

ZnPc/ZnO、ZnTSPc/ZnO 的原位自组装合成及可见光光催化

钟超阳 潘海波* 陈耐生 黄金陵 郭龙发

(福州大学化学化工学院, 福州 350002)

摘要: 本文采用原位合成方法制备了不同物质的量配比的 zinc phthalocyanine (ZnPc)/ZnO、zinc tetrasulfonated phthalocyanine (ZnTSPc)/ZnO 复合材料, 通过 UV-Vis、FTIR 和荧光光谱等表征手段, 确定了 ZnPc、ZnTSPc 在 ZnO 表面的原位形成及两者之间的键合方式, 采用荧光光谱仪及单光子计数的方法测定复合前后 ZnPc、ZnTSPc 荧光强度、寿命的变化, 并对其敏化光催化机理进行研究。结果表明, ZnPc 与 ZnO 之间不存在电子转移, 而 ZnTSPc 通过磺酸基与 ZnO 表面 Zn^{2+} 形成 $-\text{SO}_3-\text{Zn}$ 键, 有利于其激发态向半导体 ZnO 导带注入电子; 在 1.0mol%(ZnTSPc 与 ZnO 物质的量比)ZnTSPc/ZnO 复合材料中, ZnTSPc 与 ZnO 之间的电子转移速率 $k_a=6.1\times 10^7 \text{ s}^{-1}$; ZnPc 经能量转移产生单线态氧, 可提高 ZnO 可见光光降解效率, 而 ZnTSPc 键合于 ZnO 后, ZnTSPc 既可通过能量转移产生单线态氧, 亦可通过电子转移产生超氧负离子自由基, 获得更高的光催化效率。

关键词: 酞菁/ZnO; 原位合成; 电子转移; 可见光光催化

中图分类号: O614.24+1; O643.31

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)11-1901-06

ZnPc/ZnO, ZnTSPc/ZnO: Synthesis by *In situ* and Self-assembly Process and Photocatalytic Activity under Visible-light Irradiation

ZHONG Chao-Yang PAN Hai-Bo* CHEN Nai-Sheng HUANG Jin-Ling GUO Long-Fa

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

Abstract: Zinc phthalocyanine (ZnPc)/ZnO and zinc tetrasulfonated phthalocyanine (ZnTSPc)/ZnO were synthesized by an *in situ* process. The products were characterized by XRD, UV-Vis, FTIR, and Fluorescence spectroscopy techniques. The results show that ZnPc, ZnTSPc are synthesized on the surface of ZnO particles during the *in-situ* process. The changes of fluorescence intensity and lifetime indicate that there is no electron transfer between ZnPc and ZnO, while the electrons of the excited state of ZnTSPc are easily injected into the ZnO conduction band by means of sulfonated group ($-\text{SO}_3-\text{Zn}$), and the rapid electron transfer rate of k_a between ZnTSPc and ZnO is equal to $6.1\times 10^7 \text{ s}^{-1}$ in 1.0mol% (ZnTSPc:ZnO in mol) ZnTSPc/ZnO. Compared with pure ZnO, ZnPc/ZnO shows high photocatalytic activity for the photocatalytic decolorization of RhB under visible-light irradiation by transferring energy from ZnPc to oxygen molecule and forming $^1\text{O}_2$, while ZnTSPc/ZnO reveals higher photocatalytic activity due to $^1\text{O}_2$ formed by means of transferring energy from ZnTSPc to oxygen molecule and O_2^- formed by transferring electron from ZnTSPc to ZnO.

Key words: Metallophthalocyanine (MPc)/ZnO; *in situ* synthesis; electron transfer; photocatalysis under visible-light irradiation

纳米 ZnO 可作为替代 TiO_2 的新型光催化剂^[1], 用于降解废水中有机污染物, 净化环境^[2,3], 具有一定应用价值。但纤锌矿相 $\text{ZnO}(E_g=3.0 \text{ eV})$ 是一种宽带

隙半导体, 只能被小于 380 nm 的紫外光激发, 太阳光光谱中只有不到 5% 落在此紫外波段范围内; 另外, 在 ZnO 上形成的光生电子-空穴对易复合, 光催

收稿日期: 2007-07-02。收修改稿日期: 2007-08-31。

福建省科技厅重大专项资助项目(No.2005HZ01-2-6), 福州大学引进人才基金(No.0041-826103)。

*通讯联系人。E-mail: hbpan@fzu.edu.cn, Tel: 0591-87893457

第一作者: 钟超阳, 男, 24 岁, 硕士研究生; 研究方向: 纳米功能材料。

化量子效率较低。为此,国内外该领域研究主要焦点集中在通过掺杂或表面敏化等方法拓宽 ZnO 光波长响应范围与光催化效率。

酞菁配合物是一类性能优越的染料,具有良好光、热的稳定性,并在可见光区(600~800 nm)存在强吸收。ZnO 表面经酞菁敏化后,可以有效地拓宽其光响应范围。人们合成带有羧基、磺酸基^[4,5]等取代基团的酞菁配合物作为敏化剂,通过这些取代基与 ZnO 表面 Zn^{2+} 的静电相互吸引,有利于染料激发态向半导体 ZnO 导带注入电子。迄今,酞菁/ZnO 复合材料的制备主要是采用浸渍法^[6]、沉积^[7,8]等方法,酞菁和 ZnO 之间主要是简单的物理吸附,作用力不强,电荷分离与转移效率差。本文采用原位合成方法,以邻苯二甲腈、4-磺酸邻苯二甲腈单钾盐等酞菁分子碎片在 ZnO 粉体表面以 Zn(II)为中心原位合成 ZnPc(ZnTSPc)/ZnO 复合材料。该方法具有工艺简单,配合物、氧化相之间的界面较清洁,酞菁与 ZnO 易于在界面上形成有效的键合等优点。酞菁与 ZnO 之间的有效作用可以提高酞菁向 ZnO 注入电子的效率,达到高效敏化的目的。

1 实验内容

1.1 复合材料的原位自组装合成

ZnO 纳米粉体制备:将 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 与 0.5% 的聚乙二醇充分混合均匀,剧烈搅拌下,缓慢滴加 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水,得到 ZnO 水凝胶,凝胶经过滤、去离子水反复洗涤后,再以无水乙醇进行醇交换,得到醇凝胶。将装有醇凝胶的试管放入高压釜,釜内注入一定量无水乙醇,排空气后封闭釜体,将高压釜升温至 260°C 后,保温 30 min,得到经乙醇超临界干燥处理的、具有高表面活性的 ZnO 粉体。

ZnPc(ZnTSPc)/ZnO 复合材料的原位合成法:将邻苯二甲腈(购于 Aldrich 公司)、4-磺基邻苯二甲腈单钾盐(自制^[9])分别与超临界得到的 ZnO 粉体以不同物质的量比(ZnPc 或 ZnTSPc 与 ZnO 的比,下同)充分研磨混合均匀,在隔绝空气的条件下, 200°C (4-磺基邻苯二甲腈为 250°C) 反应 2 h 后,再于空气中 350°C 煅烧 1 h,得到目标产物 ZnPc/ZnO(ZnTSPc/ZnO)复合材料。

纯 ZnPc 购于 Sigama 公司,纯 ZnTSPc 为课题组参考文献^[9]制备方法制得,其他试剂均为分析纯试剂。

1.2 复合材料的表征

采用荷兰 Philip X-Perts-MPD 型 X 射线粉末衍

射仪进行物相分析,电压 40 kV,电流 40 mA, Cu 靶 ($K\alpha_1, \lambda=0.1540 \text{ nm}$),扫描范围 $5^\circ\sim 90^\circ$,速度 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$;采用美国 Perkin-Elmer Lambda 900 型紫外可见光谱仪测定固相复合材料及其 DMF 萃取液的紫外可见光谱;采用美国 Perkin-Elmer Spectrum2000 型红外光谱仪(样品经 KBr 压片)进行红外吸收光谱表征;室温下,将复合材料分散于乙醇溶液中(浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$),采用英国 FL900/FS920 型稳态和瞬态荧光光谱仪测定悬浮液的稳态($\lambda_{\text{ex}}=610 \text{ nm}$)和瞬态荧光光谱,后者是以纳秒级高压氢气 40 kHz 闪烁灯($\lambda_{\text{ex}}=305 \text{ nm}$)激发,数据处理采用计算机指数衰减拟合,拟合方程: $\text{Fit}=A+B_1e^{-t/\tau_1}+B_2e^{-t/\tau_2}+B_3e^{-t/\tau_3}+B_4e^{-t/\tau_4}$ 。

1.3 光催化剂的可见光光催化活性评价

可见光光催化降解实验在自制光催化反应装置中进行。在石英杯中加入适量纳米复合材料($1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$),再加入罗丹明 B(RhB)水溶液(浓度约为 $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$),置于可见光(Philips YPZ 220/15-S.RR 型日电子节能灯,功率 15 W,光通量 950 lm,发射波长 $\geq 390 \text{ nm}$)下照射,光源距离溶液 0.4 m,压缩空气从杯底部吹入,以保持催化剂处于均匀悬浮状态。先在鼓气条件下吸附平衡 30 min 后开始光照,每隔 30 min 取样,在转速为 $10000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 10 min,取上层清液,测定溶液中 RhB 表观吸光度的变化,并计算光催化降解效率(C_t/C_0)。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

由图 1 可知,实验中制得纯 ZnO 的 XRD 图中存在相应典型 ZnO 六角纤锌矿结构(100)、(002)、(101)、(102)和(110)晶面族的衍射峰(图 1a);与纯 ZnO

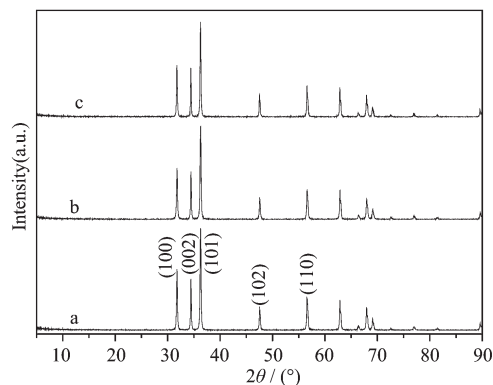


图 1 纯 ZnO(a), ZnPc/ZnO(b) 和 ZnTSPc/ZnO(c) 的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of (a) pure ZnO; (b) ZnPc/ZnO (1.0mol%) and (c) ZnTSPc/ZnO (1.0mol%)

相比,ZnPc/ZnO、ZnTSPc/ZnO 复合材料的 XRD 图并未发生明显变化,仍呈现 ZnO 六角纤锌矿结构。利用 Scherrer 公式计算得到 ZnO、ZnPc/ZnO、ZnTSPc/ZnO 的晶粒尺寸分别为 68.3、62.0 和 65.4 nm,由此可见,原位形成的 ZnPc(或 ZnTSPc)覆盖于 ZnO 表面,对 ZnO 晶粒的生长影响较小。

2.2 UV-Vis 光谱分析

在不同比例 ZnPc/ZnO 复合材料 DMF 萃取液的紫外可见光谱(图 2A)中,均出现 669 nm 的强吸收峰,其位置与纯 ZnPc 的吸收峰($\lambda_{\text{max}}=669$ nm,酞菁 Q 带特征吸收峰)完全吻合;而 ZnTSPc/ZnO 复合材料 DMF 萃取液的紫外可见光谱(图 2B)在 678 nm 处亦有一强吸收峰,这表明邻苯二甲腈、4-磺酸邻苯二甲腈单钾盐等酞菁分子碎片在 ZnO 粉体表面以 Zn(II) 为中心原位分别形成了 ZnPc、ZnTSPc,后者与纯 ZnTSPc 的吸收峰($\lambda_{\text{max}}=672$ nm)相比发生一定红移,表明 ZnTSPc 与 ZnO 之间存在着较强的相互作用。

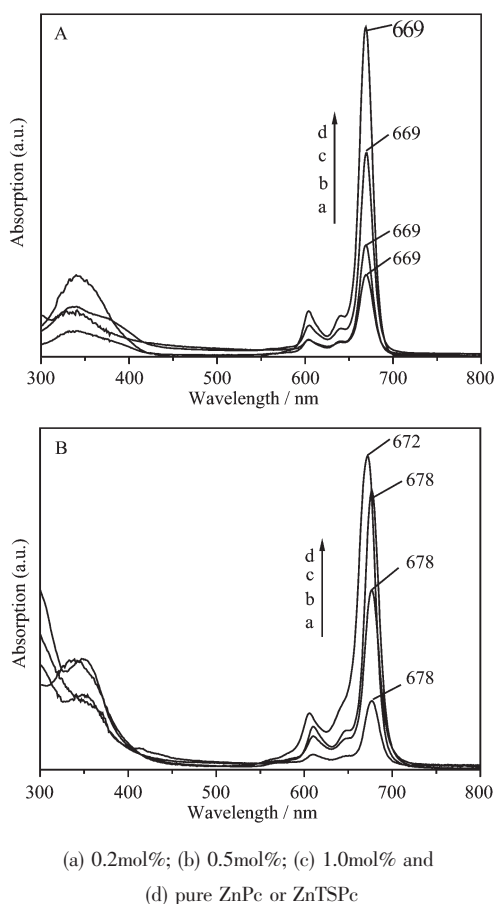


图 2 不同比例 ZnPc/ZnO(A)和 ZnTSPc/ZnO (B)DMF 萃取液紫外可见光谱

Fig.2 UV-Vis absorption spectra of ZnPc/ZnO (A) and ZnTSPc/ZnO (B) in DMF

2.3 DRS 谱学分析

从 ZnPc/ZnO 复合材料紫外可见漫反射谱(图 3A)可见,在配比为 0.2mol%、0.5mol%、1.0mol% 的 ZnPc/ZnO 纳米复合材料中,均出现 ZnPc 特征吸收峰。在配比 0.2mol% ZnPc/ZnO 复合材料的紫外吸收峰(图 3A(b))中,存在酞菁单体吸收峰(680 nm),说明酞菁锌在 ZnO 表面主要是以单分散形式存在,而在 0.5mol%、1.0mol% 的 ZnPc/ZnO 复合材料(图 3A(c), (d))中,除 680 nm 酞菁单体吸收峰外,还存在 630 nm 酞菁二聚体与 740 nm 酞菁多聚体吸收峰,这说明酞菁在 ZnO 表面主要是以单体和聚集体两种形式存在。

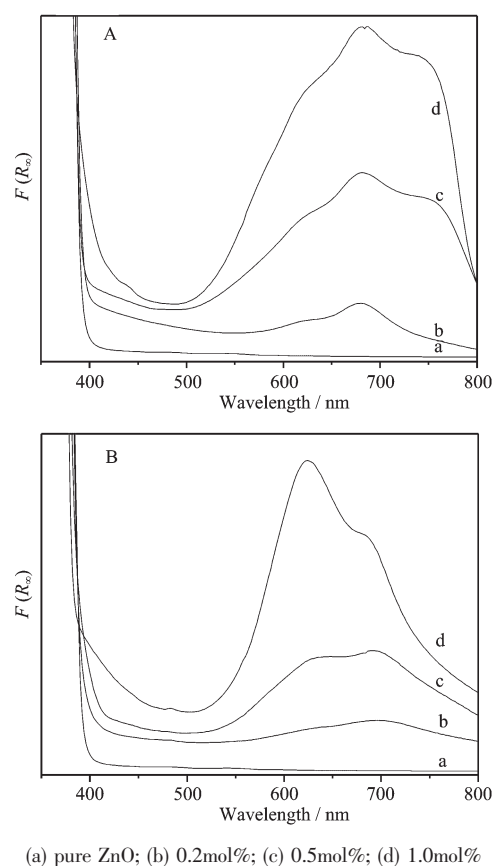


图 3 不同比例 ZnPc/ZnO(A)和 ZnTSPc/ZnO(B)的 DRS 谱

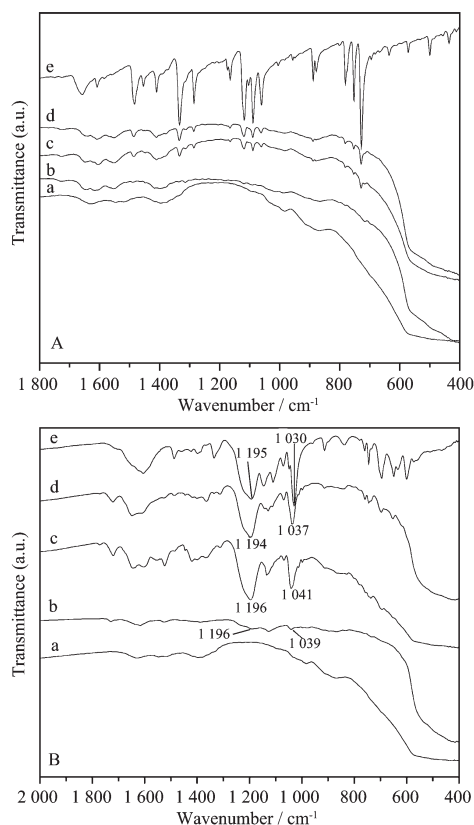
Fig.3 UV-Vis diffuse reflectance spectra of ZnPc/ZnO (A) and ZnTSPc/ZnO (B)

在 0.2mol% ZnTSPc/ZnO 复合材料(图 3B)中,其二聚体(630 nm 左右)与 0.2mol% ZnPc/ZnO(图 3A)相比,要多一些,随着配比的增加,ZnTSPc 二聚体的吸收峰变得越来越明显,当掺杂比为 1.0mol% 时,其二聚峰强度已经超过单体。

2.4 红外表征

与纯 ZnO 粉体相比,ZnPc/ZnO 复合材料红外光

谱在 $753, 889, 1089, 1165, 1334 \text{ cm}^{-1}$ 处, 明显多出振动峰(图 4(A)), 结合 2.2, 2.3 节分析, 并比照纯 ZnPc 红外谱图, 表明复合材料原位形成的过程中生成了 ZnPc。其各峰归属为: 1165 cm^{-1} (吡咯环的 C-C 伸缩振动), 1333 cm^{-1} (异吡啶环的 C-C 伸缩振动), 1088 cm^{-1} (Pc 环的 C-H 伸缩振动), 888 cm^{-1} (Zn-N 配键振动), 752 cm^{-1} (Pc 环的伸缩振动)。复合材料在 $715, 999 \text{ cm}^{-1}$ 处均未出现强振动峰, 而 H_2Pc 在这两处表现为 Pc 环的 N-H 键的面内和面外的形变振动吸收^[10], 说明反应生成 ZnPc 而不是 H_2Pc , 这很好地证明了 ZnPc/ZnO 复合材料中原位制备的过程中生成了 ZnPc。另外, 其酞菁芳香环上 C=C, C=N 振动峰并没有发生变化, 这表明 ZnPc、ZnO 之间不存在键合作用。



(a) pure ZnO; (b) 0.2mol%, (c) 0.5mol%, (d) 1.0mol %;
(e) pure ZnPc or ZnTSPc

图 4 不同比例 ZnPc/ZnO(A)和 ZnTSPc/ZnO(B)的红外光谱

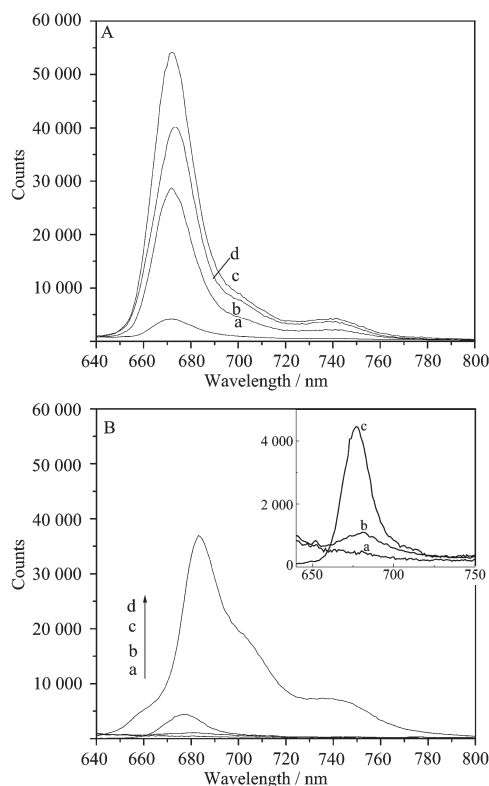
Fig.4 FTIR spectra of ZnPc/ZnO (A) and ZnTSPc/ZnO (B)

与纯 ZnO 粉体相比, ZnTSPc/ZnO 复合材料在 $1603, 1486, 1000\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ 明显多出振动峰(图 4B), 结合 UV-Vis 分析(图 2B)与纯 ZnTSPc 红外谱图, 可知反应生成了 ZnTSPc。其各峰归属为:

1603 cm^{-1} (酞菁环的 C=N 收缩振动), 1486 cm^{-1} (C=C 芳环的骨架振动), $1100\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ (磺酸基的多重对称伸缩振动峰), 其中复合材料中磺酸基对称振动峰 (1030 cm^{-1} 左右) 出现明显的变化, 这表明 ZnTSPc 与 ZnO 之间通过磺酸基产生有效的键合作用 ($-\text{SO}_3-\text{Zn}$ 键)^[11]。

2.5 荧光光谱分析

复合材料在乙醇溶液中的荧光光谱显示, ZnPc 在 ZnPc/ZnO 复合材料(图 5A)中并没有出现了明显的荧光猝灭现象; 而 ZnTSPc 在 ZnTSPc/ZnO 复合材料(图 5B)中, 则出现了明显的猝灭现象。这说明通过引入磺酸基后, 不仅可以提高 ZnTSPc 与 ZnO 间相互结合作用, 还使激发态电子更易通过 $-\text{SO}_3-\text{Zn}$ 键转移到 ZnO 导带, 从而达到激发态酞菁电荷的有效分离, 提高敏化效率。



(a) 0.2mol%; (b) 0.5mol%; (c) 1.0mol%; (d) pure ZnPc or ZnTSPc

图 5 不同比例 ZnPc/ZnO (A)和 ZnTSPc/ZnO (B)在乙醇中的荧光光谱

Fig.5 Fluorescence spectra of ZnPc/ZnO (A) and ZnTSPc/ZnO (B) in ethanol ($\lambda_{\text{ex}}=610 \text{ nm}$)

光敏剂激发态寿命的变化为研究电子转移机理提供非常重要的实验依据, 采用单光子计数的方法测定复合前后 ZnPc 或 ZnTSPc 瞬态荧光光谱, 对荧光光谱进行拟合, 并计算荧光寿命值(表 1), 结果显

表 1 纯酞菁及其复合材料的荧光寿命

Table 1 Fluorescence lifetimes of phthalocyanines and their composites ($\lambda_a=305\text{ nm}$)

Sample	Pure ZnPc	0.2mol% ZnPc/ZnO	0.5mol% ZnPc/ZnO	1.0mol% ZnPc/ZnO	Pure ZnTSPc	1.0mol% ZnTSPc/ZnO
τ / ns	4.15	4.34	4.23	4.47	3.88	3.14

示,纯酞菁锌溶液及其复合材料的荧光都呈现较好的单指数衰减,相对于纯 ZnPc 荧光寿命($\tau=4.15\text{ ns}$),ZnPc/ZnO 复合材料中 ZnPc 荧光寿命不但没有减少,反而略有增加,说明激发态酞菁并未向 ZnO 导带注入电子,且由于高比例 ZnPc 在 ZnO 表面的聚集,而引起荧光寿命略有增加。由于 0.2mol%、0.5mol% ZnTSPc/ZnO 复合材料荧光较弱,本文只比较 1.0mol% ZnTSPc/ZnO 与纯 ZnTSPc 荧光寿命的变化。与纯 ZnTSPc 的荧光寿命($\tau=3.88\text{ ns}$)相比,1.0mol% ZnTSPc/ZnO 复合材料中 ZnTSPc 的荧光寿命($\tau=3.14\text{ ns}$)有明显的减少,这主要是键合在 ZnO 表面的磺化酞菁经激发后将电子转移到 ZnO 的导带引起荧光寿命缩短。ZnTSPc 由激发态单重态向 ZnO 导带注入电子发生电子转移反应如下:



其中荧光寿命 $\tau=1/(k_t+k_{ic}+k_{et})$,电子转移速率 $k_{et}=(1/\tau_1)-(1/\tau_0)^{[12]}$,则 ZnTSPc 与 ZnO 之间得到电子转移速率为 $k_{et}=6.1\times10^7\text{ s}^{-1}$ 。

2.6 可见光光催化活性与敏化机理

从 RhB 可见光照射下降解曲线(图 6)可见,RhB 自身会发生部分降解(图 6a);ZnO 吸收波段主要在紫外区,因此其可见光光降解率较低(约为 37%);而 0.2mol%、0.5mol%、1.0mol% 的 ZnPc/ZnO 复合材料

在 150 min 内使 RhB 溶液降解率分别达到 98%、80%和 53%。结合 ZnPc/ZnO 复合材料的荧光光谱结果(表 1),激发态 ZnPc 并没有将电子转移到 ZnO 的导带,因此,致使 RhB 降解效率提高的活性氧物质是 ZnPc,其经可见光激发后将能量转移到水中的饱和氧后形成的单线态氧($^1\text{O}_2$)^[13]。另外,随着掺杂比例增加,ZnPc 在 ZnO 表面的聚集度亦增加,致使单线态氧能力与光催化效率下降。

以 0.2mol% ZnPc/ZnO 和 0.2mol% ZnTSPc/ZnO (二者中酞菁都是主要以单体形式分散于 ZnO 表面)为光催化机理研究对象(图 6),其中,后者的初始光催化降解速率明显高于前者。如上所述,ZnPc/ZnO 催化降解活性氧物种为单线态氧,而 ZnPc 单线态氧能力要大于 ZnTSPc^[14],结合荧光分析(2.5 节),可推测 ZnTSPc/ZnO 可见光催化产生活性氧物种的途径为:ZnTSPc/ZnO 中 ZnTSPc 分子经光激发后,激发态 ZnTSPc 分子不仅可以通过能量转移与水中的饱和氧作用产生单线态氧($^1\text{O}_2$),还可以通过磺酸基与 ZnO 之间形成的化学键($-\text{SO}_3-\text{Zn}^{2+}$),将激发态电子转移到 ZnO 导带,处于 ZnO 导带的电子进而与水中分子氧相作用产生超氧负离子自由基(O_2^-)。激发态酞菁向 ZnO 导带转移电子的过程,可以有效地提高激发态电子的利用效率,因此其具有更高效的可见光光催化效率。

3 结 论

采用原位合成方法,邻苯二腈、4-磺酸邻苯二甲腈单钾盐分别以 ZnO 表面的 Zn(II)为中心环合形成酞菁环,并以此形成不同物质的量比 ZnPc/ZnO、ZnTSPc/ZnO 复合材料。在较低掺杂比例 (0.2mol%) 时,ZnPc、ZnTSPc 在 ZnO 表面主要以单体形式存在,高比例掺杂(0.5mol%、1.0mol%),ZnPc、ZnTSPc 在 ZnO 表面的聚集体增加。在 ZnPc/ZnO 中,ZnPc 与 ZnO 不存在电子转移,ZnPc 主要产生单线态氧,来实现可见光光催化,而在 ZnTSPc/ZnO 界面上,ZnTSPc 不仅可以产生单线态氧,且经过 $-\text{SO}_3-\text{Zn}^{2+}$ 键合,促使激发态染料向 ZnO 导带注入电子,产生超氧负离子自由基,具有更高的可见光光催化效率,

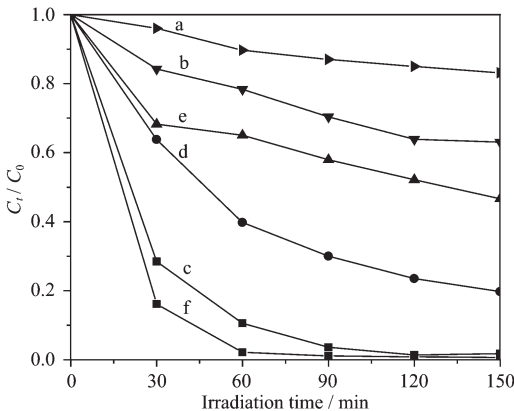


图 6 可见光照射下不同催化剂催化降解 RhB 的曲线
Fig.6 Photocatalytic decolorization of RhB in presence of (a) no catalyst; (b) ZnO; (c) 0.2mol% ZnPc/ZnO; (d) 0.5mol% ZnPc/ZnO; (e) 1.0mol% ZnPc/ZnO; (f) 0.2mol% ZnTSPc/ZnO

1.0mol% ZnTSPc/ZnO 复合材料中 ZnTSPc 向 ZnO 转移电子的速率为 $6.1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Comparelli R, Fanizza E, Curri M L, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2005**, **60**:1~11
- [2] DENG Fan-Zheng(邓凡政), YANG Rui(杨 睿), ZHU Ai-Xia(祝爱霞), et al. *Huaxue Yanjiu Yu Yingyong*(Chemical Research and Application), **2005**, **17**(1):89~93
- [3] Wang H H, Xie C S, Zhang W, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2007**, **141**:645~652
- [4] He J J, Hagfeldt A, Lindquist S. *Langmuir*, **2001**, **17**(9):2743~2747
- [5] Schlottwein D, Oekermann T, Yoshida T, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **2000**, **481**:42~51
- [6] Sharma G D, Kumar R, Sharma S K, et al. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **2006**, **90**:933~943
- [7] Ingrosso C, Petrella, Curri M L, et al. *Electrochim. Acta*, **2006**, **51**:5120~5124
- [8] Yoshida Y, Nakamura M, Tanaka S, et al. *Synthetic Met.*, **2006**, **156**:1213~1217
- [9] PENG Yi-Ru(彭亦如), CHEN Nai-Sheng(陈耐生), HUANG Jin-Ling(黄金陵), et al. *Yingyong Huaxue*(Chin. J. Applied Chem.), **2002**, **19**(8):730~734
- [10] HUANG Jin-Ling(黄金陵), PENG Yi-Ru(彭亦如), CHEN Nai-Sheng(陈耐生). *Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi*(Spectrosc. Spectr. Anal.), **2001**, **12**(1):1~6
- [11] Zhu J, Wang C, Zhu Y, et al. *Chin. J. Chem.*, **2005**, **23**(5):506~510
- [12] LIU Kai(刘 恺), SHEN Shu-Yin(沈淑引), XU Hui-Jun(许慧君). *Wuli Huaxue Xuebao*(Acta Phy. Chem. Sinica), **2000**, **16**(12):1103~1108
- [13] Braun M A, Oliveros E. *Pure Appl. Chem.*, **1990**, **62**(8):1467~1476
- [14] Spiller W, Kliesch H, Wöhrle D, et al. *J. Porphyr. Phthalocya.*, **1998**, **2**:145~158