氧气氛烧结电极对染料敏化太阳电池微观性能影响机理研究

寇东星^{a,b} 刘伟庆^a 胡林华^a 陈双宏^a 黄阳^a 戴松元^{*,a}

(^a 中国科学院新型薄膜太阳电池重点实验室 中科院等离子体物理研究所 合肥 230031)

(^b 河南大学特种功能材料重点实验室 开封 475004)

摘要 为了改善染料敏化太阳电池内电子的传输复合过程, 研究者尝试不同方法制备或改性 TiO₂ 薄膜. 不同烧结气氛可以改变 TiO₂ 薄膜的表面特性, 是一种有效的方法并被广泛研究. 采用两步烧结法制备氧气氛烧结 TiO₂ 电极并应用于染料敏化太阳电池: 第一步将电极在空气或氧气氛中 510 °C 保温 30 min 以清除 TiO₂ 薄膜中有机物; 第二步将电极进一步在氮气氛中 510 °C 保温 10 min 以移除电极表面吸附的多余氧原子. 通过与空气烧结电极宏观性能及微观性能的对比, 细致研究了氧气氛烧结电极表面特性对染料敏化太阳电池传输复合微观动力学过程的影响机制. TiO₂ 薄膜表面特性及带边移动、电子传输复合过程的表征分别借助 XPS 能谱仪和强度调制光电流谱(IMPS)/强度调制光电压谱(IMVS)等探测技术完成. 结果表明, 氧气烧结电极 Ti³⁺ 复合中心减少, 使电池内部电子复合得到有效抑制. 同时, 氧气烧结电极染料吸附量增加且导带边正移, 使得光生电子浓度升高, 膜内电子传输过程加快. 最终, 氧气烧结电极有效改善了电池光吸收效率、电子收集效率以及注入效率, 使电池效率由 6.90% 提升至 7.53%.

关键词 染料敏化; 太阳电池; 烧结气氛; 电子传输复合

Influence of O₂ Annealed Electrode on Microcosmic Performances in Dye-sensitized Solar Cells

Kou, Dongxing^{a,b} Liu, Weiqing^a Hu, Linhua^a Chen, Shuanghong^a
Huang, Yang^a Dai, Songyuan^{*,a}

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

(^b Key Laboratory For Special Functional Materials, Henan University, Kaifeng 475004)

Abstract Over the last decade, different techniques had been employed to prepare nanoporous TiO₂ electrode, aiming to improve the electron transport and depress electron recombination processes in dye-sensitized solar cells (DSCs). Preparing TiO₂ films by various atmospheres and annealing processes was an effective method to change their surface properties. Many results had been published recently regarding the effect of annealing atmospheres on cell performances, but there is no detailed study disclosing the working mechanism of O₂ annealed electrode so far. In the present work, the influence of O₂ anneal electrode on charge transport and recombination processes in dye-sensitized solar cells (DSCs) was investigated. TiO₂ films were prepared by a two-step annealing process. The 1st-step of annealing was performed in air or oxygen at 510 °C for 30 min which effectively removed the residual organics originated from the TiO₂ precursor pastes. The 2nd-step of annealing was performed in nitrogen at 510 °C for 10 min which removed extra oxygen atoms resulted from the incorporation of oxygen atoms adsorbed onto photoanode surface during the 1st-step of annealing. Series resistance and fill factor (*FF*) of the cell can be improved by the 2nd-step. The surface properties of sintering films were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy analysis (XPS). The microcosmic processes of recombination, transport and band edge movement were detected by intensity-modulated photocurrent spectroscopy (IMPS)/intensity-modulated photovoltage spectroscopy (IMVS). It was found that both open-circuit photovoltage (*V*_{oc}) and short-circuit photocurrent (*J*_{sc}) were improved by O₂ annealed electrode. O₂ anneal could reduce the recombination centers of Ti³⁺ defects and the recombination between electron and I₃⁻ was consequently depressed. Additionally, the electron transport process in TiO₂ films was also improved due to the increase of dye absorption amount and more positive band shift by O₂ anneal. Overall, O₂ annealed electrode enhanced the light absorption efficiency, electron collection efficiency and injection efficiency, inducing the cell efficiency rose from 6.90% to 7.53%.

Keywords dye-sensitized; solar cells; anneal atmospheres; electron transport and recombination

* E-mail: sydai@ipp.ac.cn

Received February 18, 2013; published July 19, 2013.

Project supported by the National Basic Research Program of China (No. 2011CBA00700), the National High Technology Research and Development Program of China (No. 2011AA050527), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21003130, 21173228) and the China Postdoctoral Science Foundation (Nos. 20110490835, 2012T50581).

项目受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. 2011AA050527)、国家自然科学基金(Nos. 21003130, 21173228)、中国博士后科学基金(Nos. 20110490835, 2012T50581)资助.

1 引言

瑞士洛桑高等工业学校(EPFL)的 Grätzel 教授等^[1], 将纳米 TiO_2 多孔薄膜电极用于染料敏化太阳电池(DSCs), 使薄膜的总表面积相对于几何面积扩大了几千倍, 有效增加了染料吸附并提升了电池光电转换效率. 独特的光电转换机制、廉价的原材料、简单的制备工艺以及环境友好等优势使其迅速成为新型太阳电池领域的研究热点^[2-4], 经过 20 年发展, AM1.5 标准光强下的最高效率已达到 12.3%^[5], 展现了良好的商业应用前景^[6-8]. 当 DSCs 受到太阳光照射时, 染料分子吸收能量由基态跃迁为激发态, 产生的电子空穴对在 TiO_2 /电解液界面分离, 电子注入 TiO_2 导带, 经膜内传输至导电玻璃(TCO)基底收集并经由外电路流向对电极, 形成光电流的循环^[9]. 工作过程中, 电子在 TiO_2 薄膜内传输时易与氧化态染料及电解质中 I_3^- 发生复合反应, 暗电流的存在严重影响了电池性能^[10].

通常认为在浓度梯度驱动下, TiO_2 膜内电子以扩散形式传输^[11]. 传输过程中由于受到俘获-脱俘过程的影响, 电子有效扩散系数($10^{-8} \sim 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$)远小于单晶中的扩散系数($10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$)^[11]; 另外, TiO_2 薄膜及导电玻璃与电解液的直接接触, 也导致界面处电子与 I_3^- 复合反应的发生^[12-14], 限制了电池的性能输出. 研究指出, 电池内部电子的传输复合过程, 与 TiO_2 薄膜的表面性质密切相关, 例如, 较大的颗粒尺寸以及较好的结晶度更利于薄膜对电子的传输^[14]; 氧空缺可以加快 TiO_2 薄膜中电子的传输过程, 但也会导致内部复合增加^[15]等.

TiO_2 薄膜烧结过程中的气氛条件是影响其上述表面性质的主要因素, Lee 等^[16]通过对空气烧结薄膜和氧气烧结薄膜制备电池的性能对比发现, 氧气烧结使短路电流显著提升, 填充因子略有降低. Chen 等^[17]对薄膜烧结过程进一步完善, 采用两步法将薄膜先后在氧气和氮气气氛中烧结, 得出氮气烧结后处理过程可以减少电极表面吸附的多余氧原子, 提高填充因子. 氧气气氛烧结薄膜可以明显改善电池宏观性能, 但相关性能改善的微观机理仍不明晰. 本文借助不同气氛烧结电池的性能分析, 通过强度调制光电流谱(IMPS)/强度调制光电电压谱(IMVS)等探测技术的动力学表征, 细致研究了氧气气氛烧结电极表面特性对染料敏化太阳电池带边移动及电子传输复合微观动力学过程的影响机制. 该工作深入分析了烧结气氛在 DSCs 动力学调控中的作用, 可以为电池机理研究提供参考, 并对电池性能的进一步改善提供理论支持.

2 结果与讨论

通常情况下, TiO_2 晶体 Ti 原子与 O 原子的比例为 1:2^[19], 但在烧结环境氧含量较低或还原气氛中, O 就会溢出而在晶体中产生氧空位, 同时 Ti^{4+} 被 Ti^{3+} 取代,

反应方程式如下:

式中, $\square$ 代表氧空位. 图 1 为不同气氛烧结薄膜 Ti2p 轨道的 XPS 测试结果, 氧气烧结薄膜的 Ti2p_{3/2} 结合能为 458.8 eV, 对应 Ti^{4+} 特征峰, 而空气烧结薄膜的 Ti2p_{3/2} 结合能略低, 表明薄膜中 Ti^{3+} 缺陷含量相对较高^[18], 氧气烧结可以使 Ti^{3+} 有效转化为 Ti^{4+} .

图1 氧气和空气烧结薄膜 Ti2p 轨道的 XPS 谱
Figure 1 XPS spectra of the Ti2p spectral region in electrodes annealed in O_2 and air

图 2 给出了不同气氛烧结薄膜解吸附染料溶液的紫外-可见吸收光谱, 从吸光度的变化可以看出, 氧气烧结后薄膜的染料吸附量相对于空气烧结得到提升, 与文献^[19]报道结果一致. Lee 等^[19]指出, 由于薄膜内部与外部环境存在氧气压差, 纯氧气气氛烧结时会有更多的氧气通过扩散进入多孔膜内部, 加快了有机物的氧化分解速率. 有机物分解产物(CO_2 气体)的快速逸出对薄膜微结构起到了很好的造孔作用, 从而有效增大了薄膜比表面积, 氧气烧结薄膜染料吸附量的增加可能与此有关.

图2 氧气和空气烧结薄膜解吸附染料的紫外-可见吸收光谱
Figure 2 UV-Vis absorbance spectra of the dye molecules detached from electrodes annealed in O_2 and air by 0.1 mol/L NaOH aqueous solution

在 AM1.5 $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 标准光照条件下, 不同气氛烧结薄膜制备电池的 I - V 性能如图 3 所示, 对应电池性能数据见表 1. 与空气烧结相比, 氧气烧结薄膜使电池的开路电压 V_{oc} 和短路电流 J_{sc} 均有显著提升, 电池效率由 6.90% 提升至 7.53%, 电池效率与文献[17]报道相近.

图 3 氧气和空气烧结电池在 AM1.5 $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下的 I - V 性能
Figure 3 Photovoltaic performances of DSCs with electrodes annealed in O_2 and air

表 1 氧气和空气烧结电池在 AM1.5 $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下的 I - V 性能
Table 1 Photovoltaic performances of DSCs with electrodes annealed in O_2 and air

Cell	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF	$\eta/\%$
Air	0.69	14.00	0.72	6.90
O_2	0.72	14.89	0.71	7.53

光照情况下电子积累在 TiO_2 薄膜中来维持一定的光电压, 由于导带边与电子准费米能级差值恒定, 相同电量 Q ($J_{sc}\cdot\tau_n$, 其中 τ_n 为电子寿命) 下费米能级变化的同时导带边也相应改变. 由不同电量 Q 下的 V_{oc} 可以得到薄膜带边变化情况, V_{oc} 与 $\ln Q$ 可以线性的表示为^[20].

$$V_{oc} = V_c + m_c \ln Q \quad (2)$$

式中, V_c 为常数, m_c 为斜率. 图 4 给出了不同气氛烧结薄膜制备电池的 V_{oc} 随 $\ln Q$ 的变化, 氧气烧结电池与空气烧结电池相比导带边正移了约 53 mV. 氧气烧结后染料吸附量增加, 染料分子脱去的 H^+ 吸附于薄膜表面, 可以引起导带边正移^[21,22]. 此外, 纯氧烧结后较纯净薄膜表面的 TiO_2 晶面可能更易吸附质子或其它阳离子, 从而使表面电荷增加, 也可以引起带边正移^[23,24], 这需要更进一步的实验证实.

对于微观动力学过程的研究, 常用电子传输时间 τ_a (电子从注入 TiO_2 导带至传输至导电玻璃基底收集所需的时间) 表征电子的膜内传输过程, 用电子寿命 τ_n 表征复合反应的快慢 (电子从注入 TiO_2 导带到被 I_3^- 复合所需的时间)^[25]. 图 5 给出了不同气氛烧结薄膜制备电池电子传输时间及电子寿命随光强的变化. 图 5a 可以看出, 氧气烧结有效加快了膜内电子传输过程, 使传输时间变

图 4 氧气和空气烧结电池 V_{oc} 随 $\ln Q$ 的变化
Figure 4 V_{oc} as a function of $\ln Q$ for DSCs with electrodes annealed in O_2 and air

图 5 氧气和空气烧结电池(a)传输时间和(b)电子寿命随光强的变化
Figure 5 Comparison of (a) electron transport time and (b) electron lifetime constants as a function of light intensities for DSCs with electrodes annealed in O_2 and air

短. 由于 TiO_2 薄膜电导率受电子浓度影响^[26], 氧气烧结后薄膜染料吸附量的增加使光生电子得到提升, 薄膜电导率增强. 此外, TiO_2 膜内电子在浓度梯度驱动下以扩散形式传输^[11], 氧气烧结后薄膜导带边的正移, 改善了光生电子注入, 也可以使膜内电子传输的驱动力得到提升. 图 5b 为不同气氛烧结薄膜制备电池电子寿命 τ_n 随光强的变化, 氧气烧结减少了薄膜中 Ti^{3+} 复合中心的存在^[15,18,19], 电池 τ_n 得到延长, V_{oc} 有所升高. 光生电子复

合与传输过程之间存在的竞争,反映了薄膜对电子的收集能力,可用有效扩散长度 L_n 来描述^[27]:

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n} = \sqrt{\frac{d^2}{2.35} \frac{\tau_n}{\tau_d}} \quad (3)$$

其中, D_n 为电子有效扩散系数. 式(3)表明有效扩散长度与 τ_n/τ_d 的比值有关, 比值越大越利于电子的收集. 氧气烧结薄膜缩短了 τ_d , 同时也使 τ_n 有效延长, 最终提高了有效扩散长度 L_n .

图6 氧气和空气烧结电池的 IPCE

Figure 6 The measured IPCE for DSCs with electrodes annealed in O_2 and air

DSC 的光电转换效率主要由电子产生、注入以及收集过程决定, 可表述为^[28]:

$$IPCE(\lambda) = LHE(\lambda) \phi_{inj} \eta_c \quad (4)$$

其中, 光吸收效率 $LHE(\lambda)$ 与入射光波长、染料吸附量、染料消光系数以及光阳极或电解液结构有关^[29]; 电子注入效率 ϕ_{inj} 与染料激发态能级及薄膜导带边位置有关; 电子收集效率 η_c 受膜内传输复合过程决定. 图6为不同气氛烧结薄膜制备电池 IPCE, 氧气烧结薄膜提升了电池 IPCE, 与图3中 J_{sc} 变化一致. 氧气烧结薄膜对光吸收效率 $LHE(\lambda)$ 、电子收集效率 η_c 和注入效率 ϕ_{inj} 的改善都可以带来 IPCE 的升高, 由上述讨论可知, 氧气烧结后电池 IPCE 的提升是由三者共同改善引起的.

3 结论

本文通过氧气气氛烧结薄膜对 DSCs 性能的改善, 细致研究了烧结气氛对 DSCs 动力学过程的影响机制. 结果表明, 氧气烧结薄膜染料吸附量增大且带边正移, 加快了光生电子注入和膜内电子传输过程. 此外, 氧气烧结薄膜 Ti^{3+} 复合中心减少, 有效降低了 DSCs 内部复合. 最终, 氧气烧结薄膜同时改善了光吸收效率、电子注入效率和收集效率, 使电池效率得到提升. 该工作深入分

析了烧结气氛在 DSCs 动力学调控中的作用, 对电池性能的进一步改善及电池机理研究具有重要意义.

4 实验部分

纳米 TiO_2 浆料、纳米 TiO_2 多孔薄膜、染料和电解液的制备详见文献[30, 31]. 利用丝网印刷技术在导电玻璃(TEC-15, LOF)上印刷 TiO_2 浆料, 通过气氛烧结炉分别在空气和氧气气氛中 $510^\circ C$ 烧结 30 min 制备两种 TiO_2 薄膜, 随后将薄膜置于氮气气氛中再次烧结, $510^\circ C$ 保温 10 min(后处理, 移除电极表面吸附的多余氧原子). 薄膜厚度约 $12\ \mu m$, 有效面积为 $0.25\ cm^2$. 室温下在 N719 染料的乙醇溶液中浸泡 12 h 取出. Pt 对电极的制备采用将 H_2PtCl_6 溶液喷涂到透明导电玻璃上, 通过马弗炉于 $410^\circ C$ 烧结 20 min 得到. 两个电极热压密封后, 通过对电极的小孔注入电解质溶液, 再对小孔进行密封制成电池. 采用 $0.05\ mol/L\ NaOH$ 溶液解吸附敏化的 TiO_2 薄膜($1\ cm^2$), 将解吸附染料溶液稀释至等质量(5 g), 紫外可见光谱测试通过日本日立公司生产的 U-3900H 型紫外/可见分光光度计完成.

借助 XPS 能谱仪(XPS, Thermo Electron Corp., 美国)测试不同烧结气氛薄膜的 $Ti\ 2p_{3/2}$ 结合能. IMPS/IMVS 的测试则由可控强度调制光谱仪(CIMPS, Zahner, 德国)完成: 光源为 Exptot 驱动的波长 $610\ nm$ LED, 调制光强振幅约为背景光强的 10%, 测试频率范围 $3\ kHz \sim 0.1\ Hz$.

DSCs $I-V$ 性能的测试利用太阳模拟器(Solar AAA Simulator, Oriel USA)和美国 Keithley 2420 型数字源表, 通过 Testpoint 伏安特性测试软件自动完成. IPCE 测试借助 Newport 公司的 IPCE 测试系统, 所有的部件和整个测量过程由 Oriel® Tracq Basic V5.0 软件控制自动进行.

References

- [1] Oregan, B.; Gratzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737.
- [2] Kou, D. X.; Liu, W. Q.; Hu, L. H.; Huang, Y.; Dai, S. Y.; Jiang, N. Q. *Acta Phys. Sinica* **2010**, *59*, 5857. (寇东星, 刘伟庆, 胡林华, 黄阳, 戴松元, 姜年权, 物理学报, **2010**, *59*, 5857.)
- [3] Chen, C. Y.; Wang, M. K.; Li, J. Y.; Pootrakulchote, N.; Alibabaei, L.; Ngoc-le, C. H.; Decoppet, J. D.; Tsai, J. H.; Gratzel, C.; Wu, C. G.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M. *ACS Nano* **2009**, *3*, 3103.
- [4] Luo, Y. H.; Li, D. M.; Meng, Q. B. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4647.
- [5] Yella, A.; Lee, H. W.; Tsao, H. N.; Yi, C. Y.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M. K.; Diau, E. W. G.; Yeh, C. Y.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M. *Science* **2011**, *334*, 629.
- [6] Li, J.; Kong, F. T.; Zhang, C. N.; Liu, W. Q.; Dai, S. Y. *Acta Chim. Sinica* **2010**, *68*, 1357. (李洁, 孔凡太, 张昌能, 刘伟庆, 戴松元, 化学学报, **2010**, *68*, 1357.)
- [7] Huang, X. W.; Deng, J. Y.; Xu, L.; Shen, P.; Zhao, B.; Tan, S. T. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1604. (黄先威, 邓继勇, 许律, 沈平, 赵斌, 谭松庭, 化学学报, **2012**, *70*, 1604.)
- [8] Guo, L.; Pan, X.; Wang, M.; Kou, D. X.; Cai, M.; Zhang, C. N.; Dai, S. Y. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 767. (郭磊, 潘旭, 王猛, 寇东星, 蔡墨朗, 张昌能, 戴松元, 化学学报, **2011**, *69*, 767.)
- [9] Peter, L. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2630.
- [10] Zhu, K.; Schiff, E. A.; Park, N. G.; van de Lagemaat, J.; Frank, A. J. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 685.

- [11] van de Lagemaat, J.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 4292.
- [12] Hagfeldt, A.; Gratzel, M. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49.
- [13] Hagfeldt, A.; Gratzel, M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 269.
- [14] Zhu, K.; Kopidakis, N.; Neale, N. R.; van de Lagemaat, J.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25174.
- [15] Nakamura, I.; Negishi, N.; Kutsuna, S.; Ihara, T.; Sugihara, S.; Takeuchi, E. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2000**, *161*, 205.
- [16] Wu, N. L.; Lee, M. S.; Pon, Z. J.; Hsu, J. Z. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **2004**, *163*, 277.
- [17] Chen, C. M.; Hsu, Y. C.; Cherng, S. J. *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 872.
- [18] Lee, S.; Noh, J. H.; Bae, S. T.; Cho, I. S.; Kim, J. Y.; Shin, H.; Lee, J. K.; Jung, H. S.; Hong, K. S. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7443.
- [19] Lee, S.; Jun, Y.; Kim, K. J.; Kim, D. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2001**, *65*, 193.
- [20] Schlichthorl, G.; Huang, S. Y.; Sprague, J.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8141.
- [21] Lin, H.; Liu, Y. Z.; Liu, C. J.; Li, X.; Shen, H. P.; Zhang, J.; Ma, T. L.; Li, J. B. *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *653*, 81.
- [22] Edvinsson, T.; Pschirer, N.; Schoneboom, J.; Eickemeyer, F.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A. *Chem. Phys.* **2009**, *357*, 124.
- [23] O'Regan, B. C.; Durrant, J. R.; Sommeling, P. M.; Bakker, N. J. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14001.
- [24] Gregg, B. A.; Chen, S. G.; Ferrere, S. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3019.
- [25] Fisher, A. C.; Peter, L. M.; Ponomarev, E. A.; Walker, A. B.; Wijayantha, K. G. U. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 949.
- [26] Fabregat-Santiago, F.; Bisquert, J.; Garcia-Belmonte, G.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, *87*, 117.
- [27] Park, J. H.; Kim, J. H.; Choi, C. J.; Kim, H.; Ahn, K. S. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2012**, *567*, 19.
- [28] Zhu, K.; Neale, N. R.; Miedaner, A.; Frank, A. J. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 69.
- [29] Li, C. H.; Luo, Y. H.; Guo, X. Z.; Li, D. M.; Mi, J. L.; So, L.; Hald, P.; Meng, Q. B.; Iversen, B. B. *J. Solid State Chem.* **2012**, *196*, 504.
- [30] Hu, L. H.; Dai, S. Y.; Wang, K. J. *Acta Phys. Sinica* **2005**, *54*, 1914. (胡林华, 戴松元, 王孔嘉, 物理学报, **2005**, *54*, 1914.)
- [31] Hu, L. H.; Dai, S. Y.; Weng, J.; Xiao, S. F.; Sui, Y. F.; Huang, Y.; Chen, S. H.; Kong, F. T.; Pan, X.; Liang, L. Y.; Wang, K. J. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 358.

(Qin, X.)