

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

β -环糊精调控水溶液中 Cu^{2+} 的辐射还原

杨士国 陈庆德 施建峰 沈兴海*

(北京大学化学与分子工程学院, 放射化学与辐射化学重点学科实验室, 北京分子科学国家实验室, 北京 100871)

摘要: 在 β -环糊精(β -CD)水溶液的安全吸收剂量范围内, 利用 β -CD 来调控 Cu^{2+} 的辐射还原. 随着 β -CD 的加入, 硝酸铜的辐射还原产物从 Cu_2O 逐渐转变为 Cu. 当 β -CD 浓度增大至 $8.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 辐射还原产物主要为 Cu 纳米粒子. 在辐照过程中, Cu^{2+} 的还原没有经历 Cu_2O 的中间过程. 这是由于 β -CD 对 $\cdot\text{OH}$ 的清除减少了 $\cdot\text{OH}$ 与水化电子(e_{aq}^-)的反应, 增大了 e_{aq}^- 的产额, 从而有利于 Cu 的生成. 另外, β -CD 通过羟基在 Cu 纳米粒子表面的吸附可增强 Cu 纳米粒子在水溶液中的稳定性. 用紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱、粉末 X 射线衍射(XRD)和选区电子衍射(SAED)对 Cu^{2+} 辐射还原产物进行了表征.

关键词: 辐射还原; 纳米粒子; 环糊精; 铜; 氧化亚铜

中图分类号: O645

Controllable Radiolytic Reduction of Cu^{2+} in Aqueous Solution by β -Cyclodextrin

YANG Shi-Guo CHEN Qing-De SHI Jian-Feng SHEN Xing-Hai*

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Radiochemistry and Radiation Chemistry Key Laboratory of Fundamental Science, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

Abstract: We used β -cyclodextrin (β -CD) to control the radiolytic reduction of Cu^{2+} in aqueous solution at a safe absorbed dose. With an increase in the concentration of β -CD, the reduction product of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ gradually changed from cuprous oxide to copper. At a β -CD concentration of $8.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, the main reduction product was composed of pure copper nanoparticles. Meanwhile, no cuprous oxide was generated during the course of irradiation. This is attributed to the regularity that β -CD is able to scavenge $\cdot\text{OH}$, which suppresses the reaction between hydrated electrons (e_{aq}^-) and $\cdot\text{OH}$, and increases the yield of e_{aq}^- . This favors the generation of copper. The adsorption of β -CDs on the surface of copper nanoparticles *via* hydroxyl groups promotes the stability of copper nanoparticles in the aqueous solution. The reduction products were characterized by UV-Vis absorption spectroscopy, powder X-ray diffraction (XRD), and selected area electron diffraction (SAED).

Key Words: Radiolytic reduction; Nanoparticle; Cyclodextrin; Copper; Cuprous oxide

环糊精(CD)通常是由 6–8 个 D-(+)-吡喃葡萄糖以 α -1,4-糖苷键连接而形成的一类环状低聚糖化合物. α -、 β -和 γ -CD 分别含有 6、7、8 个葡萄糖单元, 其内腔相对疏水, 而其外表面相对亲水^[1–2]. CD 能与多种客体, 如有机分子、无机离子、配合物甚至惰性气

体, 通过分子间相互作用形成主客体包合物^[2–3]. 目前, CD 在基础研究以及在农业、生物医学、食品加工、香料工业等领域均得到了广泛应用. 在纳米科技中, CD 的重要性也日益显现, 被认为是制备水溶性纳米粒子时非常有特色的一种保护剂^[4]. 到目前为止, 已合

Received: October 13, 2009; Revised: November 25, 2009; Published on Web: February 5, 2010.

*Corresponding author. Email: xshen@pku.edu.cn; Tel: +86-10-62765915.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20871009) and Coordinated Research Projects of International Atomic Energy Agency (Research Contract No: 15107).

国家自然科学基金(20871009)和国际原子能机构(CRP Research Contract No: 15107)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

成得到 Au^[5-7]、Ag^[8]、Au-Ag^[9]、Ru^[4,10]、Rh^[11]和 Pd^[12]等水溶性金属纳米粒子,以及 CuS^[13]、TiO₂^[14]和 Fe₃O₄^[15-16]等纳米粒子.其中,在双液相反应中,芳香烃因与 CD 形成包合物而从油相被输运到水溶液中,并在 CD 保护的 Ru 纳米粒子的表面被还原,产物与 CD 的作用较弱而被释放回油相中,从而实现芳香烃的高效催化氢化^[4,10].排列在 Ag 纳米粒子表面的 α -CD 可通过 α -CD 分子间氢键使纳米粒子自组装成珍珠项链似的一维自组装体^[9].迄今为止,文献中尚无用 CD 作保护剂在水溶液中制备轻过渡金属纳米粒子的报道.

γ -辐照法可在较宽的温度范围内提供一系列具有不同还原电位的还原性物种,可方便地实现无机离子的可控还原,是一种非常有效的纳米粒子合成方法^[17].这种方法发展很快,已经在金属、合金、氧化物和硫族化合物纳米粒子的制备方面显示了它的优越性.近年来,我们致力于将辐射化学规律用于调控纳米粒子的形貌、大小和组成,并且通过纳米粒子的调控辐射合成来验证一些辐射化学规律.例如:在油包水微乳液中,我们通过调节水化电子(e_{aq}^-)的产额来调控纳米粒子的组成和形貌,得到 Cu₂O 八面体纳米晶体^[18]、实心 and 空心 Cu₂O 纳米立方体^[19]、Cu^[20]、Ag^[21]等纳米粒子.这些结果也直观地验证了微乳液中 e_{aq}^- 产生的机理.

由于辐照法可以实现纳米粒子的制备与消毒同时进行^[22],而 CD 又在生物医学领域有着广泛的应用,故 CD 用于辐照法制备纳米粒子有可能成为制备生物医学用纳米粒子的一条便捷、实用的途径.文献表明^[23]: e_{aq}^- 几乎不与 CD 发生化学反应,发生反应的主要是羟基自由基($\cdot OH$). $\cdot OH$ 与 CD 中的 C5 和 C1 位的羟基发生抽氢反应,生成的自由基不稳定可致使葡萄糖糖苷键断裂,从而导致整个 CD 瓦解.

本文在 β -CD 水溶液的安全吸收剂量范围内,利用 CD 的辐解规律来调控 Cu²⁺辐射还原.同时,还通过 Cu²⁺在 β -CD 水溶液中的调控辐射合成来展现 β -CD 的辐解规律.

1 实验部分

1.1 试剂

Cu(NO₃)₂、 β -CD、尿素、巯基乙酸和 NaOH 均为分析纯,十二烷基硫酸钠为化学纯,均购于北京化学试剂公司;苾为比利时 ACROS 公司的产品.除 β -CD 经过三次重结晶处理外,其余试剂在使用前均未经

进一步纯化.实验用水为三次蒸馏水.

1.2 样品的辐照

配制 10.0 mmol·L⁻¹ β -CD 水溶液和含有不同浓度 β -CD 的 2.0 mmol·L⁻¹ Cu(NO₃)₂ 水溶液.将溶液移入辐照管中,通高纯氮气 20 min 以排除体系内的空气后封管.样品辐照在北京大学化学与分子工程学院应用化学系钴源室完成,剂量率由硫酸亚铁剂量计标定.

1.3 以苾为探针确定 β -环糊精水溶液的安全吸收剂量

当吸收剂量较高时, β -CD 可分解,故有必要确定 β -CD 水溶液的安全吸收剂量.取 50 μ L 1.0 \times 10⁻⁵ mol·L⁻¹ 苾的乙醇储备液于容量瓶中,用水、 β -CD 水溶液和辐照后的 β -CD 水溶液分别稀释至 5.0 mL,超声振荡 10 min,然后于 Hitachi F-4500 荧光光谱仪上测定其荧光发射光谱,激发波长为 339 nm. 1.0 \times 10⁻⁷ mol·L⁻¹ 苾在水和 10.0 mmol·L⁻¹ β -CD 水溶液的荧光发射光谱中, I_3/I_1 (荧光发射第三谱带与第一谱带强度之比)分别为 0.499 和 1.349.这是因为苾分子进入 β -CD 的疏水空腔,与 β -CD 形成包合物,而导致苾的 I_3/I_1 值增大^[24].因此,可以根据荧光发射光谱中 I_3/I_1 值的变化监测苾所处微环境的改变,以判断 β -CD 的疏水空腔是否被破坏.

当剂量率为 41.9 Gy·min⁻¹、吸收剂量小于 10 kGy 时,苾的 I_3/I_1 值稳定在 1.326 \pm 0.005,基本可认为 β -CD 没有被破坏.本文的实验均在此安全吸收剂量内进行,剂量率为 41.9 Gy·min⁻¹.

1.4 样品的表征

以未辐照的样品为参比,在 Hitachi U-3010 紫外-可见光谱仪上测定辐照后样品的吸收光谱.

配制 20.0 mmol·L⁻¹ 的巯基乙酸(用 NaOH 调节至 pH=12)溶液作为保护液.取辐照后的样品与适量保护液混合,将混合液滴在附有方华膜的铜网上,于室温下干燥制得电镜样品,用 JEOL JEM-200CX 型透射电镜(TEM,工作电压 160 kV)观察样品的投影形貌,并进行选区电子衍射(SAED)分析.将经巯基乙酸保护的 Cu₂O 样品进行冷冻干燥,用 X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪(使用 Cu-K α 靶, λ =0.15418 nm)测定其粉末 X 射线衍射(XRD)谱.对于生成铜纳米粒子的样品,则加入被十二烷基硫酸钠饱和的 8 mol·L⁻¹ 尿素溶液,静置、抽滤.所得固体干燥后测定其 XRD 谱.

2 结果与讨论

2.1 环糊精浓度对铜离子辐射还原产物的影响

图 1 是不同浓度 β-CD 存在时 Cu(NO₃)₂ 辐射还原产物(吸收剂量: 10 kGy)的吸收光谱. 当体系中不存在 β-CD 时, 在 344 nm 处有一个弱吸收, 根据本课题组之前的研究^[18]可知: 这是直径小于或接近玻尔半径的 Cu₂O 纳米粒子的吸收峰.

当 β-CD 浓度为 0.5 mmol·L⁻¹ 时, Cu(NO₃)₂ 辐射还原产物的吸收光谱显著增强, 在 350 nm 处出现了一个具有半导体激子特征吸收的肩峰(图 1), 初步表明生成了 Cu₂O 纳米粒子^[18]. 由于 β-CD 与过量的巯基乙酸钠不易除去, 该辐射还原产物的 XRD 谱图(图 2 曲线 a)中存在许多衍射杂峰, 但还是可以找到对应于立方 Cu₂O 的(111)和(200)晶面的衍射峰(JCPDS file No. 05-0667), 证实有立方 Cu₂O 生成. 该辐射还原产物为纳米粒子的聚集体, 其 TEM 图像如图 3A 所示. 对该图中的纳米粒子进行选区电子衍射(SAED)分析, 出现了五个明锐的衍射环, 对应的晶面间距(*d*)分别为 0.302、0.247、0.214、0.174 和 0.151 nm, 与立方 Cu₂O 的(110)、(111)、(200)、(211)和(220)晶面的间距(分别为 0.3020、0.2465、0.2135、0.1743 和 0.151 nm)符合得很好, 进一步证实了立方 Cu₂O 的生成.

当 β-CD 浓度增至 1.0 mmol·L⁻¹ 时, 辐照后的水溶液在 590 nm 处出现明显的吸收峰(图 1). 根据文献[25]可推测此为 Cu 纳米粒子的表面等离子振

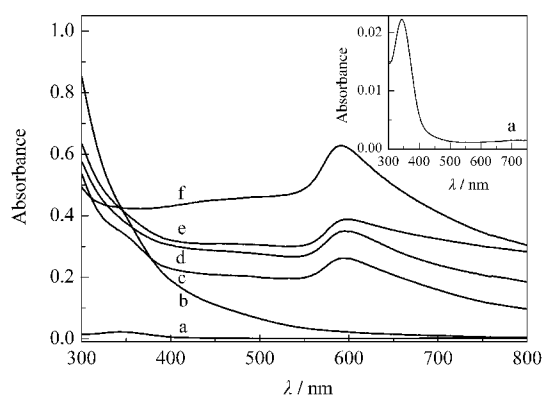


图 1 不同浓度 β-CD 存在下 Cu(NO₃)₂ 水溶液辐射还原产物的吸收光谱

Fig.1 Absorption spectra of the radiolytic reduction products of Cu(NO₃)₂ aqueous solution in the presence of β-CD with different concentrations

[β-CD]/(mmol·L⁻¹): (a) 0.0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 2.0, (e) 4.0, (f) 8.0; absorbed dose: 10 kGy, dose rate: 41.9 Gy·min⁻¹; [Cu²⁺]=2.0 mmol·L⁻¹; the inset shows the enlarged spectrum in the absence of β-CD.

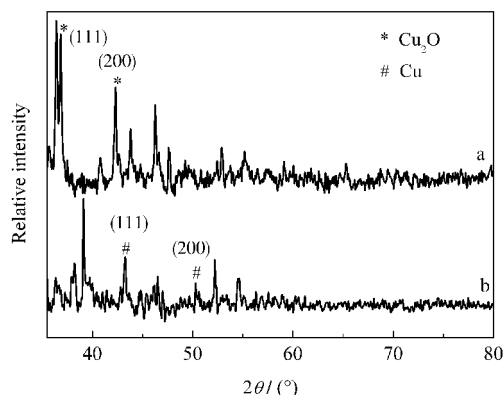


图 2 不同浓度 β-CD 存在下 Cu(NO₃)₂ 水溶液辐射还原产物的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of the radiolytic reduction products of Cu(NO₃)₂ aqueous solution in the presence of β-CD with different concentrations

[β-CD]/(mmol·L⁻¹): (a) 0.5, (b) 8.0; absorbed dose: 10 kGy, dose rate: 41.9 Gy·min⁻¹

荡(SP)吸收峰, 初步表明有 Cu 纳米粒子生成. 随着 β-CD 浓度逐渐增大, 位于 350 nm 附近的吸收肩峰逐渐减弱(图 1). 当 β-CD 浓度增加到 8.0 mmol·L⁻¹ 时, 所得澄清溶液为明显的粉红色, 辐射还原产物的吸收光谱中只出现了位于 600 nm 附近的 Cu 纳米粒子的 SP 吸收峰(图 1). 由于与样品共存的 β-CD、尿素和固体吸附的少量十二烷基硫酸醇等杂质不易除去, 该辐射还原产物的 XRD 谱图(图 2 曲线 b)中也存在许多衍射杂峰, 但还是可以找到对应于立方 Cu 的(111)和(200)晶面的衍射峰(JCPDS file No. 04-0836), 证实有立方 Cu 生成. 该辐射还原产物为准球形纳米粒子, 其 TEM 图像如图 3B 所示. 对该图中的纳米粒子进行选区电子衍射(SAED)分析, 出现了四个明锐的衍射环, 对应的晶面间距(*d*)分别为 0.209、0.181、0.127 和 0.109 nm, 与立方 Cu 的(111)、(200)、(220)和(311)晶面的间距(分别为 0.2088、0.1808、0.1273 和 0.1090 nm)符合得很好, 进一步证实了立方 Cu 的生成.

由此可见, 低 β-CD 浓度下 Cu²⁺的辐照产物是 Cu₂O 纳米粒子; 随着 β-CD 浓度升高, Cu₂O 逐渐减少, 铜纳米粒子逐渐增多. 当 β-CD 浓度达到 8.0 mmol·L⁻¹ 时, 还原产物主要为铜.

2.2 吸收剂量对铜离子辐射还原产物的影响

图 4 为含有 8.0 mmol·L⁻¹ β-CD 的 Cu(NO₃)₂ 溶液在不同吸收剂量下的吸收谱图. 由图可见: 350 nm 附近无吸收峰; 位于 570–600 nm 的吸收峰在 1.6 kGy 后开始出现, 随吸收剂量进一步增加, 该峰

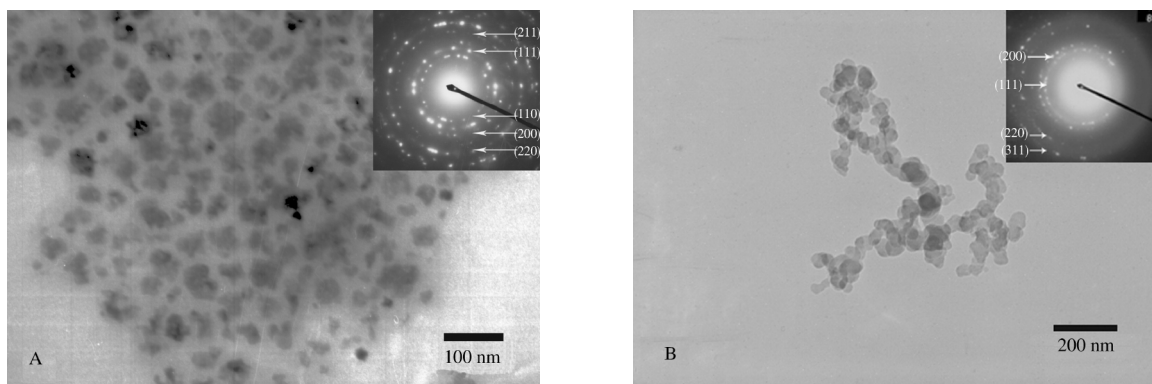


图3 不同浓度 β -CD存在下 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液辐射还原产物的TEM图像

Fig.3 TEM images of the radiolytic reduction products of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ aqueous solution in the presence of β -CD with different concentrations

$[\beta\text{-CD}]/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$: (A) 0.5, (B) 8.0; absorbed dose: 10 kGy, dose rate: $41.9\text{ Gy}\cdot\text{min}^{-1}$;

The insets show the SAED patterns of the corresponding products.

逐渐增强并伴有红移. 上述现象表明: 随着吸收剂量的增大, Cu^{2+} 逐渐被还原, 铜纳米粒子逐渐长大; Cu^{2+} 的还原没有经历 Cu_2O 的中间过程.

2.3 辐照样品的老化效应

在惰性气氛中, 含有 $2.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ β -CD 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液辐照后产生的粉红色可至少保持 1 天. 这说明所得 Cu 纳米粒子在惰性气氛中比较稳定, 不易被水所氧化. 而在空气中, 随着样品放置时间的增长, 其吸收光谱逐渐减弱, 并且位于 600 nm 附近的吸收峰逐渐减弱且发生蓝移, 而位于 350 nm 附近的吸收峰逐渐增强(图 5). 这说明在老化过程中, Cu 纳米粒子逐渐转变为 Cu_2O . 样品在空气中陈化 1 天后, 其 TEM 图像(图 6)显示: 产物仍为小颗

粒的聚集体. 对其进行 SAED 分析(图 6 插图), 出现对应于 CuO 的(110)、(220)、(202)、(200)、(331)等晶面的衍射环. 由此可见, 所得 Cu 纳米粒子在空气中不稳定, 可被氧气氧化, 最终得到 CuO. 因此, 在用 XRD 和 TEM 对 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 辐射还原产物进行表征前, 须用巯基化合物对其进行保护.

2.4 环糊精水溶液中硝酸铜辐射还原的机理

当稀水溶液被 γ 射线照射时, 水分子吸收辐射能而生成 e_{aq}^- 、 $\cdot\text{H}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 等活性物种(式(1))^[26]. 根据 Cu^{2+} 和 Cu^+ 与还原性物种反应(式(2-5))的速率常数^[26]可知, e_{aq}^- 是最主要的还原性物种.

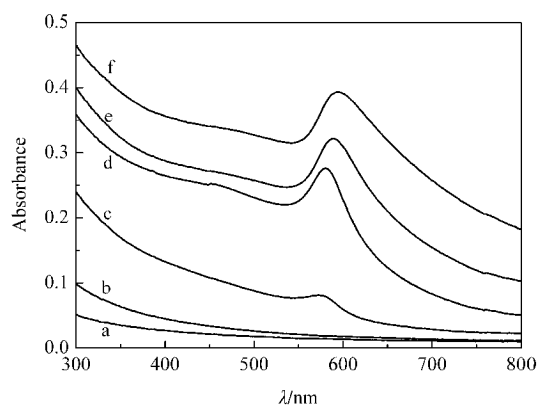
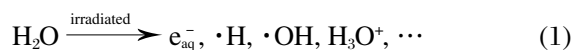


图4 含 β -CD的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液辐射还原产物在不同吸收剂量下的吸收光谱

Fig.4 Absorption spectra of the radiolytic reduction products of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ aqueous solution in the presence of β -CD at different absorbed doses

absorbed dose (kGy): (a) 0.4, (b) 0.8, (c) 1.6, (d) 2.4, (e) 3.6, (f) 4.8; dose rate: $41.9\text{ Gy}\cdot\text{min}^{-1}$; $[\beta\text{-CD}]=8.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

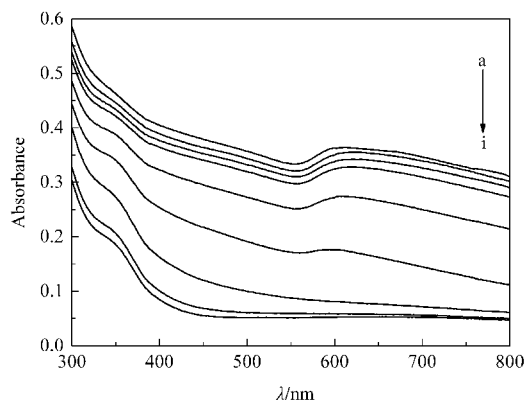


图5 含 β -CD的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液辐射还原产物的吸收光谱在空气中随时间的演变

Fig.5 Evolution of the absorption spectra of the radiolytic reduction product of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ aqueous solution in the presence of β -CD with increasing time in the air

t/min : (a) 0, (b) 5, (c) 10, (d) 15, (e) 30, (f) 60, (g) 120, (h) 180, (i) 240; $[\beta\text{-CD}]=2.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; absorbed dose: 10 kGy

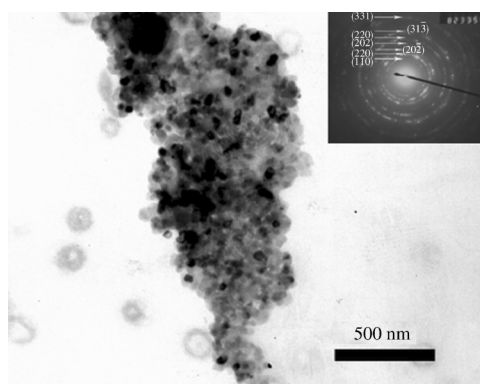
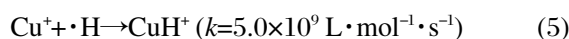
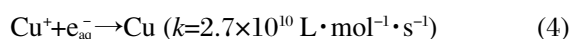
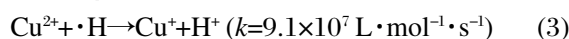
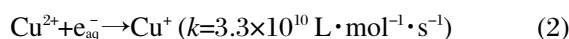


图6 含β-CD的Cu(NO₃)₂水溶液辐射还原产物在空气中老化1天后的TEM图像

Fig.6 TEM image of the radiolytic reduction product of Cu(NO₃)₂ aqueous solution in the presence of β-CD after aging 1 day in the air

absorbed dose: 10 kGy; the inset shows the SAED pattern of the product; [β-CD]=2.0 mmol·L⁻¹



其中,反应生成的中间产物Cu⁺可发生歧化和水解反应(式(6-7)).



作为一种轻过渡金属,Cu纳米粒子在水溶液中易被氧化.在水溶液中直接还原简单的Cu²⁺盐(如CuCl₂),只能得到Cu₂O,而难以得到金属Cu,除非同时存在能对金属Cu起保护作用的试剂,例如能与Cu²⁺发生配位作用的保护性高分子^[27].因此,单纯的Cu(NO₃)₂水溶液中,Cu²⁺的辐射还原产物为Cu₂O.

β-CD几乎不与水辐解产生的e_{aq}⁻作用,而主要与·OH发生抽氢反应^[23].·OH可以与e_{aq}⁻反应生成OH⁻而消耗e_{aq}⁻^[26],β-CD与·OH的反应则减少了·OH与e_{aq}⁻的反应,从而增大了e_{aq}⁻的产额.本研究组的工作表明,Cu²⁺的辐射还原产物受e_{aq}⁻产额的控制^[20].所以,e_{aq}⁻副反应的减小促进了其对Cu²⁺的还原,因而随β-CD浓度的增大Cu²⁺的辐射还原产物逐渐由Cu₂O转变为Cu单质.当β-CD浓度为8.0 mmol·L⁻¹时,产物基本为Cu.

此外,β-CD与Cu纳米粒子的作用对Cu纳米粒子的稳定也起到至关重要的作用.目前,文献中CD与纳米粒子的作用主要有以下两种观点:(1)由于CD具有多个羟基,可象淀粉等水溶性高分子保

护剂一样在所生成纳米粒子的表面上吸附而使其稳定^[7,13-15];(2)CD在纳米粒子周边聚集,形成疏水空间,将纳米粒子包裹起来(CD的羟基不与纳米粒子作用)而阻止其团聚^[5,8,10-11].对于Cu纳米粒子,我们认为可能是β-CD通过羟基吸附在其表面,阻止了Cu与水之间的氧化-还原反应,而有助于提高其在水溶液中的稳定性;但是可能是由于β-CD在Cu表面的吸附不够紧密,不能阻止氧气对Cu纳米粒子的氧化.

3 结论

在β-CD水溶液的安全吸收剂量范围内,随着β-CD的加入,Cu(NO₃)₂的辐射还原产物从Cu₂O逐渐转变为Cu,从而实现了利用CD的辐射化学规律对Cu²⁺辐射还原的调控.其中,β-CD对·OH的清除有利于Cu的生成,而β-CD通过羟基在Cu纳米粒子表面的吸附则有利于提高Cu纳米粒子在水溶液中的稳定性.同时,Cu纳米粒子在β-CD水溶液中的辐射合成,也很好验证了β-CD的辐解规律.β-CD对Cu²⁺辐射还原的有效调控,使CD用于辐照法制备生物医学用纳米粒子有了一个良好的开端.

References

- (a) Vogtle, F. *Supramolecular chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons, 1991
- (b) Liu, Y.; You, C. C.; Zhang, H. Y. *Supramolecular chemistry*. Tianjin: Nankai University Press, 2001 [刘育, 尤长城, 张衡益. *超分子化学*. 天津: 南开大学出版社, 2001]
- (c) Tong, L. H. *Chemistry of cyclodextrins*. Beijing: Science Press, 2001 [童林荟. *环糊精化学*. 北京: 科学出版社, 2001]
- (a) Szejtli, J. *Chem. Rev.*, **1998**, **98**: 1743
- (b) Tabushi, I. *Inclusion compounds*. New York: Academic Press, 1984
- (c) He, Y. F.; Fu, P.; Shen, X. H.; Gao, H. C. *Micron*, **2008**, **39**: 495
- (d) He, Y. F.; Chen, Q. D.; Xu, C.; Zhang, J. J.; Shen, X. H. *J. Phys. Chem. B*, **2009**, **113**: 231
- (e) Dang, Z.; Song, L. X.; Pan, S. Z.; Wang, M. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2009**, **25**: 1059 [党政, 宋乐新, 潘淑臻, 王莽. *物理化学学报*, **2009**, **25**: 1059]
- (a) Denicourt-Nowicki, A.; Ponchel, A.; Monflier, E.; Roucoux, A. *Dalton Trans.*, **2007**, (48): 5714
- (b) Liu, Y. L.; Male, K. B.; Bouvrette, P.; Luong, J. H. T. *Chem. Mater.*, **2003**, **15**: 4172
- (c) Kabashin, A. V.; Meunier, M.; Kingston, C.; Luong, J. H. T. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**: 4527

- (b) Huang, T.; Meng, F.; Qi, L. M. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**: 13636
- (c) Liu, J.; Mendoza, S.; Roman, E.; Lynn, M. J.; Xu, R. L.; Kaifer, A. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**: 4304
- (d) Liu, J.; Ong, W.; Roman, E.; Lynn, M. J.; Kaifer, A. E. *Langmuir*, **2000**, **16**: 3000
- (e) Liu, Z.; Jiang, M. *J. Mater. Chem.*, **2007**, **17**: 4249
- (f) Jing, B.; Chen, X.; Wang, X. D.; Zhao, Y. R.; Qiu, H. Y. *ChemPhysChem*, **2008**, **9**: 249
- (g) Park, C.; Youn, H.; Kim, H.; Noh, T.; Kook, Y. H.; Oh, E. T.; Park, H. J.; Kim, C. *J. Mater. Chem.*, **2009**, **19**: 2310.
- 7 Huang, Y.; Li, D.; Li, J. H. *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, **389**: 14
- 8 Ng, C. H. B.; Yang, J. X.; Fan, W. Y. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**: 4141
- 9 Pande, S.; Ghosh, S. K.; Praharaj, S.; Panigrahi, S.; Basu, S.; Jana, S.; Pal, A.; Tsukuda, T.; Pal, T. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**: 10806
- 10 Nowicki, A.; Zhang, Y.; Leger, B.; Rolland, J. P.; Bricout, H.; Monflier, E.; Roucoux, A. *Chem. Commun.*, **2006**, (3): 296
- 11 Komiyama, M.; Hirai, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1983**, **56**: 2833
- 12 Willner, I.; Mandler, D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, **111**: 1330
- 13 Xu, J. Z.; Xu, S.; Geng, J.; Li, G. X.; Zhu, J. J. *Ultrason. Sonochem.*, **2006**, **13**: 451
- 14 Li, L. D.; Sun, X. H.; Yang, Y. L.; Guan, N. J.; Zhang, F. X. *Chem.-Asian J.*, **2006**, **1**: 664
- 15 Sun, X. H.; Zheng, C. M.; Zhang, F. X.; Li, L. D.; Yang, Y. L.; Wu, G. J.; Guan, N. J. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**: 17148
- 16 (a) Cruz, L. A. C.; Perez, C. A. M.; Romero, H. A. M.; Casillas, P. E. G. *J. Alloy. Compd.*, **2008**, **466**: 330
- (b) Kumar, R. V.; Kolytyn, Y.; Xu, X. N.; Yeshurun, Y.; Gedanken, A.; Felner, I. *J. Appl. Phys.*, **2001**, **89**: 6324
- 17 (a) Henglein, A. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**: 5457
- (b) Belloni, J. *Catal. Today*, **2004**, **113**: 141
- 18 He, P.; Shen, X. H.; Gao, H. C. *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, **284**: 510
- 19 Chen, Q. D.; Shen, X. H.; Gao, H. C. *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**, **312**: 272
- 20 Chen, Q. D.; Shen, X. H.; Gao, H. C. *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**, **308**: 491
- 21 He, P.; Shen, X. H.; Gao, H. C. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2004**, **20**: 1200 [何平, 沈兴海, 高宏成. 物理化学学报, **2004**, **20**: 1200]
- 22 Zhai, M. L.; Yi, M.; Ha, H. F. Radiation process technology and development in polymer materials. Beijing: Chemical Industry Press, 2004 [翟茂林, 伊敏, 哈鸿飞. 高分子材料辐射加工技术及进展. 北京: 化学工业出版社, 2004]
- 23 (a) Phillips, G. O.; Young, M. *J. Chem. Soc. A*, **1966**, (4): 383
- (b) Phillips, G. O.; Young, M. *J. Chem. Soc. A*, **1966**, (4): 393
- (c) Edwards, H. E.; Navaratnam, S.; Parsons, B. J.; Philips, G. O. Radiation biology and chemistry. New York: Elsevier, 1979
- 24 Jiang, Y. B.; Huang, X. Z.; Chen, G. Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **1991**, **7**: 289 [江云宝, 黄贤智, 陈国珍. 物理化学学报, **1991**, **7**: 289]
- 25 Salzemann, C.; Lisiecki, I.; Brioude, A.; Urban, J.; Pileni, M. P. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 13242
- 26 Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross, A. B. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1988**, **17**: 513
- 27 (a) Hirai, H.; Wakabayashi, H.; Komiyama, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1986**, **59**: 367
- (b) Qi, L. M.; Ma, J. M.; Shen, J. L. *J. Colloid Interface Sci.*, **1997**, **186**: 498