

CoO_x 改性 TiO₂ 光催化剂的制备、优化及其光催化 分解水析氢性能研究

吴玉琪 吕功煊* 李树本*

(中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 兰州 730000)

摘要: 利用热分解法制备了不同掺杂量的 CoO_x-TiO₂ 系列光催化剂, 并优化了制备方法。在用 XRD、TEM 和 XPS 等技术对催化剂表征的基础上, 探讨了乙醇作为电子给体时 CoO_x 改性对 P25-TiO₂ 光催化分解水析氢性能的影响。本文还利用连续瞬态电流-时间响应和循环伏安法等电化学方法, 考察了 CoO_x-TiO₂ 改性系列光催化剂光照条件下电流响应强度、起始光电响应特性差别及光催化析氢电位变化等光电化学性能。光催化性能实验结果表明, 适当掺杂 CoO_x(110~400 °C 焙烧时最佳掺杂量约为 0.4wt% Co, 500 °C 焙烧时最佳掺杂量约为 0.6~0.8wt% Co) 能够显著地提高 TiO₂ 析氢光催化性能, 产氢速率提高 2 个数量级。另外在适当温度下的热处理, 能够改善催化剂光催化性能(最佳处理温度为 300~400 °C)。光电化学性能评价结果表明, 适当掺杂 CoO_x 和适当温度下焙烧能在催化剂表面形成较多的析氢活性物种——含钴复合物, 能有效增强催化剂光电流响应强度, 并使得析氢光还原电位向有利于析氢方向位移。高含量掺杂 CoO_x 会在催化剂表面形成某种碳化物物种, 大量含钴复合物活性中心的出现会降低光吸收效率, 增加 TiO₂ 表面光生电子-空穴复合率而使催化剂失去析氢光催化性能。

关键词: 光催化; 光电化学; CoO_x-TiO₂; 制氢

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)03-0309-06

The Preparation, Optimization and Photocatalytic Properties of CoO_x-modified TiO₂ Photocatalysts for Hydrogen Generation from Photocatalytic Water Splitting

WU Yu-Qi LU Gong-Xuan* LI Shu-Ben*

(State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute
of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract: The CoO_x-modified-TiO₂ photocatalysts have been prepared. The preparation method has been optimized. The catalysts were characterized with X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray photoelectron spectrometer. The results showed that a small part of Co²⁺ metal ion was doped on the surface of TiO₂ in CoO_x-TiO₂ form. The photoelectrochemical and photocatalytic performance for hydrogen generation from water (ethanol as electron donor) were investigated. The results of photocatalytic hydrogen production showed that the Co content and optimized temperature had an obvious effect on the photocatalytic hydrogen generation rate. The optimal content and temperature were 0.4wt% Co and 300~400 °C, respectively. In an optimal condition, CoO_x doping could obviously enhance the hydrogen generation rate from water with a satisfied stability during the experimental period. The hydrogen production rates have increased over two order of magnitude (from $2.8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$ to $4.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$). The results of the photoelectrochemical performance showed that an appropriate amount of CoO_x doping on photocatalyst could produce photocatalytic reaction sites — CoO_x-TiO₂ complexing compounds on surface of TiO₂, and enhance the photocurrent response. But with a higher doping content, large numbers of CoO_x-TiO₂ complexing compounds and a new kind of carbide compounds — probably Co_xC or

收稿日期: 2004-07-26。收修改稿日期: 2004-10-30。

国家自然科学基金(No.90210027)和 973 计划(No.2003CB214500;G200000264)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: gxlun@ns.lzb.ac.cn

第一作者: 吴玉琪, 男, 32 岁, 助理研究员; 研究方向: 光催化。

TiC were produced. They became the reactive centers of the photoelectron-hole pairs recombination, which in turn reduced the ability of the photoabsorption and the photocatalytic hydrogen generation.

Key words: CoO_x-doped TiO₂; photocatalysis; hydrogen production; photoelectrochemistry

0 引言

半导体光催化分解水制氢目前已经成为利用太阳能获取可再生氢能源的研究热点之一,并将随着全球性能源危机和环境污染问题的日益严重而成逐渐升温。但是,人们很快就发现多相光催化反应中存在的问题,光生电子-空穴对的复合往往导致催化剂效能下降。同时由于光氧化和还原反应场所(活性中心)在同一表面,所以氧化还原反应逆反应也容易发生。在光催化制氢反应体系中,催化剂性能的改善和优化无疑是提高光利用效率的关键之一。在诸多光催化剂材料中,TiO₂因其良好的光电化学稳定性、抗磨损性和廉价无毒等特点备受人们的亲睐。但是,由于受光生电子-空穴逆反应(复合)的存在和 TiO₂ 禁带宽度(3.2 eV)的限制,目前太阳能的利用率仍然很低。人们通过研究发现,掺杂或掺杂异质粒子(金属及其氧化物、非金属离子等)是改善 TiO₂ 的光吸收和光催化效率最有效的手段之一^[1-13]。目前人们关注和研究最多的是在 TiO₂ 上掺杂或掺杂 Au、Ag、Pt、Pd 等贵金属,并证明可显著提高 TiO₂ 的光吸收和光催化效率^[1-4]。然而,为了实现光催化应用的目标,人们开始探索使用价格相对便宜的非贵金属(过渡金属和稀土金属)和非金属粒子对 TiO₂ 进行改性^[5-10],并取得了一定的效果。

相对其它金属对二氧化钛光催化剂改性的广泛研究而言,有关 Co³⁺离子改性 TiO₂ 的研究报道并不多。Iwasaki 等人^[11]曾利用 200~700 °C 处理后得到的不同掺杂量 Co³⁺离子改性 TiO₂ 系列催化剂进行了空气中乙醛的光催化降解实验,并发现 0.03mol% (相当于 0.027wt%)Co²⁺改性 TiO₂ 能最大程度地提高光降解乙醛效率,而 Co³⁺掺杂改性的 TiO₂ 没有光降解活性,Choi 等人^[12,13]也曾获得了相近的实验结论。为深入了解 Co³⁺离子掺杂 TiO₂ 光催化剂在光催化分解水制氢反应中的性能和发展新型廉价的光解水制氢催化剂,本文在对催化剂较全面表征的基础上利用电化学方法对极微量 CoO_x 改性 TiO₂ 光催化重整乙醇水溶液制氢的光电化学行为进行了研究,探讨了 CoO_x 掺杂量差别引起的光催化产氢性能差异的原因。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备、优化和表征

本文采用热分解法制备 CoO_x-TiO₂ 系列催化剂:实验采用德国产的 TiO₂-P25 (70wt% 锐钛矿, 30wt% 金红石),按照 Co/TiO₂(wt%)为 0.0,0.2,0.4,0.6,0.8,1.0,2.0,3.0,4.0,5.0 的比例,将一定量的 Co(NO₃)₂·6H₂O 乙醇溶液与 4.0 g TiO₂ 粉末混合,超声处理 2 min 后在红外灯下缓慢烘干,然后在 110 °C 烘箱中干燥 12 h 以上,研磨后得到不同掺杂量的 CoO_x-TiO₂ 粉末光催化剂。然后将各个掺杂量的 CoO_x-TiO₂ 粉末光催化剂样品一分为四,取其中三份分别在 300,400 和 500 °C 的空气氛围中焙烧 2 h,样品标记为 Co 质量百分含量-焙烧温度(如含 0.4wt%Co 的 TiO₂-P25 在 300 °C 处理后得到的样品标记为 0.4Co-300,未改性 TiO₂-P25 在 500 °C 处理后得到的样品标记为 0.0Co-500 等)。

利用 XRD、XPS 和 TEM 等技术对催化剂试样进行了表面结构、形态和组成的分析。TEM 图片用 JEM-1200EX TEM 透射电子显微镜在 100 000 倍下获得。XRD 谱图用 D/max-RB X 射线衍射仪(Cu Kα₁ 线,λ=0.15405 nm,管压 40 kV,管流 30 mA,扫描速度 3.5°·min⁻¹,步宽 0.0167°)获得。XPS 采用 VG 公司生产的 ESCALAB210-XPS 光电子能谱仪(Mg 靶,通能 30 eV,步径 80 meV,C1s=284.6 eV 校正)进行表征。

1.2 CoO_x-TiO₂ 催化剂光催化活性评价

在分析天平上准确称取 1.1 中得到的 CoO_x-TiO₂ 粉末 20 mg,放入容积为 120 mL 石英反应瓶中,加入体积比为 1:4 的乙醇-水溶液 80 mL,用氩气置换 40 min,以除去反应瓶中的空气,保证光催化析氢反应是在无氧条件下进行。本实验所用光源为 200 W 的高压汞灯,反应瓶距离光源 20 cm。光反应 2 h 后(除特征反应曲线每 20 min 采氢分析一次外)在反应瓶内气相抽取 0.5 mL 气体在 GC-8800 气相色谱工作站上分析氢气含量,并计算出产生氢气体积和产氢速率。本文所指的光催化产氢效率是用产氢速率的大小来评估的(单位:mL·h⁻¹)。

1.3 光电化学性能实验

1.3.1 工作电极的制备

本实验所用工作电极基体材料是 ITO 导电玻璃,并经过如下的裁切和清洗处理:将 ITO 导电玻璃裁切成 2 cm × 5 cm 的长方形玻片,首先用 1:1 的乙醇-丙酮溶液超声处理 5~10 min,再用热的 NaOH 稀溶液和 HCl 稀溶液各洗涤一次,然后再用热蒸馏水和冷蒸馏水分别洗涤 2~3 次,最后在 110 ℃烘箱中烘干待用。

CoO_x-TiO₂ 粉末在导电玻璃上的沉积采用物理沉积:称取 5 mg 左右的各种 CoO_x-TiO₂ 粉末样品,分别装入盛有 15 mL 蒸馏水的试管中,超声处理 2~5 min 以形成相对稳定的悬浮液。然后将烘好的导电玻璃片平放(导电面向上)于 250 W 红外灯下,将处理好的催化剂纳米粒子悬浮液滴加到导电玻璃一端的中心处(保证圆形薄膜几何面直径 ≥ 1.5 cm),缓慢烘干,并保持工作电极干净无污染。

1.3.2 电化学池的构成

本实验中光电化学池是由有机玻璃制成。三电极除工作电极自制外,对电极为铂丝电极,参比电极为饱和甘汞电极。工作电极几何光照面积为 1.54 cm²。实验装置示意图在文献^[4]中有详细描述。支持电解质溶液采用 0.1 mol·L⁻¹ 的 Na₂SO₄ 乙醇-水溶液(体积比为 1:4)。

1.3.3 连续瞬间电流-时间响应和光催化析氢电位的测定

为考察优化后各个催化剂样品的光电流响应强度和特性差别,我们对每一个催化剂样品在紫外光照下进行了 300 s 零偏压连续瞬间光电流动力学实验的研究(光路的开关通过挡板的开启和关闭(on/off)进行人工控制)。循环伏安曲线图扫描范围为 -0.6~0.2 V,光路开关控制方法与上文所述一致。

2 结果与讨论

2.1 CoO_x-TiO₂ 粉末催化剂结构与组成

为考察 CoO_x-TiO₂ 系列催化剂在优化前后结构、形态和组成的变化情况,我们对特征掺杂量 0.0% Co, 0.4% Co 和 3.0% Co(500 ℃选用 0.0% Co, 0.6% Co 和 5.0% Co) 的 CoO_x-TiO₂ 系列催化剂进行了 XRD、TEM、XPS 的表征。TEM 结果为图 1 所示,其中 A 和 B 是 a 和 b 图的局部放大图。XRD 结果见图 2。将图 2 所示的 CoO_x-TiO₂ 粉末的 XRD 谱图衍射峰与标准 JCPDS 卡(21-1272, 21-1276)对照后发现,

在 2θ 为 25.31°, 48.06°, 37.84° 和 27.44°, 54.32°, 36.10° 处分别有明显的锐钛矿型(A)和金红石型(R)特征峰出现,而且掺杂前后峰强度和宽度没有发生明显改变,这就说明,催化剂优化过程(CoO_x 掺杂及焙烧)中, P25 的晶体结构没有明显变化,也没有出

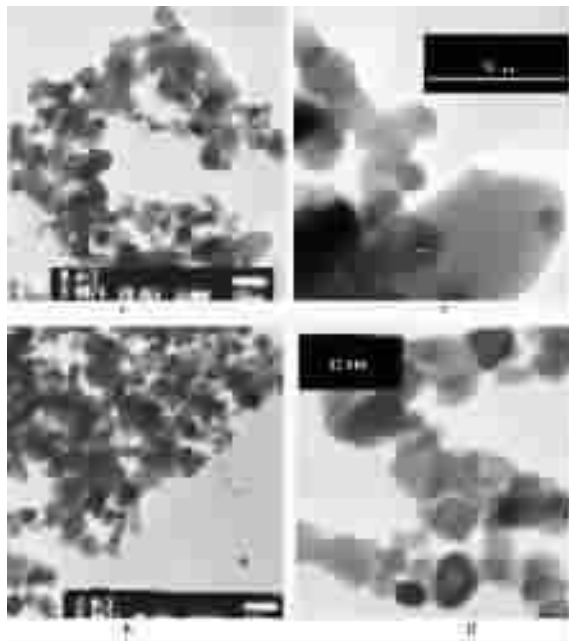


图 1 不同 CoO 掺杂量 TiO₂ 催化剂的 TEM 照片
Fig.1 TEM images of different CoO doping-TiO₂ samples
a, A: 0.4Co-300; b, B: 3.0Co-300

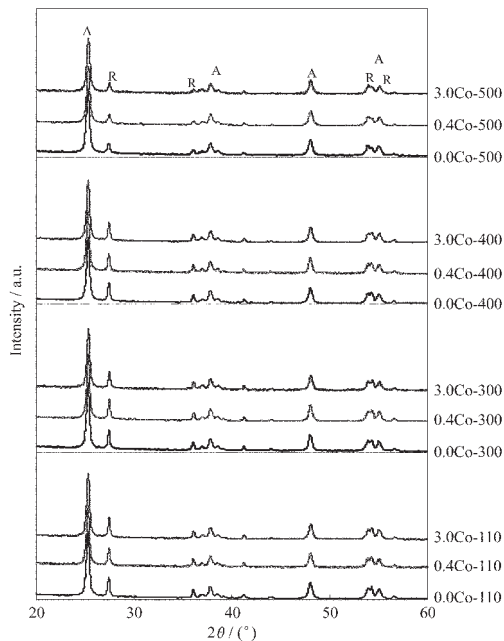


图 2 CoO_x-TiO₂ 光催化剂 XRD 数据
Fig.2 X-ray Diffraction patterns of CoO_x-TiO₂
(R and A represent X-ray peaks of rutile and anatase crystal, respectively.)

现烧结现象。从图 1 的 TEM 图片中也可以看到, CoO_x 掺杂后, TiO_2 粉末微粒出现了网络微孔形态的表面结构, 同时不同掺杂量 $\text{CoO}_x\text{-TiO}_2$ 粉末表面结构形态有所差别。在高掺杂量时, 催化剂粒子出现了不同程度的物理团聚, 网络微孔减小, 团聚体 TiO_2 粉末的粒度略有增加, 这会影响催化剂纳米粒子在反应体系中的分散性和有效光催化反应表面积。XPS 的结果见图 3。从图 3 的 XPS 中可以看到, 在催化剂优化过程中, 不同优化条件下得到 $\text{CoO}_x\text{-TiO}_2$ 粉末中 Co 的氧化态差别较明显。在较高掺杂量的样品中, Co^{3+} 基本是以 CoO 存在于 TiO_2 粒子表面(标准值 $2P_{3/2}$ 780.0 eV, $2P_{1/2}$ 795.5 eV), 而对于较低的掺杂量, Co 是以组成较为复杂的复合氧化物 CoO_x 形

式存在于 TiO_2 粒子表面, 从 XPS 能谱图中 $\text{Co}2p_{3/2}$ 、 $\text{Ti}2p_{3/2}$ 和 $\text{O}1s$ 电子结合能峰位向高结合能端位移, 并在 300℃ 时表现的最为明显(纯 $\text{P}25\text{TiO}_2$ 粉末的 $\text{Ti}2p_{3/2}$ 和 $\text{O}1s$ 电子结合能为 458.98 eV 和 530.1 eV)。另外从 $\text{C}1s$ 电子结合能的变化情况(图 3-I)可以看到, 在高掺杂量时, 催化剂表面形成了组成复杂的碳化物物种, 其 $\text{C}1s$ 电子结合能(BE)值在 281 eV 左右, 对照相关能谱数据, 该 $\text{C}1s$ 结合能值可能对应 Ti-C 或 Co-C 等金属碳化物物种。由此可见, 在催化剂优化过程中, 在催化剂表面形成的这些组成较为复杂的复合物物种, 对光催化剂的性能影响较大, 其具体的化学组成还有待于进一步的研究。

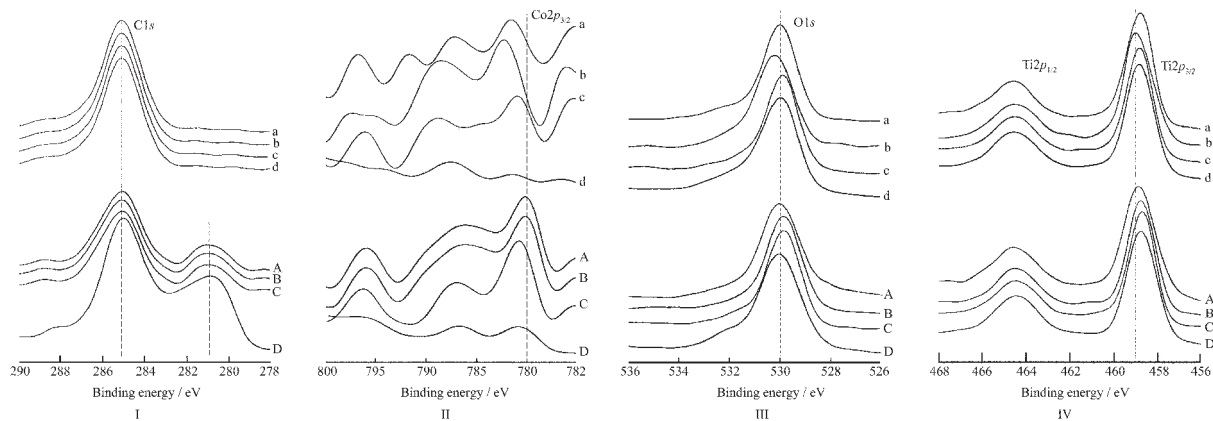


图 3 不同 $\text{CoO}_x\text{-TiO}_2$ 光催化剂试样 XPS 能谱图

Fig.3 XPS of different $\text{CoO}_x\text{-TiO}_2$ samples

(a: 0.4Co-110; b: .4Co-300; c: 0.4Co-400; d: 0.6Co-500; A: 3.0Co-110; B: 3.0Co-300; C: 3.0Co-400; D: 5.0Co-500)

2.2 $\text{CoO}_x\text{-TiO}_2$ 粉末催化剂光催化析氢性能研究

我们在无氧条件下以乙醇作为电子给体对所制备的 $\text{CoO}_x\text{-TiO}_2$ 系列催化剂进行了光催化分解水产氢性能评价, 结果如图 4 和图 5 所示。从图 4 所示的光催化析氢特征曲线图中可以看到, 在实验时间范围内, 反应开始经过 15~20 min 的光诱导期后达到稳定产氢(光照时间与产氢量有着很好的线性关系), 说明催化剂表面的化学组成、晶体缺陷、电荷分布在光催化反应起始阶段存在一个自我调整 and 平衡的过程, 即光催化诱导期。从图 5 中可以看到, Co 掺杂量的变化对产氢效率影响较大。总体呈现出先迅速上升, 然后相对缓慢下降的变化特点, 所有催化剂的最佳掺杂量出现在 0.4%~0.8% 范围内, 低温优化的样品最佳掺杂量出现在 0.4% Co, 如在 300℃ 焙烧时产氢速率由纯 TiO_2 的 $2.8 \times 10^{-3} \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ 提高到 $4.0 \times 10^{-1} \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ 左右, 提高到 2 个数量级以上;

过高的 Co 掺杂量导致负面效应, 当掺杂量接近 2.0% 时, 则无明显的促进效应, 超过 2.0% 如掺杂量达到 3.0% 基本不析氢。这一点与 Iwasaki 等人^[11] 0.03mol%(相当于 0.027wt%) Co^{2+} 掺杂 TiO_2 (200~700℃ 处理) 光催化降解空气中乙醛时具有最高光活性

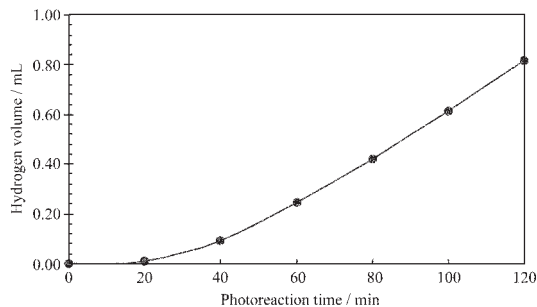
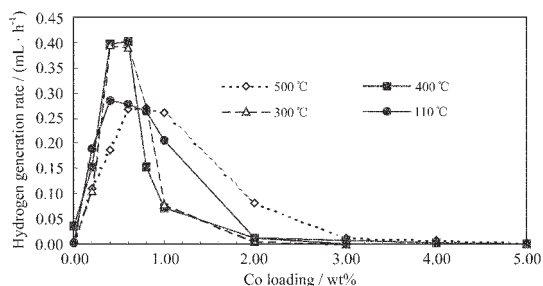


图 4 0.4Co- TiO_2 (300℃) 光催化分解水产氢特征曲线

Fig.4 Characteristic curve of hydrogen generation over 0.4Co- TiO_2 photocatalyst (300℃)

图5 CoO_x-TiO₂ 光催化剂光催化析氢性能Fig.5 Photocatalytic properties of CoO_x-TiO₂ photocatalysts for H₂ generation

有所不同。温度的变化对其析氢性能也有一定的影响。低含量 CoO_x-TiO₂ 催化剂在适当温度 (300~400 °C 处理) 下优化有利于在催化剂表面形成 CoO_x-TiO₂ 析氢活性物种, 温度过高还会在催化剂表面形成碳化物, 同时会引起催化剂粒子的团聚而引起光催化析氢性能的下降。

2.3 CoO_x-TiO₂ 粉末催化剂析氢光电化学性能研究

2.3.1 CoO_x 改性对 TiO₂ 光电流响应强度的影响

图 6 所示的是选用 0.0CoO-400, 0.4CoO-400 和 3.0Co-400 催化剂样品制作的工作电极, 在紫外光照射下 300 s 内零偏压连续瞬间电流随着时间变化的情况 (见图 6)。可以清楚地看到, 光照下低含量 CoO_x 的改性明显增强了 TiO₂ 的光电流响应强度, 而高含量 CoO_x 的改性不同程度的降低了催化剂的光电响

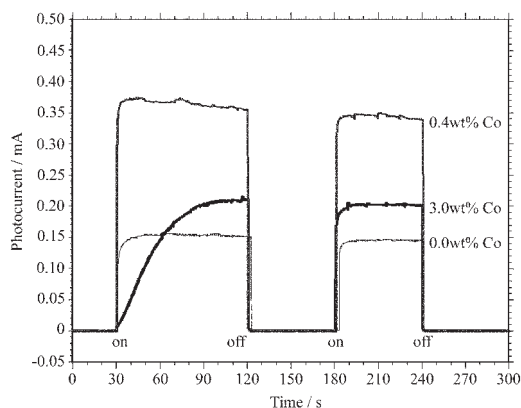


图6 0.0CoO-400, 0.4CoO-400, 3.0CoO-400 光催化剂紫外光照无偏压瞬态光电流响应曲线

Fig.6 Unbiased photocurrent changes corresponding to successive sudden switching on and off the UV light of the 0.0CoO-400, 0.4CoO-400, 3.0CoO-400 photocatalysts

应性能。其它催化剂样品的实验结果数据列于表 1 中。这一实验事实说明, 适当少量 CoO_x 的改性可以明显增强了 P25-TiO₂ 的光吸收能力, 相反高含量 CoO_x 的改性会降低其光吸收能力 (特别在可见光区域尤为明显), 从而引起光催化析氢性能的下降。

表 1 CoO_x-TiO₂ 光催化剂无偏压瞬态光电流^(a) 500 °C)Table 1 Unbiased photocurrent of various Co content (wt%) of CoO_x-TiO₂ photocatalysts

Optimized temperature / °C	Unbiased photocurrent under UV light illumination / mA		
	0.0 Co	0.4Co (/0.6Co ^a)	3.0Co (/5.0Co ^a)
110	0.096 6	0.219 7	0.050 0
300	0.075 0	0.404 2	0.066 8
400	0.145 3	0.348 7	0.220 7
500	0.033 6	0.159 5	0.115 5

^a 500 °C

2.3.2 CoO_x 改性对 TiO₂ 光催化析氢电位的影响

本文还利用循环伏安法在 -0.6~0.2 V 范围进行了电流-电压扫描, 在紫外光照条件下研究了系列催化剂光催化析氢电位变化 (结果如图 7 和表 2 所示)。按照图 7 中的循环伏安曲线的处理方法, 我们得到了如表 2 所列的系列催化剂中特征催化剂的光还原析氢电位, 三种特征催化剂样品的光析氢电位有所不同, 从表 2 可以清楚地看到最佳掺杂时催化剂表现出了最低的析氢的光还原电位。同时高含量 CoO_x-TiO₂ 催化剂使得光析氢电位向不利于析氢方向移动, 这一现象与前面连续瞬间电流-时间响应曲线反应的结论一致。这一实验结果也同时说明 CoO_x 改性也会引起 TiO₂ 催化剂半导体光还原析氢

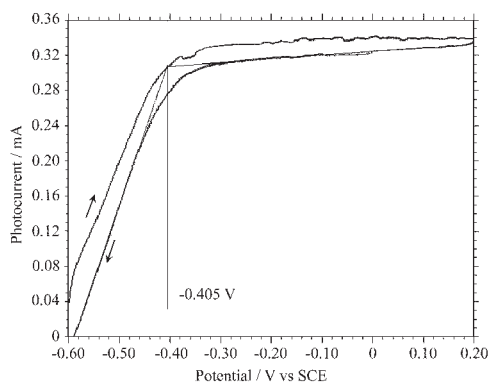


图7 0.4Co-400 光催化剂紫外光照循环伏安曲线图

Fig.7 Illustration of CV curve under UV light illumination of 0.4Co-400 photocatalysts

表 2 CoO_x-TiO₂ 光催化剂析氢光还原电压Table 2 Photo-reduction potential of CoO_x-TiO₂ photocatalysts for hydrogen production (V vs SCE)

Optimized temperature / °C	Photopotential for H ₂ production / (V vs SCE)		
	0.0Co	0.4Co (0.6Co ^a)	3.0Co (5.0Co ^a)
110	-0.540	-0.420	-0.427
300	-0.490	-0.392	-0.465
400	-0.432	-0.405	-0.436
500	-0.485	-0.465 ^a	-0.477 ^b

^a 500 °C

电位的位移,从而影响光催化析氢性能。

3 结 论

综上所述,可以得到如下结论:(1) 热分解法制备 CoO_x 掺杂 TiO₂ 光催化剂,操作简单、易控制,并对 TiO₂ 原有晶型结构及没有明显影响;(2) 适量 CoO_x 的掺杂改性能够很大程度地提高 TiO₂ 光催化析所性能,并在实验时间内表现出了很好的稳定性,最佳优化温度为 300~400 °C,最佳掺杂量为 0.4% Co;(3) 适量 CoO_x 的掺杂在催化剂表面形成某种具有析氢活性的 CoO_x 复合物,可以降低 TiO₂ 光还原析氢电位,提高其光吸收能力;(4) 高含量 CoO_x 掺杂改性,在为逆反应提供较多反应中心的同时,在催化剂表面形成某种碳化物物种,它们都会降低催化剂对光的吸收能力,导致光还原析氢电位增高,析氢性能下降;(5) 优化温度过高,会引起催化剂粒子间的物理团聚,也不利于光催化析氢;(6) 在优化过程中,催化剂表面形成的某种具有析氢活性的 CoO_x 复合物和抑制析氢的碳化物物种的化学组成和结构比较

复杂,还有待于进一步的研究与探讨。

参考文献:

- [1] Selcuk H, Zaltner W, Sene J J, et al. *J. Appl. Electrochem.*, **2004**,**34**:653~658
- [2] Sung-Suh H M, Choi J R, Hah H J, et al. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **2004**,**163**:37~44
- [3] Zakrzewska K, Radecka M, Kruk A, et al. *Solid State Ionics*, **2003**,**157**:349~356
- [4] Li Y X, Lu G X, Li S B. *Appl. Catal. A: General*, **2001**,**214**: 179~185
- [5] Yu J C, Yu J G, Ho W K, et al. *Chem. Mater.*, **2002**,**14**: 3808~3816
- [6] Barakat M A, Chen T, Huang C P. *Appl. Catal.B: Environ.*, **2004**,**53**(1):13~20
- [7] Brezová V, Blažková A, Karpinský L, et al. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **1997**,**109**:117~183
- [8] Di Paola A, Garcíá-López E, Ikeda S, et al. *Catal. Today*, **2002**,**75**:87~93
- [9] Wang Y, Cheng H, Zhang L, et al. *J. Mol. Catal. A. Chem.*, **2000**,**151**(1~2):205~216
- [10] Wang Y, Cheng H, Hao Y, et al. *Thin Solid Films*, **1999**,**349**: 120~125
- [11] Iwasaki M, Hara M, Kawada H, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2000**,**224**:202~204
- [12] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**,**33**(10):1091~1092
- [13] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. *J. Phys. Chem.*, **1994**,**98** (51):13669~13679
- [14] WU Yu-Qi(吴玉琪), LU Gong-Xuan(吕功煊), LI Shu-Ben(李树本). *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sin.)*, **2004**,**62**(12): 1134~1138