

酞菁/氧化石墨烯高分子材料的制备及非线性光限幅性能研究

马鹏飞, 刘大军*, 周奋国

(长春理工大学 化学与环境工程学院, 吉林 长春 130022)

摘要: 通过共价键合将二氨基二枯丁苯氧基氯代酞菁(Pc)与羧基化氧化石墨烯(GO-COOH)键合在一起, 得到二氨基二枯丁苯氧基氯代酞菁-氧化石墨烯键合产物(Pc-GO-COOH), 并以键合产物为原料反应得到引发剂。以甲基丙烯酸甲酯(MMA)为聚合反应单体, 通过原子转移自由基聚合(ATRP)反应得到四种不同分子量的聚合物样品。采用凝胶渗透色谱(GPC)对聚合物分子量分布测试, 结果表明, 所制备的聚合物的分子量分布范围较窄, 聚合反应具有良好的可控性。采用 Z-扫描方法对聚合物样品溶液进行的三阶非线性测试结果表明, 所制备的聚合物具有优良的三阶非线性光学性质, 且当聚合物的分子量分别为 9 063 和 12 196 时, 三阶非线性极化率值分别为 8.1×10^{-11} 、 2.1×10^{-11} esu。同时对聚合物样品的光限幅性能测试结果表明, 两种样品的有效激发态与基态吸收截面比分别为 2.69 和 2.20, 具有较好的光限幅能力, 具有较大的应用前景。

关键词: 二氨基二枯丁苯氧基氯代酞菁; 氧化石墨烯; 原子转移自由基聚合; 三阶非线性; 光限幅

中图分类号: O473

文献标志码: A

DOI: 10.3788/IRLA202049.0107001

Study on preparation and performance of nonlinear optical limiting of polymers material containing indium phthalocyanine and graphene oxide

Ma Pengfei, Liu Dajun*, Zhou Fenguo

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract: The diaminodikhunophenoxy chloride indium phthalocyanine (Pc) was covalently bonded with carboxylated GO (GO-COOH) to obtain the diaminodikhunophenoxy chloride indium phthalocyanine-graphene oxide (Pc-GO-COOH), and the bonding products as raw material of the reaction initiator. Four kinds of polymer samples with different molecular weight were obtained by atom transfer radical polymerization (ATRP) with methyl methacrylate (MMA) as polymerization monomer. The molecular weight and molecular weight distribution of the prepared polymers were tested by gel permeation chromatography (GPC). The test results show that the preparation of polymers has narrow molecular weight distribution, the polymer reaction presents good controllability. The results of third-order

收稿日期: 2019-10-11; 修订日期: 2019-11-21

基金项目: 吉林省自然科学基金(20170101107JC); 吉林省重点科技研发项目(20180201083GX);

长春理工大学科技创新基金(CX2015006)

作者简介: 马鹏飞(1987-), 男, 讲师, 硕士, 主要从事三阶非线性和光限幅方面的研究。Email: 119966984@qq.com

通讯作者: 刘大军(1972-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事三阶非线性和光限幅领域方面的研究。Email: DajunLiu319@163.com

nonlinear optical properties test on polymer sample solution by Z-scan show that the preparation of polymer has excellent third-order nonlinear optical properties, and when the molecular weight of polymer, respectively 9 063 and 12 196, the third order nonlinear polarizability values are 8.1×10^{-11} esu and 2.1×10^{-11} esu. At the same time, the optical limiting performance test show the effective excitation and ground state absorption cross section ratios of the two samples are 2.69 and 2.20, respectively. It has a good limiting ability and a great application prospect.

Key words: diaminophenoxyl chloride indium phthalocyanine; graphene oxide; atom transfer radical polymerization; third-order nonlinear; optical limiting

0 引言

三阶非线性(NLO)光学材料在光记录、光学传感器、激光防护光限幅、光信号处理和光子开关等领域已经获得广泛应用^[1-4],因此具有较高三阶非线性性能的光学材料引起人们极大的研究兴趣。目前酞菁、卟啉大环化合物因其独特的二维 π -离域共轭体系使其表现出独特的三阶非线性光学性质,具有较大的三阶非线性系数和较快的响应时间,因此倍受人们重视。同时容易在分子中引入多种金属原子以及在环上引入不同取代基,可以通过分子修饰在很大范围内调整化合物的电、光性质^[5-8]。

近些年来,随着石墨烯的发现,其稳定的共轭结构使其具有特殊的性能^[9],因此,酞菁、卟啉类化合物与石墨烯杂化材料的非线性光学特性引起人们的关注。Zhu 等^[10]利用可溶性氧化石墨烯与不对称氨基酞菁锌通过酰胺键连接,在 0.1 g/L N, N-二甲基酰胺(DMF)溶液中,532 nm 和 1 064 nm 波长,ns 脉冲激光下 $\chi^{(3)}$ 值为 $(17.62 \pm 4.03) \times 10^{-12}$ esu 和 $(21.39 \pm 4.33) \times 10^{-12}$ esu,表明石墨烯与酞菁之间发生了明显的电子及能量转移,该杂化材料表现出很好的非线性光学性质。Li 等^[11]将氧化石墨烯与四叔丁基酞菁镓通过轴向共价键链接在一起,采用 ns 激光脉冲,测试了 GO-PcGa 在 532 nm 和 1 064 nm 波长下的 Z-扫描曲线,得到 $\chi^{(3)}$ 值分别为 $(23.19 \pm 0.22) \times 10^{-12}$ esu 和 $(8.15 \pm 0.26) \times 10^{-12}$ esu,相对于单一的酞菁镓 532 nm 激光脉冲下 $\chi^{(3)}$ 值有成倍的提高,并且在 1 064 nm 波段出现了非线性现象,材料的非线性现象包含双光子吸收、反饱和吸收和非线性散射(1 064 nm)三个机制。Xu、Krishna 等^[12-13],将氧化石墨烯与卟啉通过键合连接在一起,测试了溶液的非线

性特性。酞菁、卟啉类大环化合物与石墨烯键合材料作为三阶非线性光限幅材料的优点是通过石墨烯和大环化合物间的电子离域,使其非线性性能有较大的提高,但该材料仅溶解在 DMF 等少数溶剂中,限制了它的使用。笔者考虑在金属酞菁周环引入两个氨基,一个氨基与酞氯化的氧化石墨烯发生键合,另一个氨基与 α -卤代酞卤反应制备出满足原子转移自由基聚合(ATRP)方法的功能引发剂,利用 ATRP 方法将金属酞菁/氧化石墨烯复合材料引入高分子链段,实现高分子链段功能化及可控性,解决金属酞菁/氧化石墨烯复合材料溶解性不好的缺点,实现材料化。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

二氨基二枯丁苯氧基氯代酞菁(Pc)和羧基化氧化石墨烯(GO-COOH)均为自制;甲基丙烯酸甲酯(MMA)使用前减压蒸馏;亚硫酸氯、2-氯代丙酰氯、氯化亚铜等均为市售 AR(AR 为药品或试剂的纯度)产品,使用前进行纯化处理。

FTIR-8400S FT-IR 光谱仪为日本 SHIMADZU 公司,ESCLAB250 X 射线光电子能谱仪为美国 Thermo Fisher 公司,PE Series 200 GPC 色谱仪为美国 PE 公司的产品,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为标样进行普适校正;UV-Vis1240 型紫外-可见分光光谱仪、Z-扫描测量系统为苏州大学组装。

1.2 材料制备

1.2.1 二氨基二枯丁苯氧基氯代酞菁/氧化石墨烯键合产物(Pc-GO-COOH)的制备

向 GO-COOH 加入亚硫酸氯溶液以及除水 DMF,冷凝回流,得到含酞氯化氧化石墨烯。再加入除水后的 DMF、Pc、三乙胺,氮气保护下冷凝回流,得到 Pc-GO-COOH,合成过程如图 1 所示。

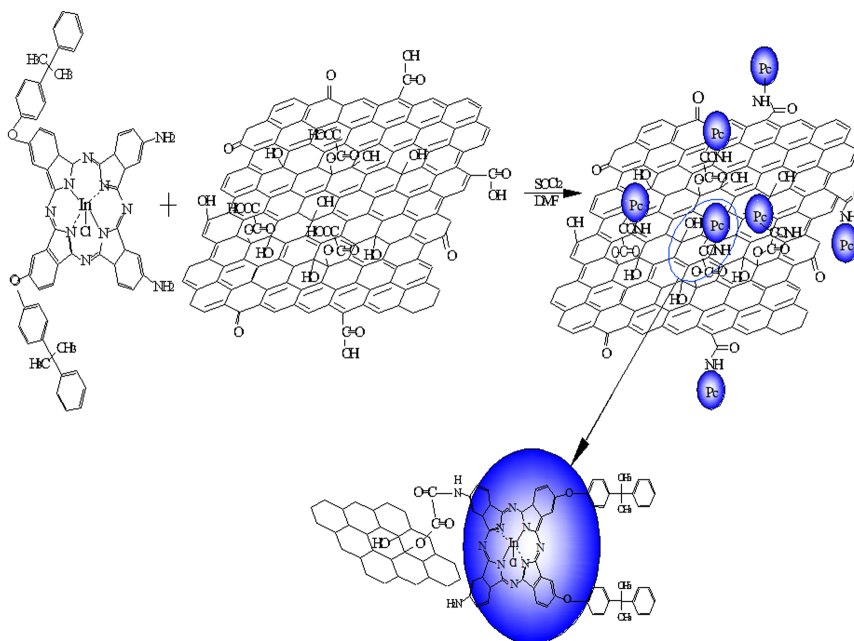


图 1 Pc-GO-COOH 合成示意图

Fig.1 Schematic diagram of Pc-GO-COOH synthesis

1.2.2 含 Pc-GO-COOH 聚合物的制备

向 Pc-GO-COOH 中加入三乙胺、二氯甲烷,冰水浴中氮气保护下加入 2-氯丙酰氯,反应 2 h 后室温下继续反应 24 h。反应结束,除去三乙胺盐酸盐、干燥,得到键合产物引发剂。向键合产物引发剂

中加入 DMF、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、配体五甲基二乙烯三胺(PMDETA),在冷冻条件下加入引发剂 CuCl, N_2 保护下 65 °C 聚合,反应时间分别为 1、2、2.5、3 h,得到 Pc-GO-COOH 聚合物,反应过程如图 2 所示。

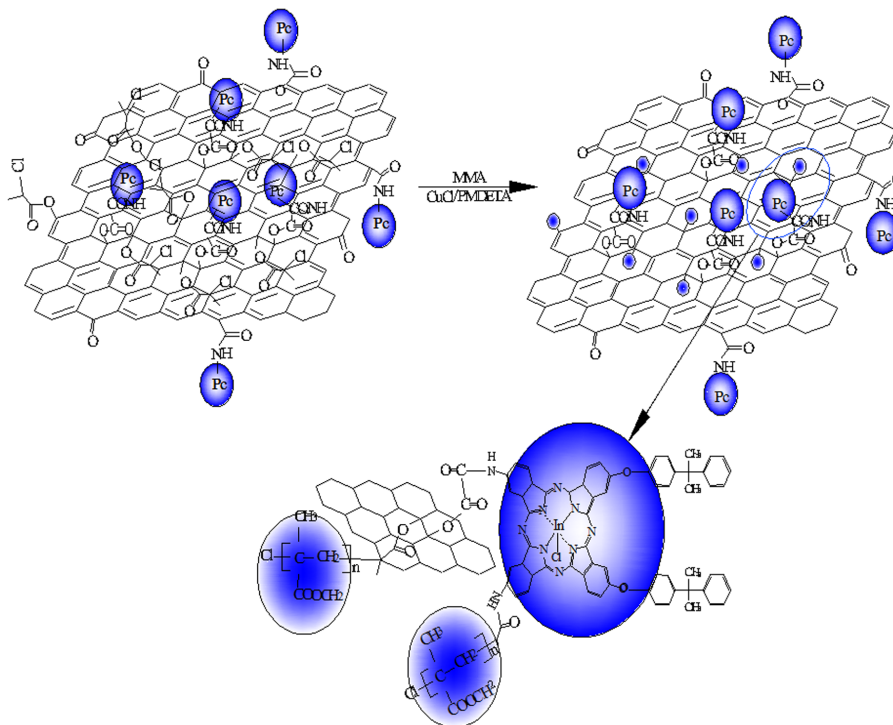


图 2 Pc-GO-COOH 聚合物合成示意图

Fig.2 Schematic diagram of Pc-GO-COOH polymer synthesis

2 结果与讨论

2.1 样品表征

2.1.1 Pc-GO-COOH 的表征

(1) 红外光谱

图 3 为键合产物的红外光谱, 747、846、1 010 cm^{-1} 处为酞菁环的特征振动吸收峰, 1 091、1 237 cm^{-1} 处的特征峰证明了芳醚结构的存在, 1 648 cm^{-1} 处是酰胺键的特征峰, 1 702 cm^{-1} 处的是 C=O 的特征峰, 2 955、2 856 cm^{-1} 处对应着甲基的对称和反对称伸缩振动吸收峰, 3 344、3 223 cm^{-1} 处是氨基 N-H 伸缩振动的特征峰。说明键合产物成功合成。

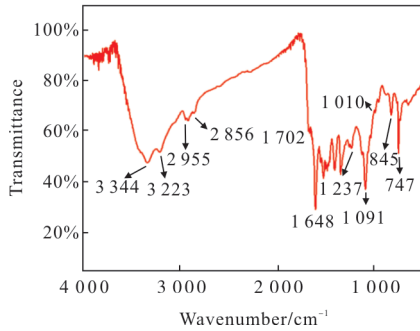


图 3 Pc-GO-COOH 的红外光谱图
Fig.3 Infrared spectra of Pc-GO-COOH

(2) 紫外-可见光谱

图 4 为 Pc 与键合产物的紫外-可见光谱, 从图中可以看到, 与 Pc 相比, 键合产物的 Q 带发生了蓝移。这是由于键合后, 酞菁中原有的氨基被酰氨基取代, 基团的推电子能力降低, 使酞菁环上的电子云密度降低, 因此发生 Q 带蓝移现象。

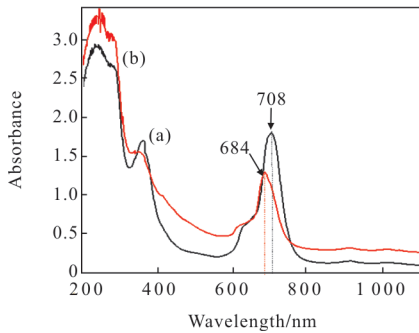


图 4 Pc (a) 与 Pc-GO-COOH (b) 的紫外-可见光谱图
Fig.4 UV-visible spectra of Pc (a) and Pc-GO-COOH (b)

(3) XPS 的 N1s 谱图分析

图 5 是 Pc 与 Pc-GO-COOH XPS 的 N1s 谱图, 为了进一步研究 Pc 与 GO-COOH 的键合情况, 笔者所在课题组将 Pc 与 Pc-GO-COOH 在结合能为 400 eV 处的 N1s 进行了拟合, 各得到 3 条拟合曲线。从图 5(a)中可以看到在 Pc 中含 N 的官能团的峰位分别位于: 398.62 eV (C-N)、399.30 eV (-NH₂)、400.29 eV (C=N)。在图 5(b)中可以看到在 Pc-GO-COOH 中含 N 的官能团的峰位分别位于: 398.55 eV (C-N)、399.70 eV (-NH₂)、400.42 eV (C=N)。将较高结合能的 Pc 负载到 GO-COOH 表面, 电子从 Pc 流动到 GO-COOH 表面, 当酞菁分子键合到羧基化氧化石墨烯上时, -NH₂ 的结合能从 399.30 eV 增大到 399.70 eV, 证明 Pc 与 GO-COOH 发生共价作用。

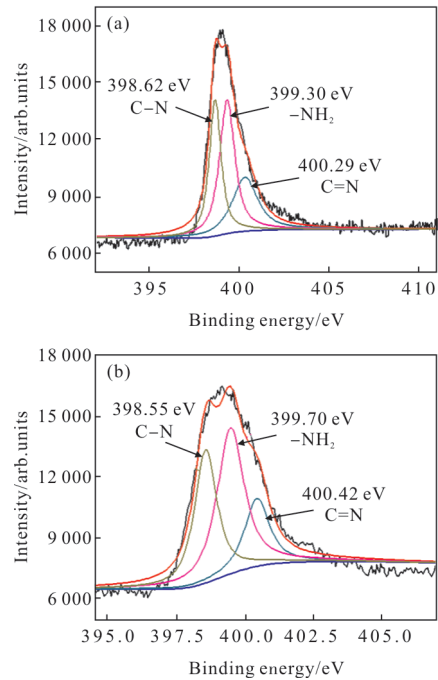


图 5 Pc (a) 与 Pc-GO-COOH (b) 的 XPS N1s 谱图
Fig.5 XPS N1s spectra of Pc (a) and Pc-GO-COOH (b)

(4) XPS 的 C1s 谱图分析

图 6 是 GO-COOH (a) 与 Pc-GO-COOH (b) 的 C1s 谱图, 将 GO-COOH 与 Pc-GO-COOH 在结合能为 285 eV 处的 C1s 进行拟合, 分别得到 4 条和 5 条拟合曲线。从图 6(a)中可以看到在 GO-COOH 中, 含 C 的官能团的峰分别位于: 284.76 eV (C-C/C=C), 286.77 eV (C-OH), 287.33 eV (C-O-C), 288.60 eV (O-C=O)。在图 6(b)中可以看到在 Pc-GO-COOH

中,含 C 的官能团的峰位分别位于:284.45 eV(C-C/C=C),285.34 eV (C-N),286.32 eV (C-OH),287.61 eV(N-C=O),288.64 eV(O-C=O),并且几个含氧官能团的 C 峰的强度降低了,在图 6(b) 中出现了 285.34 eV(C-N)和 287.61 eV(N-C=O)的峰,这说明键合产物中有酰胺键的生产,因此可以说明 Pc 是以-CO-NH-的方式接枝到 GO-COOH 的表面。

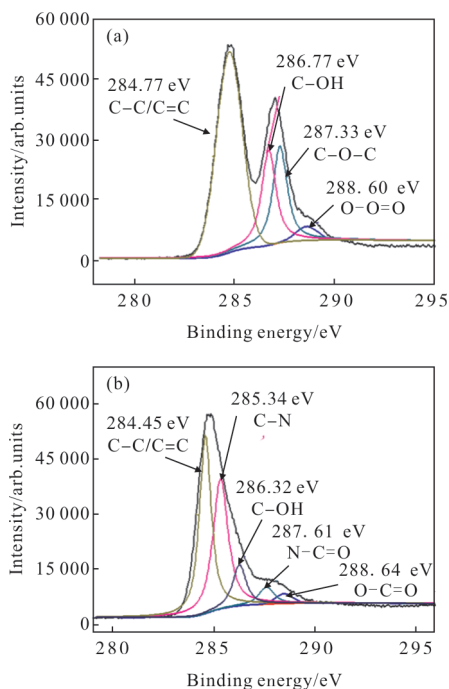


图 6 GO-COOH (a)与 Pc-GO-COOH (b)的 C1s 谱图

Fig.6 XPS C1s spectra of GO-COOH (a) and Pc-GO-COOH (b)

2.1.2 含Pc-GO-COOH 聚合物的表征

(1) 红外光谱

图 7 为聚合物的红外光谱图,从图中可以看到在 2 960、2 860 cm^{-1} 处的特征峰是-CH₃的对称和反对称伸缩振动吸收峰,2 923、2 854 cm^{-1} 处的特征峰

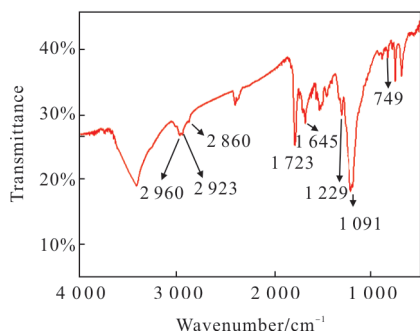


图 7 聚合物的红外光谱图

Fig.7 Infrared spectra of the polymer

是-CH₂-的对称与反对称伸缩振动吸收峰,1 723 cm^{-1} 处的特征峰是 C=O 的特征吸收峰,1 645 cm^{-1} 处的特征峰是酰胺键的振动吸收峰,1 229 cm^{-1} 处是芳醚结构的特征吸收峰,图中 1 090、749 cm^{-1} 处是酞菁环骨架的振动吸收峰。

(2) 紫外-可见吸收光谱

图 8 为聚合物的紫外-可见吸收光谱,从图中可以看到 680 nm 处出现酞菁环的 Q 带特征吸收峰,为一单峰,酞菁低聚体峰消失,说明合成的聚合物有效地阻止了酞菁分子间的聚集。

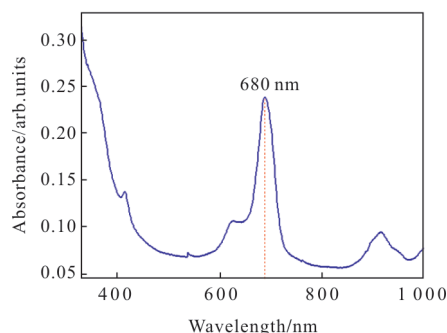


图 8 聚合物的紫外可见光谱图

Fig.8 UV-vis spectra of polymers

(3) GPC 测试

经 GPC 测试,聚合时间分别为 1、2、2.5、3 h 的聚合物的数均分子量分别为 9 063、12 196、15 122、17 665,如表 1 所示,从表 1 中可以看出聚合物分子量分布较窄,符合 ATRP 聚合特点,说明该聚合反应的分子量是可以控制的。

表 1 聚合物分子量分布

Tab.1 Polymer molecular weight distribution

Polymer	Polymerization time/h	M _{n, GPC}	M _{w, GPC}	M _w /M _n
1	1	9 063	13 756	1.51
2	2	12 196	18 741	1.53
3	3	15 122	23 656	1.56
4	4	17 665	27 922	1.58

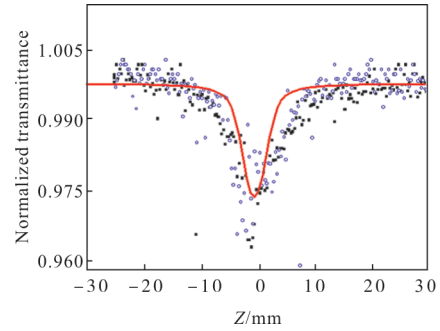
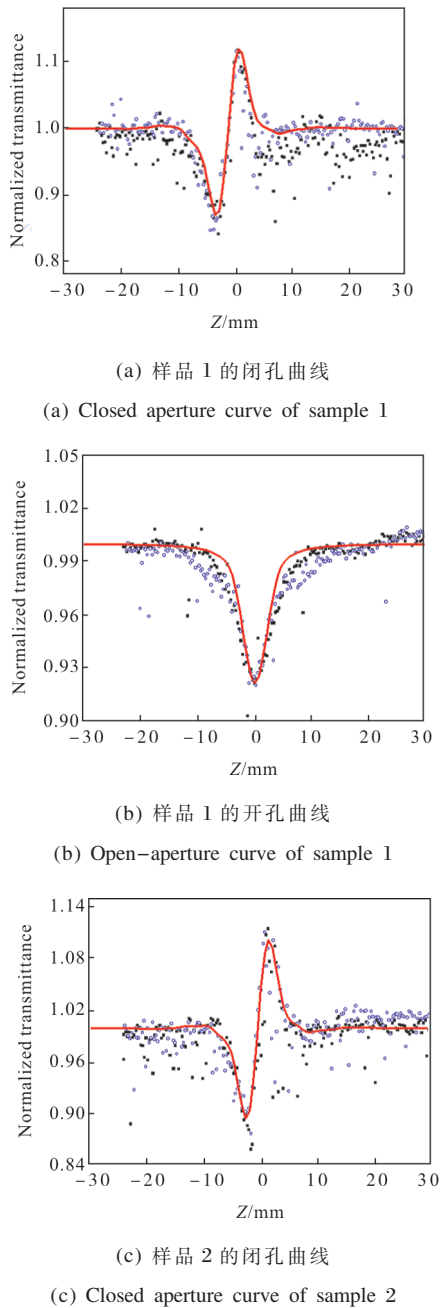
2.2 Z-扫描测试

将聚合物样品 1、2、3、4 分别溶解在 DMF 溶剂中进行 Z-扫描测试,实验中所用激光光源为调 Q 倍频 ns Nd:YAG 脉冲系统,输出激光波长为 532 nm,脉冲能量为 1.08 μJ ,脉冲宽度为 21 ps,频率为 10 Hz,

所用光束为 top-hat 光束, top-hat 光的孔径光阑为 4.8 mm, 小孔半径为 1.5 mm, 小孔透过率 10%, 透镜焦距 412 mm。经计算衍射长度为 3.4 mm, 样品池的厚度为 2 mm, 此时样品相当于薄样品。

在该实验条件下 4 个样品只有聚合物样品 1 和样品 2 出现了三阶非线性特性, 样品 1 和样品 2 开孔 Z-扫描曲线和闭孔 Z-扫描曲线如图 9 所示。

两个样品的闭孔透过率曲线都出现先谷后峰的情况, 这说明两种样品的非线性折射率均为正值, 都产生了自聚焦效应。并且图中的峰和谷不对称, 谷被



(d) 样品 2 的开孔曲线

(d) Open-aperture curve of sample 2

图 9 聚合物的 Z-扫描归一化透射率曲线

Fig.9 Z-scan normalized transmittance curve of polymer

增强说明两种样品都具有非线性吸收效应。不同脉冲宽度激光对酞菁类材料样品的吸收测试表明, 所制备的聚合物中的双光子吸收可以不考虑, 非线性吸收源自于激发态吸收。

开孔条件下, 样品的归一化透射率曲线为下式所示:

$$T(z, S=1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z, 0)]^m}{(m+1)^{3/2}} \quad m=0, 1 \quad (1)$$

其中:

$$q_0(z, 0) = \beta I_0(t) L_{\text{eff}} / (1+z^2/z_0^2) \quad z=0 \quad (2)$$

$$\beta(MKS) = \frac{4(1-T(0))}{I_0 L_{\text{eff}}} \quad (3)$$

在 $z=0$ 处的瞬时光强为 $I(0)$ 。当 β 值不是很大时, 公式(3)可以取一级近似, 得:

$$\beta = \frac{z^{3/2} [1-T(0)]}{I(0) L_{\text{eff}}} \quad (4)$$

$$\chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} + i\chi_I^{(3)} \quad (5)$$

$$\chi_R^{(3)}(MKS) = 2n_0^2 \varepsilon_0 c \gamma \quad (6)$$

$$\chi_I^{(3)}(MKS) = \frac{n_0^2 \varepsilon_0 c^2}{\omega} \beta \quad (7)$$

公式(4)中 $T(0)$ 是 $Z=0$ 处的开孔透射率。

对图 9 实验数据进行拟合和计算, 得到的结果如表 2 所示。从表中可以看出, 所制备的聚合物样品 1 和样品 2 均具有较好的三阶非线性光学性质, 样品 1 的三阶非线性极化率高于样品 2, 随着分子量增大, 三阶非线性极化率减小, 当分子量达到 15 122 以上时, 测试条件下未测量出结果, 这是由于随着分

子链的延长, 功能端 Pc-GO-COOH 在聚合物中的浓度比例下降, 并且由于高分子连段的缠绕对功能端产生包裹作用, 影响了功能端电子云与外电磁场的耦合。

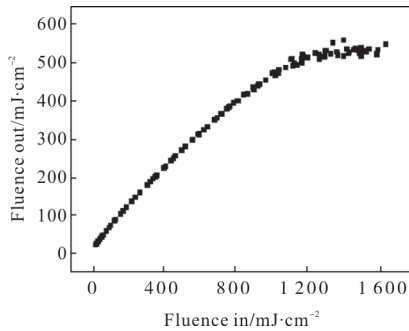
表2 聚合物的三阶非线性测试结果

Tab.2 Third-order nonlinear test results of polymers

Polymers	Molecular weight	β/mW	γ/esu	$\chi^{(3)}/\text{esu}$	Reaction time/h
1	9 063	2.3×10^{-12}	2.8×10^{-19}	8.1×10^{-11}	1
2	12 096	0.6×10^{-12}	2.0×10^{-19}	2.1×10^{-11}	2
3	15 122	-	-	-	2.5
4	17 665	-	-	-	3

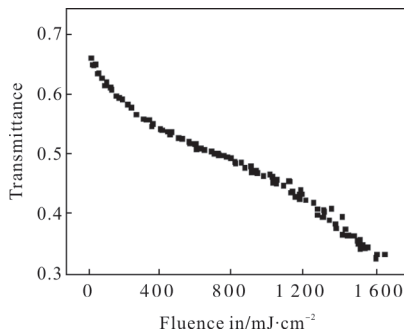
2.3 光限幅测试

将聚合物样品 1、2、3、4 分别溶解在 DMF 中进行光限幅性能测试, 入射光波长为 532 nm, 脉冲宽度为 8 ns, 重复频率 10 Hz, 样品池厚度 2 mm。实验条件下同样只有聚合物样品 1 和样品 2 出现了光限幅特性, 样品 1 和样品 2 透射光能量-入射光能量曲线和透过率-入射光能量曲线如图 10 所示。



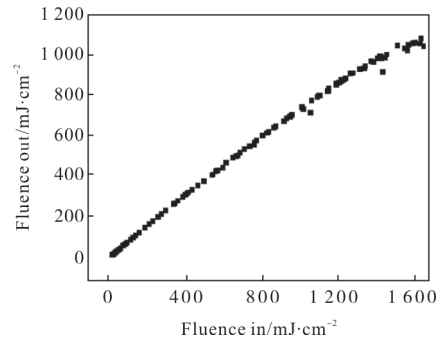
(a) 样品 1 透射光能量-入射光能量曲线

(a) Curve of transmitted light energy and incident light energy of sample 1



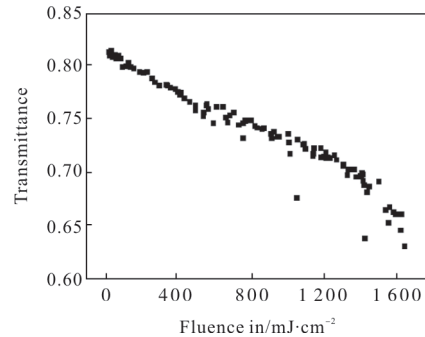
(b) 样品 1 透过率-入射光能量曲线

(b) Transmittance-incident light energy curve of sample 1



(c) 样品 2 透射光能量-入射光能量曲线

(c) Curve of transmitted light energy and incident light energy of sample 2



(d) 样品 2 透过率-入射光能量曲线

(d) Transmittance-incident light energy curve of sample 2

图 10 聚合物的光限幅曲线

Fig.10 Optical limiting curve of polymer

化合物在纳秒激光脉冲下具有较好的光限幅特性, 由图 10(a)、(c)可以看出在低光强下, 两种样品的输出光强随着入射光强的增加而线性增加, 而在高光强下随着入射光强的增加输出光强增加幅度减小, 呈现明显的非线性特征。同时由图 10(b)、(d)可以看出, 透过率随入射光强的增加而非线性地降低, 其基态吸收截面可以从透过率得到:

$$\sigma_0 = -\ln T_0 / (n_0 l) \quad (8)$$

式中: T_0 为弱光透过率; n_0 为浓度; l 为样品厚度。有效激发态吸收截面:

$$\sigma_T^{\text{eff}} = \ln S_m / (n_0 l) \quad (9)$$

式中: S_m 为完全饱和时的抑制比, 其值等于理想状况下最小透过率的倒数, 这里用最大抑制比的渐近值代替。计算样品 1 和 2 的光限幅特性参数如表 3 所示。

由于金属酞菁内环是 16 中心 18 π 电子的共轭体系, 石墨烯和大环化合物间的电子离域增强了分

表3 聚合物 1 和 2 的光限幅参数

Tab.3 Optical limiting parameters of polymers 1 and 2

Polymers	Molecular weight	Clamping value /mJ·cm ⁻²	Optical limiting threshold value/mJ·cm ⁻²	σ_0 /cm ²	σ_T^{eff} /cm ²	$\sigma_T^{\text{eff}}/\sigma_0$
1	9 063	542.8	1 602	3.09×10^{-18}	8.44×10^{-18}	2.69
2	12 096	1 054	-	2.10×10^{-18}	4.63×10^{-18}	2.20

子自旋-轨道耦合,增加了¹S₁-³T₁的系际跃迁几率,从而提高了三重态上分子分布数量,增强了三重态吸收。从聚合物 1、2 样品测试结果可以看出,随着聚合物分子量的增大,酞菁和氧化石墨烯键合产物部分在分子中所占的比例下降,同时由于高分子链的缠绕包裹作用,降低了样品的光限幅特性。

3 结 论

通过控制聚合时间,得到 4 种不同分子量的聚合物样品,分析聚合物的紫外-可见光谱发现,Q 带二聚体峰消失,证明所制备的聚合物有效地阻止了酞菁分子间的低聚。聚合物 Z-扫描测试结果表明,聚合物的分子量分别为 9 063 和 12 196 样品的三阶非线性极化率值分别为 8.1×10^{-11} 、 2.1×10^{-11} esu。分子量达到 15 122 以上时,由于键合产物功能端浓度的下降和长分子链的缠绕屏蔽作用,极大地影响聚合物样品三阶非线性性能。而光限幅性能测试结果表明,两种样品具有较好的光限幅能力。综上,末端以二氨基二枯丁苯氧基氯代酞菁与羧基化氧化石墨烯键合产物功能化的 PMMA 聚合物作为三阶非线性光限幅材料,具有很大的应用前景。

参 考 文 献:

[1] Mathews S J, Chaitanya Kumara S, Giribabu L, et al. Nonlinear optical and optical limiting properties of phthalocyanines in solution and thin films of PMMA at 633 nm studied using a cw laser[J]. *Materials Letters*, 2007, 61: 4426-4431.

[2] Unnikrishnan K P, Thomas J, Nampoore V P N, et al. Third order nonlinear optical studies in europium naphthalocyanine using degenerate four wave mixing and Z-scan [J]. *Optical Commun*, 2002, 204: 385-390.

[3] Unnikrishnan K P, Thomas J, Nampoore V P N, et al. Nonlinear absorption in certain metal phthalocyanines at resonant and near resonant wavelengths [J]. *Opt Commun*,

2003, 217: 269-274.

[4] Neher D, Kaltbeitzel A, Wolf A, et al. Chance, Editors. Conjugated polymeric materials: opportunities in electronics, optoelectronics, and molecular electronics [J]. *Dordrecht: Kluwer Academic*, 1990, 387.

[5] Hanack M, Schneider T, Barthel M, et al. Indium phthalocyanines and naphthalocyanines for optical limiting[J]. *Coord Chem Rev*, 2001, 219-221: 235-258.

[6] Chen Y, Song Y, Qu S. Novel metallo-phthalocyanine with high performances for ns optical limiting in solution [J]. *Opt Mater*, 2001, 18(2): 219-223.

[7] Kazuyuki Ishii, Naoko Sakai. Wavelength-tunable excited-state absorption and optical limiting effects in the Q band region based on silicon phthalocyanine oligomers [J]. *Phys. Chem Chem Phys*, 2010, 12: 15354-15357.

[8] Chang Qing, Ye Hongan. Optical limiting properties of naphthalocyanine lead [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, 24(3): 360-363.

[9] Huang Yi, Chen Yongsheng. Functionalization of graphene and their applications [J]. *Science in China Series B - Chemistry*, 2009, 39(9): 887-896.

[10] Zhu J H, Li Y X, Chen Y, et al. Graphene oxide covalently functionalized with zinc phthalocyanine for broadband optical limiting[J]. *Carbon*, 2011, 49: 1900-1905.

[11] Li Y X, Zhu J H, Chen Y, et al. Synthesis and strong optical limiting response of graphite oxide covalently functionalized with gallium phthalocyanine [J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(20): 205704-205711.

[12] Xu Y F, Liu Z B, Zhang X L, et al. A graphene hybrid material covalently functionalized with porphyrin: Synthesis and Optical Limiting Property [J]. *Adv Mater*, 2009, 21: 1275-1279.

[13] Bala M, Murali Krishna, Venkatramaiah N, et al. Synthesis and structural, spectroscopic and nonlinear optical measurements of graphene oxide and its composites with metal and metal free porphyrins [J]. *J Mater Chem*, 2012, 22: 3059-3068.