是因为随着温度的升高,反应中未被置换完全的溶剂甲醇、置换剂异丙醇和正己烷等残留的有机物挥发和分解所致,同时硅甲基(Si—CH₃)在高温条件下被氧化成硅羟基(Si—OH),硅羟基之间相互缩合生成水,水蒸气挥发导致质量损失,同时温度升高导致分子热运动加剧,在孔隙中残余的有机物挥发分解的更加彻底,甚至导致 TiO₂ 分子从孔隙中运动出来;当温度继续上升到 825℃,质量损失为 1.5%,这是由于气凝胶表面还有残余的物质以及甲基等一些长链分子的进一步裂解造成的。因此,在 160~825℃ 温度范围内, SiO₂/TiO₂ 复合气凝胶的质量损失仅为 11%,复合气凝胶具有优异的热稳定性。

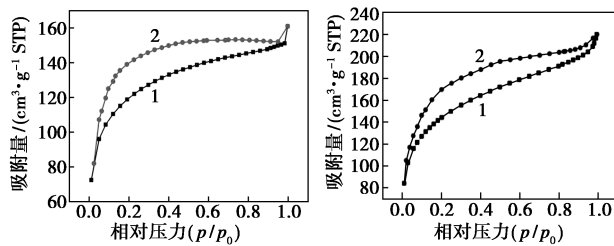


1—TG 曲线;2—DTG 曲线

图 4 SiO₂/TiO₂ 复合气凝胶的 TG-DTG 曲线

2.5 比表面积分析

纯 SiO₂ 气凝胶与 SiO₂/TiO₂ 复合气凝胶的氮气吸附脱附曲线如图 5 所示。从图 5 中可以看出,氮气的吸附脱附曲线为典型的 IV 型曲线, H4 滞后环的存在可认为气凝胶内部孔洞类型为狭缝孔,与粒子堆集不同,是一些类型层状结构产生的孔。在相对压力较低时, N₂ 迅速充满气凝胶的孔隙中,随着相对压力的增大,毛细管凝结, N₂ 吸附量会进一步增大,由于毛细管凝聚而造成曲线滞后。所制备的气



(a) 纯 SiO₂ 气凝胶

(b) SiO₂/TiO₂ 复合气凝胶

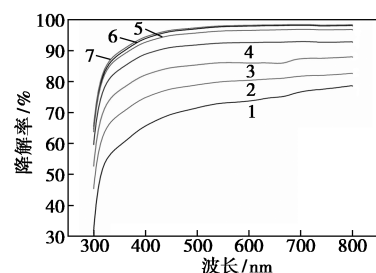
1—吸附;2—脱附

图 5 纯 SiO₂ 气凝胶和 SiO₂/TiO₂ 复合气凝胶的吸附脱附曲线

凝胶样品球形度好、尺寸均匀,根据 BET 法计算纯 SiO₂ 气凝胶比表面积为 394.03 m²/g,复合气凝胶的比表面积为 479.79 m²/g, TiO₂ 的加入增大了 SiO₂ 气凝胶的比表面积,使得结构更为紧密,从而使气凝胶的性能更加优异。

2.6 光催化性能分析

不同紫外光照射时间下 SiO₂/TiO₂ 复合气凝胶对亚甲基蓝的降解率如图 6 所示。由图 6 可以看出,光催化降解主要是指在光参与条件下,发生在光催化剂(TiO₂)及其表面吸附物(亚甲基蓝)之间的一种光化学反应。当光子能量大于 TiO₂ 吸收阈值的光照射 TiO₂ 时,价带上电子(e⁻)被激发跃迁至导带,同时在价带上产生相应的空穴(h⁺),形成电子-空穴对。电子与空穴反应活性较高,空穴将吸附在催化剂表面的氢氧根离子和水氧化成羟基自由基(·OH),电子则被吸附在纳米颗粒表面的溶解氧俘获形成超氧负离子(·O²⁻),而羟基自由基与超氧负离子具有强氧化性,能将大多数有机物氧化成 CO₂ 和 H₂O^[11-13]。SiO₂ 气凝胶的多孔性能及其高比表面积能提供更多的活性位点和吸收更多的光能,有效增强 TiO₂ 的吸附性,提高 TiO₂ 光催化剂的高效光催化性能。当紫外光照射 0.5 h 时, SiO₂/TiO₂ 复合气凝胶对亚甲基蓝的降解率为 75.13%;光照 1 h 时,亚甲基蓝溶液的降解率为 81.09%;随着光照时间的增加,降解率随之增加,光照 3 h 以后,降解率逐渐趋于平缓,降解率逐步控制在 98.13% 左右,因而, SiO₂/TiO₂ 复合气凝胶具有优异的光催化性能。



1—0.5 h; 2—1 h; 3—1.5 h; 4—2 h; 5—2.5 h; 6—3 h; 7—3.5 h

图 6 不同紫外光照射时间下复合气凝胶对亚甲基蓝的降解率

2.7 疏水性分析

将水滴置于块状 SiO₂/TiO₂ 复合气凝胶表面,如图 7 所示,从图 7(a)中可以看出,制备的复合气凝胶样品整体较为完好,表面无明显裂纹且略带弹性,颜色呈乳白色,水滴在其表面呈圆球状,可以自

由滚动且不润湿其表面。由图 7(b)可以看出,块状 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合气凝胶表面水珠的平均接触角为 153.5° ,可见制备的复合气凝胶具有良好的疏水性。以 MTMS 为前驱体制备的气凝胶表面带有大量的疏水基团甲基 ($-\text{CH}_3$),且气凝胶具有特殊的三维多孔网络结构,孔洞内存在大量空气,根据 Cassie-Baxter 模型,空气囊的存在能增大其接触角^[14]。且 TiO_2 吸附在气凝胶表面,增大气凝胶粗糙度的同时也增大了气凝胶的比表面积,从而改善了气凝胶的超疏水性能。因而,制备的 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合气凝胶具有良好的疏水性。

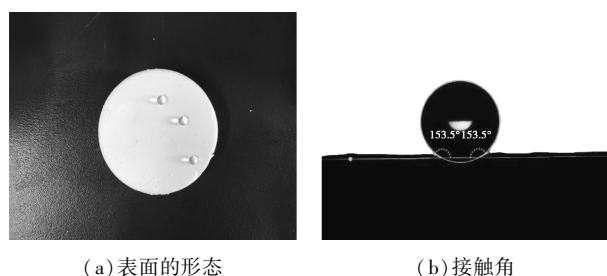


图 7 水滴在 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合气凝胶表面的形态和接触角

3 结论

(1)研究了 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合气凝胶的制备及其结构形貌与性能,所制得的 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合气凝胶比表面积可达到 $479.79 \text{ m}^2/\text{g}$, TiO_2 的加入增大了纯 SiO_2 气凝胶的比表面积;SEM 测试结果表明,该复合气凝胶具有三维网络长链多孔结构,气凝胶颗粒相互堆积构成基本骨架,颗粒尺寸为 $2 \mu\text{m}$ 左右,且气凝胶内部充满孔隙,孔隙内充斥着空气, TiO_2 分布较为均匀。

(2)红外光分析结果表明,复合气凝胶含有较多的甲基,羟基含量极少,同时证明了 TiO_2 的存在; TiO_2 的多个特征衍射峰及 SiO_2 典型的无定形非晶态峰证明了 TiO_2 与 SiO_2 气凝胶的成功复合;热重分析结果表明,复合气凝胶样品具有较好的热稳定性。

(3)接触角测试结果表明,复合气凝胶样品具有优异的疏水性,水滴可自由滚动且不润湿表面,接

触角可达 153.5° ;光催化性能测试结果表明,该复合气凝胶具有优异的光催化性能,光照 3 h 对亚甲基蓝光催化降解率达 98.13%。

参考文献

- [1] Fan Dong, Ting Xiong, Yanjuan Sun, *et al.* Exploring the photocatalysis mechanism on insulators[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2017, 219: 450-458.
- [2] Kumar N, Chauhan NS, Mittal A, *et al.* TiO_2 and its composites as promising biomaterials: A review[J]. Biometals, 2018, 31(2): 147-159.
- [3] 刘润坤. 气凝胶技术前沿进展[J]. 当代化工研究, 2017, (11): 100-101.
- [4] 孙丰云, 林金辉, 任科法. 常压制备 SiO_2 气凝胶的研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2016, 34(4): 661-666.
- [5] Jin Lei, Li Peizhong, Zhou Haibin, *et al.* Improving thermal insulation of TC4 using YSZ-based coating and SiO_2 aerogel[J]. Progress in Natural Science, 2015, (2): 141-146.
- [6] 罗焱, 姜勇刚, 冯军宗, 等. 常压干燥制备 SiO_2 气凝胶复合材料研究进展[J]. 材料导报, 2018, 32(5): 780-787.
- [7] Liu Dongyang, Shi Fei, Liu Jingxiao, *et al.* Synthesis of $\text{SiO}_2\text{-WxTiO}_2$ composite aerogels via solvothermal crystallization under the guidance of bacterial cellulose followed by freeze drying method[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2017, (1): 42-50.
- [8] 巢雄宇, 袁武华, 石清云, 等. SiO_2 掺杂 Al_2O_3 气凝胶改性研究[J]. 现代技术陶瓷, 2017, (2): 114-121.
- [9] Chen Weimin, Li Shuai, Mohammad Feizbakhshan, *et al.* $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nanocomposite aerogel loaded in melamine-impregnated paper for multi-functionalization: Formaldehyde degradation and smoke suppression[J]. Constructions and Building Materials, 2018, 161: 381-388.
- [10] 查冰杰, 秦诚诚, 周军丹, 等. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶的制备分析[J]. 广东化工, 2016, (10): 30-31.
- [11] 汪玲, 王莉红, 邵琼, 等. 纳米 TiO_2 的光催化机理及其应用[J]. 湿法冶金, 2004, (2): 57-61.
- [12] Xia Xiaohong, Peng Shuai, Bao Yuwen, *et al.* Control of interface between anatase TiO_2 nanoparticles and rutile TiO_2 nanorods for efficient photocatalytic H_2 generation[J]. Journal of Power Source, 2018, 376: 11-17.
- [13] 郭庆, 周传耀, 马志博, 等. 表面光催化基元反应研究进展[J]. 中国科学(化学), 2018, (2): 114-126.
- [14] Daisiane M Lopes, José C M Mombach. Two-dimensional wetting transition modeling with the potts model[J]. Brazilian Journal of Physics, 2017, 47(6): 672-677. ■