

掺杂纳米 TiO₂:乙醇溶胶脉冲激光法连续制备及荧光特性

黄秀秀 章文贡* 俞海莉 林凤龙

(福建师范大学化学与材料学院高分子研究所,福州 350007)

摘要: 采用聚焦脉冲激光轰击(PLA)浸于流动乙醇中不同金属氧化物掺杂的二氧化钛固体靶,连续制备得到一系列经 MoO₃、Eu₂O₃、Fe₂O₃、WO₃ 等掺杂的新型纳米 TiO₂ 乙醇溶胶。UV-Vis、荧光光谱和 XRD 结果表明:在所研究的掺杂纳米 TiO₂ 乙醇溶胶中,MoO₃ 掺杂使纳米 TiO₂ 乙醇溶胶荧光增强最大,当 MoO₃ 掺杂量(ψ)在 0.02%~0.50%时,其掺杂的纳米 TiO₂ 乙醇溶胶荧光强度增强,掺杂量为 0.05%时荧光强度高达 1.3×10^4 (a.u.);此外发现与 sol-gel 掺杂法相比,预研磨混合掺杂能更明显增强纳米 TiO₂ 乙醇溶胶荧光。

关键词: 脉冲激光; 掺杂; 纳米 TiO₂ 乙醇溶胶; 荧光

中图分类号: O614.41+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)11-1929-06

Doped TiO₂ Nano-ethanol Colloids: Preparation by Pulsed Laser Ablation and Fluorescence Property

HUANG Xiu-Xiu ZHANG Wen-Gong* YU Hai-Li LIN Feng-Long

(Polymer Institute, College of Chemistry & Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

Abstract: A pulsed laser ablation (PLA) at the interface of titanium dioxide target doped with different metal oxides and mobile ethanol was used to prepare a series of new-type TiO₂ nano-ethanol colloids doped with MoO₃, Eu₂O₃, Fe₂O₃ and WO₃. The results of UV-Vis, fluorescence and XRD show that the doping of MoO₃ can greatly improve the fluorescence intensity of TiO₂ nano-ethanol colloids and when the dopant content of MoO₃ (ψ) is 0.02%~0.50%, fluorescence intensity will be increased up to 1.3×10^4 (a.u.) with $\psi=0.05\%$. Furthermore, it is also found that the mill method can more obviously increase the fluorescence intensity of TiO₂ nano-ethanol colloids compared with the doping method of sol-gel.

Key words: pulsed laser; dope; TiO₂ nano-ethanol colloids; fluorescence

0 引言

近年来, 纳米 TiO₂ 材料的制备新方法及其掺杂或表面修饰改性研究一直是半导体光电转化和光催化领域中的热点^[1-5], 而纳米 TiO₂ 的荧光特性研究则相对少得多。迄今, 采用各种异金属掺杂被认为是提高纳米 TiO₂ 光电转化效率或光催化剂活性的有效

方法^[6], 同时发现不同金属掺杂对 TiO₂ 的荧光性能也有影响。如 C.HUANG 等^[7]采用水热法获得了 Co²⁺ 掺杂的 TiO₂ 纳米管, 其 PL(光致发光)光谱研究表明, 位于 325~400 nm 的荧光发射峰归属于纳米 TiO₂ 带间电子的跃迁, 而位于 450~500 nm 的发射峰则是由 Co²⁺ 取代部分 Ti⁴⁺ 后为补偿电荷平衡产生氧空穴所引起的; Xu 等^[8]采用 sol-gel 法制备了

收稿日期: 2007-07-09。收修改稿日期: 2007-09-02。

国家自然科学基金(No.50272014), 福建省自然科学基金重大项目(No.2001F005)和福建省纳米重大专项(No.2005HZ01-5)资助。

*通讯联系人。E-mail: wgzhang@fjnu.edu.cn

第一作者: 黄秀秀, 女, 24 岁, 硕士研究生; 研究方向: 无机纳米发光材料。

0.3 mol% Eu^{3+} 掺杂的 TiO_2 纳米粒子, 发现其 PL 光谱归属于 Eu^{3+} 的 $4f$ 电子在多重态间的能级跃迁, 随着样品煅烧温度的升高, 由于纳米 TiO_2 逐渐由锐钛型向金红石型转变, 其归属于 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 电子跃迁的荧光激发峰消失, 且相应荧光发射峰强度逐渐减弱; 白凌云等^[9]采用 sol-gel 法得到 0.1 mol%~3.0 mol% Er^{3+} 掺杂的 TiO_2 粉末, 其 PL 光谱归属于 Er^{3+} 的 $4f$ 电子在多重态间的能级跃迁, 当 Er^{3+} 掺杂浓度在 0.1 mol%~1.0 mol% 时, 粉末的 PL 光谱强度随 Er^{3+} 掺杂浓度增大而增强, 当 Er^{3+} 掺杂浓度增加至 3.0 mol%, 其 PL 光谱强度明显减弱。

目前 TiO_2 水溶胶基本上采用各种化学方法制备, 实际上所获得的水溶胶均是其水合物($\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), 且 TiO_2 水溶胶因水会淬灭纳米 TiO_2 荧光而导致 TiO_2 水溶胶荧光很弱, 因而 TiO_2 水溶胶或其掺杂 TiO_2 水溶胶荧光特性研究鲜有报道。至今纳米 TiO_2 的荧光特性研究大多以 TiO_2 纳米粉体、纳米晶或薄膜为对象, 因其前体水合物($\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)经烘干、热处理、晶化, 得到尺寸已长大的纳米 TiO_2 , 使得研究低纳米尺寸的纳米 TiO_2 荧光特性难度很大, 至于纳米 TiO_2 有机溶胶因制备较困难, 其有机溶胶及其荧光特性的研究报告则更少。

本研究采用聚焦脉冲激光轰击浸于有机流动液相中不同金属氧化物掺杂的锐钛矿型 TiO_2 固体靶的新方法, 连续制备得到一系列不同金属氧化物掺杂的纳米 TiO_2 有机溶胶, 并通过可见-紫外吸收光谱(UV-Vis)、荧光光谱以及 X 射线衍射(XRD)考察了不同的金属氧化物、掺杂量以及掺杂方法对溶胶荧光特性的影响, 获得荧光强度高达 1.3×10^4 (a.u.) 的 MoO_3 掺杂纳米 TiO_2 乙醇溶胶。

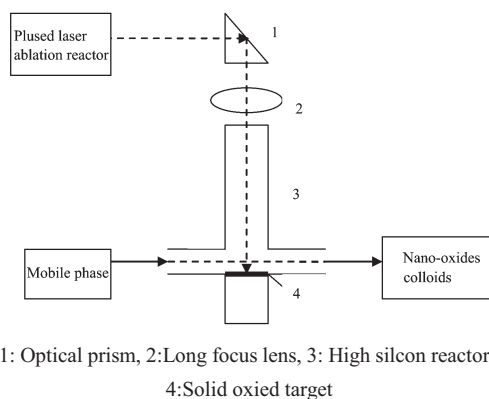
1 实验部分

1.1 试剂与材料

TiO_2 : 锐钛矿型, 分析纯; MoO_3 、 Eu_2O_3 、 Fe_2O_3 、 WO_3 : 均为分析纯; 钼酸铵, 冰醋酸: 均为分析纯; 无水乙醇: 分析纯, 使用前经无水硫酸镁除水后重新蒸馏过。

1.2 仪器

美国 Spectra Physics Inc. 公司产的 DCR-3G 型脉冲(Nd:YAG)固体激光器, 采用 KPT 非线性倍频晶体实现波长 532 nm 激光束输出, 脉宽 8 ns, 重复频率 10 Hz。激光反应合成器为自行研制组装的脉冲激光轰击连续制备纳米溶胶装置, 如图 1 所示。



1: Optical prism, 2: Long focus lens, 3: High silicon reactor, 4: Solid oxide target

图 1 脉冲激光连续制备纳米氧化物溶胶装置
Fig.1 PLA device for the successive preparation of nano-oxides colloids

1.3 掺杂纳米 TiO_2 乙醇溶胶制备

1.3.1 掺杂 TiO_2 固体靶

(1) 预研磨混合法: 称取所需质量百分含量的金属氧化物与 TiO_2 粉末同置于玛瑙研钵中, 充分研磨使其混合均匀;

(2) Sol-gel 法: 将含计量钛酸四丁酯的无水乙醇溶液, 于剧烈搅拌下缓慢地滴加入无水乙醇、去离子水和冰醋酸的混合溶液, 不断搅拌, 得到淡黄色的透明 TiO_2 溶胶, 再缓慢滴入钼酸铵的水溶液直至形成均匀糊状, 于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h 后, 洗涤除去可溶性盐, 于 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 2 h。

将上述(1)、(2)所获掺杂混合物, 用压片机压成直径约 13 mm、厚度约 2~3 mm 的圆形靶片, 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 2 h, 得到不同金属氧化物掺杂的 TiO_2 固体靶片。

1.3.2 掺杂纳米 TiO_2 溶胶

在脉冲激光轰击连续制备装置中, 输出的脉冲激光经三棱镜折射后垂直穿过透镜和石英透窗进入反应器, 聚焦于不同金属氧化物掺杂的 TiO_2 固体靶片的液固界面处, 控制激光束焦点光斑直径约 1.0 mm, 脉冲激光输出能量为每脉冲 100 mJ, 流动液相(无水乙醇、或环己烷、或水)以约 $0.017\text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ 的流速流过固体靶片, 并保持液面始终淹过靶面约 1~2 mm。整个制备过程均在纯氮保护下进行。

1.4 表征方法

透射电镜: 采用日本 JEOL 公司生产的 JEM-1200EX 型电子显微镜观察样品中纳米溶胶粒径与分散状况。样品系将溶胶经超声波重新分散, 再静置 10 min 后直接点于无喷碳镀膜铜网上; 可见-紫外光谱: 采用美国 Varian 公司产的 Cary 50 型可见-紫外

分光光度计测定,溶胶样品装于石英样品池中测试,并同时扫描作为参比的无水乙醇,以扣除溶剂背底的影响;荧光光谱:采用 Edinburgh Analytical Instrument 公司产的 FL/FS 920 型荧光光谱仪,狭缝宽度为: $a=b=0.5$ mm, $c=d=1.0$ mm;X 射线衍射:美国 Philip X'pert Pro 型粉末衍射仪(铜靶, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154$ 18 nm,石墨弯晶单色器,工作电压 40 kV,电流 30 mA,扫描范围 $2\theta=20^\circ\sim 90^\circ$,扫描速度 $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$)。所有测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 纳米 TiO₂ 溶胶荧光及其发光机制

采用无水乙醇、环己烷、水 3 种流动相制得不同的纳米 TiO₂ 溶胶,其 PL 光谱如图 2 所示。由图 2(a) 可见,当流动相为无水乙醇和环己烷时,溶胶均在 273 nm 与 311 nm 附近出现较强吸收峰,而在水中则几乎无吸收。以 311 nm 作为激发波长,从所得图 2(b) 荧光发射光谱中同样发现,纳米 TiO₂ 的乙醇和环己烷溶胶均在 414 nm 附近均出现荧光发射峰,

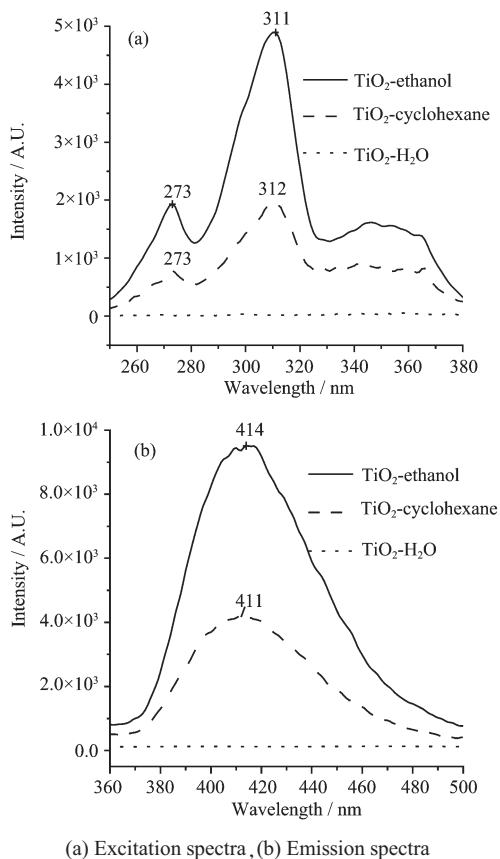


图 2 用不同流动相获得的纳米 TiO₂ 溶胶荧光光谱
Fig.2 Fluorescence spectra of TiO₂ nano colloids at different mobile phases

可见此峰为纳米 TiO₂ 的特征发射峰,而并非流动相发光。由图 2(b) 还可发现,纳米 TiO₂ 乙醇溶胶在 414 nm 附近的荧光发射峰最强,这可能是在脉冲激光轰击的特殊制备条件下生成 TiO₂ 纳米粒子表面被流动相乙醇裂解的基团所修饰,在 TiO₂ 纳米粒子表面生成一适当的有机界面,该界面约束有效地避免了 TiO₂ 纳米粒子的荧光被流动相乙醇所淬灭,从而提高了其溶胶的荧光效率并显示出最强的荧光发射。至于纳米 TiO₂ 环己烷溶胶的荧光强度小于纳米 TiO₂ 乙醇溶胶,可能与环己烷裂解基团所形成的 TiO₂ 纳米粒子有机界面特性有关。因此,以下研究均采用无水乙醇作为体系的流动相。

众所周知, TiO₂ 为 n 型半导体,具有充满电子的价带(VB)和未被电子占据的高能级导带(CB)。当受到能量大于禁带宽度(锐钛矿型 TiO₂ $E_g=3.2$ eV)的光激发时,辐射(光子)能够使电子从价带跃迁到导带,即 $\text{O}2p \rightarrow \text{Ti}3d$ 的电子跃迁;当 TiO₂ 颗粒达到纳米级时,由于纳米粒子的量子尺寸效应导致可能发生能级分裂,同时纳米颗粒的表面效应造成粒子表面存在大量缺陷和氧空穴,产生缺陷能级,而纳米小尺寸效应使纳米粒子表面电子平均自由程受限于小粒径范围,再与空穴结合形成所谓的激子对,在带隙中靠近导带底就会形成激子能级^[10-12],缺陷能级与激子能级的电子跃迁也会产生荧光。如图 3 TEM 照片所

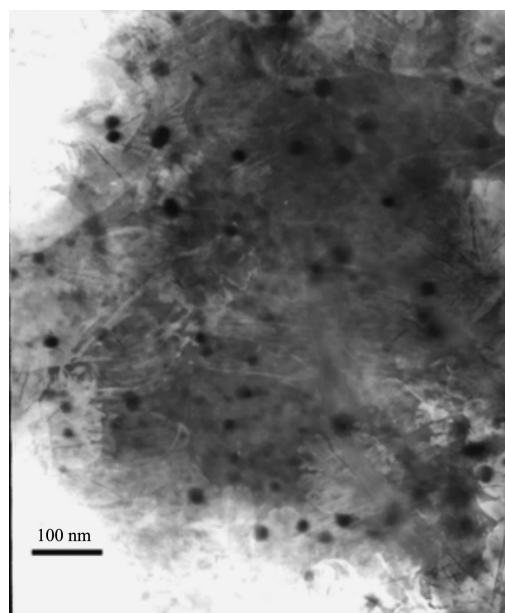


图 3 掺杂 MoO₃ 纳米 TiO₂ 乙醇溶胶(预研磨混合法, $\psi=0.05\%$)放置 1 d 后的 TEM 图像
Fig.3 TEM image of MoO₃-doped TiO₂ nano-ethanol colloids with the aging time of 1 d (mill method, $\psi=0.05\%$)

示, 本研究所制备的掺杂 MoO_3 纳米 TiO_2 乙醇溶胶(预研磨混合法, $\psi=0.05\%$)在放置 1 d 后, 其颗粒为球形, 粒径大多在 20 nm 以下, 分散较为均匀。可见, 在该制备条件下掺杂纳米 TiO_2 乙醇溶胶生成之初, 其粒径应远小于 10 nm。因此, 纳米粒子所特有的性质导致掺杂纳米 TiO_2 乙醇溶胶在 414 nm 附近出现明显的 PL 峰。

2.2 不同金属氧化物掺杂的影响

预研磨混合法($\psi=0.1\%$)制得不同金属氧化物掺杂的纳米 TiO_2 乙醇溶胶的 PL 光谱如图 4 所示。从图 4(a) 荧光激发光谱中可以看出, 不同溶胶在 311 nm 附近均出现最强吸收峰。以 311 nm 作为激发波长, 得到图 4(b) 所示的荧光发射光谱, 从中发现各溶胶在 414 nm 附近均出现纳米 TiO_2 的特征发射峰, 不同金属氧化物的掺杂只是改变了纳米 TiO_2 乙醇溶胶荧光发射峰的强度, 而峰位置基本无变化。同时, 在相同掺杂量下, MoO_3 的掺杂使纳米 TiO_2 乙醇溶胶的荧光发射增强, 而 Eu_2O_3 、 Fe_2O_3 和 WO_3 则在不同程度上降低了其荧光发射强度。这是因为 Eu_2O_3 、 Fe_2O_3 和 WO_3 等金属氧化物掺入 TiO_2 后, 由

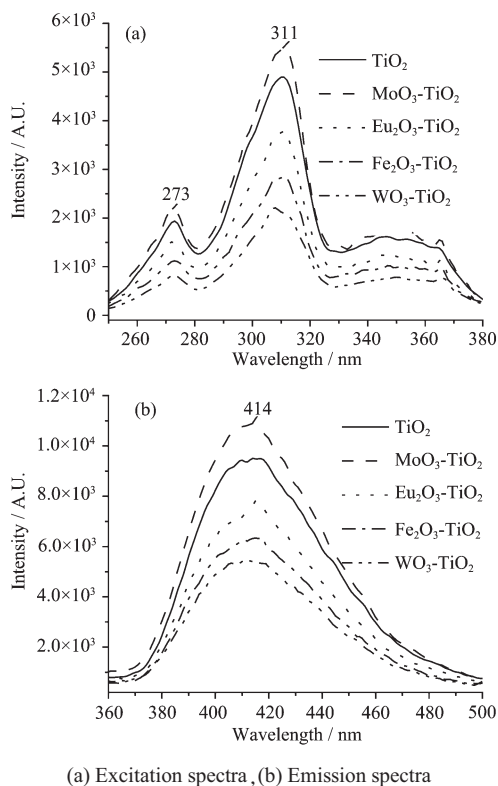


图 4 不同金属氧化物掺杂($\psi=0.1\%$)纳米 TiO_2 乙醇溶胶的荧光光谱

Fig.4 Fluorescence spectra of TiO_2 nano-ethanol colloids doped with different metal oxides($\psi=0.1\%$)

于能带宽度的不同, 在 TiO_2 中引入掺杂能级, 成为电子和空穴的捕获中心, 有效抑制了光生电子和空穴的复合, 导致所形成的激子对数目降低, 荧光发射强度减弱^[13-15]。而 MoO_3 由于 Mo^{6+} 为 d 轨道空的可变价离子, 在一定程度上争夺 TiO_2 本身电子, 使 TiO_2 空穴浓度增大, 形成激子对数目增多, 从而使荧光发射强度增强^[16]。所以, 以下均以 MoO_3 掺杂 TiO_2 纳米乙醇溶胶作为研究对象。

2.3 MoO_3 不同掺杂量的影响

预研磨混合法制得不同量 MoO_3 掺杂的纳米 TiO_2 乙醇溶胶的 PL 光谱如图 5 所示。从图中发现, 在实验所研究的范围内, 当 MoO_3 掺杂量 ψ 在 0.02%~0.50% 时, 均使其荧光强度增强, 且 $\psi=0.05\%$ 时达到最强; 继续增加 MoO_3 的掺杂量, PL 强度反而比未掺杂的纳米 TiO_2 乙醇溶胶更低。这可能是因为三方面原因: 一是 MoO_3 过量掺杂导致金属离子在 TiO_2 表面富集, 削弱了 TiO_2 纳米粒子对紫外光的吸收, 这可由图 6 所示相应溶胶的 UV-Vis 光谱结果看出; 二是由图 7 所示的 XRD 图发现, 经 $\psi=1.50\%$ 掺杂后的 TiO_2 纳米粒子与原料的峰位基本一致, 即出现锐钛矿型 TiO_2 的特征衍射峰而并未见 MoO_3 的特征衍射峰出现, 可见掺杂后 MoO_3 已经进入了 TiO_2

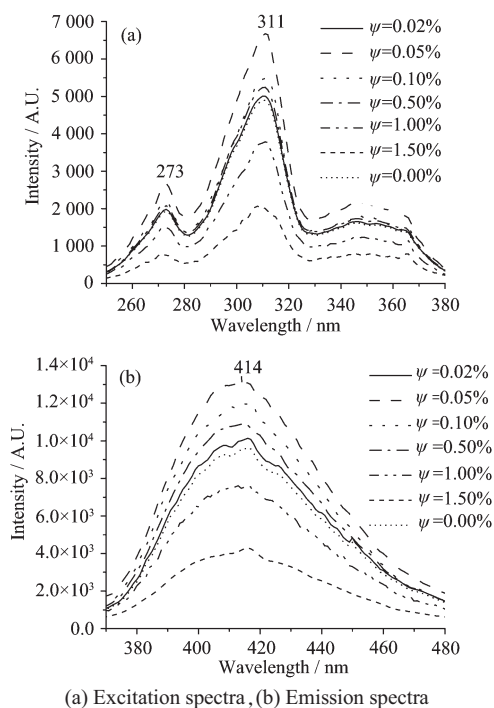


图 5 掺杂不同量 MoO_3 的纳米 TiO_2 乙醇溶胶荧光光谱

Fig.5 Fluorescence spectra of TiO_2 nano-ethanol colloids doped with different content MoO_3

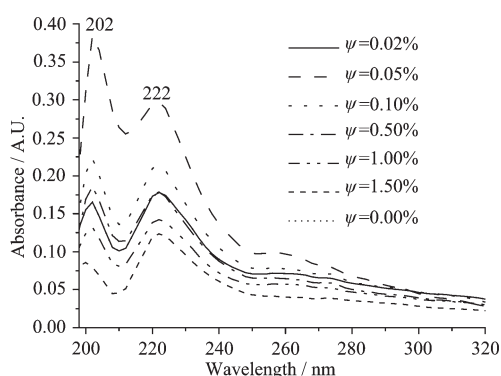


图 6 掺杂不同量 MoO₃ 的纳米 TiO₂ 乙醇溶胶 UV-Vis 光谱

Fig.6 UV-Vis spectra of TiO₂ nano-ethanol colloids doped with different content MoO₃

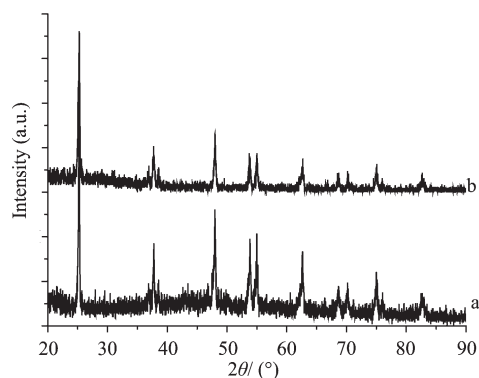


图 7 $\psi_{\text{MoO}_3}=0\%$ 和 $\psi_{\text{MoO}_3}=1.50\%$ (预研磨混合法) 所得 TiO₂ 纳米粒子的 XRD 图

Fig.7 XRD patterns of TiO₂ nanoparticles with $\psi_{\text{MoO}_3}=0\%$ (b) and 1.50% MoO₃ (a: mill method)

的晶格或因掺杂量很小而使掺入 TiO₂ 中的 Mo 未形成大的氧化物团簇, 因此当 MoO₃ 掺杂量过多时, 由于 Mo⁶⁺ 离子半径为 62 pm, 与 Ti⁴⁺ 离子半径 68 pm 相近, 可能取代 TiO₂ 晶格位置上的 Ti⁴⁺ 离子, Mo⁶⁺ 离子的诱导效应使 TiO₂ 晶格表面的 Lewis 酸性增强, 有利于 TiO₂ 导带中的光生电子向表面迁移, 导致内部电子与空穴复合减少^[17], 形成激子对数目降低; 三是发生了大量 Ti-O-Mo 的键合, 使表面氧空穴和缺陷浓度减少, 从而减弱了 TiO₂ 纳米粒子的荧光强度。

2.4 MoO₃ 不同掺杂方法的影响

通过 sol-gel 和预研磨混合法掺杂 MoO₃ 制得不同的纳米 TiO₂ 乙醇溶胶, 其在 414 nm 附近的荧光发射峰强度比较如表 1 所示。

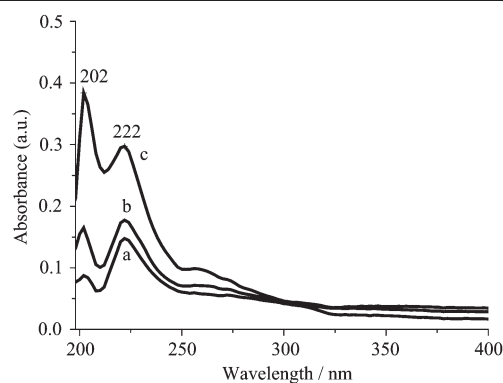
由表 1 发现: 在相同的掺杂量下, 预研磨混合法最终所获纳米 TiO₂ 乙醇溶胶的荧光发射强度均比 sol-gel 法的高了一个数量级; 采用 sol-gel 法时, 在实

验所讨论的掺杂量范围内, 掺杂 MoO₃ 后并未提高纳米 TiO₂ 乙醇溶胶荧光发射的强度。比较 2 种掺杂方法 ($\psi=0.05\%$) 以及未掺杂所得纳米 TiO₂ 乙醇溶胶的 UV-Vis 光谱, 如图 8 所示。由图可知, 在相同掺杂量下, 采用预研磨混合法得到的纳米 TiO₂ 乙醇溶胶对紫外光的吸收明显高于 sol-gel 法。因此, 在同一波长光激发下, TiO₂ 纳米粒子就能吸收更多的能量用于能级间电子的发光跃迁, 从而产生更高的荧光发射强度。

表 1 MoO₃ 不同掺杂方法下纳米 TiO₂ 乙醇溶胶在 414 nm 附近的发射峰强度

Table 1 Emission intensity at around 414 nm of MoO₃ doped TiO₂ nano-ethanol colloids with different doping methods (a.u.)

dopant content $\psi / \%$	mill method	sol-gel method
0	9 633	
0.02	10 014	3 125
0.05	13 160	3 317
0.10	11 978	4 572
0.50	10 900	5 723
1.00	7 577	3 048



a: $\psi_{\text{MoO}_3}=0.05\%$ (sol-gel method); b: $\psi_{\text{MoO}_3}=0\%$; c: $\psi_{\text{MoO}_3}=0.05\%$ (mill method)

图 8 两种掺杂方法 ($\psi_{\text{MoO}_3}=0.05\%$) 与未掺杂所得纳米 TiO₂ 乙醇溶胶 UV-Vis 光谱

Fig.8 UV-Vis spectra of TiO₂ nano-ethanol colloids with $\psi_{\text{MoO}_3}=0.05\%$ (two doping methods) and $\psi_{\text{MoO}_3}=0\%$

3 结 论

采用聚焦脉冲激光轰击浸于流动乙醇中不同金属氧化物掺杂的二氧化钛固体靶, 连续制备得到一系列经 MoO₃、Eu₂O₃、Fe₂O₃、WO₃ 等掺杂的新型纳米 TiO₂ 乙醇溶胶。UV-Vis、荧光光谱和 XRD 结果表明: 在所研究的掺杂纳米 TiO₂ 乙醇溶胶中, MoO₃ 掺杂使纳米 TiO₂ 乙醇溶胶荧光增强最大, 当 MoO₃ 掺杂

量在 0.02%~0.50%时,其掺杂的纳米 TiO₂ 乙醇溶胶荧光强度增强,当掺杂量为 0.05%时荧光强度高达 1.3×10^4 (a.u.)。此外还发现与 sol-gel 掺杂法相比,预研磨混合掺杂能更明显增强纳米 TiO₂ 乙醇溶胶荧光。

参考文献:

- [1] Tryk D A, Fuj I I A. *J. Electrochim. Acta*, **2000**,**45**(15/16): 2363~2376
- [2] Cozzoli P D, Kornowski A, Weller H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:145
- [3] Zhu J F, Zheng W, He B, et al. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2004**,**216**(1):35243
- [4] Helmi K, Jyrki M M, Mikko A, et al. *J. Catal. Lett.*, **2006**, **111**(3-4):127~132
- [5] Truijen I, Van Bael M K, Van den Rul H, et al. *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **2007**,**41**:43~48
- [6] ZHOU Wu-Yi(周武艺), CAO Qing-Yun(曹庆云), TANG Shao-Qiu(唐绍裘). *Guisuanyan Xuebao (Journal of the Chinese Ceramic Society)*, **2006**,**34**(7):862~867
- [7] Huang C, Liu X, Kong L, et al. *J. Appl. Phys.*, **2007**,**A87**: 781~786
- [8] Xu Z L, Yang Q J, Chao X, et al. *J. Mater. Sci.*, **2005**,**40**: 1539~1541
- [9] BAI Ling-Yun(白凌云), SU Xian-Yun(苏显云), LEI Ming-Kai(雷明凯). *Wuji Cailiao Xuebao (Journal of Inorganic Materials)*, **2006**,**21**(5):1085~1091
- [10] Bavykin D V, Gordeev S N, Moskalenko A V, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**:8565
- [11] Jing L Q, Sun X J, Xin B F, et al. *J. Solid State Chem.*, **2004**,**177**(10):3375~3382
- [12] Zhang L D, Mo C M. *Nanostructured Mater.*, **1995**,**6**: 831~834
- [13] LI Jun-Hua(李俊华), FU Hui-Jing(傅慧静), FU Li-Xin(傅立新), et al. *Cuihua Xuebao (Chinese Journal of Catalysis)*, **2005**,**26**(6):503~507
- [14] YIN Xiao-Min(尹晓敏), CHENG Yong-Qing(程永清). *Rengong Jingti Xuebao (Journal of Synthetic Crystals)*, **2006**, **35**(1): 44~49
- [15] LI Dan-Zhen(李旦振), ZHENG Yi(郑宜), FU Zhi-Xian(付志贤). *Cailiao Yanjiu Xuebao (Chin. J. Mater. Res.)*, **2000**,**14**(6):639~642
- [16] ZHAO Xiu-Feng(赵秀峰), ZHANG Zhi-Hong(张志红), MENG Xian-Feng(孟宪锋), et al. *Yingyong Huaxue (Chinese Journal of Applied Chemistry)*, **2003**,**20**(4):355~359
- [17] TIAN Ying(田莹), CAO Wang-He(曹望和), XIA Tian(夏天), et al. *Gongneng Cailiao (Journal of Functional Materials)*, **2005**,**36**(9):1447~1450