

• 研究论文 •

高浓度 LiClO_4 /丙酮溶液中离子-溶剂和离子-离子的相互作用

轩小鹏 王键吉* 赵扬 卓克垒

(河南师范大学化学与环境科学学院 新乡 453007)

摘要 利用红外和拉曼光谱技术研究了不同浓度 LiClO_4 /丙酮溶液中离子-溶剂和离子-离子的相互作用. 红外和拉曼光谱的分析表明, Li^+ 与丙酮分子发生了强烈的相互作用, 导致丙酮 C—C 伸缩振动谱带、C=O 伸缩振动谱带等发生了分裂. Li^+ 的溶剂化数随溶液浓度的增加逐渐降低, 在所研究的 LiClO_4 浓度范围(0.31~3.98 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)内由 3.4 减小到 1.9. 此外, 根据 ClO_4^- 的谱带变化确定了溶液中存在的多种离子对的形式, 计算了缔合平衡常数, 并与电导实验结果进行了比较, 解释了这两种方法测定的离子缔合常数存在差异的主要原因.

关键词 高氯酸锂; 丙酮; 离子溶剂化; 离子缔合; 红外光谱; 拉曼光谱

Ion-solvent and Ion-ion Interactions at High Concentration LiClO_4 Solutions in Acetone

XUAN, Xiao-Peng WANG, Jian-Ji* ZHAO, Yang ZHUO, Ke-Lei

(School of Chemistry and Environmental Science, Henan Normal University, Xinxiang 453007)

Abstract The Infrared and Raman spectra of LiClO_4 /acetone solutions have been investigated from diluted to high concentrations. It was found that the C=O and C—C stretches of acetone were very sensitive to the interaction between Li^+ and acetone molecules. Apparent solvation numbers of 1.9~3.4 for Li^+ have been inferred at different molalities of LiClO_4 and the carbonyl group was suggested to be the main bonding site. The ClO_4^- bands reveal the evidence for the presence of contact ion pair and its dimer. The association constants of LiClO_4 in acetone has been calculated and compared with the data obtained from conductivity measurements.

Keywords lithium perchlorate; acetone; ion solvation; ion association; raman spectroscopy; infrared spectroscopy

液体电解质溶液是锂电池的重要组成部分^[1]. 商品化的锂电池使用的电解质溶液浓度常达 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 甚至更高. 在这样的溶液中, 离子-溶剂、离子-离子的相互作用必定是非常复杂的. 而这些相互作用对于电解质溶液的性质乃至锂电池的性能起着决定性的作用. 因此, 研究锂电池电解质溶液的微观结构对于锂电池液体电解质的开发和优化具有重要的意义.

传统的化学热力学方法和电解质溶液理论对高浓度电解质溶液的研究具有一定的局限性, 而振动光谱技

术可以通过分析谱带的位置、强度和形状的变化, 从微观层次上来认识溶液中离子与离子、离子与分子的相互作用, 成为人们优先选用的方法之一^[2-10]. 例如, Battisti 等^[2]利用振动光谱研究了不同浓度的 LiClO_4 /碳酸丙烯酯(PC)溶液, 发现 Li^+ 与 PC 较强的相互作用导致了 PC 的环形变谱带发生了分裂, 这是 Li^+ 强烈溶剂化的证据. 而 ClO_4^- 特征谱带的分裂表明了溶液中接触离子对、溶剂分隔离子对和自由离子共存. 多种离子对共存的现象解释了 LiClO_4 /PC 溶液电导的变化趋势. 我们也曾先后

* E-mail: jwang@henannu.edu.cn

Received December 9, 2004; revised April 4, 2005; accepted May 9, 2005.

国家自然科学基金(No. 29973009)和河南省高校青年骨干教师资助计划资助项目.

对 NaBF_4 /二甲亚砜^[3], LiBF_4 /二甲基甲酰胺^[4], LiBF_4 /乙腈^[5]体系中的离子溶剂化和离子缔合进行过详细的研究. 作为最简单的酮类化合物的丙酮, 具有中等的介电常数(20.7, 298 K)和较宽的液程(178.5~329.2 K), 是常用的有机溶剂之一. Deng 等^[6]曾利用拉曼光谱研究了 LiAsF_6 /丙酮溶液中的相互作用, 发现 Li^+ 的溶剂化作用是通过羰基氧进行的. 溶液中存在着接触离子对和溶剂分离离子对的平衡, 且离子对的浓度随锂离子浓度的增加而增加. James 等^[7]曾对 LiClO_4 /丙酮溶液的拉曼光谱进行了研究, 计算了 Li^+ 的溶剂化数. 但其研究浓度较小, 不能充分反映溶液中的相互作用情况. 本文中, 我们利用红外和拉曼光谱技术, 对高浓度 LiClO_4 /丙酮溶液进行了详细研究, 确定了溶液中的离子溶剂化状况, 明确了离子对的种类, 计算了离子缔合常数, 并与电导方法所得到的结果进行了比较.

1 实验部分

1.1 溶液配制和样品测量

高氯酸锂(北京百利化学品开发中心产品, 分析纯), 先用乙醇重结晶一次, 然后于 418 K 干燥 24 h, 再缓慢升温至 468 K, 真空干燥 36 h. 丙酮(天津化学试剂公司经销部, 分析纯, 99.5%), 先用 4 Å 分子筛干燥, 常压蒸馏一次. 溶液用重量法配制, 浓度以质量摩尔浓度 ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) 表示. 本文所研究的浓度范围为 0.31~3.98 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 共 12 个组成. 有机溶剂中的微量水分用 Karl Fischer 方法测定. 在提纯过的溶剂中均加入 4 Å 分子筛, 放入盛有五氧化二磷的保干器中密闭保存. 样品称量在全自动分析天平上完成, 天平精度为 ± 0.1 mg. 溶液的配制和样品的测量均在空调控温(~ 25 °C)和除湿的房间内进行.

红外和拉曼光谱的测量由 Nicolet Nexus 系列联用型 FT-IR/Raman 光谱仪完成. 红外光谱使用 ZnSe 窗片的多次衰减全反射附件测定. 具体步骤为: 用微量注射器取少量样品滴在 ZnSe 窗片上, 样品自动铺开呈一薄膜, 盖上样品盖, 避免挥发、污染等改变溶液组成. 在 650~4000 cm^{-1} 范围内采集样品红外谱图. 测量的分辨率为 2 cm^{-1} , 扫描 32 次. 尽管锂盐和溶剂具有较强的吸湿性, 但测量时在 3600 cm^{-1} 附近无明显水峰出现, 表示溶液中微量水分对样品的影响可以忽略.

拉曼光谱使用光源波长为 1064 nm 的 Nd:YAG 激光器, 在 90°背散射方式、功率为 300~700 mW 条件下测定. 为了得到较好的信噪比, 拉曼光谱一般扫描 1000~3000 次, 测量范围为 100~3700 cm^{-1} . 待测样品被密封在 NMR 管或毛细管中, 以避免环境的影响. 丙酮分子

的 CH_3 形变谱带(1430 cm^{-1})峰形简单, 与其它谱带无覆盖, 且其强度不受溶液浓度变化的影响, 在本文中被选作参考峰进行有关校正.

1.2 光谱数据的处理

红外和拉曼光谱数据均使用 Omnic 软件(版本 6.0)采集, 运用 Win-IR 程序(版本 4.0)进行分峰拟合和定量处理. 光谱数据采集后, 不对谱线做平滑等处理, 以避免改变谱带反映的内在信息. 曲线拟合时一般采用洛伦兹和高斯函数的线性组合形式, 即:

$$f(x) = (1-M) \left[y_0 + \left(\frac{A}{w\sqrt{\frac{\pi}{2}}} \right) e^{-\frac{2(x-x_0)^2}{w^2}} \right] + M \left\{ y_0 + \frac{2A}{\pi} w / [4(x-x_0)^2 + w^2] \right\}$$

上式中 M 为洛伦兹函数的百分比, y_0 代表谱带基线, A 代表拟合曲线下方的面积, x_0 代表峰的位置, w 代表峰的半峰宽.

2 结果与讨论

2.1 离子的溶剂化

丙酮分子的结构较为简单, 红外和拉曼光谱并不复杂^[8,9]. 红外光谱中, C=O 伸缩振动谱(1713 cm^{-1})和 C—C 伸缩振动(1223 cm^{-1})具有较高的强度. 而拉曼光谱中, 只有位于 787 cm^{-1} 的 C—C 伸缩振动强度较强^[6,7]. 当在丙酮中加入 LiClO_4 后, 丙酮分子的羰基伸缩振动谱带发生了明显的变化(如图 1): 红外 C=O 伸缩振动谱带向低波数位移了 10 cm^{-1} ; 拉曼谱带在强度降低的同时于 1720 cm^{-1} 处生成一明显的新峰. 红外和拉曼谱带变化

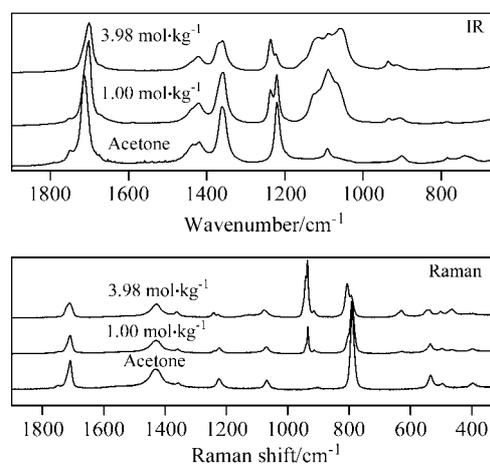


图 1 不同浓度的 LiClO_4 对丙酮红外和拉曼光谱的影响
Figure 1 Infrared and Raman spectra of acetone in the presence of different molalities of LiClO_4

不同的机理尚不清楚, 但无疑与 Li^+ 与羰基上氧原子的相互作用有关. 除羰基伸缩振动外, 丙酮的 C—C 对称 (787 cm^{-1}) 和不对称伸缩振动谱带 (1223 cm^{-1})^[8,9] 也随锂盐的加入出现了分裂, 分别在 801 和 1238 cm^{-1} 两处生成新峰(图 1 和 2). 随溶液浓度的增加, 两新峰的强度也继续增加, 最后均超过母峰.

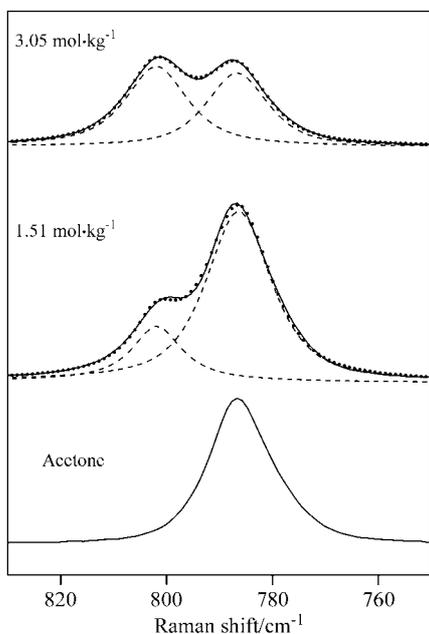


图 2 LiClO_4 /丙酮溶液中丙酮的 C—C 对称伸缩振动 Raman 光谱的拟合

Figure 2 Band fitting for Raman C—C symmetric stretch for acetone in LiClO_4 /acetone solutions

由于丙酮分子的一些谱带发生了分裂, 表明溶液中的溶剂分子可以分为两类: 一类是与 Li^+ 相互作用的溶剂分子, 另一类是未与 Li^+ 发生相互作用的溶剂分子. 研究 C—C 伸缩谱带的分裂表明^[6,10], 生成的新峰与母峰的摩尔散射系数相等, 非常适合于 Li^+ 溶剂化数的计算. 如假设溶剂母峰和分裂的新峰的相对强度和散射系数分别为 I_f , J_f , I_s 和 J_s , 所对应溶剂分子的浓度分别为 m_f 和 m_s , 根据 Deng 等^[6,11]的方法:

$$I_s = m_s J_s \quad I_f = m_f J_f$$

而 $J_f = J_s$

所以

$$\frac{I_s}{I_f + I_s} = \frac{m_s J_s}{m_f J_f + m_s J_s} = \frac{m_s}{m_f + m_s} = \frac{m_s}{m_t}$$

上式中 m_t 为溶剂的总浓度(定义为每千克溶剂中所含溶剂的摩尔数). 假设溶液中 Li^+ 完全溶剂化, 那么其浓度 (m_{Li^+}) 与溶剂化数 (n) 的关系是: $m_{\text{Li}^+} = m_s/n$. 如果忽略缔合等的影响, 锂离子的浓度 (m_{Li^+}) 与溶液中 LiClO_4 的浓

度 (m) 相等, 那么溶剂化数可以利用下式近似计算^[6,11]:

$$n = \frac{m_t I_s}{m(I_s + I_f)}$$

我们通过曲线拟合的方法, 计算了 Li^+ 在不同浓度 LiClO_4 /丙酮溶液中的溶剂化数. 计算结果表明, 在所研究的锂盐浓度范围 ($0.31 \sim 3.98\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) 内, Li^+ 的溶剂化数从 3.4 逐渐减小到 1.9, 这介于 Li^+ 在 LiCF_3SO_3 /丙酮溶液中的溶剂化数 ($1.8 \sim 2.4$)^[11] 和在 LiAsF_6 /丙酮溶液中的溶剂化数 ($3.4 \sim 4.3$)^[6] 之间. 显然, Li^+ 溶剂化数的大小与这三种锂盐的缔合能力^[12] 是相一致的, 即: $\text{LiCF}_3\text{SO}_3 < \text{LiClO}_4 < \text{LiAsF}_6$. 与其它两种锂盐相比, LiAsF_6 缔合能力最弱, 溶液中有较多的自由离子和溶剂化了的溶剂分子, 所以溶剂化数较大. 由于光谱方法没有考虑溶液中离子的缔合, 所计算得到的溶剂化数为某一锂盐浓度下的溶剂化数, 与无限稀释溶液中的溶剂化数不同.

2.2 离子的缔合

高氯酸根的振动谱带对离子与离子、离子与分子之间的相互作用非常敏感, 可用于检测离子缔合和离子对的存在形式^[2,7,13-15]. 自由的 ClO_4^- 属于 T_d 群, 为四面体对称结构, 其九种振动自由度可分为四种振动模式 ($\Gamma = A_1 + E + 2F_2$), 其位置分别为: $\nu_1(A_1) = 931\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2(E) = 458\text{ cm}^{-1}$, $\nu_3(F_2) = 1100\text{ cm}^{-1}$, $\nu_4(F_2) = 624\text{ cm}^{-1}$. 这四种振动模式均为拉曼活性, 但只有 ν_3, ν_4 是红外活性的. 尽管 ν_3 的红外振动非常强, 其位置常与 C—O 等谱带相重叠, 研究较为困难. 而 ClO_4^- 的对称伸缩振动 $\nu_1(A_1)$ 是非简并的, 具有较强的拉曼强度, 它的变化往往意味着 ClO_4^- 结构的变化, 被广泛用于考察溶液中离子缔合的情况. 例如 James 等^[7,13] 在 80 年代曾对高氯酸盐在多种溶剂中的红外和拉曼光谱进行了研究, 确定了溶液中存在的四种离子对形式及其对应位置: (i) 自由的高氯酸根离子 (ClO_4^- , 931 cm^{-1}); (ii) 溶剂分隔离子对或溶剂共享离子对 (Li^+ -溶剂- ClO_4^- , 939 cm^{-1}); (iii) 直接接触离子对 ($\text{Li}^+\text{ClO}_4^-$, 948 cm^{-1}); (iv) 离子聚集体 ($[\text{Li}^+\text{ClO}_4^-]_n$, 955 cm^{-1}). 但以后许多学者认为, 更合理的归属应是^[14-16]: 931 cm^{-1} 谱带对应于光谱自由的离子 (即自由离子、溶剂分隔离子对或溶剂共享离子对), 939 cm^{-1} 谱带对应于直接接触离子对, 而 948 cm^{-1} 谱带对应于直接接触离子对的二聚体 $[\text{Li}^+\text{ClO}_4^-]_2$. 另外, 尽管 ν_1 振动为红外非活性, 但由于粒子间的相互作用, 可能改变 ClO_4^- 的结构, 激活这一谱带, 因此也可以利用该谱带的红外光谱变化考察溶液中的缔合情况^[14-16].

图 3 示出了不同浓度 LiClO_4 /丙酮溶液中 ClO_4^- 的 ν_1 拉曼谱带的变化情况. 从图中可以看出, 即使在溶液浓度较低 ($0.31\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) 时, ClO_4^- 的 ν_1 振动模式在高波数

一侧就出现肩峰. 肩峰强度随溶液浓度的增加而逐渐增大. 当 LiClO_4 浓度为 $1.26 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, 肩峰清晰可辨, 其位置在 938 cm^{-1} . 随着溶液浓度的继续增加, 该谱带的强度也逐渐增加.

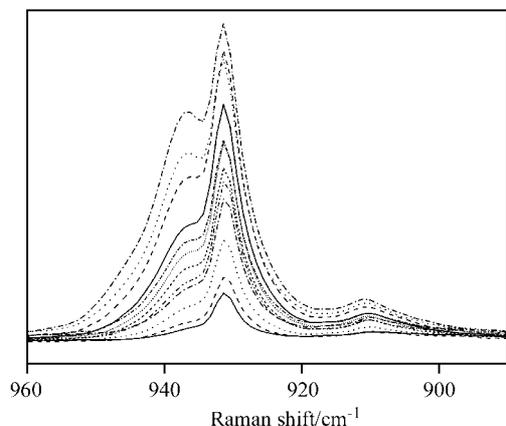


图3 LiClO_4 /丙酮溶液中 ClO_4^- 的 ν_1 拉曼谱带的变化 (LiClO_4 的浓度从下到上依次为: 0.31, 0.49, 0.74, 1.00, 1.26, 1.52, 1.78, 2.00, 2.50, 3.00, 3.50, $3.98 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Figure 3 Raman bands of ν_1 mode of ClO_4^- in LiClO_4 /acetone solutions (concentrations of LiClO_4 from bottom to top are respectively 0.31, 0.49, 0.74, 1.00, 1.26, 1.52, 1.78, 2.00, 2.50, 3.00, 3.50, $3.98 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)

我们利用光谱拟合技术, 对不同浓度 LiClO_4 /丙酮溶液中 ClO_4^- 的 ν_1 谱带进行了分析(图4). 曲线拟合表明, 当浓度为 $0.31 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, 可得到位置为 908, 931 和 938 cm^{-1} 的三个谱带. 其中 931 cm^{-1} 谱带归属于溶液中光谱自由的(简称自由的) ClO_4^- , 而 938 cm^{-1} 谱带应归属于溶液中的直接接触离子对 ($\text{Li}^+\text{ClO}_4^-$). 低波数的 908 cm^{-1} 谱带是由于费米共振效应引起的, 归属于 ClO_4^- 的 ν_2 倍频峰, 其位置一般不随阳离子的变化而变化^[14,15]. 由此可见, LiClO_4 在丙酮中将发生严重的离子缔合. 当 LiClO_4 的浓度增加时, 自由的 ClO_4^- 和直接接触离子对的浓度都继续增加. 这是由于 LiClO_4 浓度的增加将电离出更多的 Li^+ 和 ClO_4^- , 同时也有更多的 Li^+ 和 ClO_4^- 缔合成 $\text{Li}^+\text{ClO}_4^-$. 当溶液中直接接触离子对的浓度达到一定程度时, 又将离子对的二聚体 $[\text{Li}^+\text{ClO}_4^-]_2$ 生成. 这一点, 可以通过 $3.50 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ LiClO_4 /丙酮溶液中的 ClO_4^- 的 ν_1 谱带拟合得到 944 cm^{-1} 峰来证明(图4).

同样, 用红外光谱也可以证明离子缔合的存在. 在最低浓度 ($0.31 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) 的 LiClO_4 /丙酮溶液中, 就可以清楚地观测到 938 cm^{-1} 谱带, 这意味着直接接触离子对的形成. 除 938 cm^{-1} 谱带外, 还可以在低波数一侧观测到强度较弱的 931 cm^{-1} 谱带. 由于自由的 ClO_4^- 的 ν_1 振动是红外非活性的, 因此 931 cm^{-1} 谱带的存在表明溶液

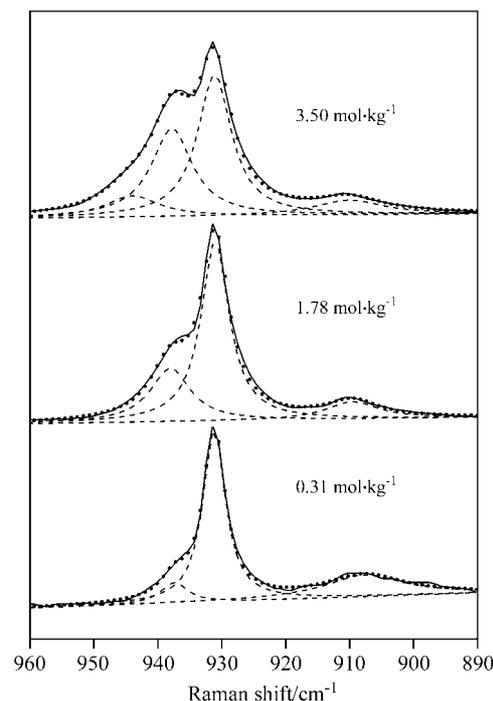


图4 LiClO_4 /丙酮溶液中 ClO_4^- 的 ν_1 拉曼谱带的拟合

Figure 4 Band fitting for ν_1 Raman band of ClO_4^- in LiClO_4 /acetone solutions

中生成了溶剂分割离子对或溶剂共享离子对. 这些离子对中离子或分子对 ClO_4^- 的微扰破坏了 ClO_4^- 的对称性, 改变了 ν_1 的活性. 在我们研究的最高锂盐浓度 ($3.98 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) 的溶液中, 高氯酸根红外 ν_1 振动模式区域的拟合可以得到 4 个子峰, 它们分别位于 $944, 938, 931$ 和 908 cm^{-1} (图5). 这同我们拉曼光谱的研究结果是一致的. 但 938 cm^{-1} 谱带的相对强度要大于 931 cm^{-1} 谱带(图5), 与拉曼光谱的结果相反(图4). 由此可见, 在拉曼光谱中, 931 cm^{-1} 谱带与溶液中溶剂化的离子、溶剂共享离子对或溶剂分割离子对三种形式的离子相对应,

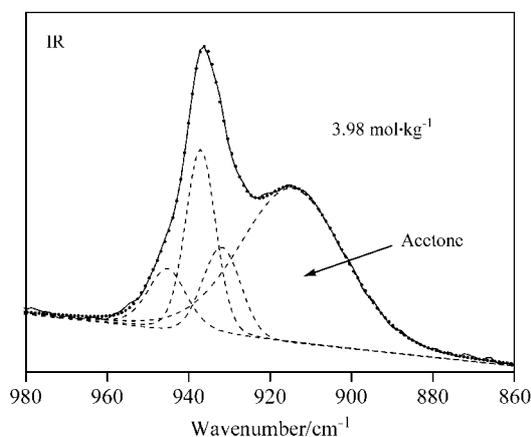


图5 LiClO_4 /丙酮溶液中 ClO_4^- 的 ν_1 红外光谱的拟合

Figure 5 Band fitting for IR ν_1 band of ClO_4^- in LiClO_4 /acetone solutions

而红外光谱则归属为溶剂分割离子对或溶剂共享离子对, 自由离子的这一振动模式仍然是红外非活性的.

根据以上讨论可以看出, 在研究的浓度范围内, ClO₄⁻ 的 ν₁ 谱带先后分裂成 931, 938 和 944 cm⁻¹ 三个谱带, 分别同溶液中的光谱自由的离子、直接接触离子对和离子对的二聚体相对应. 在整个浓度范围内, 这三个谱带的拉曼强度随溶液浓度的变化如图 6 所示. 显然溶液中应该存在如下两种形式的缔合平衡:

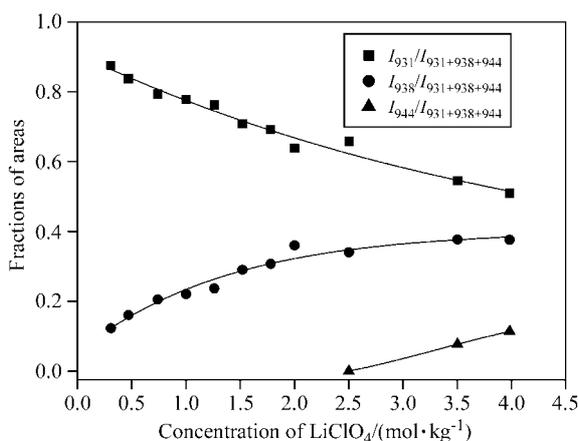
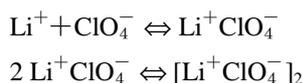


图 6 LiClO₄ 的浓度对 931, 938 和 944 cm⁻¹ 三谱带强度的影响

Figure 6 Relative intensities of the bands at 931, 938 and 944 cm⁻¹ for ClO₄⁻ vs. concentrations of LiClO₄ in acetone

由图 6 可知, 当 LiClO₄ 浓度低于 2.50 mol·kg⁻¹ 时, 只有第一种缔合形式; 当浓度高于该浓度时, 第二种形式的缔合开始出现. 如果假设高氯酸根的 ν₁ 分裂谱带的摩尔散射系数与母峰相同, 那么在未出现第二种形式的缔合之前, I₉₃₈/I₉₃₈₊₉₃₁ 的比值就相当于缔合度. 由图 6 可以看出, 当溶液浓度小于 2.50 mol·kg⁻¹ 时, 缔合度大约在 12%~36% 之间. 如果溶液浓度继续增加到直接接触离子对的二聚体出现, 离子的缔合度可达 50%. 如果忽略第二种形式的缔合, 那么缔合平衡常数为:

$$K = \frac{m_{\text{Li}^+ \text{ClO}_4^-}}{m_{\text{Li}^+} m_{\text{ClO}_4^-}} = \frac{I_{938}/I_{938+931}}{m(1 - I_{938}/I_{938+931})^2}$$

根据 938 和 931 cm⁻¹ 谱带的相对强度计算的缔合常数与浓度的关系见图 7. 在研究的锂盐浓度范围内, 缔合常数一般在 0.15~0.75 kg·mol⁻¹ 之间. James 等^[7]曾用拉曼光谱研究过低浓度 LiClO₄/丙酮中的缔合, 发现

1.0 mol·L⁻¹ 的 LiClO₄ 在丙酮中的缔合常数为 1.4 L·mol⁻¹. 利用红外光谱方法计算的结果为 0.3 L·mol⁻¹^[17]. 考虑到光谱方法的误差和浓度单位的不同, 这两个值与我们的研究结果(0.28 mol·kg⁻¹)比较接近. 但电导方法计算的无限稀释情况下的 LiClO₄ 在丙酮中的缔合常数为 130 L·mol⁻¹^[18], 是我们计算的溶度积的 400 多倍. 这主要是由两方面原因引起的. 一方面是由于光谱方法忽略了活度系数的影响, 另一方面是电导方法和光谱方法考察的浓度不同, 定义的离子对的形式也不相同. 例如, 在电导方法中, 溶剂共享离子对和溶剂分割离子对皆归属于离子对, 溶液中还可能产生具有导电功能的三离子对(triplet ions); 而光谱方法中溶剂共享离子对和溶剂分割离子对均归属于光谱自由的离子, 溶液中也并没有三离子对存在. 这些差异对计算结果将产生影响.

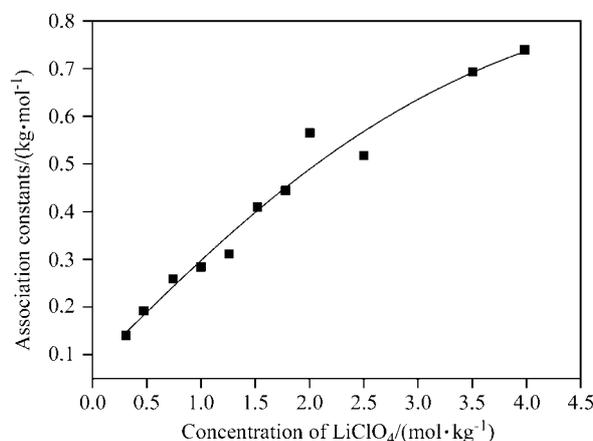


图 7 LiClO₄ 在丙酮中的表现缔合常数

Figure 7 Concentration dependence of solubility product of LiClO₄ in acetone

3 结论

根据 LiClO₄/丙酮溶液的红外和拉曼光谱分析, 可以得出以下结论:

在不同浓度的 LiClO₄/丙酮溶液中, Li⁺ 通过羰基上氧原子强烈的溶剂化, 致使丙酮分子的 C—C 伸缩振动谱带、C=O 伸缩振动谱带发生了分裂. 根据 C—C 伸缩振动谱带强度的分析, Li⁺ 的溶剂化数在 1.9~3.4 范围内.

在不同浓度的 LiClO₄/丙酮溶液中存在着较强的离子缔合. 当溶液浓度低于 2.50 mol·kg⁻¹ 时, 溶液中存在着光谱自由的离子和直接接触离子对, 缔合度约在 12%~36% 之间. 若溶液浓度继续增加, 将有离子对的二聚体出现. 如果忽略离子对的二聚体, 离子缔合平衡常数一般在 0.15~0.75 kg·mol⁻¹ 之间, 小于电导方法所测定的结果.

References

- 1 Aurbach, D. In *Nonaqueous Electrochemistry*, March Dekker, New York, **1999**, Chapter 2~3.
- 2 Battisti, D.; Nazri, G. A.; Klassen, B.; Aroca, R. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5826.
- 3 Xuan, X. P.; Zhang, H. C.; Wang, J. J.; Wang, H. Q. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 940 (in Chinese)
(轩小鹏, 张虎成, 王键吉, 汪汉卿, 化学学报, **2004**, *62*, 940.)
- 4 Xuan, X. P.; Zhang, H. C.; Wang, J. J.; Wang, H. Q. *J. Raman Spectrosc.* **2003**, *34*, 465.
- 5 Xuan, X. P.; Zhang, H. C.; Wang, J. J.; Wang, H. Q. *J. Phys. Chem.* **2004**, *108A*, 7513.
- 6 Deng, Z.; Irish, D. E. *Can. J. Chem.* **1992**, *88*, 2891.
- 7 James, D. W.; Mayes, R. E. *Aust. J. Chem.* **1987**, *35*, 1775.
- 8 Cossee, P.; Schachtschneider, J. H. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 97.
- 9 Dellepiane, G.; Overend, J. *Spectrochim. Acta* **1966**, *22*, 593.
- 10 Alia, J. M.; Edwards, H. G. M. *Vib. Spectrosc.* **2000**, *24*, 185.
- 11 Deng, Z.; Irish, D. E. *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 1766.
- 12 Ue, M.; Mori, S. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 2577.
- 13 James, D. W.; Mayes, R. E. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 637.
- 14 Chabanel, M.; Legoff, D.; Touaj, K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 4199.
- 15 Chabanel, M.; Touaj, K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 4207.
- 16 Alia, J. M.; Edwards, H. G. M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 1187.
- 17 Pereygin, I. S.; Klimchuk, M. A. *Zh. Fiz. Khim.* **1975**, *49*, 138.
- 18 Schmelzer, N.; Einfeldt, J.; Grigo, M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1988**, *84*, 931.

(A0412091 LU, Y. J.; ZHENG, G. C.)