

# 提高二氧化钛纳米管光电活性方法的研究进展

韩 翠, 邵 谦\*

(山东科技大学化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590)

**摘要:**综述了近年来提高 TiO<sub>2</sub> 纳米管光电活性方法的研究进展, 包括离子掺杂、半导体沉积、光敏化、导电聚合物沉积、贵金属沉积等。运用多种修饰方法对 TiO<sub>2</sub> 纳米管进行改性, 可使得光生电子-空穴对复合率降低, 界面电子转移速度加快, 有效提高 TiO<sub>2</sub> 纳米管的光电活性。

**关键词:** TiO<sub>2</sub> 纳米管; 改性; 光电活性; 应用

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)08-0033-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.08.008

## Research progress of the methods for improvement of photoelectrochemical activity of TiO<sub>2</sub> nanotubes

HAN Cui, SHAO Qian\*

(School of Chemistry and Environment Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

**Abstract:** The research progress of the methods for the improvement of the photoelectrochemical activity of TiO<sub>2</sub> nanotubes are reviewed, including ion doping, semiconductor deposition, photosensitization, conducting polymers deposition and noble metal deposition. A variety of modified methods have been used to reduce the recombination of electron-hole pair rate, speed up the electron transfer rate and enhance the photoelectrochemical activity of TiO<sub>2</sub> nanotubes.

**Key words:** TiO<sub>2</sub> nanotubes; modification; photoelectrochemical activity; application

TiO<sub>2</sub> 作为一种 n 型半导体材料, 自 1972 年被 Fujishima<sup>[1]</sup> 发现可用于 TiO<sub>2</sub> 电极进行光催化分解水以来, 由于其无毒害、无污染、物理化学性能稳定和成本低廉等优点, 在光电催化、太阳能电池、自清洁、光解水、储能等领域获得了广泛研究。与一般的 TiO<sub>2</sub> 形态相比, TiO<sub>2</sub> 纳米管 (TNTs) 具有更大的比表面积和更强的光吸收能力, 并且垂直于导电钛基体的纳米管可为光生电子的传输提供一个单向的电子通道<sup>[2]</sup>, 能极大地改善 TiO<sub>2</sub> 的光电化学性能, 因而受到广泛关注。但是, TiO<sub>2</sub> 纳米管也存在光谱响应范围窄、量子效率低、光生电子-空穴对复合速率快等缺点, 阻碍了其在光电应用领域的实际发展。因此, 研究人员通过许多方法对 TiO<sub>2</sub> 纳米管进行改性来提高其光电活性, 比如离子掺杂、半导体沉积、光敏化、导电聚合物沉积、贵金属沉积等。本文中主要综述了近年来通过对 TiO<sub>2</sub> 纳米管的改性, 提高其

光电活性的研究及应用进展。

### 1 离子掺杂

离子掺杂是 TiO<sub>2</sub> 纳米管改性, 提高其光电活性最常见的方法。离子掺杂主要包括金属离子掺杂、非金属离子掺杂和稀土元素掺杂。常见掺杂的金属离子有 Fe、Cu、Cr、Ni、Zn、Zr、V、Mn、Co、Nb、Y、Hf、Sc 等<sup>[3-4]</sup>。微量的金属离子被引入到 TiO<sub>2</sub> 晶格中, 取代钛离子, 形成缺陷或改变晶格类型, 调整能带结构, 降低电子-空穴对的复合几率, 使得界面电子的转移速率加快, 最终提高 TiO<sub>2</sub> 纳米管的光电响应和光电催化能力。Momeni 等<sup>[5]</sup> 以乙二醇和氟化铵体系为电解液, 以 K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 添加剂作为 Fe<sup>3+</sup> 源, 采用电化学阳极氧化法制备了高度有序的 Fe 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米管。结果表明, 不同摩尔量的 Fe 掺杂都有效地增强了 TiO<sub>2</sub> 纳米管的光敏性, 且没有破坏

收稿日期: 2015-12-10; 修回日期: 2016-05-31

作者简介: 韩翠 (1991-), 女, 硕士生; 邵谦 (1964-), 女, 博士, 教授, 主要从事应用化学研究, 通讯联系人, 0532-80681397, shaoqian01@126.com。

TiO<sub>2</sub> 纳米管的结构和形态,当 K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 摩尔量为 9 mmol/L 时,光电活性最好,制氢量是纯 TiO<sub>2</sub> 纳米管的 6.67 倍。Li 等<sup>[6]</sup>利用阳极氧化的方法制备了 Ni 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米管,在光电传感器应用中展现出良好的可逆性和重复性。

主要掺杂的非金属离子有 N、F、B、C、S、P 等<sup>[7]</sup>。非金属离子取代了 TiO<sub>2</sub> 中的部分氧,形成 TiO<sub>2-x</sub>A<sub>x</sub> (A 代表非金属元素) 晶体,由于 O 的 2p 轨道和非金属中能级与其能量接近的 p 轨道杂化后使价带宽化,禁带宽度会相应减小,从而拓宽了 TiO<sub>2</sub> 的光响应范围。Kim 等<sup>[8]</sup>克服以往高温制备 N 掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米管(N-TNT)的缺陷,采用简单的落模铸造方法制备了 TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 非晶杂化薄膜,在可见光与紫外光下,其光分解水制氢效率分别是 N-TNT 的 3.6 倍和 1.8 倍。Milad 等<sup>[9]</sup>以聚乙烯醇为碳源,利用阳极氧化法制备了 C 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米管(C-TNT),结果表明,在偏压为 0.95 V 下,C 掺杂量为质量分数 1.0% 时,C-TNT 的最佳光电流密度为 0.28 mA/cm<sup>2</sup>。

掺杂较多的稀土元素有 La、Ce、Gd、Pr 等<sup>[10]</sup>。稀土离子具有独特的 4f 电子结构,可引起 TiO<sub>2</sub> 的晶格畸变,晶格氧易于脱离,即易于形成氧缺位。此外,稀土离子被引入 TiO<sub>2</sub> 晶格,相当于在 TiO<sub>2</sub> 的禁带中引入杂质能级,减小禁带宽度,进而拓宽 TiO<sub>2</sub> 的光响应范围。Zhang 等<sup>[11]</sup>制备了一系列不同量 La 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米管,结果表明,当 La 的掺杂量为质量分数 5% 时,电容量最高,为 142 mA·h/g,循环使用 1 000 次后仍保留 87%,显示出优越的电化学性能,且可逆性好,作为高效的锂电池阳极材料拥有巨大的潜力。

目前,研究较多的是多元素共掺杂。共掺杂相对于单一元素掺杂,可以产生协同效应,大幅提高 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的光电活性。Chai 等<sup>[12]</sup>采用超声水热法制备了 Gd-La 共掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米管催化剂,当掺杂量为  $n(\text{La}) : n(\text{Gd}) : n(\text{Ti}) = 0.015 : 0.004 : 1$ ,煅烧温度为 500℃ 时,在可见光下降解罗丹明 B 效果最佳。Ti<sup>4+</sup> 替代了 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶格中的 La<sup>3+</sup> 和 Gd<sup>3+</sup>,创造出丰富的氧空穴和表面缺陷,氧空穴结合电子,表面空穴接收罗丹明 B 分子,加快电子传输速率,表现出优异的光电活性。Yuan 等<sup>[13]</sup>采用水热法制备了 Fe-Al 共掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米管,当 Al:Fe = 0.25:0.75,煅烧温度为 550℃

时,其禁带宽度较纯 TiO<sub>2</sub> 纳米管降低,且可应用于净化饮用水,去除腐殖酸的效率为 79.4%。但共掺杂中各种元素分别对 TiO<sub>2</sub> 纳米管光电性能的作用机制以及相互之间的协同作用有待于进一步深入研究。

## 2 半导体沉积

复合半导体沉积通过对 TiO<sub>2</sub> 纳米管表面改性,增强 TiO<sub>2</sub> 对光的稳定性,调控其带隙能和光谱吸收范围,拓展其光电活性在太阳能电池中的应用。主要包括能隙较窄的氧系半导体,如 Cu<sub>2</sub>O<sup>[14]</sup>,硫系半导体,如 PbS<sup>[15]</sup>,以及其他量子点体系,如 CdSe<sup>[16]</sup>。

Wang 等<sup>[17]</sup>采用超声破碎连续化学浴沉积法,通过改变超声破碎时间,制备了一系列不同的 Cu<sub>2</sub>O 修饰 TiO<sub>2</sub> 纳米管 n-p 型异质催化剂,以罗丹明 B 为降解物用可见光进行照射,结果表明,破碎时间为 4 min 外加偏压为 0.5 V 时,产生最大光电流,光转化率最好。光电协同催化 20 min 后,罗丹明 B 的降解率为 84.29%。

Xian 等<sup>[18]</sup>利用电化学和连续离子层吸附法(SILAR)制备了由 TiO<sub>2</sub>、石墨烯、CdS 组成的杂化薄膜,与单纯的 TiO<sub>2</sub> 纳米管、CdS 修饰的 TiO<sub>2</sub> 纳米管、石墨烯修饰的 TiO<sub>2</sub> 纳米管相比,新颖的 3 组分混合膜系统不仅拓宽了光吸收范围,增加了吸附量,展现出优异的光电化学性能,而且有效地促进了光生-电子空穴对的分离,产出了大量具有高潜力的·O<sup>2-</sup>,有效地预防了 CdS 修饰的 TiO<sub>2</sub> 纳米管的光腐蚀。Cui 等<sup>[19]</sup>以甲基橙为降解物研究了 AgInS<sub>2</sub> 改性 TiO<sub>2</sub> 纳米管的光电活性,结果表明,采用 SILAR 法沉积 3 循环时,该复合材料光电响应效果最好,光电流密度为 2.03 mA/cm<sup>2</sup>,可见光照射 150 min,甲基橙的降解率为 79%。

## 3 光敏化

常用光敏化剂有卟啉、叶绿素、赤藓红、荧光素、氧杂蒽、金属酞菁等,有机敏化剂大都具有大 π 环共扼离域体系,具有宽的可见光波长响应范围和强的供给电子能力,在可见光照射下,吸附态光敏化剂吸收光子被激发产生自由电子,激发态光敏化剂分子将电子注入到 TiO<sub>2</sub> 导带上,电子捕获剂在半导体表面捕获电子实现电子空穴的分离。但大多数的有机染料都存在光稳定性差和电化学腐蚀等问题,因此,光敏化体系的改良一直是人们研究

的热点<sup>[20]</sup>。

Su等<sup>[21]</sup>合成了2种不同取代基的铜卟啉(CuPp),采用化学吸附得到铜卟啉敏化TiO<sub>2</sub>复合催化剂CuPp-TiO<sub>2</sub>,催化可见光降解对硝基苯酚(4-NP),结果表明,与未敏化的TiO<sub>2</sub>相比,CuPp-TiO<sub>2</sub>有效提高了4-NP的降解率,2h降解率达到99%,催化剂的光电活性依次为CuPp(-OCH<sub>2</sub>COOH)-TiO<sub>2</sub>>CuPp(-OCH<sub>2</sub>OOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-TiO<sub>2</sub>>纯TiO<sub>2</sub>纳米管。黄成等<sup>[22]</sup>制备了锡卟啉敏化的TiO<sub>2</sub>纳米管,极大地提高了在可见光下的光电催化活性,可见光下照射40min后,4-NP的降解率可达到69.1%,在相同条件下,纯TiO<sub>2</sub>纳米管只能使4-NP降解3.3%。另外,研究还发现TiO<sub>2</sub>的光电活性与其形貌有关,TiO<sub>2</sub>纳米管的光电活性明显高于TiO<sub>2</sub>纳米粒子。Dong等<sup>[23]</sup>利用TiO<sub>2</sub>纳米管高度多孔结构和比表面积大的优势,探究了卟啉与TiO<sub>2</sub>纳米管形成异质界面对光生电子的过程,这在染料敏化太阳能电池的应用中起到了理论研究的作用。

## 4 导电聚合物沉积

聚合物掺杂的表面改性方法是利用导电聚合物可以捕获电子的性能,从而避免电子与空穴复合。如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩等,具有稳定性好,在可见光区有很大吸收,易于制备及掺杂等优点,成为修饰纳米TiO<sub>2</sub>光电催化的新型材料<sup>[24]</sup>。

Zhu等<sup>[25]</sup>利用化学氧化聚合的方法制备了聚苯胺修饰的TiO<sub>2</sub>纳米管复合材料,研究表明,该复合材料比单纯的纳米管具有更好的导电性、光生电子传递性以及光电催化性,氧化还原电流提高了55%,电子转移速率常数是9.3 s<sup>-1</sup>,该复合材料是具有优异生物相容性的传感器材料。Shao等<sup>[26]</sup>同样研究了聚苯胺改性TiO<sub>2</sub>纳米管的光电活性,发现在超级电容器中使用该复合纳米电极,当电流密度为0.21 A/g时,电流容量可达897.35 F/g,并展现出高效的循环稳定性,在循环使用1500次之后,电容器的电流容量仍是初始容量的86.2%。Jia等<sup>[27]</sup>采用电聚合的方法对TiO<sub>2</sub>纳米管进行聚吡咯表面修饰,结果表明,聚合时间为30s时量子效率可达1.81%,表现出良好的光电催化性能,广泛应用于太阳能电池领域。

## 5 贵金属沉积

贵金属沉积能够显著提高TiO<sub>2</sub>纳米管的光电

活性,报道较多的为Ⅷ族的Pt、Ag、Ir、Au、Ru、Pd等,其中,Pt和Ag应用最为广泛<sup>[28]</sup>。当贵金属与TiO<sub>2</sub>在表面相遇时,费米能级高的TiO<sub>2</sub>光生电子会发生跃迁,逐渐向贵金属颗粒表面移动,直至二者能级平衡,形成肖特基势垒(schotky)来捕获电子,从而有效地抑制光生电子空穴对的复合,提高光生电子的产率。

Gao等<sup>[29]</sup>以HAuCl<sub>4</sub>为Au源制备了一系列Au掺杂量不同的TiO<sub>2</sub>纳米管催化剂,结果显示,当Au掺杂量为0.02 mol/L时,在可见光条件下降解甲基橙效果最佳,且Au修饰在TiO<sub>2</sub>纳米管内部的光电活性明显比修饰在TiO<sub>2</sub>纳米管外部好,可达99%。Zhai等<sup>[30]</sup>制备了氧化石墨烯修饰铂掺杂的TiO<sub>2</sub>纳米管的三元复合物,并以亚甲基蓝为降解物进行光电催化测试,发现电催化效率为10.8%,光催化效率为20.7%,而光电催化效率明显高于前两者,为80.9%。

## 6 结语

TiO<sub>2</sub>纳米管的光催化技术不仅可以利用太阳能降解污染物,解决环境问题,而且节约能源,而TiO<sub>2</sub>纳米管优异的电化学性能,在太阳能电池、生物传感器、储氢等领域都有很好的潜在应用价值。作为一种新型纳米材料,TiO<sub>2</sub>纳米管改性方面的研究也存在许多问题:①反应条件、物质结构等复杂的影响因素,使得对TiO<sub>2</sub>纳米管的各种改性机理尚无统一的结论,研究的系统性有待加强;②在探索更多改性方法的同时,优化现有的改性方法,解决光腐蚀、电子空穴复合等问题,制备太阳光谱响应范围宽、量子产率高、化学稳定性强且环境友好型的新型TiO<sub>2</sub>纳米管复合材料,仍是研究的热点;③目前,提高TiO<sub>2</sub>纳米管光电活性方法的研究还停留在实验阶段,如何将TiO<sub>2</sub>纳米管及其改性产业化,实现大规模和低成本生产,以及高效反应器设计将是研究的关键。

## 参考文献

- [1] Fujishima A. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238: 37-38.
- [2] Xiao Y, Hu C, Cao M. Compositing amorphous TiO<sub>2</sub> with N-doped carbon as high-rate anode materials for lithium-ion batteries[J]. Chem Asian J, 2014, (9): 351-356.
- [3] Li C, Zhao Y F, Gong Y Y, et al. Band gap engineering of early

- transition-metal-doped anatase TiO<sub>2</sub>: First principles calculations [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16 (39): 21446 – 21451.
- [4] Wang Y, Zhang R, Li J, *et al.* First-principles study on transition metal-doped anatase TiO<sub>2</sub> [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2014, 9 (1): 1 – 8.
- [5] Momeni M M, Ghayeb Y. Fabrication, characterization and photoelectrochemical behavior of Fe-TiO<sub>2</sub> nanotubes composite photoanodes for solar water splitting [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, 751: 43 – 48.
- [6] Li Z, Ding D, Liu Q, *et al.* Hydrogen sensing with Ni-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes [J]. *Sensors*, 2013, 13 (7): 8393 – 8402.
- [7] Liu Q L, Zhao Z Y, Liu Q J. Synergistic effects of nonmetal co-doping with sulfur in anatase TiO<sub>2</sub>: A DFT + U study [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17 (5): 3426 – 3434.
- [8] Kim H, Monllor-Satoca D, Kim W, *et al.* N-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes coated with a thin TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> layer for photoelectrochemical water splitting: Dual bulk and surface modification of photoanodes [J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8 (1): 247 – 257.
- [9] Milad A M H, Minggu L J, Kassim M B, *et al.* Carbon doped TiO<sub>2</sub> nanotubes photoanodes prepared by in-situ anodic oxidation of Ti-foil in acidic and organic medium with photocurrent enhancement [J]. *Ceramics International*, 2013, 39 (4): 3731 – 3739.
- [10] Srivastava P, Goyal S, Tayade R. Ultrasound-assisted adsorption of reactive blue 21 dye on TiO<sub>2</sub> in the presence of some rare earths (La, Ce, Pr&Gd) [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2014, 92 (1): 41 – 51.
- [11] Zhang J, Zhang J, Ren H, *et al.* High rate capability and long cycle stability of TiO<sub>2-δ</sub>-La composite nanotubes as anode material for lithium ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 609: 178 – 184.
- [12] Chai Y, Lin L, Zhang K, *et al.* Efficient visible-light photocatalysts from Gd-La codoped TiO<sub>2</sub> nanotubes [J]. *Ceramics International*, 2014, 40 (2): 2691 – 2696.
- [13] Yuan R, Zhou B, Hua D, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of humic acids using Al and Fe co-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes under UV/ozonation for drinking water purification [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 262: 527 – 538.
- [14] Yang Q, Long M, Tan L, *et al.* Helical TiO<sub>2</sub> nanotube arrays modified by Cu-Cu<sub>2</sub>O with ultrahigh sensitivity for non-enzymatic electro-oxidation of glucose [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7 (23): 12719 – 12730.
- [15] Cai F, Yang F, Zhang Y, *et al.* PbS sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with different size and filling degree for enhancing photoelectrochemical property [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16: 23967 – 23974.
- [16] Li Z, Yu L, Liu Y, *et al.* Efficient quantum dot-sensitized solar cell based on CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>/Mn-CdS/TiO<sub>2</sub> nanotube array electrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 153: 200 – 209.
- [17] Wang M, Sun L, Lin Z, *et al.* p-n Heterojunction photoelectrodes composed of Cu<sub>2</sub>O-loaded TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with enhanced photoelectrochemical and photoelectrocatalytic activities [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6 (4): 1211 – 1220.
- [18] Xian J, Li D, Chen J, *et al.* TiO<sub>2</sub> Nanotube array graphene cds quantum dots composite film in Z-scheme with enhanced photoactivity and photostability [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6 (15): 13157 – 13166.
- [19] Cui X, Gu H, Guan Y, *et al.* Fabrication of AgInS<sub>2</sub> nanoparticles sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays and their photoelectrochemical properties [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2015, 137: 101 – 106.
- [20] Zhang N, Zhang B, Yan J, *et al.* Synthesis of π-A-porphyrins and their photoelectric performance for dye-sensitized solar cells [J]. *Renewable Energy*, 2015, 77: 579 – 585.
- [21] Su X, Li J, Zhang Z, *et al.* Cu (II) porphyrins modified TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Accumulated patterns of Cu (II) porphyrin molecules on the surface of TiO<sub>2</sub> and influence on photocatalytic activity [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 626: 252 – 259.
- [22] 黄成, 常婷, 张越, 等. 卟啉锡敏化 TiO<sub>2</sub> 纳米管的光催化活性和光电性能 [J]. *无机化学学报*, 2014, 30 (2): 331 – 336.
- [23] Dong C, Li X, Zhao W, *et al.* Elementary photoelectronic processes at a porphyrin dye/single-walled TiO<sub>2</sub> nanotube hetero-interface in dye-sensitized solar cells: A first-principles study [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19 (30): 10046 – 10056.
- [24] Arjomandi J, Tadayyonfar S. Electrochemical synthesis and in situ spectroelectrochemistry of conducting polymer nanocomposites I. polyaniline/TiO<sub>2</sub>, polyaniline/ZnO, and polyaniline/TiO<sub>2</sub> + ZnO [J]. *Polymer Composites*, 2014, 35 (2): 351 – 363.
- [25] Zhu J, Liu X, Wang X, *et al.* Preparation of polyaniline-TiO<sub>2</sub> nanotube composite for the development of electrochemical biosensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 221: 450 – 457.
- [26] Shao Z, Li H, Li M, *et al.* Fabrication of polyaniline nanowire/TiO<sub>2</sub> nanotube array electrode for supercapacitors [J]. *Energy*, 2015, 87: 578 – 585.
- [27] Jia Y, Xiao P, He H, *et al.* Photoelectrochemical properties of polypyrrole/TiO<sub>2</sub> nanotube arrays nanocomposite under visible light [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258 (17): 6627 – 6631.
- [28] Enachi M, Guix M, Braniste T, *et al.* Photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes doped with Ag, Au and Pt or covered by Ag, Au and Pt nanodots [J]. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2015, 51 (1): 3 – 8.
- [29] Gao Y, Fan X, Zhang W, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of methyl orange by Au/TiO<sub>2</sub> nanotubes [J]. *Materials Letters*, 2014, 130: 1 – 4.
- [30] Zhai C, Zhu M, Bin D, *et al.* Visible-light-assisted electrocatalytic oxidation of methanol using reduced graphene oxide modified Pt nanoflowers-TiO<sub>2</sub> nanotube arrays [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6 (20): 17753 – 17761. ■