

ZnO 纳米棒阵列在 TiO₂ 介孔薄膜上的生长及其表征

田晓亮 孙婉婷 谢明政 井立强*

(黑龙江大学化学化工与材料学院, 功能无机材料化学教育部重点实验室, 哈尔滨 150080)

摘要: 通过低温水热法成功地将 ZnO 纳米棒阵列定向生长在了介孔锐钛矿 TiO₂ 纳米晶薄膜上, 并主要利用 X 射线衍射、场发射扫描电子显微镜和光致发光光谱等对其进行了表征。所制备的纳米棒具有六边形的端面, 纳米棒的尺寸及端面边长分布范围窄, 并且沿 *c* 轴方向(002)表现出了明显的择优化生长。此外, 相比于玻璃基底或 TiO₂ 纳米颗粒薄膜, 生长在介孔 TiO₂ 薄膜上的 ZnO 纳米棒阵列表现出了较好的取向生长, 表明基底的表面结构和组成对 ZnO 纳米棒阵列的生长有显著的影响。根据基底有序的多孔结构, 讨论了纳米棒阵列可能的生长机理。所得到的 ZnO 纳米棒阵列在室温下分别表现出了以 370 nm 为中心的强近紫外光和以 530 nm 为中心的弱绿光两条荧光谱带。

关键词: 纳米结构薄膜; 氧化锌纳米棒阵列; 晶体生长; 光致发光

中图分类号: O614

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)07-1441-06

Growth and Characterization of ZnO Nanorod Arrays on the Mesoporous TiO₂ Films

TIAN Xiao-Liang SUN Wan-Ting XIE Ming-Zheng JING Li-Qiang*

(Key Laboratory of Functional Inorganic Materials Chemistry, Ministry of Education, School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

Abstract: Oriented ZnO nanorod arrays have been successfully grown on the mesoporous nanocrystalline anatase TiO₂ films via low temperature hydrothermal processes, and characterized mainly by X-Ray Diffraction, Field Emission Scanning Electron Microscopy and Photoluminescence Spectroscopy. The as-prepared nanorods have narrow size distribution in the length and diameter with hexagonal end planes, and display markedly preferential growth along *c*-axis direction (002). Moreover, the ZnO nanorod arrays grown on the mesoporous nanocrystalline TiO₂ films exhibit rather good orientation compared with those on the glasses or on the nanoparticle TiO₂ films, demonstrating that the surface structure and the composition of the substrates have great effects on the formation and the orientation of ZnO nanorod arrays. A possible formation mechanism related to the ordered mesoporous structure of the oriented nanorod arrays is suggested. The typical ZnO nanorod array displays a strong near-ultraviolet photoluminescence band centering at about 370 nm and a weak green photoluminescence band centering at 530 nm at the room temperature.

Key words: nanostructured film; ZnO nanorod array; crystal growth; photoluminescence

0 引 言

ZnO 是一种直接宽带隙 (3.37 eV) 半导体氧化

物, 并且是具有广泛应用前景的紫外光电材料^[1-2]。相比于传统的半导体材料, 如 Si (14.7 meV), ZnS (37 meV) 和 GaN (25 meV), ZnO 具有更大的激子束缚能

收稿日期: 2011-12-22。收修改稿日期: 2011-02-23。

国家自然科学基金(No.21071048); 黑龙江大学高层次人才(创新团队)支持计划(Hdtd2010-02)和哈尔滨市科技创新人才(优秀学科带头人)研究专项资金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: Jinglq@hlju.edu.cn

(60 meV)。这个特点使其在室温下具有低的激光阈值^[3]。在众多纳米结构中,取向生长的 ZnO 纳米棒或纳米线在激光发射^[4-5]、气体传感^[6-9]以及场发射^[10-12]等领域展示出了引人注目的性能。实现形态控制生长是目前 ZnO 研究的一个重要方向,具有重大的科学意义。各种化学、电化学和物理沉积技术已被广泛用于合成一维 ZnO 阵列,主要包括 Zn²⁺氨配合物水热分解法^[13-14]、化学气相传输法^[15-17]、金属-有机化学气相沉积法^[18-20]、脉冲激光沉积法^[21-23]、外延电沉积法^[24-25]等。其中,最为普遍的是在预先沉积好 ZnO 晶种薄层的基片上利用低温(60~95 °C)水热方法合成垂直取向生长的 ZnO 纳米棒阵列^[26-29]。但据我们所知,目前在 TiO₂ 薄膜表面上直接沉积 ZnO 纳米棒的文献报道还很少^[30]。Yang 等利用水溶液化学法在预先涂有金红石相 TiO₂ 的硅片上合成了 ZnO 纳米棒阵列^[31]。然而,关于在锐钛矿相 TiO₂ 介孔薄膜上直接沉积大面积取向较好的 ZnO 纳米棒阵列的工作还未见报道。TiO₂ 作为一种半导体氧化物材料,由于其独特的光电化学性能成为了近年来研究的热点。在金红石相(四方晶系)、锐钛矿相(四方晶系)和板钛矿(正交晶系)三种晶相结构中,锐钛矿相由于其优异的光电和光催化性能而研究最为广泛^[32-35]。

我们的目标是设计合成新型的纳米结构复合薄膜,实现 ZnO 纳米棒阵列在介孔 TiO₂ 薄膜上的可控生长。在先前的工作中^[30],我们在锐钛矿相 TiO₂ 纳米粒子薄膜上合成了 ZnO 纳米棒阵列,并研究了水热条件等对 ZnO 纳米棒形成的影响。在本项工作中,我们发展了一种简单方法制备出了具有高晶化度,良好择优取向的,大面积的 ZnO 纳米棒阵列。并对 ZnO 纳米棒在锐钛矿相 TiO₂ 介孔薄膜上可能的形成机制进行了分析。此外,对获得的新型纳米复合薄膜的光致发光性能也进行了探讨。新型纳米半导体复合薄膜材料的构建将为光电转换,光催化和光致发光等性能的提高提供了可能。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

实验中所用的试剂均为分析纯,使用前未进一步提纯。钛酸四丁酯(北京中联特化工有限公司);硝酸锌(天津博迪化工有限公司);六亚甲基四胺(HMT)(天津津东天正精细化学试剂厂);EO₂₀PO₇₀EO₂₀(P123)(M_w=5800, Aldrich);ITO 导电玻璃基片(深圳莱宝高

科技股份有限公司),并在使用前依次用蒸馏水,乙醇,丙酮,氢氧化钾饱和的异丙醇溶液,乙醇和去离子水清洗;实验中用水为二次去离子水。

1.2 TiO₂ 薄膜基底的制备

首先,溶胶的制备依据参考文献^[36]。将 EtOH/P123 的混合溶液缓慢加入到 Ti(Obuⁿ)₄/HCl 的混合体系中。Ti(Obuⁿ)₄/EtOH/HCl/P123 的质量比为 2.7 g/12 g/3.2 g/1 g。采用浸渍、提拉的方法以 60 mm·min⁻¹ 的速度将上述溶胶附着在清洁的玻璃基片(1.5 cm×3.0 cm)上,基片在溶胶中浸泡 2 min,在室温下陈化 24 h。随后在 350 °C 热处理 4 h 得到的纳米 TiO₂ 薄膜,简称为 MTF。从 MTF 薄膜的 SEM 图得知,其表面是由孔径(约 10 nm)均一有序的六方形孔组成。在与之相应 XRD 图的 25.4° 处出现的(101)晶面的衍射峰说明 MTF 薄膜为锐钛矿相 TiO₂。在无 P123 引入的条件下制得 TiO₂ 薄膜^[37],命名为 NTF。

1.3 ZnO 纳米棒的制备

将制备的 TiO₂ 薄膜基底垂直贴靠在 50 mL 的反应釜的聚四氟乙烯内壁上,反应釜中含有 30 mL Zn(NO₃)₂(0.03~0.05 mol·L⁻¹)和 C₆H₁₂N₄(HMT)(0.03~0.05 mol·L⁻¹)的水溶液。随后,60 °C 水热反应 24 h,自然冷却到室温,去离子水洗涤,60 °C 干燥 2 h 得到 ZnO 纳米棒/TiO₂/玻璃基底复合薄膜。

1.4 薄膜的表征

利用日本理学公司的 D/max-III B 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品的晶相结构进行分析,Cu Kα 射线,管电压 40 kV,管电流 25 mA;采用荷兰 Philips XL-30-ESEM-FEG 型扫描电子显微镜对薄膜样品的表面形貌进行观测以及利用 X 射线能量色散谱仪(EDS)对微区成分分析;样品的光致发光谱(PL)是在英国 Perkin-Elmer LS-55 荧光光谱仪上室温下测得,氙灯 325 nm 作为激发源。

2 结果与讨论

2.1 ZnO 晶相组成及形貌

图 1 为不同反应物浓度条件下,生成在 MTF 上的 ZnO 的 XRD 图。依据 PDF 卡(No.36-1451),图中主要的 XRD 衍射峰都归为六方纤锌矿 ZnO(P63mc, $a=0.324\ 9\ \text{nm}$, $c=0.520\ 7\ \text{nm}$)的特征峰。在图中(002)晶面衍射峰的强度最大,说明 ZnO 沿着[001]方向择优生长。当反应物浓度增加时,只出现了(002)晶面衍射峰(如图 2(b)),且强度增强,这说明 ZnO 择优

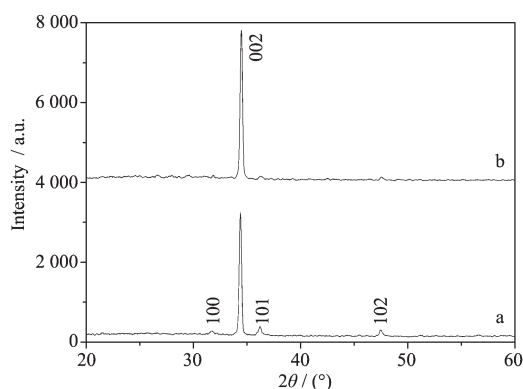


图 1 反应物浓度为 0.03(a)和 0.05 mol·L⁻¹(b)条件下生长在 MFT 上 ZnO 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of ZnO grown on the MFT at the reactant concentrations of 0.03 (a) and 0.05 mol·L⁻¹ (b)

化趋势和晶化度都得到了进一步提高。

在反应物浓度为 0.03 mol·L⁻¹ 的情况下, 生长在 MFT 上 ZnO 的 SEM 结果如图 2 所示, 结合上面的 XRD 图, 可以证实在 MFT 上形成了由具有六方

端面, 直径约为 180~240 nm 的 ZnO 纳米棒构成的大面积规则阵列结构。同时, 从阵列的侧面图(图 2D)可以看出 ZnO 纳米棒的生长方向几乎是垂直于基底的, 其长度约为 1.2 μm。根据复合薄膜相应的能谱分析结果(图 3)可以证实 Zn, Ti, 和 O 3 种元素的存在, 进一步说明了 ZnO 沉积在 TiO₂ 上。

与图 2 相比较, 当反应物浓度提高到 0.05 mol·L⁻¹ 时, ZnO 纳米棒直径变大(大约为 400~500 nm, 如图 4), 这与 XRD 的结果相一致。图 5 为纳米 TiO₂ 薄膜(NTF)的 SEM 图和反应物浓度为 0.03 mol·L⁻¹ 条件下分别生长在 NTF 上和玻璃上 ZnO 的 XRD 图。从 NTF 的 SEM 照片(图 5A)看出是由球形 TiO₂ 纳米粒子组成, 且表面比较平整, 没有孔道形成。与图 1 (a)相比较, 生长在 NTF 和玻璃基底上的 ZnO 纳米棒 XRD 衍射峰强度低, 尤其是(002)晶面, 说明 ZnO 晶化度低, 取向性较差。然而, NTF 上 ZnO 生长情况相对于玻璃上具有更高的晶化度。

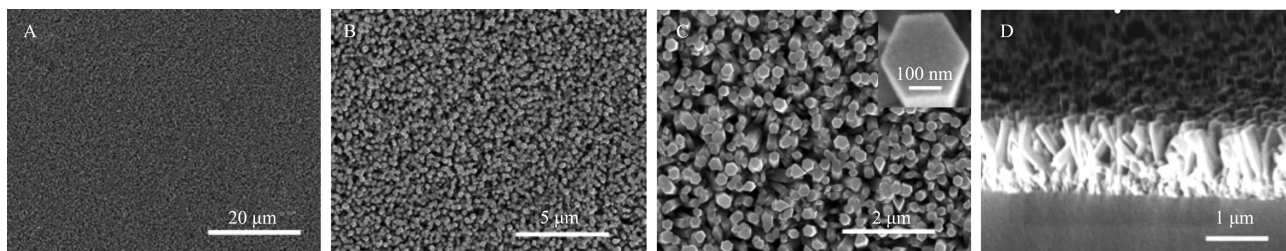


图 2 反应物浓度为 0.03 mol·L⁻¹ 条件下生长在 MFT 上 ZnO 纳米棒阵列的不同放大倍数的 SEM 图

Fig.2 SEM images with different magnifications of ZnO nanorods grown on the MFT at the reactant concentration of 0.03 mol·L⁻¹

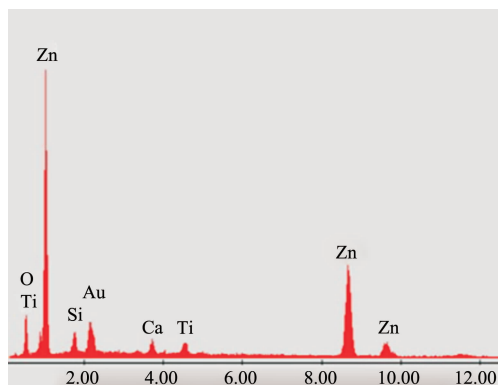


图 3 反应物浓度为 0.03 mol·L⁻¹ 条件下复合薄膜的 EDS 图

Fig.3 EDS analysis of the composite film at the reactant concentration of 0.03 mol·L⁻¹

2.2 MTF 薄膜上 ZnO 纳米棒的形成机制分析

在 Zn(NO₃)₂ 和 HMT 存在的水热体系里, ZnO 晶

体的生长过程主要包括 3 个步骤。首先, HMT 分子在一定温度下水解生成 HCHO 和 NH₃^[38]。随后, 产生的 NH₃ 与 H₂O 反应生成一定量的沉淀剂 OH⁻, 并且决定着反应体系的 pH 值。最终, Zn²⁺ 与 OH⁻ 反应生成 ZnO 晶体。六方 ZnO 晶体具有极性和非极性面, 与非极性面相比, 表面偶极子的极性面是热力学不稳定面, 往往具有最快的生长速度, 经常通过重新组合以缩小它的表面能。在水热体系中, ZnO 各个晶面因为具有不同的表面能, 所以表现出了不同的生长速率, 最终导致沿[001]方向有明显的择优生长^[39]。将 TiO₂ 涂在玻璃上, 可能会导致基底带有正电荷或负电荷, 无论是何种情况, 薄膜表面上大量活性中心会吸引相反电荷的离子 (OH⁻ 和 Zn²⁺)。这将有利于 ZnO 晶体成核和后续生长^[40]。而且, 薄膜粗糙的表面能为 ZnO 晶体提供更好的成核点, 进而能够促进晶

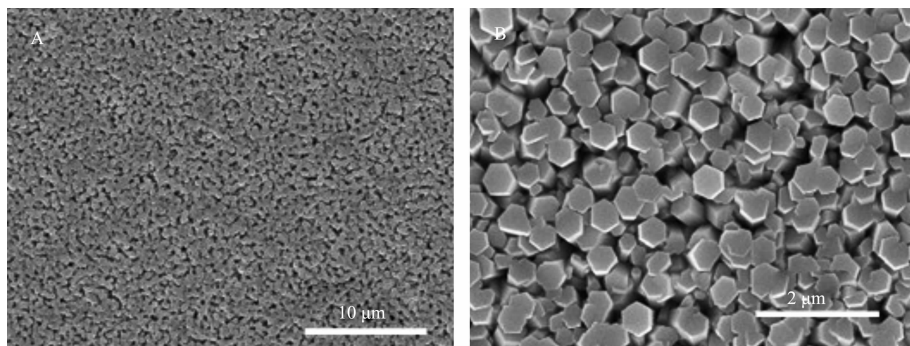


图 4 反应物浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下生长在 MFT 上 ZnO 纳米棒阵列的不同放大倍数的 SEM 图

Fig.4 SEM images with different magnifications of ZnO nanorod arrays grown on the MFT at the reactant concentration of $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

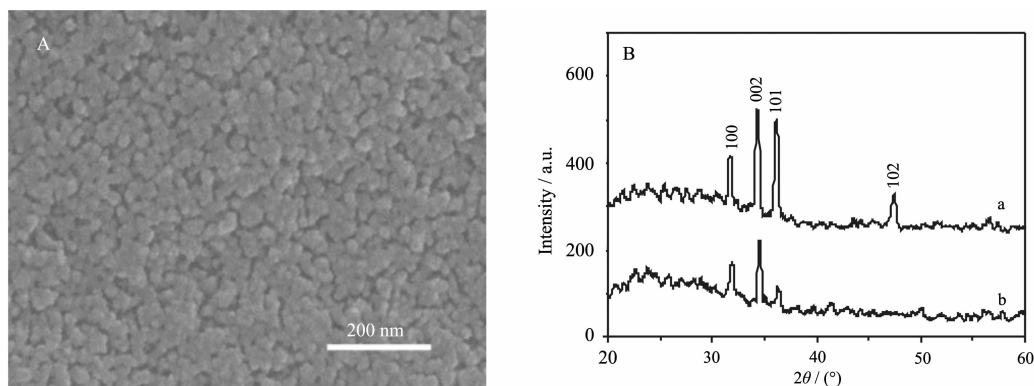


图 5 NTF 的 SEM 图(A)和在反应物浓度为 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下分别生长在 NTF 上(a)和玻璃上(b)的 ZnO 的 XRD 图(B)

Fig.5 SEM image (A) NTF and XRD patterns (B) ZnO nanorods grown directly on the NTF (a) and on the glass (b) at the reactant concentration of $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

体的进一步生长。这些因素使得 NTF 比在玻璃上更易于高晶化度 ZnO 的生长。与直接在 ITO 基底上沉积相比,发现 TiO_2 薄膜基底表面结构对 ZnO 纳米棒阵列的取向及晶化度有很大的影响。由此可推测,良好取向 ZnO 纳米棒阵列在 MTF 上可能的生长机制应该与 TiO_2 薄膜规则的介孔结构密切相关。与玻璃基底相比较而言,具有特殊纳米结构的 TiO_2 薄膜更能促进 ZnO 成核和后续生长。据此,可推测出 ZnO 初期成核易发生在介孔的四周,由于含有大量相同介孔的规则表面微结构,介孔周围的成核反应是一致的。这对后期具有好的择优取向 ZnO 纳米棒阵列的形成是非常有利的。对于 ZnO 晶体生长而言,[001]晶面是易于择优生长的方向,即沿 c 轴是生长速率最快的方向。因此,反应一段时间之后,每个介孔周围都会形成许多短的 ZnO 纳米棒。介孔之间的空隙非常有助于后续 ZnO 纳米棒生长。Pacholski 等^[40]已经观察到小的纳米结构材料易于通过连接或组合形成大的纳米结构的现象。随着反应的不进

行,ZnO 纳米棒将进一步生长,相邻小的纳米棒为了减小表面能在水热过程中会结合成大的棒状结构^[42],最终形成大尺寸的良好取向的纳米棒阵列。

2.3 ZnO 纳米棒阵列的发光性质

为了揭示 MTF 上 ZnO 纳米棒阵列薄膜的荧光特性,在室温下对其进行了 PL 测试,如图 6 所示。在 370 nm 处出现了强度较大的荧光发射峰,该峰归属于带边的自由激子发光^[43]。除了上述紫外发光带以外,在以波长为 530 nm 中心的位置出现了一个范围较宽的绿光发射带,该发射带的出现与表面氧空位的存在有关^[43]。值得注意的是,随着反应物浓度从 0.03 增加至 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,ZnO 纳米棒阵列的紫外发射强度明显增强,而可见光发光带强度减弱,这分别与其晶化度的提高和表面缺陷的减少有关,即高晶化度有利于紫外发光带强度的提高,而大量表面缺陷是有利于可见发光带强度的提高^[44-45]。既然基底表面结构和组成能够影响 ZnO 纳米棒阵列的生长,因此以规则有序的介孔 TiO_2 薄膜为基底可控

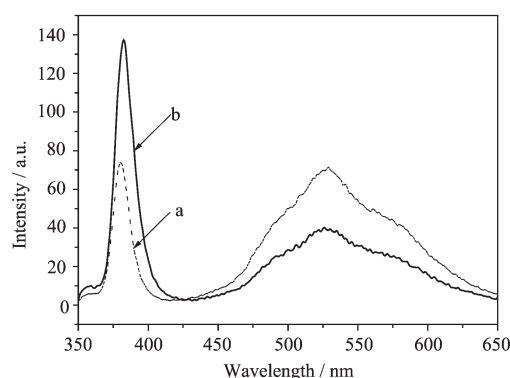


图 6 反应物浓度分别为 0.03(a)和 0.05 mol·L⁻¹(b)条件下生长在 MFT 上 ZnO 纳米棒阵列的荧光谱图

Fig.6 Photoluminescence spectra of the resulting ZnO nanorod arrays grown on the MTF at the reactant concentrations of 0.03 (a) and 0.05 mol·L⁻¹ (b)

生成的 ZnO 纳米棒阵列必将表现出不同于其它基底所生成的 ZnO 的发光性质。

3 结 论

通过简单的低温水热方法,在锐钛矿相 TiO₂ 介孔薄膜上成功合成了具有良好择优取向的 ZnO 纳米棒阵列。与玻璃基底或 TiO₂ 纳米颗粒薄膜相比,生长在介孔 TiO₂ 薄膜上的 ZnO 纳米棒阵列表现出了较好的取向生长,表明了基底的表面结构和组成对 ZnO 纳米棒阵列的生长有着显著的影响。提出了基于规则有序介孔结构有利于良好取向的 ZnO 纳米棒阵列可能的生成机制。所获得的 ZnO 纳米棒阵列表现出了明显的近紫外光和绿光的 ZnO 荧光特性。此项工作为 ZnO 纳米棒和纳米 TiO₂ 异质结构筑提供了可能,并为构建具有可调光学特性的均匀阵列器件提供新的方法。

参考文献:

[1] GUO Mao-Tian(郭茂田), LI Li(李丽), ZHANG Xiao-Fang(张晓芳). *Laser J.(Jiguang Zazhi)*, **2007**,**28**(5):32-33
 [2] LIU Hai-Xia(刘海霞), HUANG Bai-Biao(黄柏标), WANG Ze-Yan(王泽言), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(4):752-758
 [3] Yang P D, Yan H Q, Mao S, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2002**,**12**(5):323-331
 [4] Choy J H, Jang E S, Won J H, et al. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**(22):1911-1914
 [5] Yan H Q, He R R, Johnson J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*,

2003,**125**(16):4728-4729
 [6] Liao L, Lu H B, Li J C, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**(5):1900-1903
 [7] He J H, Ho C H, Chen C Y. *Nanotechnology*, **2009**,**20**(6):65503-65508
 [8] Li C C, Yin X M, Li Q H, et al. *Cryst. Eng. Commun.*, **2011**,**13**(5):1557-1563
 [9] LI Bo(李博), LIU Shun-Qiang(刘顺强), LIU Lei(刘磊), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(4):591-595
 [10] Tseng Y K, Huang C J, Cheng H M, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2003**,**13**(10):811-814
 [11] Gayen R N, Dalui S, Rajaram A, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2009**,**255**(9):4902-4906
 [12] DONG Xiang-Dan(董向丹), WANG Xin-Chang(王新昌), WANG Jun-Xi(王俊喜), et al. *Semiconduct. Optoelectron. (Bandaoti Guangdian)*, **2010**,**31**(5):739-742
 [13] Vayssieres L. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**(5):464-466
 [14] WANG Hu(王虎), XIE Juan(谢娟), DUAN Ming(段明). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(2):321-326
 [15] Yang Y H, Wang C X, Wang B, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**,**87**(18):183109-183112
 [16] ZHAO You-Wen(赵有文), DONG Zhi-Yuan(董志远), WEI Xue-Cheng(魏学成), et al. *Chin. J. Semiconduct. (Bandaoti Xuebao)*, **2006**,**27**(2):336-339
 [17] WEI Zhi-Ren(韦志仁), LI Zhen-Jun(李振军), GAO Ping(高平), et al. *J. Synth. Cryst. (Rengong Jingti Xuebao)*, **2009**,**38**(2):346-353
 [18] Galoppini E, Rochford J. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**(33):16159-16161
 [19] LI Xiang-Ping(李香萍), ZHANG Bao-Lin(张宝林), DONG Xin(董鑫), et al. *Chin. J. Lumin.(Faguang Xuebao)*, **2008**,**29**(1):139-143
 [20] WANG Hui(王辉), WANG Jin(王瑾), ZHAO Yang(赵洋), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2011**,**32**(12):2717-2720
 [21] Choi J H, Tabata H, Kawai T. *J. Cryst. Growth*, **2001**,**226**(4):493-500
 [22] ZHAO Yue-Zhi(赵跃智), ZHANG Jun(张俊), DING Shi-Jing(丁世敬). *Sci. Technol. Chem. Ind.(Huagong Keji)*, **2008**,**16**(2):60-64
 [23] CHEN Jiang-Bo(陈江博), WANG Li(王丽), SU Xue-Qiong(苏雪琼), et al. *Chin. J. Lasers(Zhongguo Jiguang)*, **2009**,**36**(6):1539-1544
 [24] Cui J B, Gibson U J. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**(46):

- 22074-22077
- [25] HOU Xu-Feng(侯旭峰), JING Hai(荆海), ZHANG Hui-Ping(张会平), et al. *Chin. J. Liq. Cryst. Displays (Yejing Yu Xianshi)*, **2007**, **22**(6):694-700
- [26] Gao Y F, Nagai M. *Langmuir*, **2006**, **22**(8):3936-3940
- [27] Greene L E, Law M, Tan D H, et al. *Nano Lett.*, **2005**, **5**(7): 1231-1236
- [28] Lee Y J, Sounart T L, Scrymgeour D A, et al. *J. Cryst. Growth*, **2007**, **304**(1):80-85
- [29] Wu W, Hu G, Cui S, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**, **8**(11): 4014-4020
- [30] Min Y M, Tian X L, Jing L Q, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2009**, **70**(5):867-873
- [31] Yang A L, Cui Z L. *J. Nanopart Res.*, **2007**, **9**(2):245-250
- [32] TANG Xiao-Chun(谭小春), HUANG Song-Yu(黄颂羽), ZHOU Mei-Fang(周梅芳), et al. *J. Fun. Mater. Dev. (Gongneng Cailiao Yu Qijian Xuebao)*, **1998**, **4**(1):34-40
- [33] Diebold U. *Surf. Sci. Rep.*, **2003**, **48**(5-8):53-229
- [34] QIN Xu(秦旭), JING Li-Qiang(井立强), XUE Lian-Peng(薛连鹏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(7):1108-1112
- [35] LI Li-Yuan(李丽媛), JIANG Fang(江芳), WANG Hai-Qing(万海勤), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**(6):1041-1046
- [36] Liu K S, Fu H G, Shi K Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**(40):18719-18722
- [37] Lin J S, Fu W, Jing L Q, et al. *Sci. China Chem.*, **2010**, **53**(8):1732-1736
- [38] Govender K, Boyle D S, Kenway P B, et al. *J. Mater. Chem.*, **2004**, **14**(16):2575-2591
- [39] Zhang H, Yang D, Ji Y J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**(13):3955-3958
- [40] Li Q C, Kumar V, Li Y, et al. *Chem. Mater.*, **2005**, **17**(5): 1001-1006
- [41] Pacholski C, Kornowski A, Weller H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, **41**(7):1188-1191
- [42] Jie J S, Wang G Z, Wang Q T, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**(32):11976-11980
- [43] Cheng B, Shi W S, Russell-Tanner J M, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45**(3):1208-1214
- [44] Pal U, Santiago P. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**(32):15317-15321
- [45] Chung T, Zapien J, Lee S. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**(3): 820-824