

具有扩展 π 共轭桥的 D- π -A 结构的 染料 LB 膜的光电转换性质研究

李富友^{a,b} 黄春辉^a 赵朝阳^b 黄岩谊^a
郭建权^b 金林培^a 王明强^c 李峻柏^c

(^a 北京大学稀土材料化学及应用国家重点实验室 北京大学-香港大学
稀土材料及生物无机化学联合实验室 北京 100871)

(^b 北京师范大学化学系 北京 100875)

(^c 中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘要 合成了具有扩展 π 共轭桥的两亲性 D- π -A 染料, N-十八烷基-2-[4-(N,N'-二甲基胺苯基)-1,3-丁二烯基]吡啶盐碘化物(BEP2). 通过 Brewster 角显微镜观察了 BEP2 在空气/水界面上的成膜行为, 运用 Langmuir-Blodgett 技术将它转移到 ITO(indium-tin-oxide)导电玻璃上, 在三电极体系中测定其光电转换性质, 研究了氧化还原物质、偏压和光强等因素对它的影响, 发现其比母体染料 N-十八烷基-2-[2-(4-(N,N'-二甲基胺苯基)乙基)吡啶盐碘化物(EP2)具有更高的光电转换效率

关键词 D- π -A 染料, LB 膜, 光电转换性质

Photoelectric Conversion Property of D- π -A Dye with Larger π Conjugation Bridge in LB Monolayer Film

LI Fu-You^{a,b} HUANG Chun-Hui^a ZHAO Chao-Yang^b HUANG Yan-Yi^a
GUO Jian-Quan^b JIN Lin-Pei^a WANG Ming-Qiang^c LI Jun-Bai^c

(^a State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, Peking University - University of
Hong Kong Joint Laboratory on Rare Earth Materials and Bioinorganic Chemistry, Peking University, Beijing, 100871)

(^b Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing, 100875)

(^c Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080)

Abstract A photoelectroresponsive D- π -A dye, N-octadecyl-2-[4-(N,N'-dimethylaminophenyl)-1,3-butadienyl]pyridinium iodide (BEP2) has been designed and synthesized by extending the conjugation length, compared to the parent dye N-octadecyl-2-[4-(N,N'-dimethylaminophenyl)ethenyl]pyridinium iodide (EP2). The dye molecule was successfully transferred onto an indium-tin oxide (ITO) electrode by Langmuir-Blodgett (LB) technique. The photoelectric conversion (PEC) properties of the dye LB monolayer films were studied in a three-electrode cell. The results show that the PEC properties of BEP2 were depended on the experimental conditions (such as redox media, bias voltage and light intensity)

* E-mail: heh@chem.pku.edu.cn

收稿日期: 2001-04-09, 修回日期: 2001-06-19, 定稿日期: 2001-07-10, 国家重点基础研究专项基金(G1998061308), 国家自然科学基金(20023005, 59872001)和国家教育委员会高等学校博士点专项基金(99000132)资助课题

(Received April 9, 2001. Revised June 19, 2001. Accepted July 10, 2001)

and that BEP2 had better photoelectric conversion properties than the parent dye EP2 did.

Keywords D- π -A dye, LB film, photoelectric conversion property

具有电子给体(D)- π 共轭体系-电子受体(A)结构的半菁染料是传统的一维有机二阶非线性光学材料^[1],这类结构的分子容易沿着 π 共轭桥发生电子转移;而电荷分离是光电转换的必要过程,因此我们将具有二阶非线性光学性质的D- π -A半菁体系移植到光电转换分子的设计中,成功地合成了一系列同时具有此两种性质的分子基材料^[2-4],而最近的研究结果表明这类染料还可同时用于敏化纳米TiO₂,并取得了4%的总体转化效率^[5].因此系统地研究此类染料的光电转换效率与化学结构的关系是必要的.我们以前的工作主要集中在修饰电子给体和电子受体基团^[3,4,6-8],但对 π 共轭桥的修饰研究却较少.本文试图通过延长 π 共轭桥而达到提高光电转换效率的目的,为此,我们比较了化合物N-十八烷基-2-[(4-N,N'-二甲基胺苯基)-1,3-丁二烯基]吡啶盐碘化物(BEP2)和其母体染料N-十八烷基-2-[2-(4-N,N'-二甲基胺苯基)乙烯基]吡啶盐碘化物(EP2)的光电响应行为.

基)乙烯基]吡啶盐碘化物(EP2)的光电响应行为.

1 实验部分

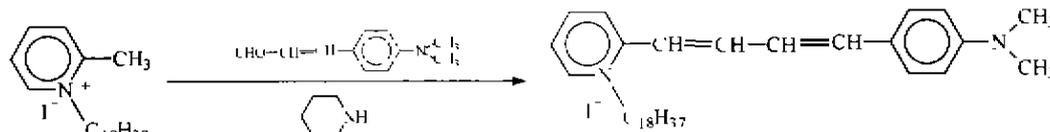
1.1 仪器与试剂

4-(N,N'-二甲基胺苯基)丙烯醛、六氢吡啶、氢醌(H₂Q)及其他试剂均为分析纯,三氯化铕(EuCl₃·6H₂O)自制.其中,C,H,N元素分析在意大利Carbo Erba 1106型全自动元素分析仪上测定;核磁共振氢谱在Bruker ARX300核磁共振仪测定;样品熔点在国内产X4微量熔点仪上测定.

1.2 半菁染料的合成与表征

N-十八烷基-2-甲基吡啶碘化物的合成参见有关文献^[9].

N-十八烷基-2-[(4-N,N'-二甲基胺苯基)-1,3-丁二烯基]吡啶盐碘化物(BEP2)的合成路线如图式1.



图式1 化合物 BEP2 的合成路线

Scheme 1 The synthetic procedure of the compound BEP2

在25 mL的圆底烧瓶中加入500 mg 2-甲基-N-十八烷基吡啶碘化物,175 mg 4-(N,N'-二甲基胺苯基)丙烯醛,5 mL无水乙醇和2滴六氢吡啶,加热回流12 h后,自然冷却,抽滤,固体用V(氯仿):V(甲醇)=15:1溶剂作展开剂进行柱层析分离,收集到320 mg深红色固体,产率:48%,m.p. 176~177°C. Anal. Calcd for C₃₅H₅₅N₂I: C 66.83 (66.63), H 9.02 (8.79), N 4.53 (4.44). ¹H NMR (TMS, 300 MHz) δ : 0.86 (t, 3H, CH₃), 1.23 [s, 30H, (CH₂)₁₅], 1.7~1.9 (m, 2H, N⁺CH₂CH₂), 3.02 [s, 6H, N(CH₃)₂], 4.70 (t, 2H, N⁺CH₂), 6.71 (d, 2H, 2CH=), 6.81 (d, 1H, phenyl), 7.02 (d, 2H, 2CH=), 7.42 (d, 1H, phenyl), 7.6~7.7 (m, 2H, phenyl), 8.26 (m, 2H, pyridinyl), 9.10 (m, 2H, pyridinyl).

母体染料N-十八烷基-2-[2-(4-N,N'-二甲基胺苯基)乙烯基]吡啶盐碘化物(EP2)的合成同BEP2的合成方法.产率:46.6%,m.p. 184~186°C. Anal. Calcd for C₃₃H₅₃N₂I: C 65.47 (65.53), H 8.99 (8.64), N 4.83 (4.63). ¹H NMR (TMS, 300 MHz) δ : 0.86 (t, 3H, CH₃), 1.23 [s, 30H, (CH₂)₁₅], 1.85~1.98 (m, 2H, N⁺CH₂CH₂), 3.07 [s, 6H, N(CH₃)₂], 4.80 (t, 2H, N⁺CH₂), 6.71 (d, 1H, CH=), 7.00 (d, 2H, phenyl), 7.60 (d, 1H, CH=), 7.72 (d, 2H, phenyl), 8.2~8.3 (m, 2H, pyridinyl), 9.10 (m, 2H, pyridinyl).

1.3 (π -A)等温曲线的测量、布鲁斯特角显微镜(BAM)的测量及LB膜的制备

(1)表面压-占有面积(π -A)等温曲线的测量和LB膜的制备:在622型Langmuir-Blodgett拉膜仪

(英国 NIMA Co.) 上完成, 通过 Wilhelmy 方法测量表面张力. 膜天平的控制以及数据的记录全部通过计算机完成. 布鲁斯特角 (Brewster) 显微镜由德国的 Optrel 公司制造, 激光器为腔内倍频的 Nd:YAG 连续波激光器, 倍频后输出光波长为 532 nm, 功率为 40 mW. 用恒温系统控制拉膜温度为 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$. 所用水为二次去离子水, 再在美国 Barnstead 公司的 Easy Pure RF 超纯水系统上再纯化后所得 ($R \sim 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$); 氯仿为 ARCOR 公司的产品, 纯度为 99%.

(2) 表面压-占有面积 ($\pi-A$) 等温曲线的测量和 BAM 图像的记录; 用氯仿多次擦洗以清除附着在槽面上的杂质, 然后加入纯水浸泡后反复吸去表面杂质, 直到液面清洁. 取 $500 \mu\text{L}$ 的约 $0.20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 BEP2 氯仿溶液, 铺展于纯水亚相上 ($\text{pH} \sim 5.6$, 20°C), 自然挥发 15 min 后, 对单分子膜进行压缩, 其中压缩速度为 $40 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$, 并记录 $\pi-A$ 曲线和 BAM 图像.

(3) LB 膜的制备: 恒定表面压为 $25 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. 在提拉速度为 $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下, 用垂直提拉法将单层膜转移到经过亲水处理的 ITO 导电玻璃上. 单层膜的转移比为 1.0 ± 0.1 . ITO 导电玻璃的亲水处理方法为: 将洗净的 ITO 基片自然干燥后, 在饱和的甲醇钠/甲醇溶液中浸泡约 48 h.

1.4 光电测定系统与电子光谱测定

所有光电化学测试均在三电极装置上完成. BEP2 染料 LB 膜修饰的 ITO 电极为工作电极, 其有效光照面积为 0.8 cm^2 ; 铂电极为对电极, 饱和甘汞电极作参比电极, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液作支持电解质. 光电流的测定在 600 型伏安分析仪 (美国 CH Instrument) 上进行. 入射光源为 500 W 氙灯 (日本 Ushio Electric), 入射光的强度用 372 型能量计 (美国 Scientech) 测定. 不同波长的入射光是在氙灯光路上加具有所需波长的滤光片 ($400 \sim 800 \text{ nm}$, 日本 Toshiba) 得到. 用 IR-25S 滤光片滤除红光, 以避免产生热致电流.

溶液和 LB 膜的紫外-可见吸收光谱的测定均在 UV-3100 型紫外-可见光谱仪 (日本岛津公司) 上完成, 氯仿和 ITO 基片分别用作空白参比.

2 结果与讨论

2.1 LB 膜性质

化合物 BEP2 的表面压-单分子占有面积 ($\pi-A$) 等温曲线见图 1, 其等温曲线的固相区斜率为 58

$\text{mN} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{nm}^2$, 崩溃压为 $35.3 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. 转移比为 1.0 ± 0.1 , 说明由水面到基片上的单层膜是 100% 的转移, 并且保持了其在水/空气界面上的规则排列形式. 由此可见, 化合物 BEP2 能在水与空气界面形成稳定的膜. 同时, 由图 1 可知其单分子面积为 1.06 nm^2 .

由法国的 Henon 小组和德国的 Möbius 小组建立的 Brewster 角显微镜技术用来观察气/液界面的形貌特征^[10,11]. 图 2 是 BEP2 单分子膜在压缩过程中的 BAM 图像. 图像 (A~C) 对应于图 1 中 $\pi-A$ 等温曲线上的 a~c 点. 图 2(A) 显示液面上没有任何聚集相微区出现, 整个膜呈均相; 图 2(B) 显示随着表面压的增加, 单分子膜开始形成凝聚相的微区 (图中白色圆圈部分), 但压力较小, 图中白色圆圈部分不是很多; 图 2(C) 对应于图 1 中 $\pi-A$ 等温曲线中表面压为 $25 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 时的情况, 此时已形成均匀的固相, 具有良好的成膜性.

化合物 BEP2 的 LB 膜紫外-可见吸收光谱 ($\lambda_{\text{max}} = 467 \text{ nm}$) 如图 3 所示. 与其氯仿溶液的紫外可见吸收光谱 ($\lambda_{\text{max}} = 524 \text{ nm}$) 相比, BEP2 LB 膜的最大吸收峰蓝移了 57 nm. 这就表明它在 ITO 基片上形成了长距离的头对头的 H-聚集体^[12].

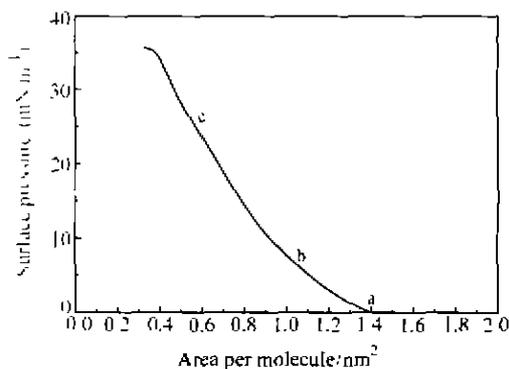


图 1 染料 BEP2 的 $\pi-A$ 等温曲线

纯水亚相, $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$

Fig. 1 $\pi-A$ isotherm curve of the dye BEP2
pure water, $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$

2.2 LB 膜修饰的 ITO 电极上的光电响应

在含有氧气的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液中, 当不加任何外加电压, 用 $156.3 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的白光照射 BEP2 单层 LB 膜修饰的 ITO 电极时, 可观察到 $980 \sim 1210 \text{ nA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的稳定阴极光电流 (但在相同条件照射空白 ITO 电极, 只得到了 $8 \sim 15 \text{ nA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的阳极光电流). 虽经多次开与关光照, 它们的光电响应信号仍很稳定. 在上述相同的测定条件下, 改用不同波长的入射光 ($300 \sim 800 \text{ nm}$) 照射 LB 膜修饰的 ITO 电极,

并测定了BEP2的光电流工作谱^[13].由图3可知BEP2的光电流工作谱与其单层LB膜的吸收光谱吻合得很好,这表明BEP2单层LB膜修饰的ITO电极上的光电响应都来自于染料聚集体的发色团.在光强为 $6.55 \times 10^{15} \text{ photo} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 的460 nm单色光照射下,BEP2-ITO电极可产生 $46.4 \text{ nA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的阴极光电流,表明在460 nm单色光照射时BEP2-ITO电极的光电转化外量子产率为0.48% (460 nm处的吸光度为0.0040).

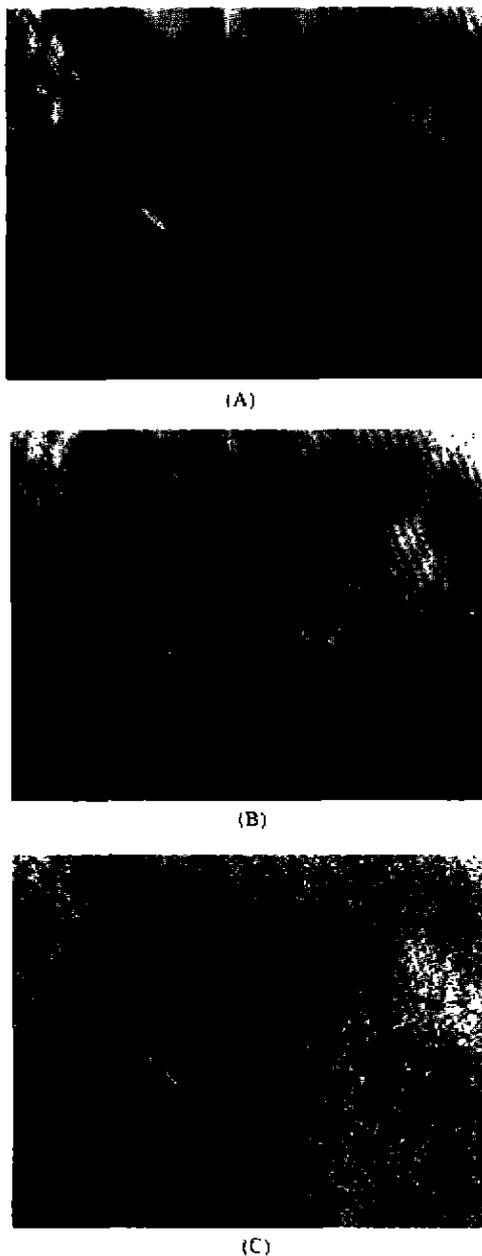


图2 染料BEP2在气液界面的BAM图像
Fig.2 BAM of the dye BEP2 on the interface of air/water

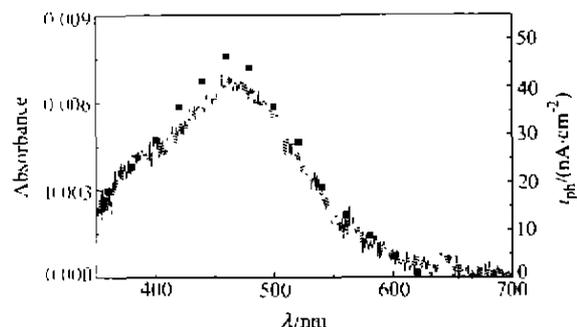


图3 染料BEP2 LB单层膜的吸收谱(---)与阴极光电流工作谱(■)
 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 电解液,在不同波长单色光下所得的光电流已归一化

Fig.3 The UV-vis absorption spectrum (---) and the action spectrum (■) of BEP2 LB monolayer $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl electrolyte solution. The intensities of difference wavelengths are normalized

光电流强烈地受外加条件(如光强、偏压、氧化还原物质等)的影响,这些外加条件对光电流的影响可以帮助我们更好地了解光电流产生机理,因此我们考察了其它外加条件对BEP2光电流的影响.

(1) 随着照射光强的增加,BEP2的光电流线性地增加(见图4),BEP2染料的光电流(i_{ph})随光强(I)的变化方程为 $i_{\text{ph}} = 4.92 I$,其中电解液是 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl溶液.

(2) 在 $-150 \sim 150 \text{ mV}$ 范围内,BEP2修饰电极的光电流对偏压呈线性关系(见图5).随着负向偏压的增加,观察到光电流的线性增加,反之亦然.

(3) 电解液中氧化还原物质对BEP2光电流的影响很大.实验结果表明:电子受体(MV^{2+} , Eu^{3+} 和 O_2)的存在可以敏化阴极光电流的产生,而电子给体(H_2Q)则猝灭阴极光电流的产生.由表1可以看出BEP光电流不仅与氧化还原剂的种类有关,而且与它们的浓度也有关.值得注意的是,当电解液中 Eu^{3+} 的浓度为 $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,BEP2光电流比没有 Eu^{3+} 时增加2.6倍(见图6),可见 Eu^{3+} 是一个好的电子受体,原因是 Eu^{3+} 的还原电位是 -0.35 V ,容易接受一个电子而还原成 Eu^{2+} .

在某些有利条件下(如有氧, $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Eu}^{3+}$ 和 $8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MV}^{2+}$ 存在, -100 mV 偏压),用460 nm光照射BEP2修饰的ITO电极,大约能获得 $178 \text{ nA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光电流,此时BEP2的光电转换量子效率为1.84%.

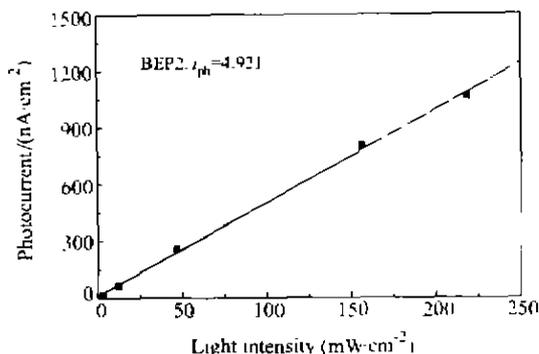


图4 光强(I)对 BEP2 光电流(i_{ph})的关系
0.5 mol·L⁻¹ KCl 溶液, 无偏压

Fig. 4 Dependence of photo current on light intensity
0.5 mol·L⁻¹ KCl electrolyte solution, without bias voltage

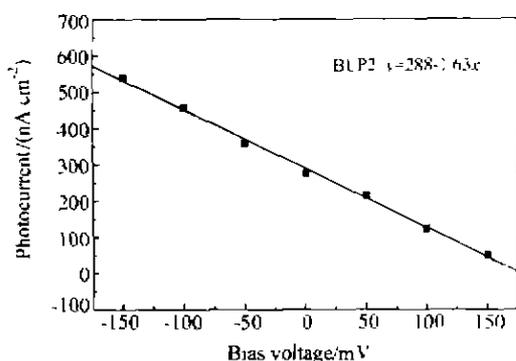


图5 偏压(V_b)对 BEP2(i_{ph})光电流的影响
0.5 mol·L⁻¹ KCl 溶液, 46.6 mW·cm⁻² 白光

Fig. 5 Dependence of the photocurrent on the bias voltage
0.5 mol·L⁻¹ KCl electrolyte solution,
46.6 mW·cm⁻² white light

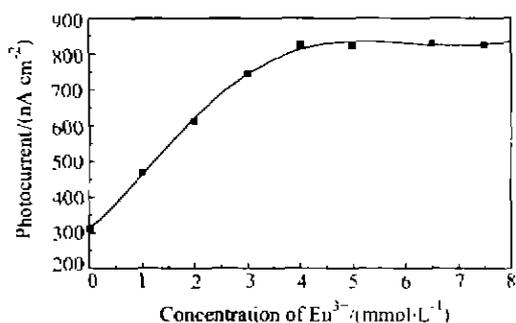


图6 Eu³⁺对 BEP2 光电流的影响
0.5 mol·L⁻¹ KCl 溶液, 46.6 mW·cm⁻² 白光, 无偏压

Fig. 6 Dependence of the photocurrent on the
concentration of Eu³⁺
0.5 mol·L⁻¹ KCl electrolyte solution, 46.6 mW·cm⁻²
white light, without bias voltage

表1 电子给体和电子受体对 BEP2 光电流的影响

Table 1 The effect of electron donors and acceptors
on the photoelectric conversion of BEP2

电子给体/电子受体	C/(mmol·L ⁻¹)	$i_{ph}/(nA \cdot cm^{-2})^a$	
		含溶解氧	通氮除氧
MV ²⁺	0	285	198
	4	990	644
Eu ³⁺	0	316	215
	5	727	529
H ₂ Q	0	291	207
	5.4	-906 ^b	-1115 ^b

a—46.6 mW·cm⁻² 白光, 0.5 mol·L⁻¹ KCl 电解液. b—"—"表示阳极光电流

3 光电产生的机理

为了考察阴极和阳极光电流的光敏化机理, 应考虑光电转换体系中的各分子的相对电子态能级. 由氧化还原数据, 结合单层膜的光谱性质, 我们能构造出一个染料修饰 ITO 电极光敏化体系的相对能级图. 染料的最高占据轨道(HOMO)可以从氧化电位值获得, 最低空轨道(LUMO)可以由氧化电位值加上从基态跃迁到激发态的能量值后得到. 对 BEP2 单层 I.B 膜而言, 氧化电位为 0.70 V. 基态的能级为 -5.44 eV [0.70 V(vs. SCE)], 其激发态与基态的带隙为 2.60 eV (477 nm), 因此, 其激发态的能级为 -2.84 eV. 已知 ITO 电极表面导带(E_c)和价带边缘值分别为 -4.5 eV 和 -8.3 eV^[13], MV²⁺ 的还原电位是 -4.51 eV [-0.23 V(vs. SCE)]^[14], Eu³⁺ 的还原电位是 -4.39 eV [-0.35 V(vs. SCE)], H₂Q 的氧化电位为 -4.61 eV [-0.13 V(vs. SCE)]^[14], 通过这些数据我们就可以将各种分子的能级状态估算出来. 图 7 给出了 BEP2 体系的能级图, 同时图中也标出了电子在不同条件下的流动方向.

在通常条件下, 电子只能在 ITO 电极和活性分子 dye^{*} 之间流动. 当电解液中有电子受体存在(如氧, Eu³⁺ 和 MV²⁺)时, 光致电子从染料激发态(dye^{*})转移到电解液中的电子受体, 随之而来的是 ITO 导带的电子注入染料聚集体空穴中. 这样就产生了阴极光电流. 相反, 当电解质中有强的电子给体(如 H₂Q)存在时, 染料激发态的猝灭从能量上是有利的, 因此 H₂Q 向染料基态的空穴注入电子, 产生的阴离子再将电子转移到 ITO 导带, 使原来的阴极光电流变小或产生阳极光电流.

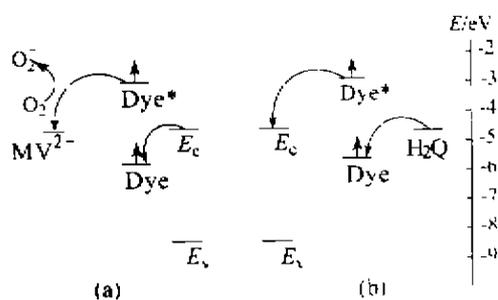


图7 光诱导电子转移示意图

(a) 阴极光电流; (b) 阳极光电流

Dye 和 Dye* 分别表示 BEP2 的基态和激发态

Fig.7 Mechanism of electron transfer of the dye

(a) cathodic photocurrent; (b) anodic photocurrent. Dye and Dye* present the ground state and the excited state of BEP2

4 π 共轭链长度对染料光电转换性质的影响

表2给出了化合物 BEP2 和 EP2 LB 膜的光电响应行为.从表中可知 BEP2 的光电流和光电转换量子产率明显比 EP2 的要高.我们知道单位面积上的分子数目 N 对光电流影响很大.每平方厘米上的 BEP2 分子数为 0.94×10^{14} 个,而 EP2 则为 1.5×10^{14} 个;再根据它们每平方厘米上所产生的光电流,可计算出每一个 BEP2 分子所产生的光电流为 4.92×10^{-13} nA,而每一个 EP2 分子所产生的光电流为 1.68×10^{-13} nA,这就是说,每一个 BEP2 分子光电响应行为比 EP2 的要强,因此恰当地延长 π 共轭链长度可以提高染料的光电转换性质.

表2 BEP2 和 EP2 LB 膜的性质

Table 2 The properties of BEP2 and EP2 LB films

	$I^a/$ (nA·cm ⁻²)	$I^b/$ (nA·cm ⁻²)	η^b (%)	N (10 ¹⁴ cm ⁻²)	$I_m^b/(10^{-13}$ nA) molecule ⁻¹	$I^c/$ (nA·cm ⁻²)	η^c (%)	$A/$ nm ²	$\lambda_{max, sol}^d$ nm	$\lambda_{max, film}^e$ nm
BEP2	~1100	46.4	0.48	0.943	5.05	178	1.84	1.06	524	467
EP2	~640	25	0.21	50	1.63	82	0.69	0.67	508	461

I^a —每平方厘米上所产生的光电流; η^a —光电转换量子产率; N —每平方厘米上的分子数; I_m^b —每个分子所产生的光电流; A —单分子占有面积; $\lambda_{max, sol}^d$ —在氯仿溶液中染料 LB 膜的最大吸收峰; $\lambda_{max, film}^e$ —染料 LB 膜的最大吸收峰. a—156.3 mW·cm⁻²白光, 0.5 mol·L⁻¹ KCl 溶液(含溶解氧); b—460 单色光(156.3 mW·cm⁻²白光), 0.5 mol·L⁻¹ KCl 溶液(含溶解氧); c—460 单色光(156.3 mW·cm⁻²白光), ~100 mV 偏压, 0.5 mol·L⁻¹ KCl 溶液(含溶解氧, 6 mmol·L⁻¹ EuCl₃ 和 5 mmol·L⁻¹ MV²⁺); d—

本文为“庆祝邢其毅教授九十华诞暨执教六十年”征文

References

- Marder, S. R.; Kippelen, B. A.; Jen, K.-Y. *Nature*, **1997**, *388*, 845.
- Xia, W.-S.; Huang, C.-H.; Gan, L.-B.; Li, H. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, *92*, 3131.
- Lang, A.-D.; Zhai, J.; Huang, C.-H.; Gan, L.-B.; Zhao, Y.-L.; Zou, D.-J.; Chen, Z.-D. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 1424.
- Huang, C.-H.; Li, F.-Y.; Huang, Y.-Y. *Ultrathin Films for Optics and Electronics*, Peking University Press, Beijing, **2001**.
- Wang, Z.-S.; Li, F.-Y.; Huang, C.-H.; Wang, J.; Wei, M.; Jin, L.-P.; Li, N.-Q. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 9676.
- Cheng, T.-R.; Huang, C.-H.; Gan, L.-B. *J. Mater. Chem.*, **1997**, *7*, 631.

- Zheng, J.; Huang, C.-H.; Wei, T.-X.; Huang, Y.-Y.; Gan, L.-B. *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 921.
- Li, F.-Y.; Zheng, J.; Huang, C.-H.; Jin, L.-P.; Zhang, J.-Y.; Guo, J. Q.; Zhao, X.-S.; Liu, T.-T. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 5090.
- Zhou, D.-J.; Huang, C.-H.; Li, H.; Zhao, X.-S.; Yu, A.-C. *Solid State Commun.*, **1996**, *99*, 739.
- Cheng, P.; Li, D.; Boruvka, L. *Colloids Surf.*, **1990**, *43*, 151.
- Hong, D.; Mobius, D. *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, *195*, 50.
- Mooney, W. F.; Brown, P. E.; Russell, J. C.; Costa, S. B.; Pedersen, L. G.; Whitten, D. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 5659.
- Serrro, L.; Silber, J. J.; Otero, L.; Bohorquez, M. D. V.; Moore, A. L.; Moore, Gust, D. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 814.
- Kim, Y. S.; Liang, K.; Law, K. Y.; Whitten, D. G. *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 984.

(Ed. SHEN Hong)
(DONG Hua-Zhen)