

磁性改性焦炭类 Fenton 催化剂的 制备及表征

魏晓币, 王光华*, 李文兵, 万 栋, 刘 阳, 邵秋桐
(武汉科技大学化学工程与技术学院, 湖北 武汉 430081)

摘要:以焦炭为原料, KOH 为活化剂制备改性焦炭。采用原位氧化沉淀法制备磁性 Fe_3O_4 /改性焦炭催化剂, 利用 BET、SEM、FTIR、XRD 和 VSM 对样品进行表征, 并研究其降解罗丹明 B 的性能。结果表明, 经过三因素三水平正交试验获得最佳比表面积为 $298 \text{ m}^2/\text{g}$ 的改性焦炭, 三因素对催化剂催化性能影响程度依次为: 碱炭比(KOH 与焦炭的质量比) > 活化温度 > 活化时间。磁性 Fe_3O_4 /改性焦炭催化剂中 Fe_3O_4 最佳负载量为 40%, 具有超顺磁性, 易于磁分离。在催化剂质量浓度为 1.0 g/L 、 H_2O_2 初始浓度为 50 mmol/L 、pH 为 3.0、温度为 25°C 的条件下, 该催化剂对罗丹明 B 降解符合拟一级反应, 降解 100 min 后去除率达到 96% 以上。改性焦炭与 Fe_3O_4 之间存在协同作用, 可促进对罗丹明 B 的降解。

关键词: 改性焦炭; Fe_3O_4 /改性焦炭; 类 Fenton; 罗丹明 B

中图分类号: TQ426.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)05-0111-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.05.026

Preparation and characterization of magnetic modified coke series Fenton-like catalyst

WEI Xiao-bi, WANG Guang-hua*, LI Wen-bing, WAN Dong, LIU Yang, SHAO Qiu-tong
(College of Chemical Engineering and Technology, Wuhan University of Science and Technology,
Wuhan 430081, China)

Abstract: The modified coke is prepared by using coke as raw material and KOH as activation agent. The magnetic composite catalyst Fe_3O_4 /modified coke is prepared by in-situ oxidation precipitation method and characterized by means of BET, SEM, FTIR, XRD and VSM. In addition, its performance in catalytic degradation of Rhodamine Bis studied. Results indicate that the modified coke with the optimum specific surface area as $298 \text{ m}^2/\text{g}$ is obtained through orthogonal experiment with three factors and three levels. The influence degrees of three factors on the catalytic performance of catalyst are: alkali carbon ratio (mass ratio of KOH to coke) > activation temperature > activation time. The best loading amount of Fe_3O_4 in the Fe_3O_4 /modified coke is 40%, which exhibits superparamagnetic and is easy to magnetic separation. Under the conditions of catalyst dosage being 1.0 g/L , initial H_2O_2 concentration 50 mmol/L , initial solution pH 3 and reaction temperature 25°C , then the degradation of RhB on this catalyst follows with the pseudo-first-order kinetic law and the removal rate of RhB reaches 96% after 90 min. The synergistic effect between modified coke and Fe_3O_4 is proved to exist, which can promote the degradation of RhB.

Key words: modified coke; Fe_3O_4 /modified coke; Fenton-like; Rhodamine B

印染废水由于排放量大, 色度深, 成分复杂, 毒性大且难生化降解, 已成为重点环境污染源之一^[1-2]。目前最常用的印染废水处理有生物法、物理法、化学法^[3-4]。常规的生物处理法虽处理成本低, 但处理过程缓慢, 占地面积大, 且不能保证印染出水的达标排放^[5]; 吸附技术是去除污染物最为简单和高效的方法之一, 但吸附材料吸附后难脱附, 重复利用率低, 分离困难, 分离成本高的问题一直是关注的焦点^[6]; 传统的均相 Fenton 氧化法虽然操作简单, 反应速率快, 但也存在 Fenton 试剂消耗

较大, 铁离子易流失而造成水中色度的增加, 生成大量铁泥且不能回收利用, 运行成本高^[7]。

非均相 Fenton 体系是采用含铁的固体物质或者将铁离子固定到载体上的物质为催化剂。作为铁基固体的一种, Fe_3O_4 既具有超顺磁性, 结构稳定, 易于实现磁分离回收再利用^[8], 同时具有天然的过辣根过氧化物酶 (HRP) 催化活性, 可以催化 H_2O_2 分解产生具有高氧化活性的 $\cdot\text{OH}$, 用于污染物氧化处理^[9]。然而, 高表面能和磁性作用使纳米 Fe_3O_4 极易发生团聚, 减少活性表面, 导致催化活性的损

收稿日期: 2016-11-10

基金项目: 湖北省自然科学基金(2014CFB810)

作者简介: 魏晓币(1992-), 男, 硕士, 主要从事废水处理等研究, 571529489@qq.com; 王光华(1953-), 男, 学士, 教授, 博士生导师, 主要从事洁净煤技术及环境友好技术、低品质煤提质技术、精细化工与综合利用、废水废气治理等研究, 通讯联系人, wghuah@163.com。

失^[10],需要寻求既能抑制 Fe_3O_4 团聚,又能提高催化剂活性的廉价易得的载体。经过 KOH 碱溶法处理的炭材料既大大提高比表面积,表面碱性含氧基团也大量增加^[11],不仅易于吸附有机物,也可作为优质的负载材料。焦炭因具有固定碳含量高,灰分低,强度高,原料易得等特点^[12],满足制备活性炭材料的各项要求。

笔者利用 KOH 对焦炭进行改性,采用原位氧化沉淀法合成 Fe_3O_4 负载于改性焦炭上,制备磁性强,分散性好,比表面积大,易于固液分离的催化剂,以罗丹明 B(RhB)为目标污染物研究其催化性能。

1 实验

1.1 实验原料

焦炭取自武钢焦化厂;KOH、HCl、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 NaNO_3 、NaOH、 H_2SO_4 、30% H_2O_2 、RhB、无水乙醇等均为分析纯。

1.2 实验仪器

SA3100 比表面积和孔隙测定仪;Nava 400 Nano 型扫描电镜;Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪;D8 ADVANCE and DAVINCI DESIGN-X 射线衍射仪;JDAW-2000D 型号振动样品磁强计;722-2000 型可见分光光度计。

1.3 改性焦炭的制备

焦炭改性的考察因素和水平如表 1 所示。焦炭经过破碎,筛分,准确称取 100 目焦炭,按照设定的碱炭比(KOH 与焦炭的质量比)称取相应质量的氢氧化钾与之充分研磨混匀,装入刚玉方舟,并置于管式电阻炉中。在 N_2 保护下,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升至 500°C ,并保温 60 min,确保氢氧化钾充分熔化。继续升温至活化温度保温一定时间后停止加热。降温至 200°C 后取出产物,用 1 mol/L 盐酸浸泡 1 h 后,再用蒸馏水充分水洗至中性。将洗涤后的产物于 105°C 干燥箱干燥 4 h 得到改性焦炭。

表 1 正交试验表头设计

水平	碱炭比	活化温度/ $^\circ\text{C}$	活化时间/h
1	2:1	750	1.0
2	3:1	800	1.5
3	4:1	850	2.0

1.4 磁性催化剂的制备

采用原位氧化沉淀法制备磁性催化剂^[13]。首先称取一定量炭粉分散到装有 100 mL 蒸馏水的多口烧瓶中,搅拌均匀,驱氧 30 min,并加热到 95°C ;

然后按照特定负载量称取 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 100 mL 蒸馏水中并缓慢加入烧瓶中;再以 $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{NO}_3^-):n(\text{OH}^-) = 4:3:8$ 的比例称取 NaOH 和 NaNO_3 溶于 100 mL 蒸馏水,并逐滴加入烧瓶中,持续搅拌 2.5 h;磁分离出产物,用蒸馏水和无水乙醇交替洗涤至溶液呈中性, 85°C 真空干燥 12 h,冷却后研磨,即得到磁性催化剂。

1.5 RhB 的降解实验

取 100 mL 质量浓度为 100 mg/L 的 RhB 模拟废水于 250 mL 锥形瓶中,溶液初始 pH 为 3,加入一定质量的催化剂(1.0 g/L),置于 25°C 水浴锅中磁力搅拌 60 min,使其达到吸附平衡,再加入一定量双氧水(50 mmol/L),以此计时为 0 min,定时取样,磁分离,测定上清液 RhB 的浓度。

2 结果与讨论

2.1 改性焦炭制备的最佳条件

根据正交实验制备不同条件下的改性焦炭,按 Fe_3O_4 负载量为 50% 制得 Fe_3O_4 /改性焦炭催化剂。以 60 min 后 RhB 去除率为指标,正交试验极差分析表如表 2 所示。由表 2 可知,在影响制备改性焦炭三个因素中,碱炭比是最主要的影响因素,影响因素的主次顺序为碱炭比 > 活化温度 > 活化时间。最佳改性焦炭制备条件为 $\text{A}_3\text{B}_3\text{C}_2$,即碱炭比为 4:1,活化温度为 850°C ,活化时间为 1.5 h。最佳条件下制备的改性焦炭比表面积为 $298 \text{ m}^2/\text{g}$,与改性前 $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 相比,比表面积得到大幅提高。

表 2 正交试验极差分析表

序号	因素			RhB
	碱炭比	活化温度/ $^\circ\text{C}$	活化时间/h	去除率/%
1	2:1	750	1.0	32.76
2	2:1	800	1.5	39.07
3	2:1	850	2.0	75.70
4	3:1	750	1.5	76.31
5	3:1	800	2.0	71.02
6	3:1	850	1.0	40.97
7	4:1	750	2.0	47.46
8	4:1	800	1.0	85.24
9	4:1	850	1.5	89.22
k_1	49.18	52.18	52.99	
k_2	62.77	65.11	68.20	
k_3	73.97	68.63	64.73	
R	24.79	16.45	15.21	

2.2 Fe₃O₄ 负载量对 Fe₃O₄/改性焦炭催化性能的影响

在相同条件下降解 RhB 模拟废水,考察不同 Fe₃O₄ 负载量对 Fe₃O₄/改性焦炭催化性能的影响,结果如图 1 所示。从图 1(a)可以看出,催化剂降解 RhB 属于拟一级反应,拟合直线的相关系数 R^2 均大于 0.98,拟合直线的斜率为拟一级反应速率常数 $k(\text{min}^{-1})$ 。从图 1(b)中可以看出,随着 Fe₃O₄ 负载量增大, k 值先增大后减少,在 Fe₃O₄ 负载量为 40% 时, k 值达到最大值 0.035 min^{-1} ,催化性能最好。Fe₃O₄ 负载量越大,Fe₃O₄ 越容易团聚,催化剂的催化性能下降;Fe₃O₄ 负载量越少,催化活性位点减少且磁吸附性变差而易流失,催化效果相对降低。因此,Fe₃O₄/改性焦炭中 Fe₃O₄ 的最佳负载量为 40%。

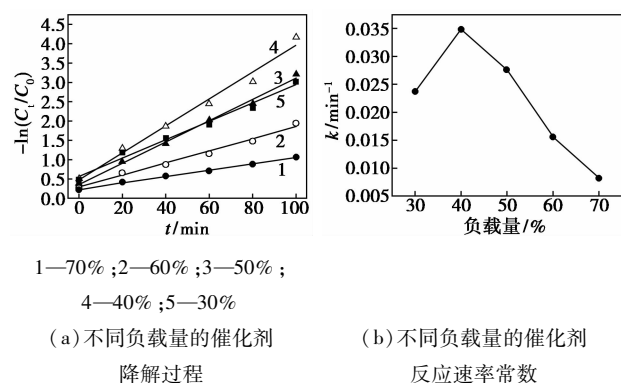


图 1 Fe₃O₄ 负载量对催化剂催化性能的影响

2.3 SEM 分析

样品的 SEM 图如图 2 所示。从图 2(a)可以看出,焦炭呈块状,表面平整光滑,结构致密,基本没有孔隙结构。从图 2(b)中可以看出,改性焦炭表面变的明显粗糙,微孔结构发达,呈蜂窝状,说明改性效果明显。从图 2(c)中可以看出,纯 Fe₃O₄ 粒径分布均匀(180 nm 左右),以多面体和圆球为主,团聚比较严重。从图 2(d)中可以看出,Fe₃O₄ 相对较分散地负载于焦炭上,且粒径比负载前小(150 nm 左右)。从图 2(e)中可以看出,因改性焦炭表面有发达孔隙,Fe₃O₄ 更加分散地负载于改性焦炭上,且粒径进一步减小(90 nm),说明改性焦炭有利于 Fe₃O₄ 分散,减小其颗粒大小,是很好的负载材料。

2.4 FTIR 分析

样品的 FTIR 谱图如图 3 所示。从焦炭和改性焦炭的 FTIR 谱图中可以看出,在 3400 cm^{-1} 左右出现 O—H 伸缩振动峰, 1645 cm^{-1} 处出现 C=O、C=C 的伸缩振动峰^[14], $1000 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 处是 C—O 的伸缩振动峰和 O—H 弯曲振动峰^[15],且改性焦炭

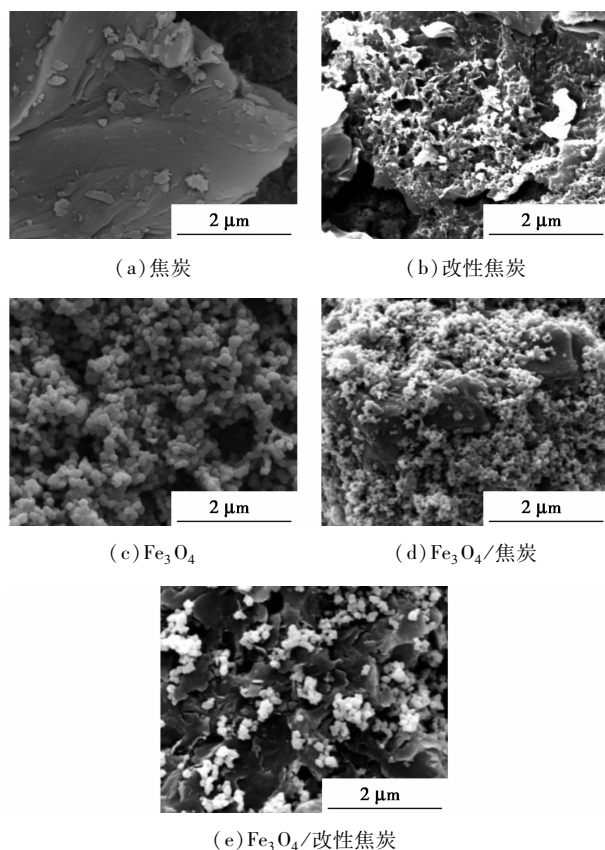
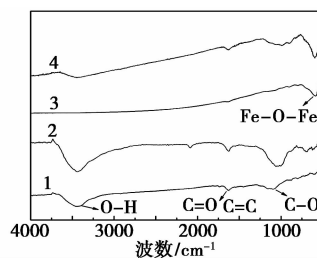


图 2 各样品的 SEM 图片

对应峰的强度明显大于焦炭,表明改性焦炭的含氧官能团明显增多,有利于与其他物质结合,可作为较好的吸附材料。Fe₃O₄ 谱图中,在 572 cm^{-1} 处出现了比较强的吸收峰,这是 Fe—O—Fe 弯曲振动峰。Fe₃O₄/改性焦炭谱图中出现 C=O、C=C 的伸缩振动峰等改性焦炭的特征峰及 Fe—O—Fe 弯曲振动峰,说明 Fe₃O₄ 成功负载在改性焦炭上。



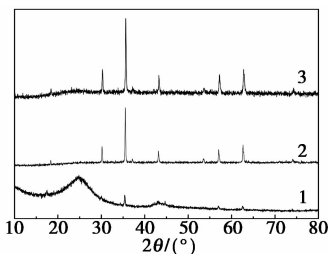
1—焦炭;2—改性焦炭;3—Fe₃O₄;4—Fe₃O₄/改性焦炭

图 3 各样品的 FTIR 谱图

2.5 XRD 分析

改性焦炭、Fe₃O₄、Fe₃O₄/改性焦炭的 XRD 谱图如图 4 所示。改性焦炭在 2θ 为 25° 和 43° 处出现宽的衍射峰,说明改性焦炭没有晶体结构,属于无定形炭。纯 Fe₃O₄ 在 2θ 为 18.1° 、 30.2° 、 35.6° 、 43.2° 、 53.6° 、 57.1° 、 62.7° 处出现衍射峰,与 JCPDS No. 65-3107

Fe_3O_4 标准谱峰吻合^[16],说明所制备的纳米 Fe_3O_4 颗粒具有良好的结晶形态。 Fe_3O_4 /改性焦炭的 XRD 图大致由改性焦炭和 Fe_3O_4 的 XRD 图叠加而成,出现了改性焦炭的特征衍射峰 ($2\theta = 25^\circ$) 和 Fe_3O_4 强衍射峰,且与纯 Fe_3O_4 一致,说明 Fe_3O_4 结晶形态没有发生改变。



1—改性焦炭;2— Fe_3O_4 ;3— Fe_3O_4 /改性焦炭

图 4 各样品的 XRD 谱图

2.6 VSM 分析

Fe_3O_4 /改性焦炭的磁滞回线如图 5 所示。由图 5 可以看出, Fe_3O_4 /改性焦炭的饱和磁化强度为 40.85 emu/g,磁滞回线中没有磁滞现象,剩余磁化强度和矫顽力均为零,表明其具有超顺磁性特征。由于用一个磁块从溶液中进行磁性分离所需要的饱和磁化强度为 16.3 emu/g^[17],因此,在外加磁场的的作用下, Fe_3O_4 /改性焦炭的高饱和磁化强度有利于其从溶液中磁分离回收,很好地解决了催化剂难以分离回收的问题。

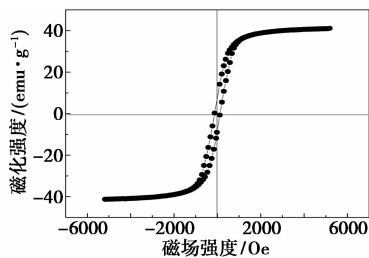
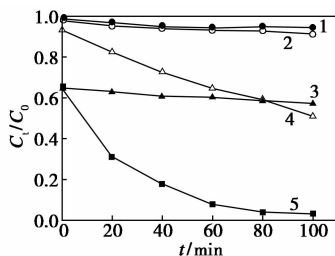


图 5 催化剂的磁滞回线

2.7 不同条件下去除 RhB 的研究

不同条件下处理 RhB 的效果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,单独加入 H_2O_2 或催化剂时,RhB 的去除率均比较低。这是因为:缺少催化剂时, H_2O_2 不能快速提供 $\cdot\text{OH}$,其自身氧化能力比 $\cdot\text{OH}$ 弱很多;没有 H_2O_2 存在时,RhB 的去除主要源于催化剂的吸附作用。在催化剂 + H_2O_2 体系中,由改性焦炭制得催化剂比未改性的焦炭制得催化剂的催化降解 RhB 速率大幅提高,且前者在 100 min 内的去除率达到 96% 以上,这是由于纳米 Fe_3O_4 与改性焦炭之间的协同效应使得 RhB 的降解速率更快。一方

面,利用改性焦炭的吸附作用,可先将有机物吸附在催化剂的表面,使较高浓度的目标污染物分子集中在催化剂活性中心附近微区内,因而目标污染物分子更易受到 $\cdot\text{OH}$ 的攻击;另一方面,将纳米 Fe_3O_4 负载在改性焦炭上, Fe_3O_4 更加均匀地分散在改性焦炭表面,有效避免 Fe_3O_4 团聚,暴露在催化剂的表面的活性位点增多,促进其催化 H_2O_2 产生更多 $\cdot\text{OH}$ 降解 RhB。因此,催化剂对 RhB 模拟有机废水的降解是催化活性组分和催化剂载体协同作用的结果。



1— Fe_3O_4 /焦炭;2— H_2O_2 ;3— Fe_3O_4 /改性焦炭;
4— Fe_3O_4 /焦炭 + H_2O_2 ;5— Fe_3O_4 /改性焦炭 + H_2O_2

图 6 不同条件下 RhB 的去除效果

3 结论

(1)改性焦炭制备的最佳条件为:碱炭比为 4:1,活化温度为 850°C ,活化时间为 1.5 h。其表面粗糙,孔结构发达,比表面积为 $298 \text{ m}^2/\text{g}$,含氧官能团增多,有良好的吸附性能和负载功能。

(2)磁性 Fe_3O_4 /改性焦炭催化剂中 Fe_3O_4 的最佳负载量为 40%,其饱和磁化强度为 40.85 emu/g。 Fe_3O_4 分散且牢固的负载于改性焦炭上,其平均粒径为 90 nm,低于纯 Fe_3O_4 平均粒径。

(3)在 Fe_3O_4 /改性焦炭催化剂质量浓度为 1.0 g/L ,初始 H_2O_2 浓度为 50 mmol/L ,初始 $\text{pH} = 3.0$,温度为 25°C 的条件下,催化剂降解 RhB 属于拟一级反应,速率常数 k 为 0.035 min^{-1} 。100 min 后 RhB 降解去除率为 96.86%,远高于纯 Fe_3O_4 及 Fe_3O_4 /焦炭的去除率。

参考文献

- [1] 任南琪,周显娇,郭婉茜,等.染料废水处理技术研究进展[J].化工学报,2013,64(1):84-94.
- [2] 姜德彬,余静,叶芝祥,等.磁性纳米复合物对水中亚甲基蓝的吸附及其机理[J].中国环境科学,2016,36(6):1763-1772.
- [3] 温瑁琪.印染废水处理回用工艺现状研究[J].环境科学与管理,2014,39(2):156-158.

常态中稳定的优点。特别是在催化苯^[13]、二硝基甲苯^[14]等芳香族化合物加氢反应中,非晶态合金 Ru 催化剂表现出优异的催化性能,因此,在对苯二酚加氢制 1,4-环己二醇反应中,非晶态合金 Ru 催化剂应有较好表现。

笔者利用化学还原法制备了一系列 Ru-B/ γ -Al₂O₃ 非晶态催化剂,首次应用于对苯二酚液相加氢制 1,4-环己二醇反应中。通过 TEM、XRD、DSC、BET 等对催化剂的物化结构及形貌特征进行了表征,考察了不同反应条件对对苯二酚加氢制备 1,4-环己二醇加氢性能的影响,并进一步讨论了造成这种影响的原因。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

在三口烧瓶中加入一定量的 γ -Al₂O₃ (γ 相, AR, 上海麦克林生化科技有限公司生产) 和不同浓度的 RuCl₃·3H₂O (AR, 质量分数 $\geq 99.99\%$, 沈阳科达试剂厂生产) 溶液, 搅拌 12 h 使其充分浸渍。在 100 mL 烧杯中配制一定体积的 0.012 mol/L 的 NaOH (AR, 质量分数 $\geq 96.0\%$, 天津市滨海科迪化学试剂有限公司生产) 溶液, 再加入一定浓度的 NaBH₄ (AR, 质量分数 $\geq 99.8\%$, 天津市大茂化学试剂厂生产), 待混合溶液澄清后缓慢滴加至上述三

口烧瓶中, 并将三口烧瓶置于 0℃ 的冰水浴中, 剧烈搅拌 2.5 h。滴加结束后, 待溶液无气泡放出时停止反应。经抽滤, 超纯水洗涤至中性, 再用无水乙醇洗涤 3 次, 置于 110℃ 下干燥待用。

1.2 催化剂的表征

利用美国 FEI Tecnai G₂ 场发射透射电子显微镜对催化剂进行 TEM 表征, 加速电压为 200 kV。将催化剂样品分散在乙醇溶液中, 并通过超声波超声 4 min, 然后进行分析。

利用日本 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪对催化剂进行 XRD 测试, Cu K α 射线, $\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$, 扫描速度为 4°/min, 靶电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA, 步长为 0.02°, 扫描范围 $2\theta = 5 \sim 90^\circ$, 用闪烁计数器记录强度。

催化剂热重分析在瑞士 Mettler-Toledo TGA 1 SF 热重分析仪上进行, 将约 5.0 mg 的催化剂样品置于敞口高温陶瓷坩埚中, 样品在 N₂ 气氛下由 50℃ 升温至 550℃, 升温速率为 10℃/min, 氮气流量为 50 mL/min。

利用美国康塔 NOVA4000e BET 物理吸附仪对催化剂的比表面积进行测定, 将约 0.1 g 催化剂置于球形样品管中, 样品先在真空状态下 120℃ 脱气 12 h 进行预处理。然后在分析站上通入高纯 N₂ 进行测试。

(上接第 114 页)

- [4] Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, *et al.* Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1/2/3): 70-80.
- [5] 马放, 周家晖, 郭海娟, 等. 磁性活性炭的制备及其吸附性能 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2016, 48(2): 50-56.
- [6] 熊振湖, 王璐, 周建国, 等. 磁性多壁碳纳米管吸附水中双氯芬酸的热力学与动力学 [J]. *物理化学学报*, 2010, 26(11): 2890-2898.
- [7] 毛琼. 非均相 Fenton 催化处理难降解有机废水的研究 [D]. 天津: 南开大学, 2011.
- [8] Moura F C C, Araujo M H, Costa R C C, *et al.* Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites [J]. *Chemosphere*, 2005, 60(8): 1118-1123.
- [9] Gao L, Zhuang J, Niu L, *et al.* Intrinsic peroxidase like activity of ferromagnetic nanoparticles [J]. *Nature Nanotechnology*, 2007, 2(9): 577-583.
- [10] 王薇, 刘莹, 李铁龙, 等. 智能聚合物包覆型纳米氧化铁的催化性能 [J]. *天津大学学报*, 2014, 47(5): 459-463.
- [11] 闫宗兰, 尉震, 石军, 等. 活性炭的制备及其在污水处理中的应用 [J]. *天津农学院学报*, 2010, 17(3): 42-44.
- [12] 田宇红, 兰新哲, 马红周, 等. 焦粉活性炭的制备及应用研究进展 [J]. *煤炭技术*, 2010, 29(7): 163-165.
- [13] Yang S J, He H Q, Wu D Q, *et al.* Decolorization of methylene blue by heterogeneous Fenton reaction using Fe_{3-x}Ti_xO₄ (0 $\leq x \leq 0.78$) at neutral pH values [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 89(3/4): 527-535.
- [14] Li Y, Leng T H, Lin H Q, *et al.* Preparation of Fe₃O₄@ZrO₂ Core-shell microspheres as affinity probes for selective enrichment and direct determination of phosphopeptides using matrix-assisted laser desorption ionization mass spectrometry [J]. *Journal of Proteome Research*, 2007, 6(11): 4498-4510.
- [15] Zhang S X, Niu H Y, Hu Z J, *et al.* Preparation of carbon coated Fe₃O₄ nanoparticles and their application for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(29): 4757-4764.
- [16] Zhang Z Y, Kong J L. Novel magnetic Fe₃O₄@C nanoparticles as adsorbents for removal of organic dyes from aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 193(5): 325-329.
- [17] 李涛, 张媛, 唐明, 等. 新型含羧基卟啉及其金属配合物的合成 [J]. *化学试剂*, 2002, 4: 221-222. ■