

P(NIPAM-NVP)/GNRs 复合材料的制备 及其温敏性质研究

蒋彩云¹, 陈宝宏¹, 马海国¹, 崔逸¹, 何海艳¹, 王玉萍²

(1.江苏经贸职业技术学院健康学院,江苏省食品安全工程技术研发中心,江苏 南京 210007)

(2.南京师范大学化学与材料科学学院,南京 210097)

[摘要] 通过调节 GNRs 的生长方式,在 P(NIPAM-NVP)凝胶膜中原位制备出了密度可控的 GNRs,研究了 P(NIPAM-NVP)/GNRs 复合材料的温敏性质以及 GNRs 的密度对温敏-光学性质的影响。研究发现,该复合材料的局部表面等离子体共振(LSPR)吸收峰的位置和强度随温度的变化发生明显的改变,并呈现出温敏可逆性。此外还研究了 P(NIPAM-NVP)/GNRs 复合材料的表面增强拉曼(SERS)性质,发现随着温度的升高,尼罗蓝 A(NBA)的拉曼信号产生明显的增强。

[关键词] 金纳米棒,表面增强拉曼散射,温敏,局部表面等离子体共振,纳米复合材料

[中图分类号] O651 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2020)01-0055-06

Preparation and Thermo-responsive Properties of P(NIPAM-NVP)/GNRs Composites

Jiang Caiyun¹, Chen Baohong¹, Ma Haiguo¹, Cui Yi¹, He Haiyan¹, Wang Yuping²

(1.School of Health, Jiangsu Vocational Institute of Commerce, Jiangsu Engineering and Research Center of Food Safety, Nanjing 210007, China)

(2.School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract: Density controllable gold nanorods (GNRs) were synthesized within the P(NIPAM-NVP) hydrogel network by adjusting the growth mode of GNRs. The thermo-responsive property and the influence of GNRs density on thermo-responsive and optical properties were investigated. It is found that the position and intensity of the LSPR for the composite change obviously with temperature and this change is found to be fully reversible. Furthermore, the nanocomposites show excellent SERS enhancement effect and the SERS intensity of the Nile Blue A (NBA) dramatically increases when the temperature is increased.

Key words: gold nanorods, SERS, thermo-responsive, LSPR, nanocomposites

聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)类凝胶是一种具有温敏性质的智能凝胶,可以随着外界温度的变化呈现出亲、疏水性质的转换,从而使其体积发生可逆的溶胀与收缩^[1]。纳米金(GNPs)由于具有独特的光、热、电以及化学等方面的性能,在催化、光电器件和生物医学等领域具有广泛的应用前景^[2-4]。现有的研究表明,将纳米金与温敏凝胶复合后可在表面增强拉曼散射(SERS)检测方面展现明显的优势,可通过PNIPAM对温度的膨胀-收缩特性调节被检测物质与GNPs的距离,从而达到信号增强的目的,同时,PNIPAM凝胶壳还可使粒子长时间稳定,保证SERS信号的稳定性^[5-6]。

通常,制备这类复合材料的方法主要有两种:一种是凝胶原位聚合法,即将制备好的金纳米材料与单体先混合,再聚合;另一种是金纳米材料原位生长法,即先制备好凝胶基底材料,再在凝胶内部原位制备金纳米材料。在第一种方法中,金纳米材料的形貌可以实现多样化,但在复合过程中金纳米材料易发生聚

收稿日期:2019-01-15.

基金项目:国家自然科学基金项目(51578295)、江苏省自然科学基金项目(BK20161479)、江苏省高校自然科学研究项目(17KJB550002)、江苏省“青蓝工程”项目、江苏经贸职业技术学院重大课题(JSJM19002)。

通讯作者:王玉萍,博士,教授,博士生导师,研究方向:纳米半导体光催化材料及其在环境中的应用. E-mail: wangyuping@njnu.edu.cn

集,需要对其进行表面修饰,并且难以得到分散性好的复合材料^[7-8].而方法二可有效避免这一缺陷,同时还可以避开对纳米材料的直接操作,从而避免纳米颗粒可能对环境带来的潜在危害,但在该法中,金纳米材料的形貌及密度的控制较难^[9-10].

本文通过金纳米棒(GNRs)原位生长法将 GNRs 与温敏型凝胶 P(NIPAM-NVP)相复合,分别采用调节 GNRs 生长次数与生长时间的方法对 GNRs 在凝胶中的密度进行调控,研究了不同 GNRs 密度的 P(NIPAM-NVP)/GNRs 的温敏、局部表面等离子体共振(LSPR)性质以及 SERS 性质.

1 实验方法

1.1 实验材料与试剂

N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM;高纯试剂,东京化成);2-乙烯基吡咯烷酮(NVP;高纯试剂,东京化成);尼罗蓝 A(NBA;高纯试剂, SIGMA);N,N-甲叉双丙烯酰胺(BIS)、过硫酸胺(APS)、四甲基乙二胺(TEMED;高纯试剂,国药集团)、氯金酸(HAuCl_4)、硼氢化钠(NaBH_4)、盐酸(HCl)、硝酸银(AgNO_3)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和抗坏血酸(Vc)均为国产分析纯试剂;实验用水均为超纯水.

1.2 P(NIPAM-NVP)凝胶膜的制备

称取 0.2 g NIPAM,投入试管中,分别加入 290 μL BIS(25 mg/mL)、20 μL NVP、40 μL APS(0.042 mol/L)以及 650 μL H_2O ,超声分散溶解.将 1 μL 的 TEMED 加入配好的聚合液中,混合均匀,缓慢注入聚合磨具(夹条厚度约 0.14 mm)中,避光放入 4 $^\circ\text{C}$ 环境中反应 12 h,直至凝胶形成.用打孔器将制备的凝胶膜刻成直径约为 1 cm 的均一圆薄片,采用强电场透析进行纯化,除去交联剂、未反应的单体等物质.

1.3 P(NIPAM-NVP)/Seeds 的制备^[11]

取 5 mL 0.2 mol/L CTAB 溶液放入烧杯中,滴加 5 mL 5×10^{-4} mol/L HAuCl_4 溶液.待其在溶液中均匀分散后,加入若干片凝胶膜,静置 5 min,快速加入新鲜配制的零度 0.01 mol/L NaBH_4 溶液 0.6 mL.溶液由浅黄色变为棕黄色,于 25 $^\circ\text{C}$ 环境静置 15 min 后备用.

1.4 P(NIPAM-NVP)/GNRs 的制备^[12]

在 25 $^\circ\text{C}$ 环境下,取 1 mL 0.2 mol/L CTAB 置于干净烧杯中,加入 1 mL 1×10^{-3} mol/L HAuCl_4 溶液.再加入 50 μL 4×10^{-3} mol/L AgNO_3 溶液,混合均匀后加入 30 μL 0.078 8 mol/L Vc.溶液由深棕黄色变为无色后,加入一定体积的盐酸(1 mol/L),再取出一片 P(NIPAM-NVP)/Seeds 膜,在超纯水中清洗后加入上述配置的生长液中,静置 3 h.

1.5 P(NIPAM-NVP)/GNRs 中 GNRs 密度的调节

生长时间调节法:在 25 $^\circ\text{C}$ 环境下,取 4 mL 0.2 mol/L CTAB 置于烧杯中,加入 4 mL 1×10^{-3} mol/L HAuCl_4 溶液.再加入 200 μL 4×10^{-3} mol/L AgNO_3 溶液,混合均匀后加入 120 μL 0.078 8 mol/L Vc.溶液由深棕黄色变为无色后,加入 280 μL 盐酸(1 mol/L).再取一片 P(NIPAM-NVP)/Seeds 膜,在超纯水中清洗后加入上述配置的生长液中,静置生长不同时间.

生长次数调节法:在 25 $^\circ\text{C}$ 环境下,取 A、B、C、D 4 个干净烧杯.首先向烧杯 A 中加入 1 mL 0.2 mol/L CTAB 和 1 mL 1×10^{-3} mol/L HAuCl_4 溶液,再加入 50 μL 4×10^{-3} mol/L AgNO_3 溶液,混匀后加入 30 μL 0.078 8 mol/L Vc.溶液由深棕黄色变为无色后,加入 70 μL 盐酸(1 mol/L),再将一片 P(NIPAM-NVP)/Seeds 膜加入上述配置的生长液中,静置 1 h;然后向 B 烧杯中加入与 A 相同的生长液,再将 A 中生长后的膜取出洗涤后置于 B 烧杯中,静置 1 h,进行第二次生长;于 C、D 烧杯中重复上述操作,依次进行第三次、第四次生长.

1.6 表征

用带有温控装置的分光光度计(日本 SHIMADZU 公司)表征 P(NIPAM-NVP)/GNRs 的光学性质;采用场发射扫描电镜(德国 Zeiss 公司)观察 GNRs 的形貌;SERS 测定:将 P(NIPAM-NVP)/GNRs 浸泡在 1×10^{-6} mol/L 的 NBA 中,再将其取出,在超纯水中洗去其表面的残液,平铺在载玻片表面,利用拉曼光谱仪(英国 Renishaw 公司)测量探针分子信号.

2 结果与讨论

2.1 P(NIPAM-NVP)/GNRs 中 GNRs 密度的调控

分别通过延长生长时间和多次生长的方法对 P(NIPAM-NVP) 中 GNRs 的密度进行调节,发现两种方法都可以达到提高 GNRs 密度的效果,从图 1 中可以知道,随着生长时间的延长或生长次数的增加, P(NIPAM-NVP)/GNRs 的 LSPR 峰的强度明显提高,表明凝胶膜中 GNRs 的密度在不断增加. 同时,在上述两种生长过程中, LSPR 峰的位置也不断地发生着变化. 随着生长时间的延长或次数的增加, LSPR 峰的位置发生明显的蓝移,由于 GNRs 的纵向 LSPR 峰的位置与其形貌、尺寸相关,因此该蓝移变化表明凝胶膜中的 GNRs 的长径比在不断地降低.

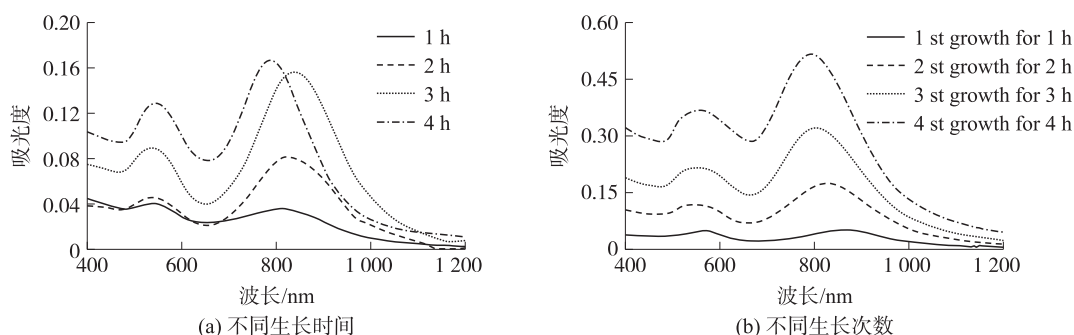


图 1 P(NIPAM-NVP)/GNRs 的吸收光谱的变化情况

Fig. 1 Absorption spectra of P(NIPAM-NVP)/GNRs

此外,从图中还可以看出,无论采用延长生长时间还是增加生长次数的方法,在二者反应总时间相同的情况下,最终得到的 P(NIPAM-NVP)/GNRs 的 LSPR 峰的位置基本一致,表明二者得到的 GNRs 的形貌基本一致,但采用增加生长次数的方法可以使 GNRs 的密度得到较大幅度的提高,这些现象从二者的 SEM 图中也可以得到证实(图 2). 这可能由于在采用增加生长时间的方法中,最初膜上的 Seeds 颗粒较小,容易从膜上脱落至溶液中,脱落后的种子也会生长,从而消耗掉部分的生长液,降低了生长液的浓度,使其扩散的速率降低,扩散至膜中的深度较小,从而造成内部的种子无法进行生长. 而用增加生长次数的方法,可以及时补充生长液,并且在第二次生长时,由于 Seeds 已经生长至一定的大小,其脱落的可能性大大降低(从生长液的颜色可以得到验证,二次生长后,生长液几乎呈无色),生长液的浓度保持稳定,其扩散速率保持稳定,因此可保证膜内的 GNRs 的良好生长环境,膜内密度有所增加. 因此,采用增加生长次数的方式可以很好地实现膜内 GNRs 密度的有效控制.

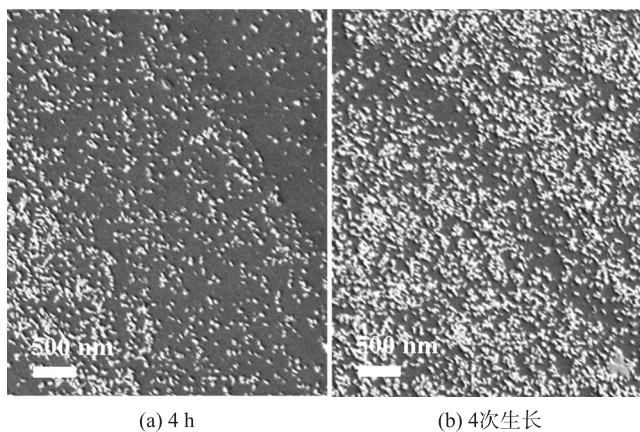


图 2 不同生长情况下 P(NIPAM-NVP)/GNRs 的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of P(NIPAM-NVP)/GNRs after growth for 4 hours and 4 times at different growth conditions

2.2 P(NIPAM-NVP)/GNRs 的温敏-LSPR 性质

由于 P(NIPAM-NVP) 具有温度敏感性,温度能够影响其体积变化,使得其折射率改变,进而影响吸附在 P(NIPAM-NVP) 凝胶膜上的 GNRs 的 LSPR 峰. 图 3 中的数码照片表明随着温度由 25 ℃ 升高至 50 ℃, P(NIPAM-NVP)/GNRs 发生了明显的体积收缩,并且在 45 ℃ 时体积收缩至最小,温度升高至 50 ℃ 时发现,其体积几乎无明显变化,但 P(NIPAM-NVP)/GNRs 的表面泛白,说明此时其完全呈现疏水性.

同时,随着温度由 25 ℃ 上升至 45 ℃,其 LSPR 峰也发生了明显的红移,从图 4 中可以看出,在 30 ℃ 之前, P(NIPAM-NVP)/GNRs 的 LSPR 峰的位置并无明显的变化,当温度上升至 35 ℃ 后,随着凝胶网络的

疏水作用的增加和凝胶膜的收缩,其 LSPR 峰发生了明显的红移.与此同时,我们发现 LSPR 峰红移的情况与 P(NIPAM-NVP)中 GNRs 的密度大小密切相关.对于低密度的 P(NIPAM-NVP)/GNRs,温度从 25 ℃ 上升至 45 ℃ 时,LSPR 峰的位置由 748 nm 红移至 768 nm,红移绝对值为 20 nm,并伴随着峰强度的逐渐增加^[12].而对于高密度的 P(NIPAM-NVP)/GNRs,其 LSPR 峰的位置由 770 nm 红移至 810 nm,绝对值为 40 nm,同时峰强度逐渐降低.这是由于产生 LSPR 变化的主要原因有所差异.对于低密度 P(NIPAM-NVP)/GNRs,温度的升高会导致凝胶中亲水性的氢键遭到破坏,凝胶的疏水作用增加,凝胶膜发生明显的体积收缩,这种收缩导致 GNRs 周围介质折射率的提高,从而造成 LSPR 峰位置的红移和峰强度的增加^[13].而对于高密度的 P(NIPAM-NVP)/GNRs,由于 GNRs 的密度较高,之间的距离相对较小,温度升高后,造成 GNRs 的进一步靠近,相互之间出现静电作用,从而出现共振耦合,这种共振耦合导致 LSPR 峰的红移、峰强度的降低以及峰形的变宽^[14].总而言之,凝胶膜的收缩过程造成 LSPR 的位置的移动是由介质折射率的增加和 GNRs 之间相互作用共同造成的,而 LSPR 峰强度的变化则取决于这两种效应的相对大小.

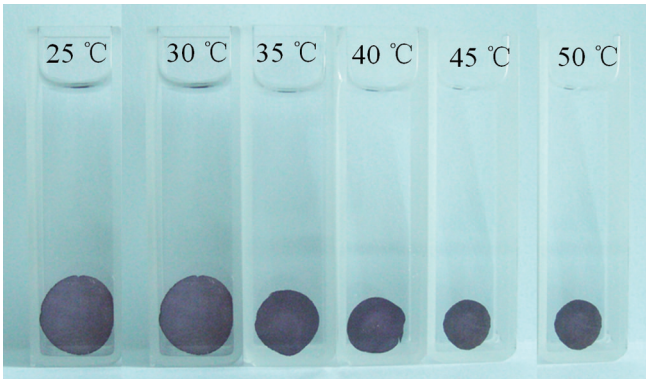


图 3 不同温度下 P(NIPAM-NVP)/GNRs 的形貌变化
Fig. 3 Morphologies of P(NIPAM-NVP)/GNRs at different temperature

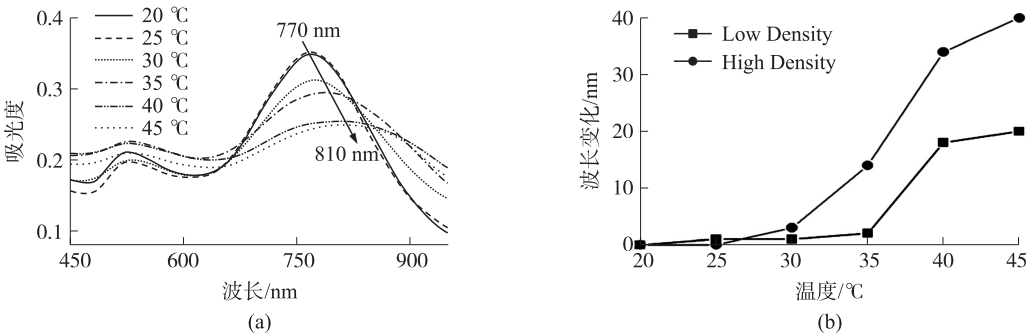
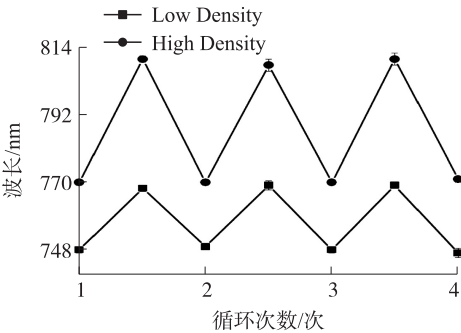


图 4 高密度 P(NIPAM-NVP)/GNRs 在不同温度下的吸收光谱(a);高密度与低密度 P(NIPAM-NVP)/GNRs 的 LSPR 波长随温度的变化关系(b)
Fig. 4 Absorption spectra for P(NIPAM-NVP)/GNRs of high density at different temperatures from 20 ℃ to 45 ℃ (a); the corresponding relationship between the wavelength changes and temperature of low density and high density(b)

此外,由于 P(NIPAM-NVP)凝胶膜的温敏性质具有可逆性,即当温度升高时膜发生收缩,而当温度降低时,凝胶膜又可以恢复至收缩前的状态,因此对应的 P(NIPAM-NVP)/GNRs 的光学性质也发生可逆的变化,如图 5 所示,无论是低密度的,还是高密度的 P(NIPAM-NVP)/GNRs 复合物,随着温度在 20 ℃ 和 45 ℃ 之间反复循环地变化,其 LSPR 峰的位置也发生可逆的变化.这也进一步表明,P(NIPAM-NVP)/GNRs 将凝胶的温敏性质和 GNRs 的光学性质很好地结合在一起,并且该材料稳定性好,其收缩-膨胀过程对 GNRs 不会产生影响.

2.3 P(NIPAM-NVP)/GNRs 的温敏-SERS 性质

利用浓度为 10⁻⁶ mol/L 的 NBA 作为探针分子,研究了 P(NIPAM-NVP)/GNRs 复合物的 SERS 增强效应.图 6 显



0,1,2,3 对应 20 ℃;0.5,1.5,2.5 对应 45 ℃
图 5 P(NIPAM-NVP)/GNRs 的 LSPR 峰位置与温度循环次数之间的关系
Fig. 5 LSPR positions of P(NIPAM-NVP)/GNRs changed with temperature cycle number

示,P(NIPAM-NVP)/GNRs 作为 SERS 基底对 NBA 的拉曼光谱具有明显的增强作用,其明显的特征峰归属情况如下:环伸缩振动($1\,490\text{ cm}^{-1}$, $1\,433\text{ cm}^{-1}$, $1\,373\text{ cm}^{-1}$, $1\,321\text{ cm}^{-1}$), C—H 弯曲振动峰($1\,258\text{ cm}^{-1}$, $1\,180\text{ cm}^{-1}$), 平面 CCC 和 NCC(664 cm^{-1})、CCC 和 CNC(592 cm^{-1})以及 CCC(496 cm^{-1})变形振动^[6]. 增强因子(EF)可通过以下公式估算^[15]:

$$EF = (I_{\text{SERS}}/N_{\text{Surf}}) \times (I_{\text{Raman}}/N_{\text{bulk}}). \quad (1)$$

I_{SERS} 和 I_{Raman} 分别为 SERS 和拉曼光谱的强度, N_{bulk} 为未使用增强基底情况下探针分子的分子数, N_{Surf} 为基底上 GNRs 表面吸附的探针分子的分子数. 由于 NBA 为固体样品,其拉曼光谱可直接测量,不需要溶剂,其浓度可认为是 100%,用于 SERS 的 NBA 浓度为 10^{-6} mol/L . 假设样品中所有的 NBA 皆吸附在 GNRs 表面,以 592 cm^{-1} 处光谱的强度变化作为标志,可计算出 P(NIPAM-NVP)/GNRs 复合结构的增强因子为 10^5 .

此外,对 GNRs 密度、温度及 SERS 强度之间的变化情况进行了研究. 由图 6(a)可知,无论是低密度条件,还是高密度条件,其 SERS 强度皆随温度的增加而增加,但增加的绝对值随密度的不同有所差异,仍以 592 cm^{-1} 处的拉曼信号作为参考点,对于高密度情况下,其 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 EF 值与 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 EF 值的比为 15.38,而对于低密度情况下, $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 EF 是 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 EF 的 7.13 倍. 由此可知,凝胶中 GNRs 的密度越大,温度对其 SERS 效应的影响越明显. 这是由于温度升高导致凝胶膜收缩所带来的两方面的影响:(1)GNRs 周围介质折射率的增加. 根据相关的研究结果,折射率的增加会导致 SERS 强度的增加;(2)单位光斑面积内 GNRs 数目的增加,从而使得被检测的分子数目的增加,导致 SERS 强度的增加. 在高密度条件下,凝胶收缩后上述两种效应的影响更加明显,从而引起拉曼信号的大幅增强^[16-17]. 此外,如果 GNRs 的密度进一步提高,还将会有相互之间耦合作用的存在,从而产生“热点”效应,得到更大的增强因子. P(NIPAM-NVP)/GNRs 复合物的这种优异的 SERS 增强性质使得其在 SERS 检测方面具有较好的应用前景. 同时,这种复合物亲水与疏水过程的转化所产生的推动力还可以实现对待测分子的诱捕,并且 SERS 信号采集所需的时间较少,检测速度快.

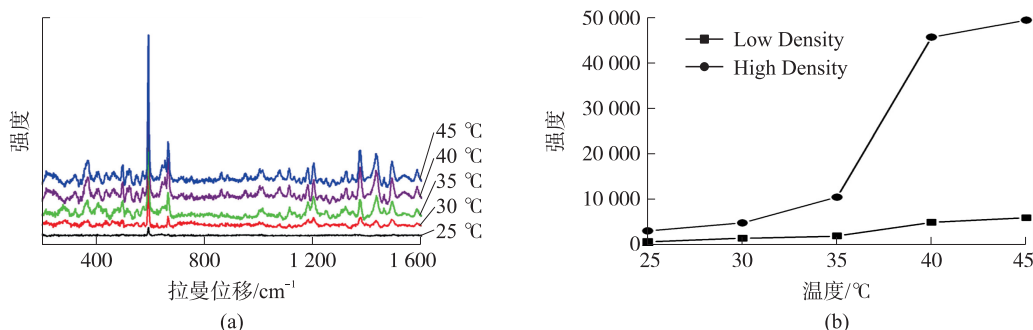


图 6 (a)P(NIPAM-NVP)/GNRs 基底上 10^{-6} mol/L NBA 在温度由 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 SERS 信号的变化;

(b)不同 GNRs 密度情况下,NBA 在 592 cm^{-1} 处 SERS 信号强度与温度之间的关系

Fig. 6 (a)SERS spectra of 10^{-6} mol/L NBA on P(NIPAMNVP)/GNRs substrates at different temperatures from $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $45\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) the corresponding relationship between SERS intensity at 592 cm^{-1} and temperature

3 结论

本文分别采用增加生长次数与延长生长时间的方法实现了 P(NIPAM-NVP)/GNRs 纳米复合材料的可控制备. 研究了该复合材料的温敏性质以及 GNRs 的密度对温敏-光学性质的影响,发现随着温度的升高,该复合材料的体积发生明显的收缩,导致材料中 GNRs 的 LSPR 峰的波长随之发生明显红移,并呈现出明显的温敏可逆性质. 此外,对 P(NIPAM-NVP)/GNRs 复合材料的 SERS 性质的研究发现,随着温度的升高,其表面增强拉曼信号产生明显的增强.

[参考文献]

- [1] WU T,ZHANG Q Q,HU J M,et al. Composite silica nanospheres covalently anchored with gold nanoparticles at the outer

- periphery of thermoresponsive polymer brushes[J]. *Journal of materials chemistry*, 2012, 22(11): 5155–5163.
- [2] MOHANTA J, SATAPATHY S, SI S. Porous silica-coated gold nanorods: a highly active catalyst for the reduction of 4-nitrophenol[J]. *Chemphyschem*, 2016, 17(3): 364–368.
- [3] SUN Y G, XIA Y N. Increased sensitivity of surface plasmon resonance of gold nanoshells compared to that of gold solid colloids in response to environmental changes[J]. *Analytical chemistry*, 2002, 74(20): 5297–5305.
- [4] SANDERS A W, JEERAGE K M, SCHWARTZ C L, et al. Gold nanoparticle quantitation by whole cell tomography[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(12): 11792–11799.
- [5] JIANG C Y, MA X Y, XUE M Y, et al. Application of thermoresponsive hydrogel/gold nanorods composites in the detection of diquat[J]. *Talanta*, 2017, 174: 192–197.
- [6] ÁLVAREZ P R A, CONTRERAS C R, PASTORIZA S I, et al. Au@pNIPAM colloids as molecular traps for surface-enhanced, spectroscopic, ultra-sensitive analysis[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2009, 48(1): 138–143.
- [7] RODRIGUEZ G B, SANCHEZ I A, GIERSIG M, et al. Au-Ag bimetallic nanoparticles: formation, silica-coating and selective etching[J]. *Faraday discussions*, 2004, 125: 133–144.
- [8] BOEV V I, PEREZ J J, PASTORIZA S I, et al. Flexible ureasil hybrids with tailored optical properties through doping with metal nanoparticles[J]. *Langmuir*, 2004, 20: 10268–10272.
- [9] PEREZ J J, LIZ M L M, CARNIE S, et al. Electric-field-directed growth of gold nanorods in aqueous surfactant solutions[J]. *Advanced functional materials*, 2004, 14: 571–579.
- [10] PEREZ J J, RODRIGUEZ G B, MULVANEY P, et al. Optical control and patterning of gold-nanorod-poly(vinyl alcohol) nanocomposite films[J]. *Advanced functional materials*, 2005, 15: 1065–1071.
- [11] NIKOOBAKHT B, EL S M A. Preparation and growth mechanism of gold nanorods(NRs) using seed-mediated growth method[J]. *Chemistry of materials*, 2003, 15(10): 1957–1962.
- [12] JIANG C Y, QIAN Y, GAO Q, et al. In Situ controllable preparation of gold nanorods in thermo-responsive hydrogels and their application in surface enhanced Raman scattering[J]. *Journal of materials chemistry*, 2010, 20: 8711–8716.
- [13] GORELIKOV I, FIELD L M, KUMACHEVA E. Hybrid microgels photoresponsive in the near-infrared spectral range[J]. *Journal of the American chemical society*, 2004, 126(49): 15938–15939.
- [14] KARG M, PASTORIZA S I, PÉREZ J J, et al. Nanorod-coated PNIPAM microgels: thermoresponsive optical properties[J]. *Small*, 2007, 3(7): 1222–1229.
- [15] LEORDEAN C, POTARA M, BOCA F S, et al. Multiscale electromagnetic SERS enhancement on self-assembled micropatterned gold nanoparticle films[J]. *Journal of Raman spectroscopy*, 2014, 45(8): 627–635.
- [16] CHEW H, COOKE D D, KERKER M. Raman and fluorescent scattering by molecules embedded in dielectric cylinders[J]. *Applied optics*, 1980, 19(1): 44–52.
- [17] YOCKELL L H, LUSSIER F, MASSON J F. Influence of the particle shape and density of self-assembled gold nanoparticle sensors on LSPR and SERS[J]. *Journal of physical chemistry*, 2015, 119(51): 28577–28585.

[责任编辑:顾晓天]