

Ag 改性纳米 ZnO 薄膜及光催化活性

韩 婧¹ 施利毅² 成荣明^{*1} 陈奕卫¹ 董鹏飞¹ 邵启伟¹

(¹ 华东师范大学纳米功能材料与器件研究中心,

纳光电集成与先进装备教育部工程研究中心, 上海 200062)

(² 上海大学理学院, 上海惠纳高新化工材料有限公司, 上海 200444)

摘要: 采用溶胶-凝胶法和光还原沉积贵金属法结合制备出 Ag 改性的纳米 ZnO 薄膜。利用 FESEM、XPS、ESR、UV-Vis 分析了纳米 Ag-ZnO 薄膜的表面形貌、表面组成和光谱特征。FESEM 分析表明银在纳米 ZnO 薄膜表面形成原子簇而没有形成均匀覆盖层。XPS 分析表明负载在纳米 ZnO 薄膜表面的银以 Ag⁰ 形式存在; 相对于纳米 ZnO 薄膜, 纳米 Ag-ZnO 薄膜中晶格氧的含量有所下降, 而表面羟基氧和吸附氧的含量显著增加。纳米 Ag-ZnO 薄膜的 ESR 峰强比纳米 ZnO 薄膜大, 表明纳米 Ag-ZnO 薄膜中束缚单电子的氧空位的浓度高于纳米 ZnO 薄膜。UV-Vis 分析纳米 Ag-ZnO 薄膜的紫外可见吸收光谱可能是纳米银粒子与纳米 ZnO 薄膜共同作用的结果。以甲基橙为模拟污染物, 考察了纳米 Ag-ZnO 薄膜的光催化活性以及银沉积量对催化活性的影响。光催化降解结果表明, 银的沉积量为 0.018 2 mg·cm⁻² 的纳米 Ag-ZnO 薄膜的光催化活性最高, 在紫外光照射 3 h 后甲基橙降解率约为 78%, 而纳米 ZnO 薄膜约为 62%。

关键词: 银; 氧化锌薄膜; 光沉积; 光催化

中图分类号: O614.122; O614.24⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)06-0950-06

Silver Modified ZnO Thin Films and Their Photocatalytic Activity

HAN Jing¹ SHI Li-Yi² CHENG Rong-Ming^{*1} CHEN Yi-Wei¹ DONG Peng-Fei¹ SHAO Qi-Wei¹

(¹Center of Functional Nanomaterials and Devices, Engineering Research Center for Nanophotonics & Advanced Instrument,
Ministry of Education, East China Normal University, Shanghai 200062)

(²School of Science, Shanghai University, Shanghai Huina Hi-tech Chemical Material Company, Shanghai 200444)

Abstract: Silver-modified nano-ZnO films were prepared by the sol-gel and photodeposition method. Their optical characteristics, surface morphology and surface states were analyzed by FESEM, XPS, ESR, UV-Vis. FESEM results show that silver particles form the clusters on the surface of the nano-ZnO film instead of covering the surface. The X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) results show that the oxidation state of the silver loaded on the nano-ZnO film is Ag⁰, the content of absorbed oxygen (O_a) and hydroxyl oxygen (O_H) on the surface of nanometer Ag-ZnO film is increased and the lattice oxygen(O_l) is decreased in contrast to that of the pure nano-ZnO film. The nanometer Ag-ZnO film could bring about higher intensity of oxygen vacancy than nano-ZnO film with ultraviolet illumination according to the ESR spectroscopy results. The UV-Vis absorption spectrum of the nanometer Ag-ZnO film may be a combination of the spectrum of nano-Ag particles and nano-ZnO film. The photocatalytic activity of the film was tested using methyl orange as the model reaction under the irradiation with ultraviolet light. The results indicate that the decolorization proportion of methyl orange is 78% when using the nanometer Ag-ZnO film at a Ag loading of 0.018 2 mg·cm⁻², while the decolorization proportion of methyl orange is 62% when using pure nanometer ZnO film.

Key words: silver; zinc oxide film; photodeposition; photocatalysis

收稿日期: 2008-01-28。收修改稿日期: 2008-03-24。

上海市纳米科技专项基金(No.0552nm042, 0652nm045)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: rmcheng@phy.ecnu.edu.cn

第一作者: 韩 婧, 女, 26 岁, 硕士研究生; 研究方向: 纳米复合材料。

近年来,利用纳米半导体薄膜对有机污染物进行净化已引起广泛关注^[1-4]。纳米半导体薄膜具有不易流失、便于回收、无二次污染,且催化效果显著的特点。但较低的光量子效率和较慢的反应速率限制了纳米半导体光催化技术的实用化进程。如何进一步提高纳米半导体薄膜的光催化活性已成为当前活跃的研究课题。研究^[5-14]表明,纳米半导体表面沉积适量的贵金属(如 Ag、Au、Pt 等)是一种可以捕获电子的有效改性方法,它可以有效地阻止电子-空穴对的复合,延长空穴的寿命,从而提高光催化氧化活性。

目前报道的制备 Ag/ZnO 纳米复合材料的主要方法有高分子凝胶法^[15]、浸渍光分解法^[16]、光还原沉积法^[13]、激光复合加热蒸发技术^[7]等,其中有关 Ag/ZnO 粉体光催化氧化降解有机污染物的报道很多^[7-14],而采用光还原法在 ZnO 薄膜表面沉积 Ag 研究光催化性能却未见报道。本工作采用表面光还原沉积贵金属法,对纳米 ZnO 薄膜进行了 Ag 改性。利用 FESEM、XPS、ESR、UV-Vis 分析了纳米 Ag-ZnO 薄膜的表面形貌、表面组成和光谱特征。以甲基橙为模拟污染物,考察了纳米 Ag-ZnO 薄膜的光催化活性以及银沉积量对催化剂活性的影响,确定了银的最佳沉积量。

1 实验部分

1.1 纳米 Ag-ZnO 薄膜的制备

称取 8 g 二水合醋酸锌(国药集团化学试剂有限公司, A.R.)溶于 30 mL 乙醇中,加入与二水合醋酸锌等物质量的乙二醇胺(国药集团化学试剂有限公司, C.P.),然后在 60 ℃水浴中充分搅拌,3 h 后即得到性能稳定、无色透明的溶胶。放置,让溶胶充分陈化^[17]。

玻璃基片分别用异丙醇(国药集团化学试剂有限公司, A.R.)、0.1 mol·L⁻¹ 的 HCl 溶液、二次蒸馏水(自制)、无水乙醇(上海化学试剂有限公司, A.R.)超声 30 min,然后用二次蒸馏水多次冲洗,放到恒温干燥箱里干燥备用。以经处理的玻璃基片为基底,采用浸渍-提拉法制备薄膜。将基片放入氧化锌溶胶中浸渍 2 min,然后以 6 cm·min⁻¹ 的速度垂直提拉基片;立即放入 80 ℃的恒温干燥箱中干燥 1 h;最后放入马弗炉中在 250 ℃煅烧 60 min,即得到纳米 ZnO 薄膜。

将煅烧得到的 ZnO 薄膜置于自制的反应装置

中。将用二次蒸馏水配制的 10、50、100、200 和 500 mg·L⁻¹ 的硝酸银(上海光华化学试剂厂, A.R.)溶液分别加入到反应器内,置于 6 W 紫外灯(主波长 254 nm)下照射,磁力搅拌下 2 min,以二次蒸馏水洗涤,除去未反应的 Ag。然后,将薄膜置于 6 W 紫外灯(主波长 254 nm)下照射 1 h。最后将所得的纳米 Ag-ZnO 薄膜放入 30 ℃恒温鼓风干燥箱干燥备用。用原子吸收分光光度法(日立 180-50 原子吸收光谱仪)测定沉积后溶液中银的浓度,从而确定纳米 Ag-ZnO 薄膜单位面积上银的沉积量。通过调节硝酸银的浓度,可得到不同银沉积量的 Ag-ZnO 薄膜。

1.2 纳米 Ag-ZnO 薄膜的表征

用场发射扫描电镜(FESEM; JSE-6700F, JEOL, Japan)观察纳米 ZnO 薄膜和纳米 Ag-ZnO 薄膜的表面形貌。用 X 射线光电子能谱仪(Microlab 310-F)对薄膜表面组成进行分析,X 射线源为 Al K α ,所有的 XPS 谱线峰位均以吸附的碳氢化合物的 C1s (E_b =284.16 eV)谱为参照。采用顺磁共振波谱仪(EMX-8/2.7, Bruker)在室温紫外线光照下对纳米 ZnO 薄膜和纳米 Ag-ZnO 薄膜的光催化活性进行研究。用紫外可见分光光度计(UV-2802S)测定不同银沉积量的纳米 Ag-ZnO 薄膜的吸收光谱。

1.3 纳米 Ag-ZnO 薄膜的催化活性测定

以甲基橙的光催化降解作为模型反应,评价纳米 Ag-ZnO 薄膜的光催化性能。将不同银沉积量纳米 Ag-ZnO 薄膜基片浸入 25 mL 甲基橙溶液(10 mg·L⁻¹)中,采用紫外灯光照,与薄膜间距为 5 cm,磁力搅拌 3 h,用分光光度计测定光照前后甲基橙的吸光度的变化。实验中,6 W 紫外灯(主波长 254 nm)距液面 5 cm。

2 结果与讨论

2.1 纳米 Ag-ZnO 薄膜的 FESEM 分析

图1为纳米 ZnO 薄膜和银沉积量为 0.018 2 mg·cm⁻² 的纳米 Ag-ZnO 薄膜的 FESEM 图。纳米 Ag-ZnO 薄膜(图 1b)表面高亮度的颗粒为银原子簇,粒径约为 20 nm,且没有形成均匀覆盖层。有文献^[6]表明,随着光照时间的延长,Ag 颗粒迅速变大,并且随着光照时间的增加,使得 Ag 更容易沉积在作为电子捕获阱的 Ag 晶核上,而不是沉积在 ZnO 粒子上。这是因为银离子作为电子的受体只有吸附在晶格氧上,才可能最有效地被光生电子还原,这可能就是纳米 ZnO 薄膜表面光还原沉积贵金属形成原子簇而不形

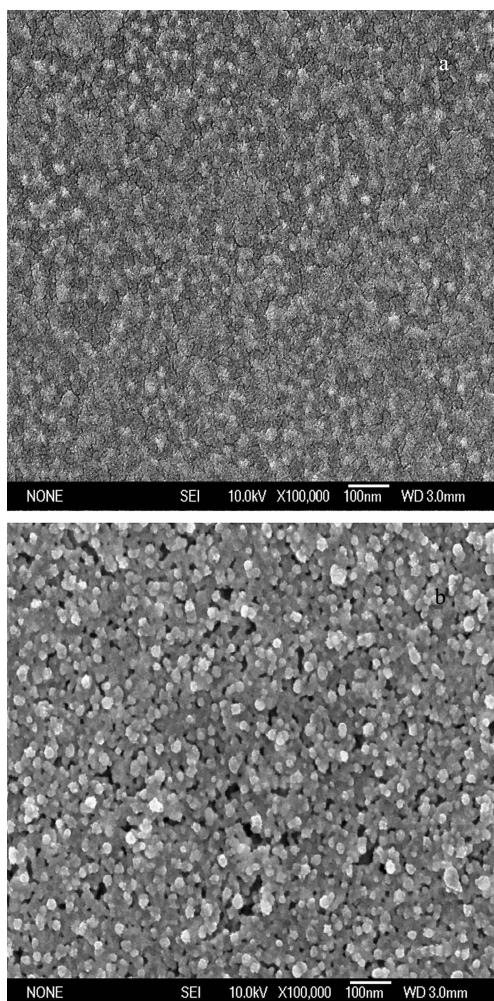


图 1 纳米 ZnO 薄膜(a)和银沉积量为 $0.0182 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的 Ag-ZnO 薄膜(b)FESEM 照片

Fig.1 FESEM images of the nano-ZnO film(a) and nanometer Ag-ZnO film at a Ag loading of $0.0182 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ (b)

成均匀覆盖层的原因。

2.2 纳米 Ag-ZnO 薄膜的 XPS 分析

图 2 为纳米 Ag-ZnO 薄膜的 XPS 全谱。由图 2 得知 $\text{Ag}3d_{5/2}$ 峰结合能为 368.2 eV , Ag 主要是以单质 Ag^0 形式存在,没有检测到其他价态的银物种,表明本实验所用光沉积的方法将银离子完全还原为零价态。

图 3 为纳米 ZnO 薄膜和银沉积量为 $0.0182 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的 Ag-ZnO 薄膜表面上 $\text{O}1s$ 的 XPS 图。表 1 为纳米 ZnO 薄膜(a)和纳米 Ag-ZnO 薄膜(b)表面上 3 种结合氧的 XPS 数据(E_B/eV)和相应氧物种占总氧的百分数。由图 3 可以看出,纳米 ZnO 薄膜中 $\text{O}1s$ 的结合能为 530.46 eV ,表面氧的形态主要是 ZnO 的晶格氧 (529.8 eV), 另外还有部分表面羟基氧

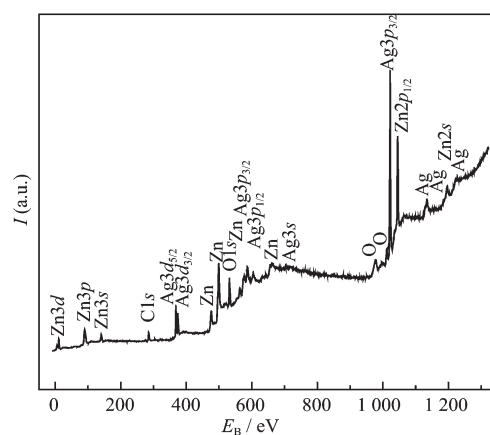


图 2 纳米 Ag-ZnO 薄膜的 XPS 全谱

Fig.2 XPS spectra of nanometer Ag-ZnO film

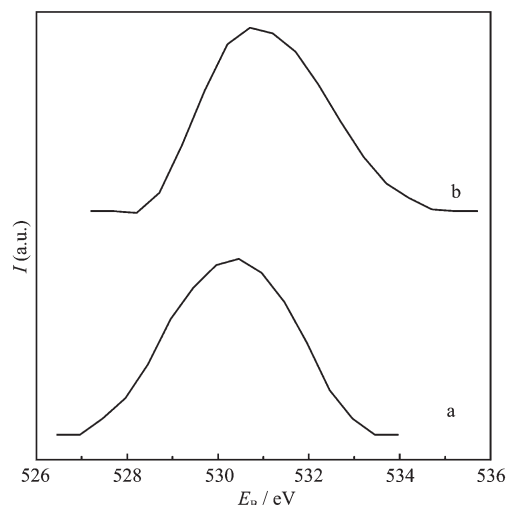


图 3 纳米 ZnO 薄膜(a)和银沉积量为 $0.0182 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的 Ag-ZnO 薄膜(b)表面上 $\text{O}1s$ 的 XPS 图

Fig.3 XPS spectra of $\text{O}1s$ on the surface of the nano-ZnO film (a) and nanometer Ag-ZnO film at a Ag loading of $0.0182 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ (b)

表 1 纳米 ZnO 薄膜(a)和纳米 Ag-ZnO 薄膜(b)表面上 3 种结合氧的 XPS 数据(E_B/eV)和相应氧物种占总氧的百分数

Table 1 XPS data(E_B/eV) of three kinds of oxygen species on the surface of nano-ZnO film(a), nano-Ag-ZnO film(b) and their percent of binding oxygen to total oxygen

	E_B / eV			Percent of binding oxygen to total oxygen / %		
	(O_i)	(O_h)	(O_a)	(O_i)	(O_h)	(O_a)
Nano-ZnO film	529.8	531.2	532.7	49.90	32.85	17.25
Nano-Ag-ZnO film	529.7	531.1	532.8	19.91	45.97	34.12

(531.2 eV)和表面吸附氧(532.7 eV)。而纳米 Ag-ZnO 薄膜中 O1s 的结合能为 530.67 eV,与纳米氧化锌薄膜相比,表面上氧的结合能向高能方向移动,其中晶格氧的含量有所下降,而表面羟基氧和吸附氧的含量显著增加^[5,13]。晶格氧减少或者说氧空位增加可能促进表面羟基化和氧的吸附:表面羟基是光生空穴的捕获剂,可生成活性物种 $\cdot\text{OH}$;氧气的吸附可以进一步生成超氧负离子 O_2^- 。这些活性物种的增加,加速了有机物的分解。

2.3 纳米 Ag-ZnO 薄膜的 ESR 分析

图 4 是纳米 ZnO 薄膜和纳米 Ag-ZnO 薄膜的电子自旋共振(ESR)谱。ESR 图谱为束缚单电子氧空位的 ESR 峰^[18,19]。纳米 Ag-ZnO 薄膜的 ESR 峰强比纳米 ZnO 薄膜大,表明纳米 Ag-ZnO 薄膜中束缚单电子的氧空位的浓度高于纳米 ZnO 薄膜。这与 XPS 研究结果一致。

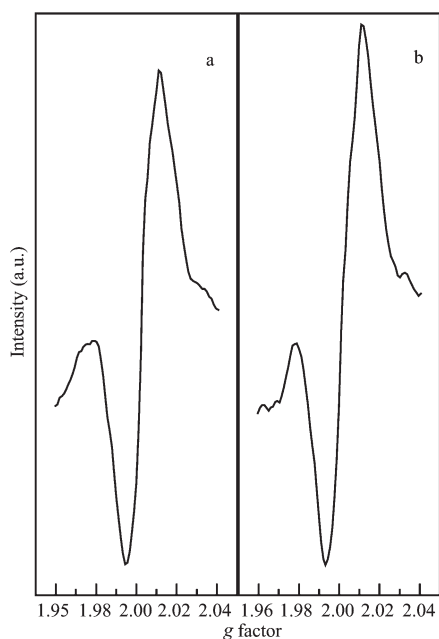
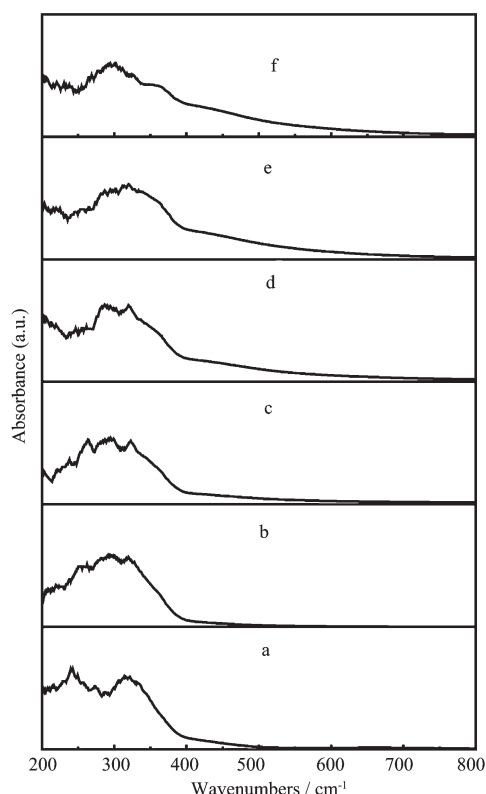


图 4 纳米 ZnO 薄膜(a)和银沉积量为 $0.0182 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的 Ag-ZnO 薄膜(b)的 ESR

Fig.4 ESR of the nano-ZnO film(a) and nanometer Ag-ZnO film at a Ag loading of $0.0182 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b)

2.4 纳米 Ag-ZnO 薄膜的 UV-Vis 分析

从图 5 中可以看出,随着银沉积量的增大,纳米 ZnO 薄膜的特征吸收峰逐渐减弱,而单质银的特征吸收峰则逐渐增强。可能是因为随着银沉积量的增大,ZnO 薄膜表面逐渐被银覆盖造成的。可见,纳米 Ag-ZnO 薄膜的紫外可见吸收光谱是纳米银粒子与纳米 ZnO 薄膜共同作用的结果。300 nm 左右的吸收



a: the nano-ZnO film, b: nanometer Ag-ZnO film at a Ag loading of $0.0048 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, c: nanometer Ag-ZnO film at a Ag loading of $0.0100 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, d: nanometer Ag-ZnO film at a Ag loading of $0.0182 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, e: nanometer Ag-ZnO film at a Ag loading of $0.0320 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, f: nanometer Ag-ZnO film at a Ag loading of $0.0724 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$

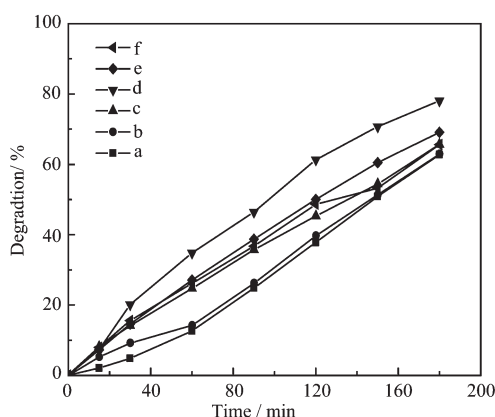
图 5 不同银沉积量的 Ag-ZnO 薄膜的紫外-可见光谱

Fig.5 UV-Vis absorption spectra of Ag-ZnO thin films with different Ag loadings

峰可能是纳米 Ag 的等离子体共振吸收峰,并且该峰随着银沉积量的增加逐渐增强。

2.5 银的负载量对纳米 ZnO 薄膜的光催化性能影响

图 6 为光还原沉积法制备的纳米 Ag-ZnO 薄膜中不同 Ag 含量对甲基橙催化降解效果的影响。结果表明,当含 Ag 沉积量为 $0.0182 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,光催化效果最好,这可能是因为是在紫外光照射下光生电子向 Ag 颗粒上迁移并富集,促进了光生电子与空穴的分离,从而提高了光催化反应的效率。当 ZnO 表面沉积的 Ag 过低时,光生电子与空穴的有效分离未能达到最佳程度,而 ZnO 表面沉积的 Ag 过多时,光子难以进入半导体材料的价带,阻碍了价带上的电子向导带跃迁,故反而导致光催化效果降低。



a: the nano-ZnO film, b: nanometer Ag-ZnO film at a Ag loading of $0.0048 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, c: nanometer Ag-ZnO film at a Ag loading of $0.0100 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, d: nanometer Ag-ZnO film at a Ag loading of $0.0182 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, e: nanometer Ag-ZnO film at a Ag loading of $0.0320 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, f: nanometer Ag-ZnO film at a Ag loading of $0.0724 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$

图 6 不同银沉积量的 Ag-ZnO 薄膜对甲基橙催化降解曲线

Fig 6 Ultraviolet-visible absorption spectra of Ag-ZnO thin films with different Ag loadings

2.6 光沉积机理

氧化锌还原银离子有两种机理,一种为直接还原机理,即氧化锌价带上电子(e^-)吸收紫外光跃迁到其导带上,而在价带留下空穴(h^+),导带上的电子为强还原剂可将 Ag^+ 还原为 Ag ; 根据文献^[20],另一种为间接还原机理,即氧化锌价带上电子(e^-)吸收紫外光跃迁到其导带上,而在价带留下空穴(h^+),价带空穴为强氧化剂将甲醇氧化为甲醛或甲酸等。然后,生成甲醛再将 Ag^+ 还原为 Ag 。而本实验未加入任何还原剂或牺牲剂,本实验中氧化锌还原银离子是以直接还原机理为主。

2.7 纳米 Ag-ZnO 薄膜光催化机理

纳米 ZnO 薄膜 B 表面和贵金属银 A 接触时,受到紫外光的照射,B 中存在着大量的电子和大量的空穴,贵金属 A 中仅有极少量的自由电子,所以电子便从浓度高的 B 中向浓度低的 A 中扩散。显然,金属 A 中没有空穴,也就不存在空穴自 A 向 B 的扩散运动。随着电子不断从 B 扩散到 A,B 表面电子浓度表面逐渐降低,表面电中性被破坏,于是就形成势垒,其电场方向为 $B \rightarrow A$ 。但在该电场作用之下,A 中的电子也会产生从 $A \rightarrow B$ 的漂移运动,从而削弱了由于扩散运动而形成的电场。当建立起一定宽度的空间电荷区后,电场引起的电子漂移运动和浓度不同引起的电子扩散运动达到相对的平衡,便形成了

肖特基势垒。正因为肖特基势垒使纳米银成为俘获光生电子的有效陷阱,这样在紫外光照射下光生电子向 Ag 颗粒上迁移并富集,一方面使光生电子-空穴在表面的分离效率提高了,另一方面光生电子的富集,加速了吸附氧生成超氧负离子 O_2^- 。和薄膜吸附氧的能力,从而提高了光催化反应的效率;同时,由 XPS 分析银离子作为电子的受体只有吸附在晶格氧上,晶格氧的含量有所下降,而表面羟基氧和吸附氧的含量显著增加。也就是说晶格氧减少或者说氧空位增加可能促进表面羟基化和氧的吸附;表面羟基是光生空穴的捕获剂,可生成活性物种 $\cdot\text{OH}$;氧空位的增多又能促进样品对氧气的吸附,进一步生成超氧负离子 O_2^- 。这些活性物种在吸附相和溶液都可以加速有机物的分解。从而提高了光催化反应效率。光催化机理图见图 7。

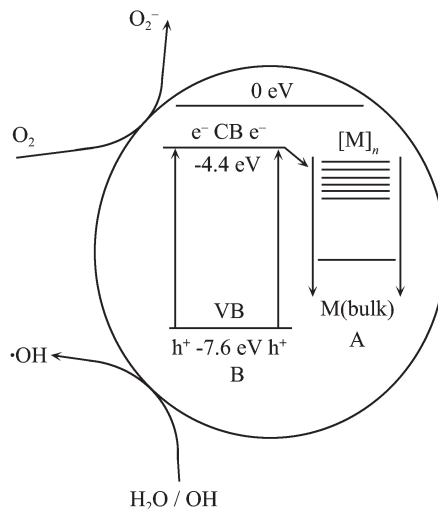


图7 纳米 Ag-ZnO 薄膜光催化机理图

Fig.7 Schematic diagram of photocatalytic reaction on Ag-ZnO thin films

3 结 论

采用溶胶-凝胶法和表面光还原沉积贵金属法结合制备出 Ag 改性的纳米 ZnO 薄膜。银的沉积量为 $0.0182 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的纳米 Ag-ZnO 薄膜的光催化活性最高,在紫外光照射 3 h 后甲基橙降解率约为 78%,而纳米 ZnO 薄膜仅约为 62%。同时,用该方法制备纳米 Ag-ZnO 薄膜,具有不易流失、便于回收、无二次污染,且催化效果显著的特点。

参考文献:

- [1] Sano T, Negishi N, Uchino K, et al. *J. Photochem. Photobiol.*

- A: *Chem.*, **2003**,**160**:93~98
- [2] GAO Hai-Xia(高海霞), CHENG Guo-Feng(程国峰), CHENG Rong-Ming(成荣明). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(05):872~876
- [3] LU Wen-Sheng(鲁文升), XIAO Guang-Can(肖光参), LI Dan-Zhen(李旦振), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(10):1495~1499
- [4] LI Xiu-Ting(李秀婷), LIU Li-Fen(柳丽芬), YANG Feng-Lin(杨凤林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(07):1180~1186
- [5] REN Xue-Chang(任学昌), SHI Zai-Feng(史载锋), KONG Lin-Ren(孔令仁). *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2006**,**27**(09):815~822
- [6] SHU Dong(舒 东), HE Chun(何 春), GUO Hai-Fu(郭海福). *Fine Chemicals (Jinxi Huagong)*, **2004**,**21**(06):421~424
- [7] Wang R H, Xin H Z, Yang Y, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2004**, **227**:312~317
- [8] Zheng Y H, Zheng L R, Zhan Y Y, et al. *Inorg. Chem*, **2007**, **46**:6980~6986
- [9] Height M J, Pratsinis S E, Mekasuwandumrong O, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2006**,**63**:305~312
- [10] Jing L Q, Wang D J, Wang B Q, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**,**244**:193~200
- [11] Zhang Y Y, Mu J. *Colloid and Interface Science*, **2007**,**309**: 478~484
- [12] ZHANG Jing-Feng(张靖峰), DU Zhi-Ping(杜志平), ZHAO Yong-Hong(赵永红), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2007**,**28**(05):457~462
- [13] JIN Li-Qiang(井立强), CAI Wei-Ming(蔡伟民), SUN Xiao-Jun(孙晓君), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2002**,**23**(04):336~340
- [14] ZHOU Guang(周 广), DENG Jian-Cheng(邓建成), WANG Sheng-Wen(王升文). *Chem. Reag. (Huaxue Shiji)*, **2007**,**29**(05):265~68
- [15] SHAO Zhong-Bao(邵忠宝), WANG Cheng-Yan(王成艳), CHEN Xue-Bin(陈雪冰), et al. *Chin. J. Mater. Res. (Cailiao Yanjiu Xuebao)*, **2005**,**190**(01):59~63
- [16] Chen S H, Nicke U. *Chem. Commun.*, **1996**,**10**(02):133~134
- [17] SUN Wang-Dian(孙汪典), WANG Ying-Lian(王英连). *Chin. J. Vac. Sci. Technol. (Zhenkong Kexue Yu Jishu Xuebao)*, **2007**,**27**(04):309~311
- [18] Kang Y S, Hugh J D, Manus M C, et al. *J. Phys. Chem.*, **1994**,**98**(03):1044~1048
- [19] Okazaki M, Shiga Takeshi, Sakata Shigera, et al. *J. Phys. Chem.*, **1988**,**92**(06):1402~1404.
- [20] WANG Sen-Lin(王 森林). *Chinese Journal of Huaqiao University (Natural Science) (Huaqiao Daxue Xuebao)*, **2004**, **25**:263~265