

TiO₂ 薄膜优化对染料敏化太阳能电池性能的影响

奚小网^{1,2} 胡林华¹ 方霞琴¹ 戴松元^{*,1}

(¹ 中国科学院等离子体物理研究所, 中国科学院新型薄膜太阳能电池重点实验室, 合肥 230031)

(² 无锡职业技术学院机电技术学院, 无锡 214121)

摘要: 纳米 TiO₂ 多孔薄膜微结构对染料敏化太阳能电池(DSC)光伏性能有很大的影响。本文采用不同实验和测试方法研究和分析了溶胶-凝胶法制备纳米 TiO₂ 颗粒时的热处理温度、TiO₂ 多孔薄膜厚度、纳米 TiO₂ 大颗粒光散射、TiCl₄ 溶液处理和电沉积致密 TiO₂ 层对纳米多孔薄膜电极和染料敏化太阳能电池光伏性能的影响, 得到了最佳的优化条件, 为纳米 TiO₂ 薄膜材料的批量化制作打下了良好基础。

关键词: 染料敏化; 太阳能电池; 纳米 TiO₂; 优化

中图分类号: O614.41¹; TM914.4²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)07-1353-05

Influence of Nanoporous TiO₂ Films on the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells

XI Xiao-Wang^{1,2} HU Lin-Hua¹ FANG Xia-Qin¹ DAI Song-Yuan^{*,1}

(¹Key Laboratory of Novel Thin Film Solar Cells, Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(²The College of Mechanical and Electrical Technology, Wuxi Institute of Technology, Wuxi, Jiangsu 214121, China)

Abstract: The microstructure of nanoporous TiO₂ films has obvious influence on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells (DSCs). In this work, the effect of different treatment methods such as autoclaving temperature, film thickness, scattering particles, TiCl₄ solution treatment and electroposition treatment on DSC photovoltaic performance is introduced, and the optimized results were obtained. Such simple but effective strategies provided a good way to improve the overall energy conversion efficiency of DSC and to future mass production of nanoporous TiO₂ films.

Key words: dye-sensitized; solar cell; nanoporous TiO₂; optimization

纳米 TiO₂ 以其良好的热稳定性、高折光系数、强着色力和光泽好等特性而受到广泛关注, 被应用于各种功能材料和催化领域^[1-2]。1991 年, 瑞士洛桑高等工业学校 (EPFL) Grätzel 等将纳米 TiO₂ 多孔薄膜电极用于染料敏化太阳能电池(DSC)的制作, 取得突破性进展, 光电转换效率达到 7.1%^[3]。由于这种电池在成本和工艺技术等方面的优势, 迅速成为太阳能电池研究领域的热点^[4-6], 目前 DSC 的最高效率已达到 12.3%^[7]。

DSC 是一种窄带隙半导体材料经过自组装或者表面修饰到另一种宽禁带半导体上形成的器件, 主要由染料敏化的 TiO₂ 光阳极、电解质和光阴极三部分组成。纳米 TiO₂ 多孔薄膜电极作为 DSC 的关键组成部分之一, 对 DSC 的光伏性能有很大的影响^[8-9], 不仅影响染料敏化剂的吸附、入射光在多孔薄膜内的传输, 还承担光生电子在多孔薄膜内传输和转移的媒介作用。科研人员尝试采用各种方式, 如: 改变 TiO₂ 晶形、颗粒大小或采用 TiCl₄ 溶液、酸、

收稿日期: 2011-01-05。收修改稿日期: 2011-03-07。

国家重点基础研究发展计划(No.2011CBA00700)、国家高技术研究发展计划(No.2009AA050603)、中国科学院知识创新工程重要方向项目(No.KGCX2-YW-326)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: sydai@ipp.ac.cn, Tel: 0551-5591377

溶胶、电沉积等处理 TiO_2 薄膜, 来改善多孔膜内 TiO_2 颗粒间的接触, 增强电子的传输性能; 用过渡金属、稀土元素等对 TiO_2 进行掺杂, 改变其能级结构; 在 TiO_2 薄膜表面包覆一层金属氧化物及稀土元素氧化物形成“核-壳”结构的半导体或绝缘体阻挡层来减少电子的复合等, 来提高 DSC 的光电转换效率, 取得了较好的研究效果^[6,10-13]。

为适应大面积高效电池的制作, 我们考虑了五种方式来优化纳米 TiO_2 多孔薄膜微结构, 即: 优化溶胶过程中热处理温度、改变膜厚、 TiCl_4 处理、掺入大颗粒、电沉积处理薄膜等, 研究和分析以上物理化学修饰对 DSC 光伏性能的影响, 从而为今后纳米 TiO_2 薄膜材料的批量化制备提供理论和技术指导, 为下一步产业化生产奠定良好基础。

1 实验部分

本文实验中所用到的纳米 TiO_2 均采用溶胶-凝胶方法及烧结技术制备, 过程如下: 以钛酸四异丙酯为前驱物, 采用分析纯硝酸来调节水解溶液的 pH 值, 根据实验所需样品数将溶胶分成若干份, 固定热处理时间为 12 h, 设定高压釜热处理温度为 190~270 $^{\circ}\text{C}$, 处理后, 变成乳白色的溶胶。以上样品经过蒸发脱水、烧结后, 充分研磨, 得到均匀的纳米 TiO_2 粉体。采用 D/Max-3B 型 X 射线衍射仪(日本理光公司, Cu 靶, 40 kV, 100 mA)对粉末样品进行结构分析。

纳米 TiO_2 多孔薄膜、染料、电解液的制备和电池的组装参考文献^[14-15]。主要过程如下: 将热处理温度为 200 $^{\circ}\text{C}$ 时获得的溶液经离心分离后, 即可得到凝胶, 在凝胶中加入松油醇和聚乙二醇(PEG, 分子量为 20 000), 其中松油醇占 50%~60%, 聚乙二醇与 TiO_2 的质量比例在 0.3~0.5 之间, 充分搅拌均匀, 制备出适合丝网印刷用的浆料。采用丝网印刷法将浆料均匀地印刷在导电玻璃($\text{SnO}_2:\text{F}$)的导电面上, 于 450 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 30 min 可得纳米 TiO_2 多孔薄膜, 薄膜的厚度可通过控制丝网印刷的技术参数进行调节。将烧结后的纳米 TiO_2 多孔薄膜浸泡在浓度为 0.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 N719 染料(顺式-二(异硫氰根)-二(4-羧酸, 4'-羧酸四丁基铵联吡啶)合钌(II))的无水乙醇溶液中, 避光浸泡 24 h。电解质由 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的无水 LiI 、0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 I_2 、0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 4-叔丁基吡啶(TBP)和 0.6 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 1,2-二甲基-3-丙基咪唑碘(DMP II)组成, 溶剂为 3-甲氧基丙腈(MePN), 其中

DMP II 由 1,2-二甲基咪唑和碘丙烷合成, 合成和制备过程中的所有原料均购自 Fluka 公司。将 H_2PtCl_6 溶液喷涂到导电玻璃上并于 410 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 20 min 得到铂对电极。用高分子密封薄膜将该铂对电极和染料敏化 TiO_2 光阳极封装在一起, 并灌注上述电解质溶液, 最后密封, 完成 DSC 的组装。

实验中分别采用了 5 种不同形式的优化: 改变热处理温度或膜厚、采用不同浓度的 TiCl_4 溶液处理 TiO_2 薄膜、在薄膜中加入大颗粒、加印散射层前后对薄膜进行电沉积。用轮廓仪(XP-2, Ambios Technology Inc, USA)测量薄膜厚度。电池 $I-V$ 特性由电池测试标准光源 (Oriel Sol 3A, AM 1.5, 100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, Newport, 美国)及数字源表(Keithley 2420, 美国)组成的测试系统完成。

2 结果与讨论

2.1 热处理温度对纳米 TiO_2 晶体结构的影响

X 射线衍射仪(XRD)分析表明, 高压釜热处理温度影响纳米 TiO_2 的结构相变和晶型的生成。在水解 pH 值为 0.9 及热处理温度高于 230 $^{\circ}\text{C}$ 时, 样品中出现了金红石相纳米 TiO_2 , 温度高于 270 $^{\circ}\text{C}$ 时, 几乎全部由锐钛矿相转变为金红石相, 如图 1 所示。由于金红石相纳米 TiO_2 制作出的电池性能要比锐钛矿相的差至少 30%^[16], 因此, 应用于 DSC 的纳米 TiO_2 中, 不宜含有金红石相纳米 TiO_2 。故在水解 pH 值为 0.9 时, 纳米 TiO_2 的热处理温度应低于 210 $^{\circ}\text{C}$, 本文下面的实验中用到的纳米 TiO_2 热处理温度均为 200 $^{\circ}\text{C}$ 。

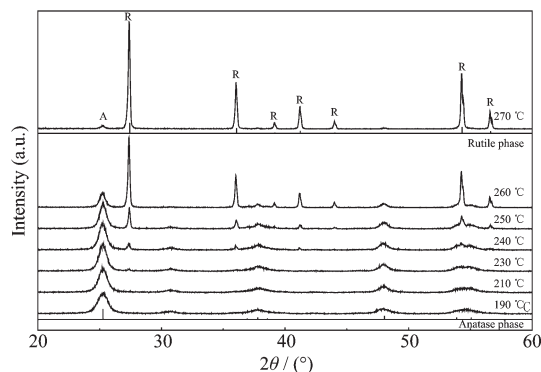


图 1 不同热处理温度(pH 为 0.9)时纳米 TiO_2 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of nano TiO_2 particles annealed at different temperature (pH $\approx$ 0.9)

2.2 膜厚对电池性能的影响

为考察纳米 TiO_2 多孔薄膜的膜厚对 DSC 光伏性能的影响, 我们采用多层丝网印刷的方法来改变

膜厚,从而得到不同膜厚的 DSC,其光伏性能参数如图 2 所示。可见,随着膜厚的增加,DSC 的开路电压 V_{oc} 减小。 V_{oc} 取决于纳米半导体的平带电势 V_{fb} 和电解质氧化还原电对的氧化还原电势 V_{red} 之差^[17],即:

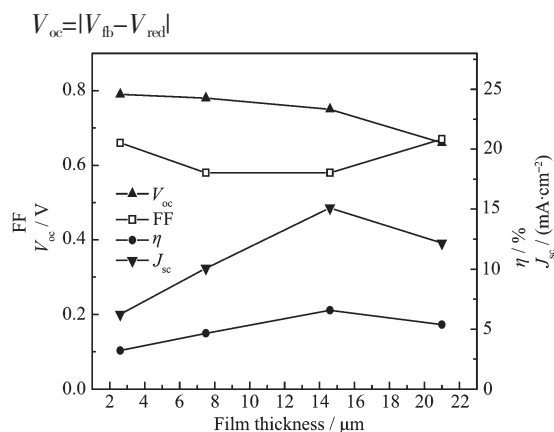


图 2 膜厚对 DSC 光伏性能的影响

Fig.2 Influence of TiO₂ film thickness on the photovoltaic performance of DSCs

TiO₂ 多孔薄膜膜厚的增加导致平带电势 V_{fb} 向正方向移动,从而使对应的 DSC 开路电压相应减小^[18]。因为在 DSC 中,平带电势向正方向移动将导致对应 TiO₂ 电极的导带边也向正方向移动,使 TiO₂ 的导带能级之间的能量差减小,使更多的处于低激发态的染料分子向 TiO₂ 导带注入电子。另外,随着膜厚增加,TiO₂ 薄膜的内表面积也随之增加,对应 TiO₂ 电极表面缺陷态数目增多,电子复合增加,导致 DSC 的开路电压降低。

短路电流密度随着膜厚的增加先增大后减小。这可根据电池内部电子传输机理和电子背反应动力学特性来解释^[19]。根据公式:

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n}$$

可以计算出对于液体电解质,电子扩散长度 L_n 一般在 10~20 μm 之间变化。当膜厚在 10 μm 以下时,电子扩散长度 L_n 大于膜厚,有利于光生电子的

扩散,但由于纳米薄膜吸附的染料分子很少,光激发产生的光生电子数量很少,导致电池性能较差。随着膜厚增加,染料的吸附量增加,薄膜对光的吸收效率提高,从而产生更多的光生电子,DSC 的短路电流密度(J_{sc})增大。而当薄膜厚度增加到一定值后,电子在纳米 TiO₂ 多孔薄膜中的传输路径变长,电子扩散变得困难,相当多一部分电子在到达电极前就与电解质溶液中的 I_3^- 复合掉了,导致 DSC 的短路电流下降。图 2 表明,当 TiO₂ 多孔薄膜的厚度为 14.6 μm 时,电池的光电转换效率(η)最大。

2.3 TiCl₄ 处理对电池性能的影响

TiCl₄ 处理可以大幅度提高 DSC 的光电性能^[20-23]。实验中,将 TiO₂ 薄膜电极分别放入浓度为 0.02、0.1、0.2、0.4 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 4 种 TiCl₄ 溶液中,60 $^{\circ}\text{C}$ 恒温热处理 30 min。取出后用去离子水冲洗、吹干,并于 450 $^{\circ}\text{C}$ 的空气气氛下烧结 30 min。上述经过处理的 TiO₂ 薄膜电极做成的 DSC 和未处理过的 DSC 的性能参数如表 1 所示。从实验结果可以看出,当 TiCl₄ 浓度从 0.02 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 0.4 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,DSC 的光电转换效率 η 升高,并在 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时达到最大值 6.79%,然后随着 TiCl₄ 浓度的增大而逐渐下降,这一结果与文献^[23]的结果一致。这主要是由于采用 TiCl₄ 溶液处理纳米 TiO₂ 多孔薄膜,不但增强了 TiO₂ 纳米粒子之间的电性接触,而且使纳米粒子之间的连接更加完善,增大了染料与薄膜的键合强度,有利于电子从激发态的染料向 TiO₂ 导带的注入,提高了光电子注入效率,因此改善了短路光电流,增大了光电转换效率^[24]。采用浓度高于 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TiCl₄ 溶液后处理薄膜,DSC 的短路电流和光电转换效率略有下降,是由于 TiCl₄ 浓度过大时,薄膜电极微孔结构中存在更多的 Ti^{4+} 离子,有更多的水解 TiO₂ 小颗粒生成,虽然颗粒间的接触性能有所提高(填充因子 FF 略有增大),但过多的颗粒堵塞于网络结构中,使得多孔膜的比表面积下降^[21],导致吸附的染料量减少。

表 1 不同浓度 TiCl₄ 处理 TiO₂ 多孔薄膜后组装成 DSC 的光伏性能

Table 1 Photovoltaic performance of DSCs based on different concentration treatment of TiCl₄ solution

TiCl ₄ concentration / ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	V_{oc} / V	$J_{sc} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF	$\eta / \%$
—	0.68	13.67	0.66	6.14
0.02	0.69	14.75	0.63	6.40
0.1	0.69	14.92	0.66	6.79
0.2	0.72	14.42	0.62	6.45
0.4	0.69	13.58	0.67	6.30

2.4 大颗粒光散射对电池性能的影响

在纳米 TiO_2 多孔薄膜中掺入大颗粒的 TiO_2 粒子,使光的散射加强,增加了光在薄膜内的传输路程,增加了光子被吸收的几率。同时由于大颗粒的传导性能优于小粒子,少量大颗粒的加入会使得电极的传导性能加强,从而提高电极的光电性能^[25-26]。但大颗粒的加入会降低薄膜的比表面积,从而减少染料的吸附量,影响 DSC 的光电性能。实验中,分别在 TiO_2 薄膜中掺入粒径为 200、300、400 nm 的大颗粒纳米 TiO_2 粒子,含量均为 20%。组装成 DSC 后测试发现,随着掺入大颗粒的粒径增大,电池光电转换效率增大,在掺入 300 nm 粒径的大颗粒,DSC 的光伏性能最佳(如图 3 所示)。但当大颗粒粒径继续增大时,DSC 光电转换效率反而有所减小,是由于薄膜的比表面积进一步减少导致染料吸附量进一步降低,削弱了光吸收增加对电池性能改善的影响。

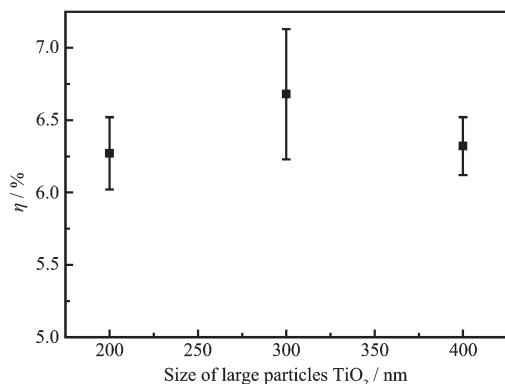


图 3 掺入不同尺寸 TiO_2 大颗粒后 DSC 的光电转换效率(大颗粒含量为 20%)

Fig.3 DSC efficiencies based on different size large particles (large particles content 20%)

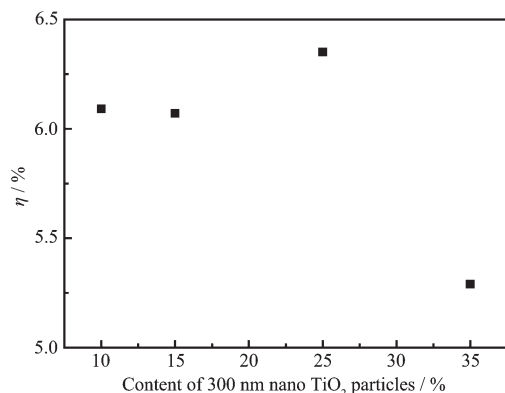


图 4 300 nm 大颗粒在 TiO_2 薄膜中的含量与 DSC 光电转换效率的关系

Fig.4 Dependence of the DSC efficiencies on different content of 300 nm nano TiO_2 particles

改变 300 nm 粒径大颗粒掺入 TiO_2 薄膜中的比例,对 DSC 性能影响各有不同,如图 4 所示。实验表明,掺入量为 25%时,电池性能好于其他情况。加入一定比例的大颗粒,会降低多孔薄膜的比表面积 S_{BET} ,同时会增加光的散射,导致纳米薄膜对太阳光的利用率增加,两者相互竞争的结果,使掺入量比例在 25%时,DSC 性能最佳。

2.5 电沉积对电池性能的影响

为提高 DSC 的光散射性能,在丝网印刷的纳米 TiO_2 薄膜表面加印了一层粒径为 300 nm 的大颗粒 TiO_2 散射膜,并采用阳极氧化水解法对光阳极进行不同方式的电沉积。图 5 给出了 A、B、C 3 组样品所组装的 DSC 的 I - V 特性曲线,其中曲线 A 是未经电沉积处理的结果,B 是在光阳极上电沉积一层 TiO_2 致密膜后加印散射层,C 是光阳极加印散射层后电沉积一层 TiO_2 致密层。表 2 给出了 3 种电池特性参数。由图 5 和表 2 可以看出,电沉积处理后,电池的短路电流密度、光电转换效率明显提高,其中加印散射层后电沉积处理效果更明显;而开路电压、填充因子变化不大。

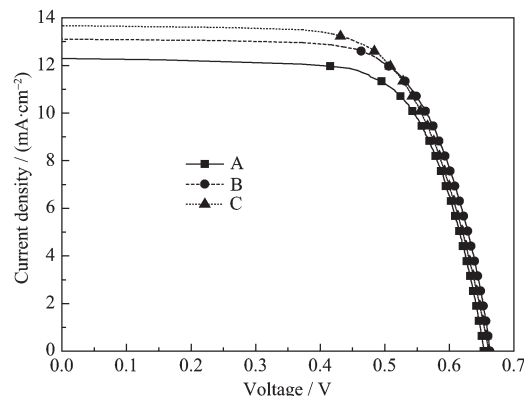


图 5 A、B、C 3 种不同处理方式后 DSC 的 I - V 曲线

Fig.5 I - V curves of DSCs with different electrodeposition treatment method

表 2 三种不同处理方式下 DSC 的光伏性能

Table 2 Photovoltaic performance of DSCs with different electrodeposition treatment method

No.	V_{oc} / V	J_{sc} / ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	FF	η / %
A	0.66	13.24	0.70	6.14
B	0.68	13.87	0.70	6.61
C	0.67	14.93	0.68	6.81

电沉积后,DSC 性能的改善,是由于电沉积生成的 TiO_2 颗粒占据了多孔膜中颗粒与颗粒间的空隙,增大了纳米粒子间的接触面积,使多孔膜中原

本接触性不是很好的纳米粒子有了更好的电学接触,从而有利于电子在纳米粒子之间的传输,减少了光生电子与电解质溶液中的I₃⁻的复合概率,提高了光电流^[27]。从实验结果可以看出,加印大颗粒散射层后的电沉积处理效果优于印大颗粒散射层前对小颗粒多孔薄膜层进行处理的结果。这可能是由于大颗粒散射层中颗粒与颗粒之间的空隙更大,电沉积后同时也改善大颗粒之间的电学接触,导致光伏性能进一步提高。

3 结 论

通过对纳米TiO₂多孔薄膜微结构对染料敏化太阳能电池光伏性能影响的研究,表明在水解pH值为0.9时,纳米TiO₂的热处理温度应低于210℃,否则TiO₂会从锐钛矿相转变为金红石相,导致制作的电池性能下降很多;TiO₂多孔膜的膜厚有最佳值,在14.6 μm时,电池的光电转换效率最大;采用TiCl₄溶液对TiO₂多孔薄膜处理,可改善薄膜的微结构,提高电池的光电性能,而且采用浓度为0.1 mol·L⁻¹的TiCl₄溶液对TiO₂薄膜处理效果最优;在TiO₂多孔薄膜中掺入含量为25%的粒径为300 nm的TiO₂大颗粒,电池的光伏性能最佳;采用阳极氧化水解法对TiO₂多孔薄膜进行电沉积,电池的短路电流密度、光电转换效率明显提高,且加印大颗粒散射层后的电沉积处理效果优于印大颗粒散射层前对小颗粒多孔薄膜层进行处理的结果。这些结论为纳米TiO₂薄膜材料的批量化生产奠定了良好基础。

参考文献:

- [1] Zhang S, Zhu Y F, Brodie D E. *Thin Solid Films*, **1992**,**213**(2):265-270
- [2] Linebiger A L, Lu G Q, Yates J T. *Chem. Rev.*, **1995**,**95**(3):735-758
- [3] O'Regan B, Grätzel M. *Nature*, **1991**,**353**:737-740
- [4] Bisquert J, Zaban A, Greenshtein M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**(41):13550-13559
- [5] Frank A J, Kopidakis N, van de Lagemaat J. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**,**248**(13/14):1165-1179
- [6] KOU Dong-Xing(寇东星), LIU Wei-Qing(刘伟庆), HU Lin-Hua(胡林华), et al. *Acta Phys. Sin. (Wuli Xuebao)*, **2010**,**59**(8):5858-5863
- [7] Chen C Y, Wang M K, Li J Y, et al. *ACS Nano*, **2009**,**3**(10):3103-3109
- [8] Dai S Y, Wang K J. *Chin. Phys. Lett.*, **2003**,**20**:953-955
- [9] ZHAO Xiao-Chong(赵晓冲), YANG Pan(杨盼), LIN Hong(林红), et al. *J. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2010**,**38**(1):25-28
- [10] ZHANG Yuan(张苑), ZHAO Ying(赵颖), CAI Ning(蔡宁), et al. *Acta Phys. Sin. (Wuli Xuebao)*, **2008**,**57**(9):5806-5809
- [11] FANG Xia-Qin(方霞琴), DAI Song-Yuan(戴松元), WANG Kong-Jia(王孔嘉), et al. *Acta Energiæ Sol. Sin. (Taiyangneng Xuebao)*, **2006**,**27**(10):973-978
- [12] LI Sheng-Jun(李胜军), LIN Yuan(林原), YANG Shi-Wei(杨世伟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(11):1965-1969
- [13] WANG Xiang-Yan(王湘艳), WANG Zhi-Qiang(王治强), TIAN Han-Min(田汉民), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(11):1893-1897
- [14] Nazeeruddin M K, Kay A, Rodicio I, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**,**115**(14):6382-6390
- [15] Zakeeruddin S M, Liska P, Grätzel M. *Chem. Mater.*, **2003**,**15**(9):1825-1829
- [16] Park N G, van de Lagemaat J, Frank A J. *J. Phys. Chem. B*, **2000**,**104**:8989-8994
- [17] Kang T S, Chun K H, Hong J S, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**,**147**(08):3049-3053
- [18] DAI Jun(戴俊), HU Lin-Hua(胡林华), LIU Wei-Qing(刘伟庆), et al. *Acta Phys. Sin. (Wuli Xuebao)*, **2008**,**57**(08):5310-5315
- [19] LIANG Lin-Yun(梁林云), DAI Song-Yuan(戴松元), FANG Xia-Qin(方霞琴), et al. *Acta Phys. Sin. (Wuli Xuebao)*, **2008**,**57**(03):1956-1962
- [20] Seigo I, Pascal C, et al. *Chem. Commun.*, **2005**:4351-4353
- [21] Sommeling P M, O'Regan B C, Haswell R R, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**:19191-19197
- [22] Barnes P R F, Anderson A Y, Koops S E, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**113**:1126-1136
- [23] Doohun Kim, Poulomi Roy, Kiyoun Lee, et al. *Electrochemistry Communications*, **2010**,**12**(4):574-578
- [24] ZENG Long-Yue(曾隆月), DAI Song-Yuan(戴松元), WANG Kong-Jia(王孔嘉), et al. *Acta Energiæ Sol. Sin. (Taiyangneng Xuebao)*, **2005**,**26**(04):589-596
- [25] DAI Song-Yuan(戴松元), KONG Fan-Tai(孔凡太), HU Lin-Hua(胡林华), et al. *Acta Phys. Sin. (Wuli Xuebao)*, **2005**,**54**(04):1919-1926
- [26] ZHANG Xiu-Kun(张秀坤), WU Ji-Huai(吴季怀), FAN Le-Qing(范乐庆), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(12):2002-2006
- [27] XU Wei-Wei(徐炜炜), DAI Song-Yuan(戴松元), FANG Xia-Qin(方霞琴), et al. *Acta Phys. Sin. (Wuli Xuebao)*, **2005**,**54**(12):5943-5948