

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

Nafion 基氧化还原聚合物在空气中的电荷传输性能

陈红香 周剑章 席燕燕 蓝碧波 冯增芳 姚光华 林仲华*

(厦门大学化学系, 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 利用三明治电池和伏安法测试了不同制备条件的 Nafion 基氧化还原聚合物膜在空气中的电荷传输性能。研究表明, 混合适量聚乙二醇(PEG)的 Nafion 基金属联吡啶配合物{Nafion[M(bpy)]₂²⁺, PEG}(M=Ru, Fe)膜的表观电荷传递扩散系数(D_a)达到 10^{-6} - 10^{-7} cm²·s⁻¹, 电子或空穴迁移率(μ)达到 10^{-4} - 10^{-5} cm²·V⁻¹·s⁻¹。在导电玻璃(ITO)电极与 Nafion 基氧化还原聚合物膜界面引入一层导电聚苯胺(PANI)后, 降低了其接触电阻, 使氧化还原聚合物膜的 D_a 提高至 10^{-5} - 10^{-6} cm²·s⁻¹, μ 提高至 10^{-3} - 10^{-4} cm²·V⁻¹·s⁻¹, 且工作电流提高了近两个数量级。该固态氧化还原聚合物膜的性能比较稳定, 在空气中放置 30 天后其 D_a 和 μ 降低得很少。

关键词: 全氟磺酸质子交换树脂; 氧化还原聚合物; 有机电荷传输材料; 电荷传递扩散系数

中图分类号: O646

Charge Transport Performance of Nafion-based Redox Polymer in Atmosphere

CHEN Hong-Xiang ZHOU Jian-Zhang XI Yan-Yan LAN Bi-Bo
FENG Zeng-Fang YAO Guang-Hua LIN Zhong-Hua*

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of the Solid Surface, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: The charge transport performance of the Nafion-based redox polymer films prepared under different conditions was investigated by cyclic voltammetry in the sandwiched cells. The results showed that the apparent charge transfer diffusion coefficient(D_a) of the Nafion[M(bpy)]₂²⁺, PEG (polyethylene glycol) (M=Ru or Fe) films is about 10^{-6} - 10^{-7} cm²·s⁻¹ and the mobility of the electron or hole(μ) was about 10^{-4} - 10^{-5} cm²·V⁻¹·s⁻¹. In order to decrease the resistance of the interface, a polyaniline (PANI) layer was added to the interface of indium tin oxide coated conducting glass (ITO) electrode and the redox polymer. Consequentially, the D_a could be increased to about 10^{-5} - 10^{-6} cm²·s⁻¹ and μ to about 10^{-3} - 10^{-4} cm²·V⁻¹·s⁻¹, and the operating current of the cells under 600 mV bias could be increased by almost 100 times. In addition, the D_a and μ of this redox polymer film had just reduced slightly after 30 d kept in atmosphere. Therefore, the redox polymer film is sufficiently stable.

Key Words: Nafion; Redox polymer; Organic charge transport material; Charge transfer diffusion coefficient

有机电荷传输材料是新型有机光电器件的重要组成部分。当前常用的有机电荷传输材料主要为芳香多胺类化合物和具有大的共轭平面的芳香族化合物^[1], 为了提高性能价格比, 应当寻找更加合适的电荷传输材料。

在电化学中, 氧化还原聚合物作为一种电子递

体, 广泛应用于溶液环境中工作的化学修饰电极^[2]。Nafion 基氧化还原聚合物是由 Nafion 和金属配合物阳离子组成, Nafion 是由疏水的碳氟主链和末端带有磺酸基的支链构成, 将 Ru(bpy)₂²⁺等可逆性高的金属配合物阳离子交换到 Nafion 膜中的质子位上, 使 Nafion 中形成许多均匀分布固定氧化还原位, 相

Received: September 11, 2006; Revised: November 16, 2006.

* Corresponding author. Email: zhlin@xmu.edu.cn; Tel/Fax: +86592-2189663.

国家自然科学基金(20373057)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

邻的位之间通过连续的电子自交换(也称电子跳跃)或物理扩散传递电子;同时氧化还原聚合物内对离子局部移动,以补偿固定氧化还原位上的电荷变化. Nafion基氧化还原聚合物既可用于来运输电子(位为氧化态)也可用来运输空穴(位为还原态)^[3-6],在Nafion基氧化还原聚合物中电荷传输过程可用 Fick 扩散定律描述,其传输性能以电荷传递扩散系数 D_{α} 表征.因此这种材料既不同于传统的有机电荷传输材料(只传输电子或空穴),也不同于传统的固体电解质(只传输离子).

由Bard^[27]和Murray^[8]等提出的氧化还原聚合物,主要应用于在溶液环境中工作的化学修饰电极.虽然Murray等^[9]后来合成了多种聚配合物并且研究了其在固态下的电荷传递性质,但是这些材料要求在极性的有机溶剂中工作,不适用于要求在空气中工作的发光器件和太阳能电池等光电器件.

本文在 Bard 工作的基础上,合成多种 Nafion 基氧化还原聚合物,利用三明治电池和伏安法测定 Nafion 基氧化还原聚合物膜在大气环境中的表观电荷传递扩散系数 D_{α} 和电子或空穴迁移率 μ 探讨其电荷传输性能与电极界面结构的关系.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

5%全氟磺酸质子交换树脂(Nafion115,美国 Dupont 公司); Ru(bpy)₃(PF₆)₂(98%, GFS 公司); Fe(bpy)₃(ClO₄)₂(98%, GFS 公司); 苯胺(分析纯,上海试剂厂)使用前进行减压蒸馏;高氯酸(分析纯,上海桃浦化工厂);导电玻璃(ITO)(电阻为 25-35 $\cdot\text{cm}^2$,厦门爱特欧公司);聚乙二醇(PEG)(化学纯,国药集团化学试剂有限公司).

利用CHI-630电化学工作站(上海辰华仪器公司)进行电化学实验,采用两电极体系,以ITO为工作电极,以 JSDS 磁控射频溅射仪(北京创微纳科技有限公司)溅射的 Au 膜为对电极,利用 Dektak3 膜厚测量仪(美国 Dektak 公司)测定 Nafion 基氧化还原聚合物膜的厚度.

1.2 Nafion 基氧化还原聚合物膜及三明治电池的制备

将 ITO 的导电面腐蚀成面积为 2 cm \times 0.5 cm 或 2 cm \times 1 cm 大小,并依次用甲苯、丙酮、乙醇和三次蒸馏去离子水超声清洗.

将一定量的配合物溶解于 5%Nafion 溶液中,

并且在此溶液中加入一定量的 PEG^[10],混和均匀.将上述溶液滴涂在干净的 ITO 表面,晾干备用.所制成的氧化还原聚合物膜的平均厚度为(20 \pm 2) μm .在 Nafion 基氧化还原聚合物表面溅射上约 300 nm 厚的 Au 膜,即制成供测定膜传输性能的 ITO/Nafion [Ru(bpy)₃²⁺, PEG]/Au 或 ITO/Nafion[Fe(bpy)₃²⁺, PEG]/Au 三明治电池.

1.3 ITO/Nafion基氧化还原聚合物膜界面夹PANI层三明治电池的制备

在 0.5 mol \cdot L⁻¹ 苯胺 + 1.0 mol \cdot L⁻¹ HClO₄ 溶液中,恒定电位 0.7 V (vs SCE) 10 min 在 ITO 电极表面合成 PANI 膜,制备好的 PANI 膜在 1.0 mol \cdot L⁻¹ HClO₄ 溶液中恒定电位在 0.4 V (vs SCE) 阳极极化 10 min,使 PANI 膜处于导电态(部分氧化还原态)^[11],再利用 1.2 节的方法制备 ITO/PANI/Nafion[Ru(bpy)₃²⁺, PEG]/Au 或 ITO/PANI/Nafion[Fe(bpy)₃²⁺, PEG]/Au 三明治电池.

1.4 电池的电化学表征

利用 CHI 工作站测定三明治电池的循环伏安图和恒定电池电压 600 mV 下的工作电流.

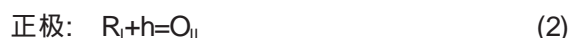
2 结果与讨论

2.1 固态三明治电池伏安法的数据处理

在 Nafion 基氧化还原聚合物膜中,尽管初始氧化还原位为单价态,实验表明电荷传输可由下述反应描述



而在电极界面,传荷反应可描述为,



其中 R 代表还原物, O 代表氧化物, h 代表空穴, e 代表电子.

选择作为氧化还原聚合物中氧化还原位的配合物离子,其传荷反应必须是可逆的,假设在膜中该可逆性仍旧保持,忽略膜的欧姆压降对伏安图的影响,当伏安图稳定后,根据电化学中氧化还原聚合物膜修饰电极和薄层电解伏安法理论^[8,12]可以推导出固态三明治电池伏安图数据处理方法.

氧化还原聚合物膜的修饰电极的伏安理论指出,当 $(D_{\alpha})^{1/2} \gg d$ 时,其中 d 为循环伏安半周期,电极的电化学行为类似于薄层电行为,伏安峰电流 I_p 与电极的电位扫描速度 $(= d/dt)$ 成正比:

$$I_p = \frac{n^2 F^2 c^0 d}{4RT} A \nu \quad (4)$$

当膜很薄或者扫描速度很慢的情况下,电极过程满

足于关系式(4).

当 $(D_\alpha)^{1/2} \ll d$ 时, 电极的电化学行为满足半无限线性扩散条件, 峰电流 I_p 正比于 $v^{1/2}$: $I_p = 2.68 \times 10^5 n^{3/2} A D_\alpha^{1/2} v^{1/2} c^0$, 或者是 I_p^2 与 v 成正比, 即

$$I_p^2 = (2.68 \times 10^5 n^{3/2} A D_\alpha^{1/2} c^0)^2 v \quad (5)$$

当膜较厚, 或者扫描速度较快时, 电极过程满足于关系式(5).

依据以上理论分析结果, 可推导固态三明治电池中 Nafion 基氧化还原聚合物膜伏安图的数据处理方法:

当 $(D_\alpha)^{1/2} \gg d$ 时, 峰电流 I_p 与电池的电压扫描速度 $(=dV/dt)$ 成正比:

$$I_p = \frac{n^2 F^2 c^0 d}{4RT} A \left(\frac{d\varphi_+}{dt} - \frac{d\varphi_-}{dt} \right) = \frac{n^2 F^2 c^0 d}{4RT} A v \quad (6)$$

当 $(D_\alpha)^{1/2} \ll d$ 时, 伏安峰电流 I_p^2 与扫描速度 v 成正比:

$$I_p^2 = (2.68 \times 10^5 n^{3/2} A D_\alpha^{1/2} c^0)^2 \left(\frac{d\varphi_+}{dt} - \frac{d\varphi_-}{dt} \right)^2 = (2.68 \times 10^5 n^{3/2} A D_\alpha^{1/2} c^0)^2 v \quad (7)$$

上述式中, $V = \varphi_+ - \varphi_-$, V 为电池电压, φ_+ 和 φ_- 分别为电池正极和负极的电位, D_α 为氧化还原聚合物表观电荷传递扩散系数, n 为反应过程中每个氧化还原中心得或失电子数, F 为法拉第常数, c^0 为氧化还原位的浓度, R 为普适常数, T 为温度, A 为电极面积, d 为氧化还原聚合物膜(不包括 PANI 膜)的厚度.

可见, 当已知 d 后, 从(6)式 I_p - v 线性关系, 求出氧化还原位的浓度 c^0 , 然后从(7)式 I_p^2 - v 线性关系, 进一步求出表观电荷传递扩散系数 D_α . 由于实验上不容易除去电极界面接触电阻和膜的欧姆电阻对伏

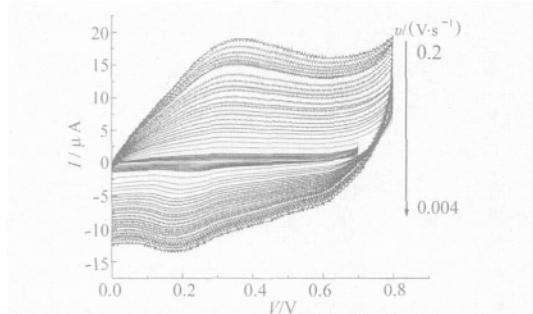


图 1 ITO/Nafion[Ru(bpy)₃²⁺, PEG]/Au 三明治电池不同扫描速度的循环伏安图

Fig.1 Cyclic voltammograms of ITO/Nafion[Ru(bpy)₃²⁺, PEG]/Au sandwiched cell at different scan rates

安图的干扰, 数据处理时也不易对这些干扰加以校正, 所以将从实验伏安图直接得来的 D_α 称之为表观电荷传递扩散系数, 它为真实 D_α 的近似值.

根据爱因斯坦方程式^[13], 氧化还原聚合物的电子或空穴迁移率 μ 与 D_α 服从下式:

$$\mu = \frac{e}{k_B T} D_\alpha \frac{298 \text{ K}}{40} = 40 D_\alpha \quad (8)$$

式中 k_B 为玻尔兹曼常数.

2.2 两种不同配合物阳离子固态氧化还原聚合物膜的电荷传输性能

2.2.1 Nafion[Ru(bpy)₃²⁺, PEG]膜的电荷传输性能

ITO/Nafion[Ru(bpy)₃²⁺, PEG]/Au 三明治电池不同扫描速度的循环伏安曲线见图 1. 分别作峰电流 I_p (I_{pa} , I_{pc}) 与扫描速度 v 和 I_p^2 (I_{pa}^2 , I_{pc}^2) 与 v 的关系曲线如图2(a-d)所示. I_{pa} 和 I_{pc} 分别为 ITO 电极为正极、金电

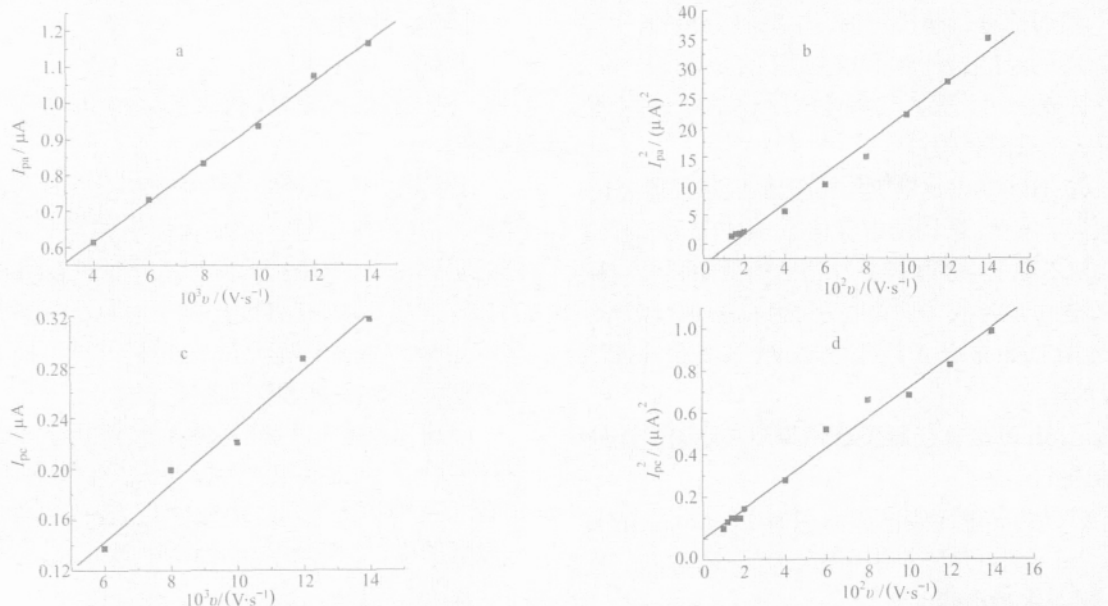


图 2 慢扫描速度(a, c)峰电流 I_p (I_{pa} , I_{pc}) 和较快扫描速度(b, d)峰电流平方 I_p^2 (I_{pa}^2 , I_{pc}^2) 与 v 的关系曲线

Fig.2 The dependences of I_p (I_{pa} , I_{pc}) and I_p^2 (I_{pa}^2 , I_{pc}^2) of slower (a, c) and faster (b, d) scan rate on v , respectively

极为负极和ITO电极为负极、金电极为正极时峰电流。

由图 2(a-d) 结合式(6)、(7)得到 ITO/Nafion[Ru(bpy)₃²⁺, PEG]/Au 电池的 D_{α} (氧化)= $4.13 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, D_{α} (还原)= $7.07 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。进而可以由式(8)得到: $\mu_{\alpha}=1.65 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $\mu_{\beta}=2.82 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

利用同样的方法从 ITO/PANI/Nafion[Ru(bpy)₃²⁺, PEG]/Au 电池的伏安图得到 D_{α} (氧化)= $7.75 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, D_{α} (还原)= $2.59 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $\mu_{\alpha}=3.10 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $\mu_{\beta}=1.04 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

图 3 是 ITO/PANI/Nafion[Ru(bpy)₃²⁺, PEG]/Au 电池(a)和 ITO/Nafion[Ru(bpy)₃²⁺, PEG]/Au 电池(b)在 600 mV 偏压下的工作曲线。

比较上述两种电池中氧化还原聚合物膜的 D_{α} 和 μ 数据以及工作电流, 可以看出在电极 ITO 与氧化还原聚合物膜界面加入导电 PANI 层后, 三明治电池中氧化还原聚合物膜的电荷传输性能明显提高。其原因是加入导电 PANI 界面层后 PANI 在 ITO 电极表面呈纤维状分布^[14], 具有较大的表面积, 以 PANI 层为中介, 增大了氧化还原聚合物膜与电极的接触面, 显著减少电池的接触电阻^[15], 导致了工作电流和 D_{α} 的增大, 尤其是工作电流提高了两个数量级。

众所周知, Nafion 固态膜的质子传导率会随着 Nafion 膜中的含水量的降低而下降, 因此将测试过的 ITO/PANI/Nafion[Ru(bpy)₃²⁺, PEG]/Au 三明治电池放置在空气中 30 天后, 继续对它进行测试, 得到了放置不同时间的 Nafion[Ru(bpy)₃²⁺, PEG] 膜的 D_{α}

表 1 ITO/PANI/NafionRu(bpy)₃²⁺, PEG]/Au 三明治电池放置不同时间后 Nafion[Ru(bpy)₃²⁺, PEG] 膜的电荷传递扩散系数和迁移率

Table 1 D_{α} , μ_{α} and μ_{β} of Nafion[Ru(bpy)₃²⁺, PEG] film in the ITO/PANI/Nafion[Ru(bpy)₃²⁺, PEG]/Au sandwiched cells kept at different times

Nafion [Ru(bpy) ₃ ²⁺ , PEG] films	Charge transport process	$10^6 D_{\alpha}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$10^4 \mu_{\alpha}$ or $\mu_{\beta}/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
in 24 h	Ru(bpy) ₃ ²⁺ → Ru(bpy) ₃ ³⁺	7.75	3.10
	Ru(bpy) ₃ ³⁺ → Ru(bpy) ₃ ²⁺	2.59	10.40
after 30 d	Ru(bpy) ₃ ²⁺ → Ru(bpy) ₃ ³⁺	1.02	0.41
	Ru(bpy) ₃ ³⁺ → Ru(bpy) ₃ ²⁺	2.38	0.95

和 μ (见表 1)。

对比表 1 数据, 可以看出 30 天后该三明治电池中的氧化还原聚合物膜的 D_{α} 和 μ 还是比较大的, 这说明采用以上方法制备的 Nafion 基氧化还原聚合物膜和三明治电池性能还是比较稳定的。

2.2.2 Nafion[Fe(bpy)₃²⁺, PEG]膜的电荷传输性能

实验还测定了 ITO/Nafion[Fe(bpy)₃²⁺, PEG]/Au 和 ITO/PANI/Nafion[Fe(bpy)₃²⁺, PEG]/Au 电池的伏安图(图 4 为 ITO/PANI/Nafion[Fe(bpy)₃²⁺, PEG]/Au 电池的循环伏安图), 利用 2.1 节处理方法得到的 D_{α} , μ_{α} 和 μ_{β} 见表 2。

比较表 1 和表 2 可以看出, Nafion[Fe(bpy)₃²⁺, PEG]膜和 Nafion[Ru(bpy)₃²⁺, PEG]膜的 D_{α} 和 μ 数量级比较接近, 在电极 ITO 与 Nafion 基氧化还原聚合物膜界面加入导电 PANI 层后 ITO/PANI/Nafion [Fe(bpy)₃²⁺, PEG]/Au 固态电池的工作电流也高达 800

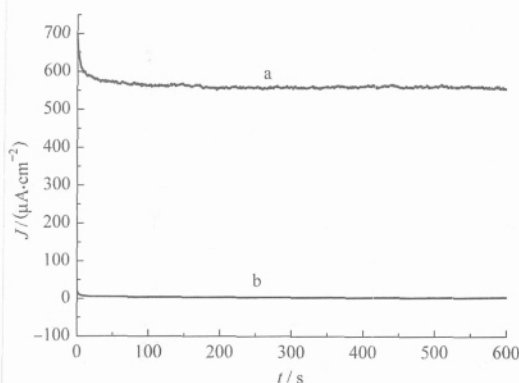


图 3 ITO/PANI/Nafion[Ru(bpy)₃²⁺, PEG]/Au 电池(a)和 ITO/Nafion[Ru(bpy)₃²⁺, PEG]/Au 电池(b)在 600 mV 偏压下的工作曲线

Fig.3 $J-t$ curves of ITO/PANI/Nafion[Ru(bpy)₃²⁺, PEG]/Au (a) and ITO/Nafion[Ru(bpy)₃²⁺, PEG]/Au (b) cells under 600 mV bias

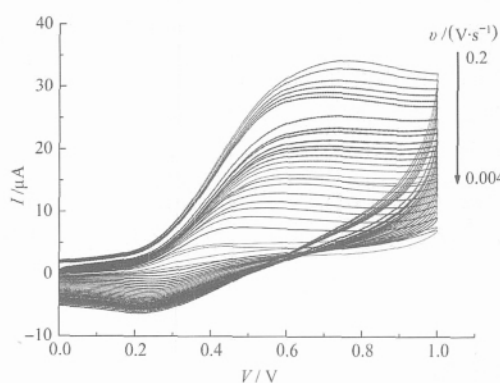


图 4 ITO/PANI/Nafion[Fe(bpy)₃²⁺, PEG]/Au 电池不同扫描速度的循环伏安图

Fig.4 Cyclic voltammograms of ITO/PANI/Nafion [Fe(bpy)₃²⁺, PEG]/Au cell with different scan rates

表2 ITO/Nafion[Fe(bpy)₃²⁺, PEG]/Au 和 ITO/PANI/Nafion[Fe(bpy)₃²⁺, PEG]/Au 电池中的 Nafion[Fe(bpy)₃²⁺, PEG]膜的电荷传输扩散系数和迁移率

Table 2 D_{α} , μ_e and μ_h of Nafion[Fe(bpy)₃²⁺, PEG] films in ITO/Nafion[Fe(bpy)₃²⁺, PEG]/Au and in ITO/PANI/Nafion[Fe(bpy)₃²⁺, PEG]/Au cells

Nafion[Fe(bpy) ₃ ²⁺ , PEG] films	Charge transport process	$10^6 D_{\alpha}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$10^4 \mu_e$ or $\mu_h/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
ITO/Nafion[Fe(bpy) ₃ ²⁺ , PEG]/Au	Fe(bpy) ₃ ²⁺	8.99	3.60
	Fe(bpy) ₃ ³⁺	7.78	3.11
ITO/PANI/Nafion[Fe(bpy) ₃ ²⁺ , PEG]/Au	Fe(bpy) ₃ ²⁺	11.00	4.44
	Fe(bpy) ₃ ³⁺	11.60	4.64

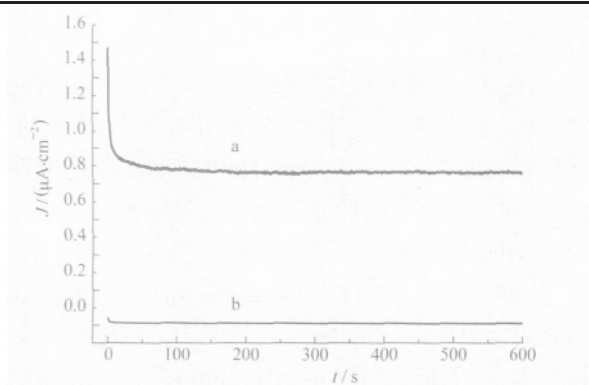


图5 ITO/PANI//Nafion[Fe(bpy)₃²⁺, PEG]/Au 电池(a)和 ITO/Nafion[Fe(bpy)₃²⁺, PEG]/Au 电池(b)在 600 mV 偏压下的工作曲线

Fig.5 J-t curves of ITO/PANI/Nafion[Fe(bpy)₃²⁺, PEG]/Au(a) and ITO/Nafion[Fe(bpy)₃²⁺, PEG]/Au (b) cells under 600 mV bias

$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (图 5), 且电池放置一段时间, 工作电流下降得很少, 即这两种膜具有相似的电荷传输性能, 但铁的配合物在价格上比钌的配合物低很多. 两种膜的电荷传输性能与目前普遍适用的有机空穴传输材料 N,N-二苯基-N,N-(3-甲基苯基)-1,1-联苯-4,4-二胺(TPD)(D_{α} $10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, μ $10^{-4} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[16,17]等性能相近. 本课题组正对本文所制的新型电荷传输材料作为固态太阳能电池的电荷传输材料进行研究.

3 结论

制备了两种不同的金属配合物阳离子的 Nafion 基氧化还原聚合物膜并研究了它们的电荷传输性能, 结果表明, 在 ITO/Nafion[M(bpy)₃²⁺, PEG]/Au(M=Ru, Fe) 固态三明治电池中的 Nafion 基氧化还原聚

合物膜的 D_{α} 为 10^{-6} - $10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, μ 为 10^{-4} - $10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 在电极 ITO 与 Nafion 基氧化还原聚合物膜界面引入了导电聚苯胺层后 ITO/PANI/Nafion [M(bpy)₃²⁺, PEG]/Au(M=Ru, Fe) 固态三明治电池中的 Nafion 基氧化还原聚合物膜的 D_{α} 提高至 10^{-5} - $10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, μ 提高至 10^{-3} - $10^{-4} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 其电荷传输性能与 TPD 等传统的有机电荷传输材料接近; 两种膜的性能比较稳定, 在空气中放置 30 天后其 D_{α} 和 μ 的数量级相近, 性能下降很少.

References

- Wang, Y.; Liu, Y. G.; Chen, J. G.; Huang, D. Y. *Photographic Science and Photochemistry*, 1999, 17(1): 73 [王毅, 刘燕刚, 陈建国, 黄德音. *感光科学与光化学*, 1999, 17(1): 73]
- Rubinstein, I.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102: 6641
- Ding, S. N.; Xu, J. J.; Chen, H. Y. *Electrophoresis*, 2005, 26: 1737
- Zhang, J.; Zhao, F.; Abe, T.; Kaneko, M. *Electrochimica Acta*, 1999, 45: 399
- Kaneko, M. *Prog. Polym. Sci.*, 2001, 26: 1101
- Dalton, E. F.; Surridge, N. A.; Jernigan, J. C.; Wilbourn, K. O.; Facci, J. S.; Murray, R. W. *Chemical Physics*, 1990, 141: 143
- White, H. S.; Leddy, J.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104: 4811
- Murray, R. W. *Chemically modified electrodes In: Electroanalytical chemistry: a series of advances*. Bard, A. J. Ed. New York and Basel: Marcel Dekke Inc. Press, 1984, Vol. 13: 191
- Jernigan, J. C.; Murray, W. J. *Am. Chem. Soc.*, 1987, 109: 1738
- Kobayashi, N.; Miyamura, S.; Teshima, K.; Hirohashi, R. *Electrochimica Acta*, 1998, 43: 1639
- Xi, Y. Y.; Zhou, J. Z.; Guo, H. H.; Cai, C. D.; Lin, Z. H. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, 412: 60
- Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical methods, fundamentals and applications*. 2nd ed. Trans. Shao, Y. H.; Zhu, G. Y.; Dong, X. D.; Zhang, B. L. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 315 [电化学方法、原理和应用. 第二版. 邵元华, 朱果逸, 董献堆, 张柏林译. 北京: 化学工业出版社, 2005: 315]
- Datta, S. *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge, England: Cambridge University Press, 2002: 42
- Xi, Y. Y.; Zhou, J. Z.; Zhang, Y.; Dong, P.; Cai, C. D.; Huang, H. G.; Lin, Z. H. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2004, 25: 2322 [席燕燕, 周剑章, 张彦, 董平, 蔡成东, 黄怀国, 林仲华. *高等学校化学学报*, 2004, 25: 2322]
- Bach, U.; Tachibana, Y.; Moser, J.; Haque, S. A.; Durrant, J. R.; Grätzel, M.; Klug, D. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121: 7445
- Bach, U.; Lupo, D.; Comte, P.; Moser, J. E.; Weissörtel, F.; Salbeck, J.; Spreitzer, H.; Grätzel, M. *Nature*, 1998, 395: 583
- Zhu, W. Q.; Zheng, X. Y.; Ding, B. D.; Jiang, X. Y.; Zhang, Z. L.; Xu, S. H. *Acta Chim. Sinica*, 2004, 62(24): 2421 [朱文清, 郑新友, 丁邦东, 蒋雪茵, 张志林, 许少鸿. *化学学报*, 2004, 62(24): 2421]