PVP 分散制备 ZnO 量子点及其光谱特性*

董林1,庄稼1,冷帅1,王辛喻1,江涛2,邹剑1,刘猛1

(1 西南石油大学材料科学与工程学院,成都 610500;2 成都华气厚普机电设备股份有限公司,成都 610100)

摘要 以ZnAc₂ • 2H₂O为原料,在非水条件下引入聚乙烯吡咯烷酮(PVP)分散剂,通过80 ℃回流3h形成 前驱物,然后在50 ℃与LiOH•H₂O反应,制备出小尺寸、单分散、稳定性高的ZnO量子点。探究了PVP包覆ZnO 量子点的形成机理,以及PVP加量、体系温度、陈化时间与ZnO量子点的半径大小和稳定性之间的关系。采用TEM 和XRD对制备产物的形貌和物相组成进行了表征,以紫外-可见分光光度计和荧光光谱仪研究了所合成ZnO量子点 的光学特性。

关键词 ZnO 量子点 分散剂 聚乙烯吡咯烷酮 光学特性 非水体系 中图分类号:O611.62;O635.1 **文献标识码:**A

Preparation of ZnO Quantum Dots by PVP Dispersing and Its Optic Properties

DONG Lin¹, ZHUANG Jia¹, LENG Shuai¹, WANG Xinyu¹, JIANG Tao², ZOU Jian¹, LIU Meng¹

(1 School of Materials Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500;2 Chengdu Huaqi Houpu Machine Electricity Technology Co., Ltd., Chengdu 610100)

Abstract The ZnO quantum dots with small size, good dispersion, high stability were prepared by the reaction of ZnO precursor and LiOH • H_2O at 50 °C. The ZnO precursor was prepared with ZnAc₂ • $2H_2O$ and polyvinyl pyrrolidone (PVP) by a refluxing method in the non-aqueous solution at 80 °C for 3 h. The relationship among the additive amount of PVP, the system temperature, the aging time, the average size and the stability of ZnO quantum dots were studied and the formation mechanism of PVP-coated ZnO quantum dots were also researched. The morphology and phase composition of the products were characterized by TEM and XRD, and the optical properties were analyzed by UV-Vis spectrophotometer and spectrofluorophotometer.

Key words ZnO quantum dots, dispersing agent, polyvinyl pyrrolidone, optic properties, non-aqueous system

0 引言

目前量子点所具有的尺寸效应、表面效应和其它特殊性 质已成为重要的研究课题。近期人们正致力于采用不同的 方法制备具有良好性质的量子点^[1-4]。ZnO量子点是近年 来被研究的重要量子点之一,原因在于它具有宽带隙、高化 学稳定性和热稳定性,在大气中不易被氧化,与Ⅲ-V族氮化 物和Ⅱ-VI族硒化物相比,其材料的优越性是其它材料所无法 比拟的。作为一种新的宽禁带半导体激光器材料,ZnO已经 显示出独特的优越性,并由于其与 GaN 材料深入研究所产 生的相关性而进一步受到重视,因此 ZnO量子点的制备方法 和技术是目前研究的热点课题^[5-8]。另外,对于检测生物分 子,人们正在力图采用 ZnO量子点替代 CdSe、CdTe 等材 料^[9-11]作为生物分子的荧光标记物,以避免毒性影响和提高 检测效率。这就要求制备出粒度小、均匀性好、分散度高、稳 定性好的 ZnO量子点体系。目前已有报道采用非水溶液体 系和水溶液体系制备 ZnO 量子点^[12],这两种方法各有所长, 但也各自存在不足。非水溶液体系中制备的 ZnO 量子点粒 径微小、粒度均匀、能产生明显的量子限域效应,但其稳定性 不够理想,原因在于不易保存,随陈化时间的延长,容易发生 团聚,粒径逐渐增大。本研究针对该问题,在非水溶液中利 用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为分散剂,直接在聚合物的网格 结构中构筑出小尺寸、单分散、稳定性高的 ZnO 量子点,同时 研究了 PVP 含量、反应温度等因素对 ZnO 量子点构成尺寸 及发光性能的影响。

1 实验

1.1 试剂

ZnAc₂ • 2H₂O(分子量 219.50),成都科龙化工试剂厂; 聚乙烯吡咯烷酮(PVP,分子量 10000),重庆北碚化学试剂 厂;LiOH • H₂O(分子量 41.96),成都金山化工试剂厂;无水 乙醇(分子量 46.07,成都科龙化工试剂厂)。以上试剂均为

^{*}国家自然科学基金(51102245)

董林:男,硕士生,主要从事无机纳米材料的制备与研究 E-mail:lingfeng1939@163.com 庄稼:通讯作者,男,博士,教授,博士 生导师,主要从事无机纳米材料、新能源材料与器件方面的研究 Tel:028-83037409 E-mail:zj-656@163.com

分析纯。

1.2 仪器

JSF-2100 型场发射透射电子显微镜(日本电子); X 衍 射仪(D/max-III A 型,日本理学电机公司),测量各参数为: Cu 靶 Kα辐射,工作电流 30 mA,工作电压 40 kV,扫描速度 4 (°)/min,步长 0.02°;UV-Visible 紫外-可见分光光度计(美 国 Varian 公司 Cary 100 型);荧光光谱仪(日本岛津公司 RF-5301PC 型,氙灯光源:150 W);Heto-CBN 8-30 超级恒温 水浴箱。

1.3 制备方法

取 2.2 g ZnAc₂ • 2H₂O 置于盛有 100 mL 无水乙醇的反 应瓶中(浓度为 0.1 mol • L⁻¹),在温度为 80 ℃的恒温水浴 锅中回流 3 h(冷凝管上部接有 CaCl₂ 干燥管,防止水蒸气进 入反应体系中),回流后的溶液为无色透明液体。用移液管 量取此溶液 10 mL 置于 100 mL 烧杯中,然后加入一定量的 PVP 溶解,制成 ZnO 前驱体溶液;同时,称取 0.118 g LiOH 加入 10 mL 乙醇中,超声振荡 10 min 加速溶解。将上述 LiOH 溶液逐滴滴加到剧烈搅拌的 ZnO 前驱体溶液中,制得 无色透明的 ZnO 量子点(反应温度为 50 ℃)。此体系为很稳 定的无色透明溶液。

2 结果与讨论

2.1 ZnO 量子点表征

2.1.1 TEM 分析

图 1 是在 ZnAc₂ • 2H₂O 无水乙醇溶液中加入 4.0 g PVP 后所制备的 ZnO 量子点的透射电子显微镜照片。由图 1 可见,体系中大部分粒子近似球形,分散状况良好,其粒径 在 4 nm 左右,这与用 Brus 有效质量近似公式计算的结果基 本一致。



图 1 ZnO 量子点的 TEM 照片 Fig. 1 TEM image of ZnO quantum dots

2.1.2 XRD 分析

图 2 为 ZnO 量子点样品的 XRD 图, ZnO 量子点的衍射 峰在图中被标出,特征峰与纯 ZnO 的标准 JCPDS 卡(36-1451)基本一致,证实本实验合成的 ZnO 量子点为六方纤锌 矿结构。同时, XRD 图中没有出现其它衍射峰,表明 ZnO 前 驱体已完全转化为 ZnO 量子点,没有其它副产物生成。衍射 峰的半峰宽明显发生宽化,这是由于生成细小的 ZnO 量子点 所致。以(110)的半峰宽按谢乐公式计算得到 ZnO 量子点的 粒径为 4.42 nm。



Fig. 2 XRD pattern of the ZnO quantum dots

2.2 PVP 致使 ZnO 量子点形成的机理及其加量的影响

2.2.1 PVP 致使 ZnO 量子点形成的机理

当 PVP 加入含有锌盐的无水乙醇溶液中时,首先形成 细而长的胶束,由于这些胶束较长而且具有一定柔性,在溶 剂乙醇分子热运动作用下,致使这些胶束发生变形卷曲,构 成网状结构。ZnAc₂ · 2H₂O 经过乙醇长时间回流,脱去分 子中的结构水,形成前驱体[Zn(Ac)₂(CH₃CH₂O)₂]²⁻,这种 配合物前驱体分子受极性 PVP 分子中带正电基团的静电吸 引进入网格成核,然后长大。由于受到网格大小的制约,其 粒子长大受限,因此只能形成极其微小的前驱体粒子。当在 体系中引入 OH⁻后,与[Zn(Ac)₂(CH₃CH₂O)₂]²⁻反应生成 Zn(OH)₂, Zn(OH)₂ 脱水后转化成 ZnO 量子点,其反应如 下:

[Zn(Ac)₂(CH₃CH₂O)₂]²⁻+2LiOH→Zn(OH)₂+2Ac⁻+2CH₃CH₂O⁻ _ 乙醇回流,-H₂O→ZnO

另外,PVP 聚合物网格还有一个作用,就是把 ZnO 量子 点隔绝在一个极小的空间内,避免它们之间的团聚。同时大 量的 PVP 聚合物提高了介质的粘度,降低了粒子的扩散速 度,从而使 ZnO 晶核生长的速度变慢,有充分的时间生成更 多的晶核,得到颗粒微小的 ZnO 量子点。

2.2.2 PVP 加量对 ZnO 量子点形成的影响

为考察 PVP 的加入量对 ZnO 量子点半径的影响,本实 验选择 PVP 加入量分别为 0.5 g、1.0 g、2.0 g、4.0 g、8.0 g。 根据紫外-可见光谱测试数据,由 Brus 有效质量近似(EMA) 公式(式(1))^[13]计算出 ZnO 量子点半径随 PVP 加入量变化 而变化。PVP 加入量分别为 0.5 g、1.0 g、2.0 g、4.0 g、8.0 g 时,对应的 ZnO 量子点半径分别为 9.0 nm、6.6 nm、4.8 nm、 4.4 nm、8.5 nm。

 $E_{\text{Dot}} = E_{\text{Bulk}} + h^2 \pi^2 / (2\mu r^2) - 1.786e^2 / (\epsilon r) - 0.248 E_{\text{Ry}}$ (1) 式中:ZnO的 $E_{\text{Bulk}} = 3.37 \text{ eV}; \mu = [1/m_e + 1/m_h]^{-1}; m_e = 0.24$ $m_0; m_h = 0.45 m_0; m_0 = 9.10 \times 10^{-31} \text{ kg}; e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C};$ $\epsilon = 3.7; h = 6.62606896 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}; E_{\text{Ry}} = \mu e^4 / (2h^2 \pi^2); r$ 为量子点尺寸; λ 为量子点紫外-可见光谱最大吸收峰波长; h为普朗克常数。

图 3 为随 PVP 加量的增加, ZnO 量子点的半径变化趋势图。由图 3 可见,随 PVP 加量的增加, ZnO 量子点的半径不断变小。其原因在于 PVP 聚合物网格把 ZnO 量子点隔离在一个很小空间内, ZnO 量子点之间碰撞团聚的几率减小,

因此 ZnO 量子点的半径不断变小,但是进一步提高 PVP 的 加量(8.0g), ZnO量子点的半径迅速增大。这一现象似乎 说明体系中过高的 PVP 含量降低了 ZnO 量子点的分散性, 这与文献[7,8]中的实验现象不一致。该文献认为,PVP的 浓度越大,越能有效阻止 ZnO 量子点的团聚,提高其在溶液 中的分散性。对这一反常现象,通过实验体系研究和对比分 析,认为 PVP 对 ZnO 量子点的分散作用可分为 3 个阶段: (1) PVP 未能有效包裹 ZnO 量子点时,量子点间容易发生团 聚,即 PVP 加量为 0.5 g、1.0 g、2.0 g 时主要产生分散作用; (2)当进一步提高 PVP 的加量(4.0g,即 4.0×10⁻⁴ mol • L⁻¹)时,刚好形成有效包裹,ZnO量子点的分散度高,粒径很 小,约 4.42 nm;(3)当 PVP 加量(8.0 g)过高时,虽然完全包 裹 ZnO 量子点,但是 PVP 聚合物有大量剩余,聚合物之间会 发生桥联作用,诱使已被包裹的 ZnO 量子点之间相互接触, 导致粒径迅速增长,反而降低了 ZnO 量子点的分散性。由此 可见,PVP的加量对 ZnO 量子点的半径有重要影响,所以选 择恰当的加量既可以提高 ZnO 量子点的分散性,又能够有效 减少 ZnO 量子点间的团聚,从而制备出小尺寸、分散性好的 ZnO 量子点。



图 3 不同 PVP 加量下 ZnO 量子点的半径变化 Fig. 3 The variations of radius of ZnO quantum dots with different added PVP

2.2.3 PVP 的加量对 ZnO 量子点荧光性能的影响

图 4 是不同 PVP 加量与未加入 PVP 的 ZnO 量子点荧 光光谱变化状况。由图 4(a)可见,PVP 作为分散剂合成的 ZnO 量子点具有两种典型的荧光发射峰。其一位于 380 nm 处,是 ZnO 量子点的激子发射峰;其二位于 400~600 nm 处, 是 ZnO 量子点表面俘获的电子与表面俘获的空穴相复合产 生的表面态发射峰。与图 4(b)相比,ZnO 量子点的激子发射 峰明显增强,表面态发射峰显著减弱。这是由于 PVP 加入 后,PVP 对 ZnO 量子点形成有效包覆。PVP 的加量越高,包 裹越有效,表面缺陷越低,从而使激子发射峰不断增强。同 时激子发射峰的半峰宽随 PVP 加量的提高不断变窄,说明 加入 PVP 能够减小 ZnO 量子点间的团聚,提高颗粒的单分 散性,使粒度分布更加集中。

2.3 反应温度对 ZnO 量子点均匀性的影响

图 5 是 PVP 浓度为 4.0×10⁻⁴ mol • L⁻¹情况下,分别在 30 ℃、50 ℃、70 ℃条件下进行反应所获得的 ZnO 量子点的 紫外-可见吸收光谱。由图 5 可见,在 360 nm 左右 3 种温度 条件下均出现了明显的激子吸收带,表明上述温度可以有效 合成 ZnO 量子点。但在 30 ℃、70 ℃条件下合成的 ZnO 量子 点在 370~600 nm 区域内存在一定的紫外-可见吸收,表明 有较大的颗粒生成,合成的 ZnO 量子点粒度均匀度不高。而 在 50℃条件下,产物没有出现类似的紫外-可见吸收带,说明 在此条件下可以合成出粒度更为均匀的 ZnO 量子点。这主 要是由于聚合物网格把 ZnO 量子点包裹在一个小的空间内, 温度较低时降低了 OH⁻ 扩散到 ZnO 前驱体表面的速度,从 而使结晶生长的速度较慢,不能迅速生成大量的晶核,致使 较小的晶核发生奥斯特瓦尔德(Ostwald ripening)熟化,导致 粒径分布不均匀。在较高的温度条件下,提高了单位体积内 ZnO 量子点的碰撞几率,ZnO 量子点很容易互相团聚,生成 沉淀。而在中等温度下,ZnO 量子点很容易互相团聚,生成 沉淀。而在中等温度下,ZnO 量子点很容易互相团聚,生成 沉淀。而在中等温度下,ZnO 量子点很容易互相团聚,生成 沉淀。而在中等温度下,ZnO 量子点很容易互相团聚,生成



图 4 不同 PVP 加量(a)和未加 PVP(b)的 ZnO 量子点荧光光谱

Fig. 4 The variations of fluorescence spectra of ZnO quantum dots with different added PVP(a)

and without PVP(b)



- 图 5 不同反应温度下 ZnO 量子点的紫外-可见吸收光谱
- Fig. 5 The variations of UV-Visible spectra of ZnO quantum dots with different reaction temperature

2.4 PVP 对 ZnO 量子点的稳定作用 在 PVP 浓度为 4.0×10⁻⁴ mol·L⁻¹,合成温度为 50 ℃ 情况下,进行陈化时间分别为1~8天ZnO量子点半径变化 的对比实验。8组对比实验的数据显示 ZnO 量子点半径均 在 4.3~4.5 nm 范围内微弱波动,表明 ZnO 量子点具有良好 的稳定性,粒径基本不随陈化时间的变化发生改变。这说明 PVP 是优良的分散剂,能够有效地阻止 ZnO 量子点的团聚, 使其稳定性显著提高。图 6 为该体系不同陈化时间的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱。为讨论方便,只给出了陈化时间 1天和8天的谱图。由紫外-可见吸收光谱看,体系表现出良 好的稳定性,8天内谱图仅红移了2nm,粒径没有发生明显 的增长。同样,ZnO量子点的荧光光谱在8天内也没有变 化,两条谱线完全重合,表现出优良的荧光稳定性。激子发 射峰的半峰宽只有 20 nm,表明合成的 ZnO 量子点的粒径分 布非常集中。到撰稿时(已静置半年),此体系未出现任何变 化,表明仍然稳定。这些现象说明此条件下合成的 ZnO 量子 点由于具有良好的稳定性,所以发光性质不随陈化时间的变 化发生明显的改变。





2.5 非水稀溶液中 ZnO 量子点的发光性能及稳定性 分析

2.5.1 非水稀溶液中 ZnO 量子点的发光性能

为考察本方法合成的 ZnO 量子点在非水稀溶液中的发 光性质,将合成的 ZnO 量子点溶胶用无水乙醇稀释至 0.001 mol·L⁻¹,测试其紫外-可见吸收光谱和荧光光谱(图 7)。在 乙醇稀溶液中,ZnO 量子点在 350 nm 处表现出明显的激子 吸收带。通过 Brus 公式计算此时的量子点半径约为 2.80 nm,比未稀释体系中量子点的半径(4.42 nm)明显减小,这 并不是因为稀释前 ZnO 量子点发生了团聚,而是在稀释前 ZnO量子点分布在 PVP 聚合物的网格中,单位体积内具有的 ZnO量子点浓度较高,此时紫外-吸收光谱表现出 ZnO量子点的整体吸收特性,用此数据计算得到的 ZnO量子点的粒径大。



图 7 乙醇稀溶液中 ZnO 量子点的紫外-可见吸收光谱 (a)和荧光光谱(b)



与图 6 相比,在乙醇稀溶液中荧光光谱在 520 nm 处产 生明显的表面态缺陷发射峰,同时,362 nm 处的激子发射峰 显著减弱。这一现象是由于随体系浓度降低,提高了分散剂 向溶液中迁移的速率,弱化了对 ZnO 量子点的作用所致。 2.5.2 非水稀溶液中 ZnO 量子点的稳定性分析

图 8 为 ZnO 量子点的无水乙醇稀溶液(ZnO 为 0.001 mol • L⁻¹)陈化时间与粒径变化的关系图。经观察发现,当陈化时间为 3 天时,ZnO 量子点的粒径(约为 2.9 nm)基本不变,体系处于较稳定状态,这可能是由于 ZnO 微粒从较浓的状态变化到较稀的状态,存在从 PVP 中逐步释放出的过程,此段时间释放的 ZnO 较少,粒子间碰撞几率较小,因此粒子的粒径变化不明显。而 3 天后随陈化时间的延长其半径不断增加,第 4 天其半径为 3.9 nm,第 5 天其半径为 5.6 nm,说明在乙醇稀溶液中,由于稀释确实减弱了 PVP 对 ZnO 量子点的有效吸引,同时释放出来的 ZnO 微粒逐渐增多,碰撞几率增加,粒子相互之间吸引聚结的可能性增大,从而明显

增加了 ZnO 量子点的粒径。这种情况持续到第 6 天后便趋 于稳定(6.7~6.9 nm),这是因为非水稀溶液中的 ZnO 从 PVP 网格中放出和进入的数量达到一个新的动态平衡,所以 出现一种新的稳定状态。这与未稀释体系中 ZnO 量子点可 以实现长期稳定的情况对比,形成了鲜明的差异,所以在非 水溶液条件下进行 ZnO 量子点的研究,应该要注意浓度影响 因素。同时这也说明,可以通过改变非水溶液的浓度来控制 量子点的尺寸。



图 8 非水稀溶液中 ZnO 量子点的稳定性分析 Fig. 8 The stability analysis of ZnO quantum dots in the ethanol dilute solution

3 结论

(1)以 PVP 作为分散剂,控制 PVP 的用量在 4.0 g (4.0×10⁻⁴mol·L⁻¹)时可以获得尺寸为4.42 nm 的 ZnO 量 子点。PVP 与 ZnO 量子点作用后其荧光光谱表现为 380 nm 处的激子发射峰明显增强,400~600 nm 处的表面态发射峰 显著减弱,这是由于 PVP 对 ZnO 量子点形成有效包覆所致。 PVP 还可以减小 ZnO 量子点间的团聚,提高颗粒的单分散 性,使粒度分布更加集中。

(2)通过控制温度可以有效减弱奥斯特瓦尔德熟化作用 带来的影响,因此可在 50 ℃获得均匀稳定的 ZnO 量子点,并 通过 370~600 nm 区域紫外-可见吸收带的消失得以证明。

(3)在非水溶液环境中,当 ZnO 的浓度相对较高时所制 备的 ZnO 量子点尺寸可保持长期稳定。当降低非水溶液中 ZnO 的浓度时,ZnO 的粒径在陈化初期基本不变,陈化中期 变化较大,陈化后期又基本不变。因此在非水溶液中制备 ZnO 量子点,必须注意 ZnO 浓度的影响。

参考文献

1 Santos B S, Farias P M A, Fontes A, et al. Semiconductor

15 Yang Zhaohui, et al. Synthesis of modified chlorophyll photocatalyst and photodegradation of bisphenol A[J]. Techn Water Treatment,2013,39(10):44

杨兆辉,等.改性叶绿素光催化剂的制备及光催化降解双酚 A[J].水处理技术,2013,39(10):44

16 Dionysiou D D, et al. Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chloroben-

nanocrystals obtained by colloidal chemistry for biological applications[J]. Appl Surf Sci,2008,255(3):796

- 2 Narayanan S S, et al. Ultrafast energy transfer from 3-mercaptopropionic acid-capped CdSe/ZnS QDs to dye-labelled DNA[J]. Chem Phys Lett, 2008, 463(1-3):160
- 3 Guan Qiumei, et al. Porous ZnO thin films by gas evaporation method and their photovoltaic properties[J]. Chem J Chinese Universities, 2012, 33(10):2315 管秋梅,等. 气相沉积法制备多孔 ZnO 薄膜及其光电伏特 性[J]. 高等学校化学学报, 2012, 33(10):2315
- 4 Wang Litong, et al. Synthesis and fluorescence properties of ZnO/CdS quantum dots[J]. J Shanghai Normal University: Nat Sci,2011,40(1):52 王立同,等. ZnO/CdS 量子点的制备及其荧光性能[J]. 上

海师范大学学报:自然科学版,2011,40(1):52

- 5 Patra M K, et al. Synthesis of stable dispersion of ZnO quantum dots in aqueous medium showing visible emission from bluish green to yellow[J]. J Lumin,2009,129(3):320
- 6 Rani S, et al. Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol-gel route for dye-sensitized solar cells[J]. Solar Energy Mater Solar Cells, 2008, 92(12):1639
- 7 Yang Y, Li Yuanqing, Fu Shaoyun, et al. Transparent and light-emitting epoxy nanocomposites containing ZnO quantum dots as encapsulating materials for solid state lighting [J]. J Phys Chem C,2008,112(28):10553
- 8 Yang Minhao, et al. Synthesis and characterization of a nanocomplex of ZnO nanoparticles attached to carbon nanotubes
 [J]. Acta Phys-Chim Sin, 2007, 23(2):145
- 9 Smith A M, Gao X, Nie S. Quantum dot nanocrystals for in vivo molecular and cellular imaging[J]. Photochem Photobiol,2004,80(3):377
- 10 Bailey R E, Smith A M, Nie S. Quantum dots in biology and medicine [J]. Physica E: Low-dimensional Systems Nanostructures, 2004, 25(1):1
- 11 Smith A M, Ruan G, Rhyner M N, et al. Engineering luminescent quantum dots for in vivo molecular and cellular imaging[J]. Ann Biomed Eng, 2006, 34(1):3
- 12 Liu Meng, et al. Preparation and luminescence properties of ZnO quantum-dots capped with SiO₂ in dilute water-free solution[J]. Chin J Inorg Chem, 2006, 22(4):651
 刘猛,等. 非水稀溶液中 SiO₂ 包覆 ZnO 量子点的制备及其 发光特性研究[J]. 无机化学学报, 2006, 22(4):651
- 13 张立德,牟季美.纳米材料和纳米结构[M].北京:科学出版 社,2001:62

(责任编辑 杨 霞)

zoic acid in water[J]. Appl Catal B,2000,26(3):153

- 17 Garcia J C, Takashima K. Photocatalytic degradation of imazaquin in an aqueous suspension of titanium dioxide[J]. J Photochem Photobiol A,2003,155(1-3):215
- 18 Wood P M. The potential diagram for oxygen at pH 7[J]. Biochem J,1988,253(1):287

(责任编辑 余 波)