

碳纳米粒子:合成及可见光催化降解萘酚绿

李 锋¹ 王桂燕^{*2} 李永波¹ 赵 军¹ 李洪仁¹

(¹ 沈阳大学师范学院, 沈阳 110044)

(² 沈阳药科大学制药工程学院, 沈阳 110016)

摘要: 以酒石酸和酪氨酸为起始反应物, 乙二醇为溶剂, 采用溶剂热法一步合成了高发光强度的碳纳米粒子。利用 XRD、TEM、FTIR 和荧光光谱对碳纳米粒子的物相、形貌和粒径、表面基团及发光性能进行了表征。结果表明, 合成的碳纳米粒子为粒径分布集中的球形, 粒径 10~30 nm, 分散性好, 表面富含 -COOH、-OH 等官能团, 具有激发波长依赖的光致发光特性。考察了反应温度、酒石酸与酪氨酸质量比对碳纳米粒子发光性能的影响。研究了碳纳米粒子/H₂O₂ 催化体系对萘酚绿的降解性能, 结果表明: 130 mg·L⁻¹ 的萘酚绿溶液, 可见光照射 3.5 h 降解率可以达到 96%。荧光光谱法表征指明降解过程中有羟基自由基生成。

关键词: 碳纳米粒子; 溶剂热法; 发光; 光催化

中图分类号: O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)08-1783-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.268

Carbon Nanoparticles: Synthesis and Degradation of Naphthol Green under Visible Light Irradiation

LI Feng¹ WANG Gui-Yan^{*2} LI Yong-Bo¹ ZHAO Jun¹ LI Hong-Ren¹

(¹Normal College, ShenYang University, Shenyang 110044, China)

(²School of Pharmaceutical Engineering, ShenYang Pharmaceutical University, Shenyang 110044, China)

Abstract: Strong photoluminescent carbon nanoparticles (CNPs) were synthesized by one-pot solvothermal method using tartaric acid and tyrosine as starting materials and ethylene glycol as solvent. The as-prepared CNPs were characterized by XRD, TEM, FTIR and fluorescence spectroscopy (FL). The results show that the CNPs are well dispersed and narrowly distributed amorphous and spherical particles with diameter of 10~30 nm. The CNPs are rich in hydroxyl and carboxyl groups on the surface with highly hydrophilic nature. The emission wavelength of CNPs depends on the excitation wavelength. The effects of reaction temperature and the mass ratio of tartaric acid to tyrosine on emission intensity of the CNPs were also investigated. The CNPs also show excellent photocatalytic performance for photodegradation of naphthol green (NG) under visible light in the presence of H₂O₂. The results indicate that the degradation efficiency of NG reaches 96% with initial concentration of 130 mg·L⁻¹ within 3.5 h. The hydroxyl radicals ($\cdot$ OH) are detected in the reaction.

Key words: carbon nanoparticles; solvothermal method; luminescence; photocatalysis

光催化氧化还原反应技术在新能源、绿色化学及环境领域有着重要的应用前景。以 TiO₂ 为代表的半导体光催化材料, 可以将生化性差、难降解的有

机污染物彻底氧化为 H₂O、CO₂ 等小分子^[1-2]。此法能处理多种污染物, 适用范围广。但是, TiO₂ 只能吸收利用太阳光谱中少量的紫外光, 太阳光利用率和量

收稿日期: 2013-12-12。收修改稿日期: 2014-05-18。

国家自然科学基金(No.51272162), 沈阳市科技局(No.F12-277-1-50)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wangguiyan2004@126.com, Tel: 13478351803

子效率低,必须进行掺杂改性才能实现其对可见光的响应^[3]。碳纳米材料作为新型的发光材料,具有良好发光稳定性、无光闪烁现象,优良的水溶性和生物相容性以及低毒性和激发波长依赖的发光性能^[4-6]。近年来,发光碳纳米材料已经成功应用于生命科学领域的免疫标记及活体成像^[7-9]。同时,光激发的碳纳米材料也是优良的电子受体和电子供体,使其在光催化降解有机染料和光电子器件方面具有巨大的应用前景^[10-11]。

目前,碳纳米材料的制备方法主要有激光消融法^[12]、电化学氧化法^[13]、微波法^[14]、超声合成法^[15]、强酸氧化法^[16]等。以上方法往往需要昂贵的仪器、严格的实验条件,而制备出的碳纳米粒子产率低、分离困难,导致发光碳纳米材料的合成难以规模化生产。溶剂热法相比以上方法,对实验设备要求不高,操作方便,环境友好,可以有效控制产物的形貌和粒径,能够大量制备。另一方面,为了提高碳纳米材料的发光性能,多采用 PEG 等作为修饰剂,对碳纳米材料进行后续表面钝化处理^[17-18]。

本工作以酒石酸和酪氨酸为起始反应物、乙二醇为溶剂,利用溶剂热法一步合成了高发光强度的碳纳米粒子。萘酚绿(Naphthol Green, NG)是一种染色剂,其分子结构中含有一个磺酸基,因此萘酚绿有良好的水溶性。分子中的萘环是较稳定的基团,不易氧化降解,萘酚绿可认为是一种可溶解性的难降解有机物^[19]。以萘酚绿作为待降解物,考察了制备的碳纳米粒子在可见光照射下对萘酚绿的降解性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

酒石酸、酪氨酸、乙二醇、萘酚绿、双氧水、香豆素、壳聚糖、铁氰化钾、亚铁氰化钾、氯化钾均为分析纯试剂,购自国药集团化学试剂有限公司。

X' Pert Pro MDP 衍射仪 (PW3040/60, 荷兰 PAnalytical B.V.), Flash EA1112 元素分析仪(意大利 Thermo 公司), H-7650 透射电子显微镜 (日本 HITACHI 公司, 工作电压 100 kV), Spectrum One FTIR 红外光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司), LS-55 荧光分光光度计(美国 Perkin Elmer 公司), UV-2100 紫外分光光度计(北京瑞利公司), LK9805 电化学分析仪(天津市兰力科电子高技术有限公司), HN101-0A 数显电热恒温干燥箱 (南通沪南科学仪器有限公

司), 50 mL 高压反应釜(巩义市予华仪器有限公司), 150 W 氙灯。

1.2 碳纳米粒子的合成

采用溶剂热法合成: 0.50 g 酒石酸和 0.25 g 酪氨酸加入 30 mL 乙二醇中搅拌均匀后转入 50 mL 反应釜中, 在 180 °C 下反应 6 h, 取出冷却至室温得到碳纳米粒子溶液。

1.3 光催化降解反应

以萘酚绿作为待降解物, 在模拟太阳光照射下考察碳纳米粒子的催化活性。1.0 mL 碳纳米粒子溶液和 0.80 mL H₂O₂(30%) 加入到 50.0 mL 萘酚绿(130 mg·L⁻¹) 溶液中。混合溶液透明均一, 呈黄绿色, 并在黑暗无光条件下搅拌 30 min, 使萘酚绿分子和碳纳米粒子表面之间达到吸附-脱附平衡。混合溶液磁力搅拌下用 150 W 氙灯进行光照射, 定时取样通过紫外-可见分光光度计测量萘酚绿在 715 nm 处的吸光度来检测萘酚绿的剩余浓度。通过以下的方程计算其降解率。

$$\text{降解率 } \eta = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%$$

式中: A_0 为萘酚绿溶液起始吸光度, A 为不同 t 时刻萘酚绿溶液吸光度值。

1.4 羟基自由基的测定

参考文献^[20,21], 以 1.0 mmol·L⁻¹ 香豆素为探针分子, 荧光光谱法检测在可见光照射下, 碳纳米粒子/H₂O₂ 催化体系产生的·OH 与香豆素分子生成的 7-羟基香豆素在 456 nm 附近的荧光强度。

1.5 循环伏安测试

采用三电极系统进行循环伏安测试^[22], 修饰的玻碳电极作为工作电极, 铂片电极作为对电极, Ag/AgCl 电极(饱和 KCl 溶液)作为参比电极。测试在 1 mol·L⁻¹ 的 KCl 和 5 mmol·L⁻¹ 的 [Fe(CN)₆]⁴⁻/ [Fe(CN)₆]³⁻ 溶液中进行。扫描范围为 -0.4~0.8 V, 扫描速率为 10 mV·s⁻¹。

玻碳电极的制备方法如下:

用微量注射器将 8 μL 碳纳米粒子溶液滴涂于处理好的玻碳电极表面, 在自然状态下干燥, 再用微量注射器将 5 μL(1.0%) 的壳聚糖溶液滴涂于已干的碳纳米粒子薄膜上, 让样品固定在电极表面, 干燥之后进行测试。

2 结果与讨论

以酒石酸和酪氨酸为起始反应物, 乙二醇为溶

剂,应用溶剂热法合成碳纳米粒子制备过程如图 1 所示。实验过程中,在溶剂热法提供的高温高压条件下,酒石酸分子和酪氨酸分子之间能够发生脱水作用形成中间产物。这些中间产物可以发生进一步的碳化,最后形成非晶态的碳纳米粒子。

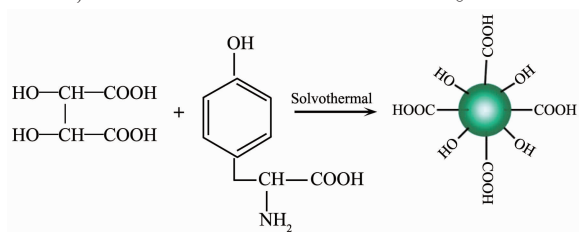


图 1 碳纳米粒子的形成示意图

Fig.1 Schematic diagram for synthesizing CNPs

2.1 XRD 表征

图 2 为制备的碳纳米粒子的 X 射线衍射图,在 $2\theta=20^\circ$ 左右有一个很宽的峰,这个峰是碳的无定形态的特征峰^[23]。元素分析结果显示该碳纳米粒子含有:57.93% C,3.84% N,4.94% H 和 33.02% O。碳纳米粒子中有一定比例的 H 和 O,说明碳化过程是不完全的。元素分析与 XRD 结果相吻合,说明碳纳米粒子主要是由碳元素组成的,即碳纳米粒子的主要骨架是碳,暗示合成的碳纳米粒子带有较丰富的含氧官能团。

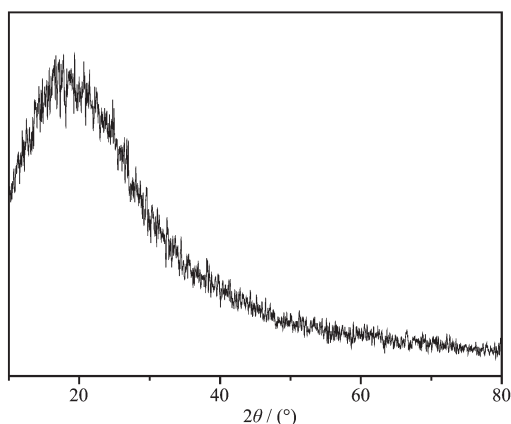


图 2 碳纳米粒子的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of CNPs

2.2 TEM 表征

碳纳米粒子的透射电镜照片如图 3 所示,该法合成的碳纳米粒子形貌为均一的球形,粒径 10~30 nm,分散性良好,无团聚现象,说明酒石酸与酪氨酸为反应物可以制备出具有良好的分散性的碳纳米粒子。

2.3 红外表征

为了进一步表征碳纳米粒子的性质,测定了其

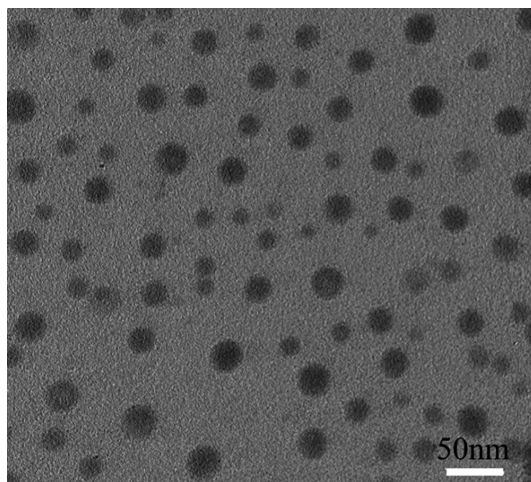


图 3 碳纳米粒子的 TEM 图

Fig.3 TEM image of CNPs

红外光谱。如图 4 所示,3 421 cm^{-1} 归属于为-OH 和 N-H 的伸缩振动,1 753 cm^{-1} 归属于羧基 C=O 伸缩振动,1 638 cm^{-1} 为酰胺 C=O 伸缩振动,1 522 cm^{-1} 为酰胺 N-H 的弯曲振动,1 457 cm^{-1} 归属酰胺 C-N 伸缩振动。红外光谱表明,碳纳米粒子表面有-COOH、-OH 等亲水性基团,与元素分析结果一致。这些含氧基团的存在也使碳纳米粒子具有良好的水分散性,这一性质使其在水相反应中能更好的应用。特别需要指出的是,由红外光谱中出现的酰胺键的特征峰,可以判断碳纳米粒子合成过程中,酒石酸分子中的部分羧基与酪氨酸分子中的氨基发生了反应。

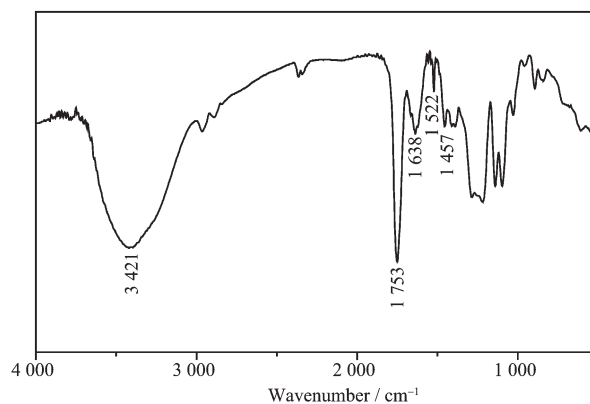


图 4 碳纳米粒子的 FTIR 谱

Fig.4 FTIR spectrum of CNPs

2.4 碳纳米粒子的发光性能

2.4.1 反应温度的影响

控制其他反应条件 (0.50 g 酒石酸和 0.25 g 酪氨酸,30 mL 乙二醇,反应时间 6 h) 不变,考察了反应温度对碳纳米粒子发光性能的影响。如图 5 所

示,随着反应温度的升高,碳纳米粒子的发光强度显著增强,在反应温度为 180 °C 时所合成碳纳米粒子的发光强度最高。溶剂热合成过程中的高温高压环境,为酒石酸和酪氨酸分子之间的反应提供了所需的基本条件。因此,反应温度对于产物的光学性能是一个重要的影响因素。当温度低于 180 °C 时,碳纳米粒子的形成较为缓慢,发光强度较低;实验中观察到当反应温度为 120 °C 时,反应后的溶液澄清透明,说明反应不能进行。鉴于明显的发光强度优势,实验中选择反应温度为 180 °C。

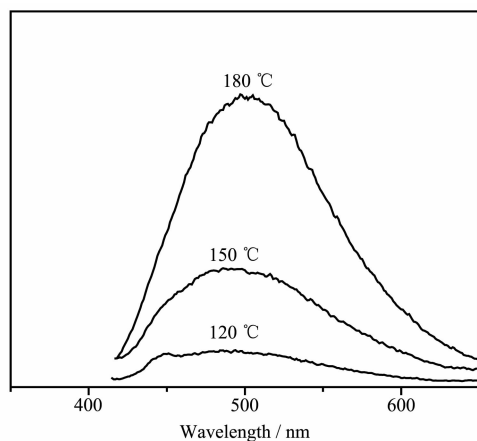


图 5 不同反应温度下合成的碳纳米粒子发射光谱图
Fig.5 Emission spectra of CNPs synthesized at different reaction temperatures

2.4.2 反应物配比的影响

固定反应温度为 180 °C,反应时间为 6 h,考察了酒石酸与酪氨酸的质量比对碳纳米粒子发光强度的影响。如图 6 所示,单纯的酒石酸或酪氨酸制备出的碳纳米粒子的发光强度都很弱,而酒石酸与酪氨酸按一定质量比反应后,合成出的碳纳米粒子的发光强度显著增强。当酒石酸和酪氨酸的质量比为 2:1 时,碳纳米粒子的发光强度较高,继续增加酪氨酸的质量比不会使碳纳米粒子的发光强度有明显的增强。

碳纳米粒子发光性能受其组成、结构和粒径的影响^[24]。在合成过程中,酒石酸和酪氨酸在高温高压溶剂热作用下发生碳化,交联成核,从而形成具有发光性能的碳纳米粒子。这一过程中,酪氨酸中的氨基可以与酒石酸分子中的羧基反应生成酰胺键。不同质量比的酒石酸与酪氨酸在合成过程中形成的酰胺键的数量会不同,这样制备出的碳纳米粒子的组成和表面态就存在差异。我们认为这种结构和表面态的差异是导致不同质量比的酒石酸和酪氨

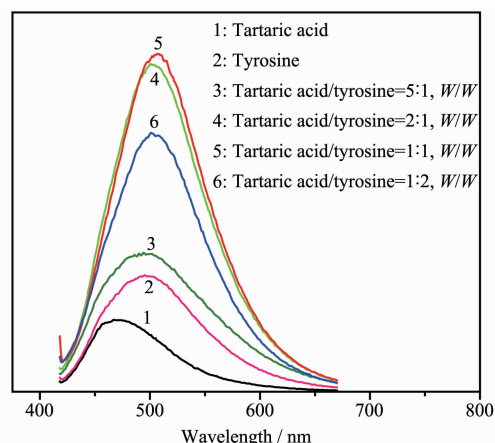


图 6 不同质量比的酒石酸与酪氨酸对碳纳米粒子发光强度的影响

Fig.6 Effect of different mass ratio of tartaric acid to tyrosine on the emission intensity of CNPs

酸反应得到的碳纳米粒子发光强度不同的主要原因。

2.4.3 碳纳米粒子的发光光谱

图 7(a)显示了碳纳米粒子溶液典型的紫外-可见吸收光谱,最大吸收波长 274 nm 处的强吸收峰是由于碳纳米粒子表面芳香环结构的 $\pi-\pi$ 跃迁产生^[15]。如图 7(b)所示,碳纳米粒子的最佳激发波长在 417 nm 附近,最佳发射波长在 501 nm 附近,Stokes 位移达 84 nm。碳纳米粒子激发与发射波长之间的 Stokes 位移越大,越有利于成像标记中成像靶信号与背景信号的区分。

碳纳米粒子的激发波长范围从 340 到 500 nm (图 7(b)),从图 8 可见,对应的最大发射峰位逐渐红

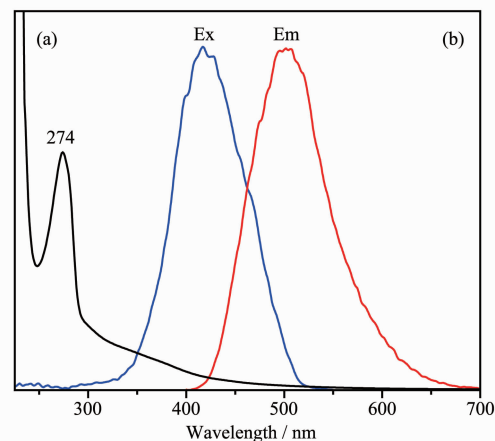


图 7 碳纳米粒子的 UV-Vis 吸收光谱(a)和最佳激发与发射光谱(b)

Fig.7 UV absorption (a) and the optimal excitation and emission spectrum (b) of the CNPs

移,发光强度先随激发波长的增长而增强,后逐渐变弱。这一特性与文献报道相符^[25],说明碳纳米粒子具备荧光发射与激发波长的依赖性。其可能的原因是碳纳米粒子在合成过程中,酒石酸与酪氨酸以不同的方式结合产生不同结构和表面不同的发射位点或者粒径的不均匀分布造成的^[26]。

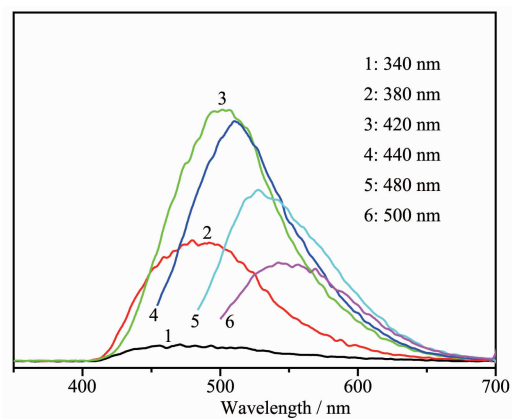


图 8 碳纳米粒子在不同激发波长下的发射光谱

Fig.8 Emission spectra of CNPs at various excitation wavelengths

2.5 碳纳米粒子的催化活性

图 9 为商业催化剂 P25 修饰电极和碳纳米粒子修饰电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 和 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 溶液中的循环伏安曲线。从图 9 可知,电解中出现了较强的氧化峰和还原峰。与 P25 修饰电极相比,碳纳米粒子修饰电极的还原电位正移,氧化峰电位负移,峰电位差明显减小,峰电流显著增大,说明碳纳米粒子比 P25 具有更强的氧化还原能力和更快的电子转移速率^[22],能

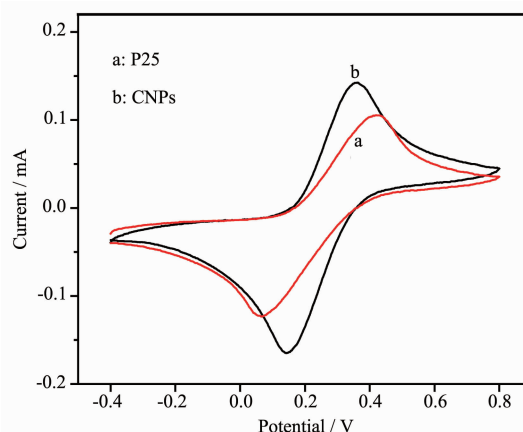


图 9 P25 和 CNPs 膜电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl+ $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 溶液中的循环伏安曲线

Fig.9 Cyclic voltammograms of the P25 and CNPs in solution of $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl+ $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

够表现出优越的光催化性质。

为了考察碳纳米粒子的催化活性,研究了其在可见光照射下对萘酚绿的降解性能。图 10(a)为碳纳米粒子/ H_2O_2 在可见光照射时萘酚绿溶液的吸收光谱变化图。萘酚绿在 715 nm 处显示出最大吸收峰,在可见光照射下,这个峰强度快速下降,这表明萘酚绿分子被催化分解。光照 3.5 h 后,萘酚绿的最大吸收峰几乎完全消失,暗示着分子中生色团结构的破坏。图 10(b)为不同催化体系的光催化活性对照图。由图可见,在可见光照射下, $130 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 萘酚绿溶液,在单独的碳纳米粒子、 H_2O_2 催化下,6 h 降解率只有 6%和 24%;在商业 P25/ H_2O_2 催化体系中,6 h 降解率提高到 48%;而碳纳米粒子/ H_2O_2 催化体

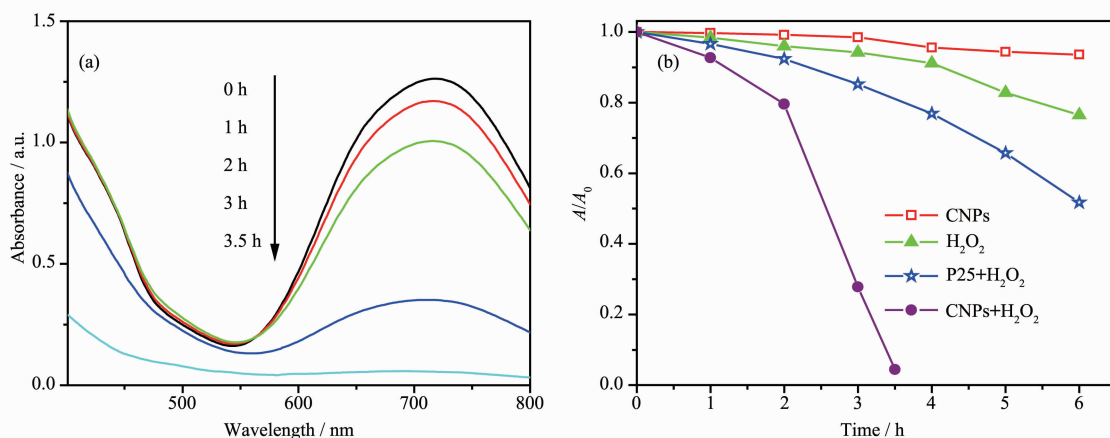


图 10 (a) 萘酚绿在 CNPs + H_2O_2 光催化降解过程中的紫外-可见吸收光谱曲线变化图,(b) 不同催化体系萘酚绿的降解曲线:(□) CNPs, (▲) H_2O_2 , (☆) P25+ H_2O_2 , (●) CNPs+ H_2O_2

Fig.10 (a) Change in the absorption of NG solutions in the presence of CNPs+ H_2O_2 and (b) comparison of photocatalytic activity for NG with different catalysts: (□) CNPs, (▲) H_2O_2 , (☆) P25+ H_2O_2 , (●) CNPs+ H_2O_2

系, 3.5 h 的降解率可以达到 96%。这表明合成的碳纳米粒子在 H_2O_2 的协同作用下, 对萘酚绿的催化降解性能明显优于商业催化剂 P25, 与循环伏安测试结果相符合。

一般认为 $\cdot\text{OH}$ 是光催化氧化反应过程中最主要的活性物种。然而, $\cdot\text{OH}$ 是一种反应活性高且存在寿命短的活性物种, 导致其很难直接检测。最近, 已有文献报道 $\cdot\text{OH}$ 能和一些无荧光或荧光很弱的分子, 例如, 香豆素和对苯二甲酸, 形成荧光很强的化合物^[21,27]。因此, 这些分子能够用来检测形成的 $\cdot\text{OH}$ 。香豆素本身无荧光响应, 但是和 $\cdot\text{OH}$ 反应后产生具有荧光特性的 7-羟基香豆素。图 11 显示出在可见光照射下, 碳纳米粒子/ H_2O_2 催化体系在香豆素溶液中荧光变化曲线图。随着光照时间延长, 荧光光谱强度逐渐增强。这表明光催化反应过程中有 $\cdot\text{OH}$ 生成, 且 $\cdot\text{OH}$ 的浓度随时间的延长而增大。该结果揭示出了 $\cdot\text{OH}$ 有可能是光催化反应降解萘酚绿的主要活性物种。

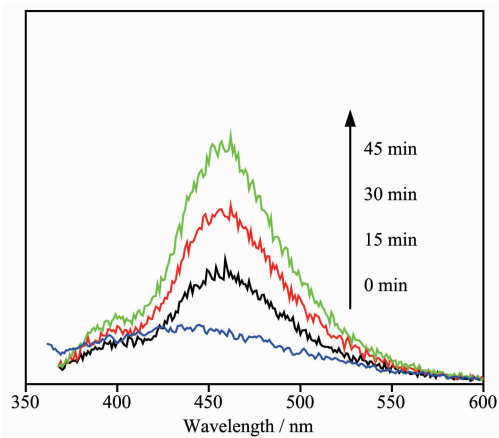


图 11 可见光照射下, 碳纳米粒子/ H_2O_2 在香豆素溶液中的荧光光谱与光照时间关系图

Fig.11 Fluorescence spectral changes under visible light irradiation with increasing time for CNPs/ H_2O_2 in coumarin aqueous solution

基于以上结果, 合成的碳纳米粒子相对于商业催化剂 P25 显示出更好的氧化还原能力和更高的可见光催化性能。碳纳米材料是优异的电子供体和受体, 在可见光照射下, 碳纳米粒子会产生光生电子^[28]。由于碳纳米材料优异的电子传导特性, 光生电子可以很容易地迁移至碳纳米粒子的表面并将电子转移给吸附在表面的 H_2O_2 , 生成具有强氧化性的活性物种 ($\cdot\text{OH}$)。在多相光催化反应系统中, 光诱导产生的反应发生在催化剂的表面。合成的碳纳米

粒子能够很好的分散在水中, 从 TEM 照片还可以看出, 碳纳米粒子的粒径相当的小而且分布集中, 因而表面积较大。所以, 生成的 $\cdot\text{OH}$ 能够与萘酚绿分子充分的接触, 从而快速的发生反应使其迅速降解。

3 结 论

以酒石酸和酪氨酸为反应物, 溶剂热法一步合成了水溶性、具有良好的分散性、高发光强度的碳纳米粒子。碳纳米粒子的发光强度受反应温度、酒石酸与酪氨酸质量比的影响, 在反应温度为 180 $^{\circ}\text{C}$, 酒石酸与酪氨酸质量比为 2:1 时, 发光强度较高。碳纳米粒子/ H_2O_2 对萘酚绿的降解是由羟基自由基引发的。通过萘酚绿的降解实验发现, 1.0 mL 碳纳米粒子溶液和 0.8 mL H_2O_2 在可见光照射下, 3.5 h 可将 $130 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的萘酚绿降解 96%。碳纳米粒子相对于商业催化剂 P25 显示出更好的氧化还原能力和更高的可见光催化活性。

参考文献:

- [1] Sun M, Chen G D, Zhang Y K, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**, *51*:2897-2903
- [2] Girish Kumar S, Gomathi Devi L. *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*:13211-13241
- [3] Ding S J, Yin X, Lü X J, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, *4*:306-311
- [4] HUANG Huai-Qing(黄淮青), ZENG Ping(曾萍), HAN Bao-Fu(韩宝福), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**, *28*(1):13-19
- [5] Wang C F, Wu X, Li X P, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*:15522-15525
- [6] Yin B D, Deng J H, Peng X, et al. *Analyst*, **2013**, *138*:6551-6557
- [7] Goh E J, Kim K S, Kim Y R, et al. *Biomacromolecules*, **2012**, *13*:2554-2561
- [8] Yang S T, Cao L, Luo P G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*:11308-11309
- [9] Zhang Y Q, Ma D K, Zhuang Y, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*:16714-16718
- [10] Li H T, Kang Z H, Liu Y, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*:24230-24253
- [11] Li L L, Wu G H, Yang G H. *Nanoscale*, **2013**, *5*:4015-4039
- [12] Li X Y, Wang H Q, Shimizu Y. *Chem. Commun.*, **2011**, *47*:932-934

- [13]Li H T, He X D, Kang Z H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**,**49**:4430-4434
- [14]Jiang J, He Y, Li S Y. *Chem. Commun.*, **2012**,**48**:9634-9636
- [15]Ma Z, Ming H, Huang H, et al. *New J. Chem.*, **2012**,**36**:861-864
- [16]Nurunnabi M, Khatun Z, Reeck G R, et al. *Chem. Commun.*, **2013**,**49**:5079-5081
- [17]Shen J H, Zhu Y H, Yang X L, et al. *New J. Chem.*, **2012**, **36**:97-101
- [18]Liu C J, Zhang P, Tian F, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**: 13163-13167
- [19]LI Wen-Jing(李文静), SHI Lai-Shun(施来顺), LIU Yan-Pu (刘艳璞), et al. *J. Shandong University: Engineering Science* (山东大学学报:工学版), **2008**,**38**(6):76-81
- [20]Xiang Q J, Yu J G, Wong P K. *J. Colloid Interface Sci.*, **2011**,**357**:163-167
- [21]YANG Jing(杨静), CUI Shi-Hai(崔世海), LIAN Hong-Zhen (练鸿振). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29** (10):2043-2048
- [22]Ming H, Ma Z, Liu Y, et al. *Dalton Trans.*, **2012**,**41**:9526-9531
- [23]Yang Y H, Cui J H, Zheng M T, et al. *Chem. Commun.*, **2012**,**48**:380-382
- [24]Qu S N, Wang X Y, Lu Q P, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**,**51**:12215-12218
- [25]Zhu S J, Zhang J H, Qiao C Y, et al. *Chem. Commun.*, **2011**,**47**:6858-6860
- [26]Zhao Q L, Zhang Z L, Huang B H, et al. *Chem. Commun.*, **2008**,**41**:5116-5118
- [27]Xiang Q J, Yu J G, Wang W G, et al. *Chem. Commun.*, **2011**,**47**:6906-6908
- [28]Wang X, Cao L, Lu F S, et al. *Chem. Commun.*, **2009**,**7**: 3774-3776