

一锅合成绿色到近红外发射的 CdTe 量子点

王益林* 万 鑫 刘声燕 周立亚

(广西大学化学化工学院, 南宁 530004)

摘要: 以 3-巯基丙酸(MPA)为稳定剂, 采用水相合成法制备了从绿色到近红外发射的 CdTe 量子点。系统研究了反应液 pH 值、镉和碲的物质的量之比及镉和 3-巯基丙酸的物质的量之比等实验条件对 CdTe 量子点体系的发射波长和荧光量子产率的影响。在 pH 值为 10.5, 且 $n_{\text{Cd}^{2+}}:n_{\text{Te}^{2+}}:n_{\text{MPA}}=1:0.05:1.1$ 的条件下, 回流 0.5 h, CdTe 量子点体系在 569 nm 波长处的荧光量子产率达到 30.8%; 在 7 h 的回流时间内, 制备的量子点的波长覆盖范围为 525~730 nm。分别用 X 射线粉末衍射、透射电镜和红外光谱对 CdTe 量子点的晶体结构、形貌及表面基团进行表征。

关键词: 量子点; 近红外; 荧光; 制备

中图分类号: O613.5; O614.24[†]; O614.43[†]

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)01-0097-06

One-Pot Synthesis of Green- to Near Infrared-Emitting CdTe Quantum Dots

WANG Yi-Lin* WAN Xin LIU Sheng-Yan ZHOU Li-Ya

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: CdTe quantum dots (QDs) with emission wavelength from green to near infrared is synthesized in aqueous phase when mercaptopropionic acid (MPA) acts as capping reagent. The effects of pH of reaction solution, molar ratios of $n_{\text{Cd}}/n_{\text{Te}}$ and $n_{\text{Cd}}/n_{\text{MPA}}$ on the emission peak and photoluminescence (PL) quantum yield (QY) of CdTe QDs are investigated, respectively. It is found that 30.8% of PL QY is achieved for CdTe at 569 nm when reaction system is refluxed for 0.5 h at pH 10.5, and $n_{\text{Cd}^{2+}}:n_{\text{Te}^{2+}}:n_{\text{MPA}}=1:0.05:1.1$. By controlling the reflux time within 7 hrs, the PL emission peak range of CdTe quantum dots in aqueous solution is from 525 to 730 nm. The crystal structure, morphology and surface groups of CdTe QDs are characterized using X-ray powder diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), individually.

Key words: quantum dots; near infrared; luminescence; synthesis

0 引言

近年来,随着制备技术的不断发展,量子点在化学分析^[1]、荧光标记^[2]和光电器件^[3]等研究领域得到了广泛应用。从反应介质角度来看,量子点的化学合成可概括为 2 条途径:即在有机体系^[4-5]中合成和在水相^[6-7]中合成。CdTe 量子点是重要的 II-VI 族半导体纳米材料之一,在有机体系中合成的

CdTe 量子点具有优良的发光性能,但制备的量子点不溶于水,需经比较繁琐的后续处理使其变为水溶性后才能应用于生物领域。水相合成法能弥补这一不足,自创立以来,以巯基化合物为稳定剂的 CdTe 量子点的合成得到了很大的发展^[8-11],水溶性 CdTe 量子点的发光性能也得到了极大的改善。如采用传统水相法^[12]制备的巯基乙酸(TGA)稳定的 CdTe 量子点的荧光量子产率约为 10%,通过改变

收稿日期:2011-08-01。收修改稿日期:2011-09-07。

国家自然科学基金(No.61066006)和广西大学科研基金(No.XBZ110359)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: ylinwang2002@yahoo.com.cn

Cd 和 $\text{Te}^{[13]}$ 、Cd 和 TGA^[14]的化学计量比,可将荧光量子产率提高到 34%~50%。尽管采用水相合成法能够制备绿色到红色发射的高发光 CdTe 量子点,可是,要制备发射波长 650 nm 以上的 TGA 稳定的 CdTe 量子点往往要花 2 到 3 d 的时间^[12],且该种量子点的发射波长不可能在 700 nm 以上^[15]。最近几年,一些课题组以巯基丙酸(MPA)为稳定剂,采用传统水相合成法制备了发射波长在 650 nm 以上的近红外发射(650~900 nm)量子点。例如,Zhong^[15]和 Rogach^[16]的课题组分别合成了发射波长为 800 nm 的近红外 CdTe 量子点;Qian^[17]等在 CdTe 中掺入 Hg 元素,合成了发射波长为 830 nm 的近红外 CdHgTe 合金量子点。合成以上近红外量子点的碲前体为 NaHTe 或 H_2Te 。而 NaHTe 极不稳定,遇到氧气即被氧化,制备和使用均需在惰性氛围中进行; H_2Te 也是一种在空气中不稳定且毒性很强的物质。因此,对 CdTe 量子点的合成来说,寻找稳定且毒性小的碲前体很有必要。在文献^[18]中,我们以 NaBH_4 为还原剂还原 TeO_2 ,一锅合成 TGA 稳定的 CdTe 量子点。如前所述,该种量子点的发射波长很难达到 650 nm 以上。作为以上工作的继续,本文以 MPA 为稳定剂、 Na_2TeO_3 为前体一锅合成绿色到近红外发射的 CdTe 量子点。详细研究初始 pH 值、镉和碲的相对用量、镉和 MPA 的相对用量等因素对量子点荧光量子产率的影响,并对合成产品的结构和形貌进行表征。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

氯化镉($\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$,天津市大茂化学试剂厂);3-巯基丙酸(MPA,阿拉丁化学试剂有限公司,98%);亚碲酸钠(Na_2TeO_3 ,阿拉丁化学试剂有限公司,97%);硼氢化钠(NaBH_4 ,上海精化科技研究所,96%)。以上试剂使用前未经任何处理,实验用水为去离子水。

吸收光谱用 UV-2102 紫外可见分光光度计(尤尼科-上海仪器有限公司)测定;荧光光谱用 RF-5301 荧光分光光度计(日本岛津)测定;X 射线衍射分析在日本理学公司生产的 D/MAX 2500V 型 X 射线衍射仪上进行;TEM 和 HRTEM 分析在日本精工公司生产的 JEM-3010 型透射电镜上进行,加速电压为 300 kV;红外光谱用美国 NICOLET 公司生产的 Nexus-470 型红外光谱分析仪进行测定。

1.2 制备方法

在碱性环境下, Cd^{2+} 离子与 MPA 分子形成 Cd^{2+} -MPA 配合物前体;该前体与 Te^{2-} 离子进一步反应形成 CdTe 量子点; Te^{2-} 离子由 NaBH_4 还原 Na_2TeO_3 提供。每次合成实验中, $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CdCl_2 溶液的用量均为 100 mL,典型的制备方法描述如下:在 250 mL 三口烧瓶中加入 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CdCl_2 溶液 100 mL,在不断搅拌下向此溶液中加入 0.2 mL 3-巯基丙酸,并用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 调节溶液 pH 值到 10.5。随后向烧瓶中先后加入过量 NaBH_4 (0.1 g)和 0.022 2 g Na_2TeO_3 ,将此反应液于 100 °C 温度下加热回流,分别在回流时间为 10 min、0.5、1、3、5、7 h 的时候取样。

1.3 荧光量子产率的测定

室温下的荧光量子产率以罗丹明 6G(荧光量子产率为 95%)作参比来确定。通过测量 CdTe 量子点和罗丹明 6G 的稀溶液在同一激发波长下的积分荧光强度和对该波长光的吸光度,并按下式计算荧光量子产率^[19]:

$$Y_u = Y_s \times \frac{F_u \times A_s}{F_s \times A_u}$$

式中 Y_u 和 Y_s 分别表示待测物和参比物的荧光量子产率, F_u 和 F_s 分别表示待测物和参比物的积分荧光强度, A_u 和 A_s 分别表示待测物和参比物对该激发波长的入射光的吸光度。测定时,激发波长为 365 nm,激发和发射狭缝均设置为 3.0 nm,罗丹明 6G 和量子点稀溶液在 365 nm 处的吸光度接近且都小于 0.1。

2 结果与讨论

2.1 吸收与荧光光谱

图 1 是不同回流时间 (10 min、0.5、1、3 和 7 h) 下 MPA 稳定的 CdTe 量子点溶液的吸收(A)和荧光光谱(B)。从图 1A 可以看出,该量子点的激子吸收峰非常明显,随回流时间的延长,吸收峰由 485 nm 逐渐红移至 660 nm。与 CdTe 体相材料(827 nm 的带隙^[20])相比,CdTe 量子点的激子吸收峰发生了显著的蓝移,表现出明显的量子限域效应。根据文献^[21]提供的经验公式, $D = 9.812 7 \times 10^{-7} \lambda^3 - 1.714 7 \times 10^{-3} \lambda^2 + 1.006 4 \lambda - 194.8$, (D 为颗粒的直径(单位: nm), λ 为样品的第一激子吸收峰的波长(单位: nm)),算得 5 个样品的粒径分别为 1.9、2.9、3.4、3.7 及 4.6 nm。与吸收光谱类似,荧光发射光谱也随回流时间的延长而逐

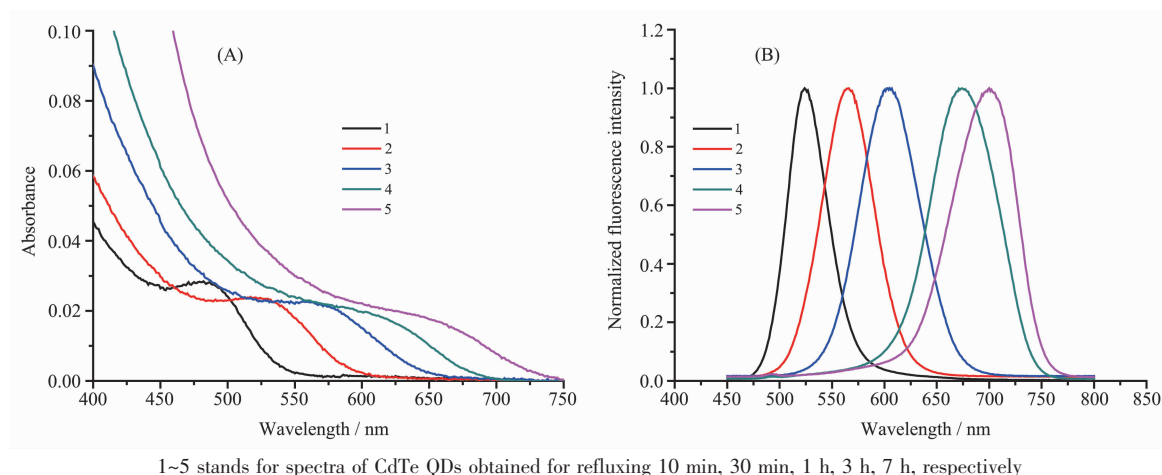


图 1 MPA 稳定的 CdTe 量子点的吸收光谱(A)和归一化的荧光光谱(B)

Fig.1 Absorption (A) and fluorescence (B) spectra of CdTe quantum dots capped with MPA prepared at pH=10.5, $n_{\text{Cd}^{2+}}:n_{\text{Te}^{2-}}:n_{\text{MPA}}=1:0.05:1.4$

渐红移。从图 1B 可以看出,5 个 CdTe 量子点样品的最大荧光发射波长分别为 524,566,605,674 和 700 nm,回流 3 h 即可制备波长 650 nm 以上的近红外 CdTe 量子点。图 2 为相应量子点样品的荧光实物图,可以看出,在 365 nm 的紫外光照射下,量子点发出很强的荧光;随着量子点尺寸的增加,发光颜色从绿色逐渐变至黄色、橙色直到红色。

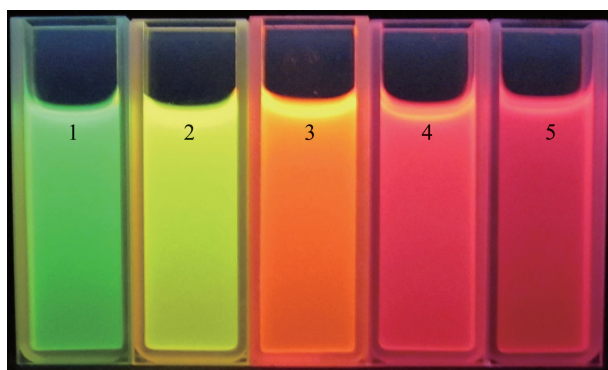


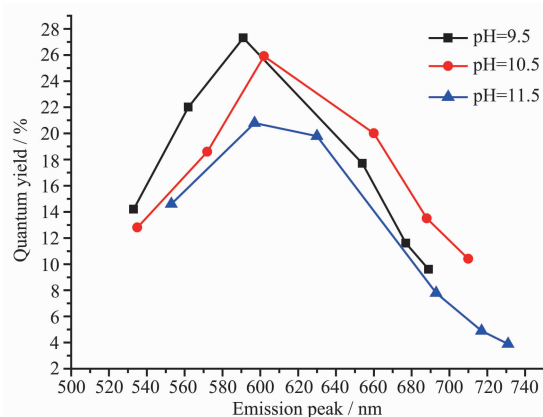
图 2 五种典型的 CdTe 量子点在紫外灯下的实物图

Fig.2 Image of five typical as-prepared CdTe QDs illuminated under an ultraviolet lamp

2.2 pH 值的影响

实验时,保持 $n_{\text{Cd}^{2+}}:n_{\text{Te}^{2-}}:n_{\text{MPA}}=1:0.05:1.7$ 不变,在初始 pH 值分别为 9.5、10.5 和 11.5 等 3 种情况下,考察了 CdTe 量子点体系的荧光量子产率及发射波长随回流时间的变化情况,即在 3 种 pH 值条件下,当回流时间分别从 10 min 逐渐延长至 7 h,在每种 pH 值下均得到 6 种具有不同发射波长的 CdTe 量子点。从图 3 可以看出,3 种不同 pH 值条件下得到的量子点,其荧光量子产率随反应时间的延长先增

大后降低,最高荧光量子产率值分别为 27.3%、25.9%和 20.8%。另外,在图 3 中,随初始 pH 的增大,同一回流时间的量子点的发射波长红移;在 pH 9.5 的条件下,回流 7 h,可获得发射波长为 689 nm 的近红外 CdTe 量子点,其荧光量子产率为 9.6%;而在 pH 11.5 的条件下,回流 7 h,则可获得发射波长为 730 nm 的近红外 CdTe 量子点,其荧光量子产率降为 3.9%。很显然,高 pH 值有利于量子点的生长,而生长速度快则导致颗粒表面的缺陷增多,因而荧光量子产率降低。综合考虑量子点波长覆盖范围和荧光量子产率,后续实验在 pH 值为 10.5 的条件下进行。



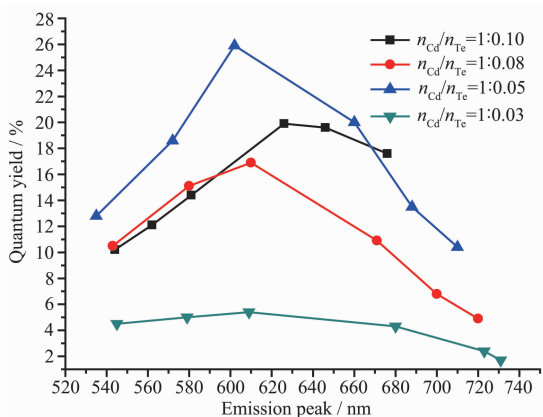
From left to right, the QDs are obtained for refluxing 10 min, 0.5, 1, 3, 5 and 7 h

图 3 不同 pH 条件下制备的不同发射波长的 CdTe 量子点的荧光量子产率变化图

Fig.3 QY of CdTe QDs at different emission peaks as a function of pH

2.3 $n_{\text{Cd}}/n_{\text{Te}}$ 比的影响

固定 $n_{\text{Cd}^{2+}}:n_{\text{MPA}}$ 为 1:1.7 及 pH 值为 10.5 不变, 在 $n_{\text{Cd}^{2+}}:n_{\text{Te}^{2+}}$ 分别为 1:0.10, 1:0.08, 1:0.05 和 1:0.03 等 4 种情况下, 系统研究了 $n_{\text{Cd}}/n_{\text{Te}}$ 比对 CdTe 量子点荧光量子产率的影响。图 4 数据表明, 当 $n_{\text{Cd}}/n_{\text{Te}}$ 比为 1:0.03 时, 所得不同发射波长的量子点荧光量子产率都较低, 其最高值为 5.4%, 而最低值只有 1.7%; 其他 3 种情况下制备的不同发射波长的量子点荧光量子产率均较高, 相对而言, 在 $n_{\text{Cd}}/n_{\text{Te}}$ 比为 1:0.05 的条件下制备的量子点具有较高的荧光量子产率, 如回流 1 h, 发射波长 602 nm 的量子点的荧光量子产率可达 25.9%。因为改变镉和碲的物质的量之比, 会影响 CdTe 量子点表面的 Cd^{2+} 离子的数量分布, 当稳定剂 MPA 的用量一定时, 量子点表面的 Cd^{2+} 离子越多, 与其配位的 MPA 分子也越多。这样, 量子点表面的缺陷相应减少, 荧光量子产率提高。实验表明, 在 pH 值为 10.5 的条件下, 用 NaBH_4 还原 Na_2TeO_3 合成以 MPA 为稳定剂 CdTe 量子点, 当 $n_{\text{Cd}}/n_{\text{Te}}$ 比为 1:0.05 时, 量子点表面的缺陷较少, 荧光量子产率较高。



From left to right, the QDs are obtained for refluxing 10 min, 0.5, 1, 3, 5 and 7 h

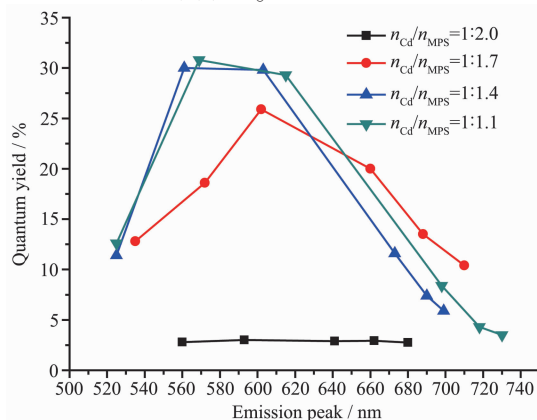
图 4 不同 $n_{\text{Cd}}/n_{\text{Te}}$ 比条件下制备的不同发射波长的 CdTe 量子点的荧光量子产率变化图

Fig.4 QY of CdTe QDs prepared at different $n_{\text{Cd}}/n_{\text{Te}}$ molar ratios

2.4 MPA 浓度的影响

研究表明, 稳定剂浓度过高或过低, 均可导致量子点发光效率降低^[2]。在保持 pH 值为 10.5 及 $n_{\text{Cd}^{2+}}:n_{\text{Te}^{2+}}$ 为 1:0.05 不变的条件下, 系统研究了稳定剂 MPA 的浓度对 CdTe 量子点的发射波长和荧光量子产率的影响, 具体结果如图 5。可以看出, 随 MPA

浓度的降低, 量子点的波长覆盖范围变宽, 当 $n_{\text{Cd}^{2+}}:n_{\text{MPA}}=1:1.1$ 时, 回流 7 h, 可制备波长覆盖范围为 525 到 730 nm 的 CdTe 量子点; 而当 $n_{\text{Cd}^{2+}}:n_{\text{MPA}}=1:2.0$ 时, 量子点的波长覆盖范围明显变窄, 回流 10 min 的样品几乎检测不到荧光, 回流 30 min 的样品的最大发射波长为 560 nm, 回流 7 h 的样品的最大发射波长位于 680 nm 处。实验表明, 降低 MPA 的浓度有利于 CdTe 量子点的生长。另外, 从图 5 还可以看出, 在实验范围内, CdTe 量子点的荧光量子产率随 MPA 浓度的升高而降低, 在 $n_{\text{Cd}}/n_{\text{MPA}}$ 比为 1:1.1 及 1:1.4 的条件下合成的量子点具有较高的荧光量子产率, 其最高值为可达 30.8%。其原因可说明如下: 当其他条件不变时, 随 MPA 用量的增加, 反应液中 Cd^{2+} -MPA 浓度增大, 游离 Cd^{2+} 离子的浓度减少, 在反应的初始阶段生成的 CdTe 晶核相应减少, 而没有反应的 Te^{2+} 离子浓度则增大, 导致 CdTe 晶核的进一步生长主要是通过 Cd^{2+} -MPA 的分解所提供的 Cd^{2+} 离子和残存的 Te^{2+} 离子之间的反应来完成的^[23], 结果使量子点颗粒表面 Te 增多而 Cd 减少, 并最终导致配位于量子点颗粒表面的 MPA 分子数减少, 因而荧光量子产率降低。



From left to right, the QDs are obtained for refluxing 10 min, 0.5, 1, 3, 5 and 7 h

图 5 不同 $n_{\text{Cd}}/n_{\text{MPA}}$ 比条件下制备的不同发射波长的 CdTe 量子点的荧光量子产率变化图

Fig.5 QY of CdTe QDs prepared at different $n_{\text{Cd}}/n_{\text{MPA}}$ molar ratios

2.5 X 射线衍射和透射电镜分析

图 6 是发射波长为 700 nm 的 CdTe 量子点的 X 射线衍射图, 图中可见 3 个明显的衍射峰。2 θ 为 25.1, 41.9, 49.5, 分别对应于 CdTe 立方晶系的 (111), (220) 和 (311) 3 个晶面。与体相材料相比, CdTe 量子点 XRD 图的衍射峰比较宽, 峰的宽化说明颗粒粒

径小;与体相材料的衍射峰位置(PDF No.65-1046)相比,CdTe 量子点 XRD 图的衍射峰位置略向 CdS 立方晶相偏移,说明在 CdTe 量子点的生长过程中,部分巯基丙酸分子中的巯基发生水解,而使少量 S 参与 Cd 离子的配位作用^[24],从而使生成的 CdTe 量子点中混有少量 CdS。

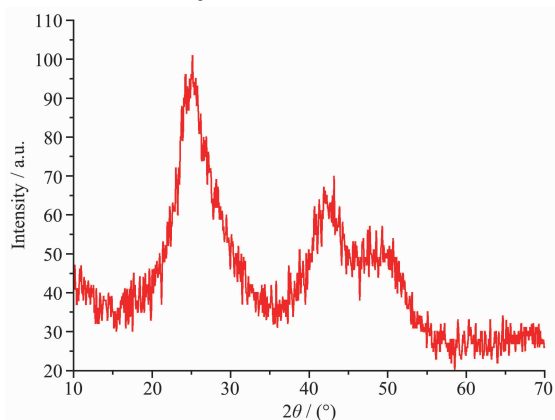


图 6 CdTe 量子点的 X 射线衍射图

Fig.6 XRD pattern of CdTe QDs

图 7 是发射波长为 700 nm 为量子点的透射电镜图,可以看出,合成的量子点具有良好的分散性、且大小分布比较均匀,形貌呈球状,颗粒尺寸为 5.0 nm 左右,与根据光谱数据推算得到的结果基本吻合。另外,从高分辨透射电镜(图 7 中的内图)图中可以看到明显的晶格条纹。

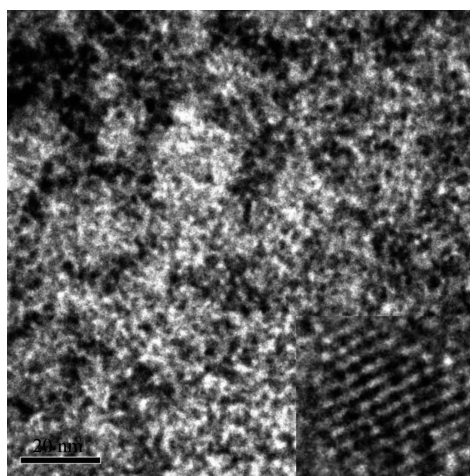


图 7 CdTe 量子点的透射电镜和高分辨电镜图

Fig.7 TEM and HRTEM images of CdTe QDs

2.6 红外光谱分析

MPA 稳定的 CdTe 量子点的红外光谱如图 8 所示。在 2560 cm^{-1} 处没有出现巯基(-SH)的特征吸收峰^[25],这表明 MPA 分子中的巯基与量子点表面的 Cd 离子发生了配位作用;此外,羧基的反对称和对

称伸缩振动峰分别由 1697 和 1425 、 1316 cm^{-1} 处^[26]移到 1560 和 1385 、 1302 cm^{-1} 处,说明 MPA 分子中的羧基与量子点表面的 Cd 离子之间发生了配位作用。

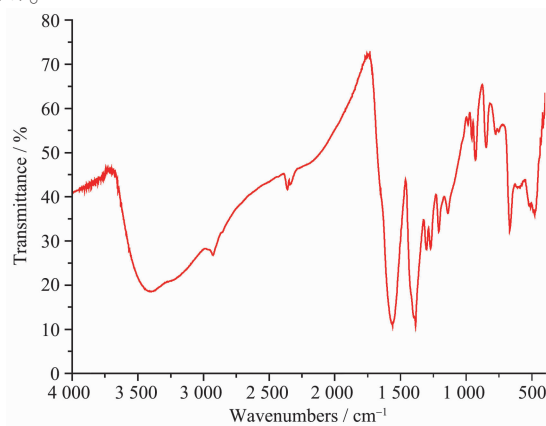


图 8 CdTe 量子点的红外光谱图

Fig.8 FTIR spectra of CdTe QDs

3 结 论

以巯基丙酸为稳定剂, Na_2TeO_3 为碲源,一锅合成绿色到近红外发射的 CdTe 量子点。在 pH 值为 10.5,且 $n_{\text{Cd}^{2+}}:n_{\text{Te}^{2-}}:n_{\text{MPA}}=1:0.05:1.1$ 的条件下,制备的量子点的波长覆盖范围为 $525\sim 730\text{ nm}$,最高荧光量子产率为 30.8%。XRD 测试证明合成的 CdTe 量子点为立方晶相;TEM 结果表明 CdTe 量子点分散均匀、大小比较均一;FTIR 分析表明 MPA 分子中的巯基及羧基与 CdTe 量子点表面的 Cd^{2+} 离子发生了配位作用。与传统的水相合成途径相比,该方法不必事先制备 NaHTe 前体,将原来的两步过程合二为一;也没有使用对湿度很敏感的 Al_2Te_3 ,整个过程无 H_2Te 气体排放;此外,该方法无需在惰性氛围中进行;具有简单、快速、环保、可制备的量子点发射波长覆盖范围广等特点。

参考文献:

- [1] DONG Yu-Ming(董玉明), WANG Guang-Li(王光丽), LI Zai-Jun(李在均). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(11):1981-1986
- [2] Jie G F, Wang L, Yuan J X, et al. *Anal. Chem.*, **2011**,**83**(10): 3873-3880
- [3] ZHAO Ai-Ting(赵爱婷), XIONG Yan-Ling(熊艳玲), ZENG He-Ping(曾和平). *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2011**,**32**(5):1094-1099
- [4] XING Bin(邢滨), LI Wan-Wan(李万万), DOU Hong-Jin(窦

- 红静), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2008**,**29**(2):230-234
- [5] LIU Jian-Bo(刘剑波), YANG Xiao-Hai(羊小海), WANG Ke-Min(王柯敏), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2008**,**29**(12):2516-2520
- [6] YANG Wei-Hai(杨卫海), LI Wan-Wan(李万万), SUN Kong(孙康). *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2008**,**29**(4):681-685
- [7] ZHANG Wen-Hao(张文豪), YU Jun-Sheng(于俊生). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(5):775-780
- [8] He Y, Lu H T, Sai L M, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**(27):13352-13356
- [9] Mandal A, Tamai N T. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**(22):8244-8250
- [10] LIU Yan(刘岩), ZHOU Jian-Guang(周建光), SHEN Qi-Hui(沈启慧), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2008**,**29**(6):1166-1170
- [11] WANG Lei(王雷), LIU Shao-Pu(刘绍璞), PENG Juan-Juan(彭娟娟), et al. *Sci. Sin. Chim.(Zhongguo Kexue: Huaxue)*, **2010**,**40**(8):1121-1129
- [12] Gaponik N, Talapin D V, Rogach A L, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**(29):7177-7185
- [13] Zhao K, Li J, Wang H Z, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**(15):5618-5621
- [14] Guo J, Yang W L, Wang C C. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**(37):17467-17473
- [15] Zou L, Gu Z Y, Zhang N, et al. *J. Mater. Chem.*, **2008**,**18**:2807-2815
- [16] Rogach A L, Franzl T, Klar T A, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**(40):14628-14637
- [17] Qian H F, Dong C Q, Peng J L, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**(45):16852-16857
- [18] WANG Yi-Lin(王益林), TONG Zhang-Fa(童张法), LU Jian-Ping(陆建平), et al. *CIESC J. (Huagong Xuebao)*, **2011**,**62**(3):875-879
- [19] Liu J W, Zhang Y, Ge C W, et al. *Chinese Chem. Lett.*, **2009**,**20**(8):977-980
- [20] Murray C B, Noms D J, Bawendi M G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**,**115**(19):8706-8715
- [21] Yu W W, Qu L H, Guo W Z, et al. *Chem. Mater.*, **2003**,**15**(14):2854-2860
- [22] Shavel A, Gaponik N, Eychmüller A. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**(39):19280-19284
- [23] Guo J, Yang W L, Wang C C. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**(37):17467-17473
- [24] QIN Yuan-Bin(秦元斌), YANG Xi(杨曦), YU Jun-Sheng(于俊生). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(5):851-855
- [25] Iwasaki K, Torimoto T, Shibayama T, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**(32):11946-11952
- [26] LIU Ying-Fan(刘应凡), YU Jun-Sheng(于俊生). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(5):787-793