

# 共价有机骨架化合物(COFs)储氢材料研究进展

李贵贤 孙寒雪\* 王成君 秦晓娟 朱照祺 李安

(兰州理工大学石油化工学院,兰州 730050)

**摘要** 简要介绍了二维和三维 COFs 的结构,重点介绍了 COFs 作为储氢材料的研究现状和提高其储氢性能的改性方法,并对 COFs 在储氢方面存在的不足和未来的研究方向作出了总结与展望。

**关键词** 共价有机骨架化合物,储氢,吸附,模拟

## Covalent organic frameworks(COFs) as hydrogen storage materials

Li Guixian Sun Hanxue Wang Chengjun Qin Xiaojuan Zhu Zhaoqi Li An

(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

**Abstract** Hydrogen storage is the key issue for the utilization of hydrogen energy. Covalent organic frameworks (COFs) are porous networks, which are entirely made from light elements (such as C, H, O, B, etc.) through strong covalent bonds. Due to their large surface areas, low density, high thermal stability and well-controlled structures, COFs have been attracted intensive attention as a kind of promising porous materials for hydrogen storage. The recent progress in structures and methods for synthesis of COFs was reviewed. The hydrogen storage of recently reported COFs and the approaches for improvement of hydrogen adsorption performance of COFs were also lined out. Finally, our conclusions and outlook on the current research status, drawbacks and future direction of COFs as hydrogen storage media were provided.

**Key words** covalent organic frameworks(COFs), hydrogen storage, adsorption, simulation

金属骨架化合物(MOFs)是近年来备受关注的储氢材料,自 2003 年 Yaghi 课题报道后掀起了全世界的研究狂潮<sup>[1]</sup>。金属有机骨架化合物(MOFs)是由有机配体与过渡金属离子自组装而形成的配位聚合物,其储氢优势在于 MOFs 系列的化合物具有极高的比表面积(1500~3000m<sup>2</sup>/g)和孔容,使得 MOFs 在低温下能够储存更多的氢气。但是 MOFs 系列材料在室温附近的储氢性能不是很理想,近年来国内外学者正致力于这方面的改善。

在 MOFs 的研究基础上, Yaghi 和他的合作者们又报道了另一种有机化合物—COFs(共价有机骨架化合物)。与 MOFs 不同的是, COFs 的骨架全部由轻元素(H, B, O, C, Si 等)构成,因此晶体密度较 MOFs 要低得多。轻元素通过很强的共价键(C-C, C-O, B-O, Si-C 等)连接起来可以形成一维或三维的多孔结构,具有很高的比表面积,适合于气体储存、催化等领域。

### 1 COFs 的性质和结构

作为一类新型的储氢材料, COFs 具有很多的优点:①多孔、表面积大,相关文献中报道的多数 COFs 的表面积超过 1000m<sup>2</sup>/g, COF-102 和 COF-103 的比表面积更达到了 3472m<sup>2</sup>/g 和 4210m<sup>2</sup>/g<sup>[2]</sup>, 能够与 MOFs 相媲美;②密度低,

COFs 结构中不含金属元素,因此其晶体密度较 MOFs 低得多, COF-108 的密度为 0.17g/cm<sup>3</sup>, 是目前报道中晶体密度最低的<sup>[3]</sup>;③结构的可控性,与 MOFs 和多数多孔材料一样,可以通过变换母体来控制其晶体结构;④气体吸附机理多为物理吸附,特别是低压区,可以在室温、安全压力下快速可逆地吸放氢气;⑤很高的热稳定性,多数 COFs 对热的稳定性超过了 500℃。

COFs 的合成基于分子内羟基间的脱水缩合反应。相同分子间脱水会形成一个 B<sub>3</sub>O<sub>3</sub> 的六元环结构,而不同分子间的脱水反应会形成 BO<sub>2</sub>C<sub>2</sub> 的五元环结构。按照结构维数可以将 COFs 概括为两大类:二维 COFs(2D-COFs)(图 1a<sup>[4]</sup>)和三维 COFs(3D-COFs)(图 1b<sup>[3]</sup>)。2D-COFs 如 COF-1、COF-10、

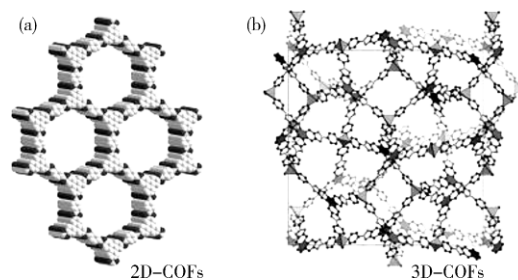


图 1 2D-COFs 和 3D-COFs 的典型结构<sup>[3-4]</sup>

基金项目:甘肃省自然科学基金项目(1107RJZA177)

作者简介:李贵贤(1966—),男,博士,教授,硕士生导师。主要研究领域:绿色催化反应过程与工艺、化工过程开发与优化、化工新产品开发等。

联系人:孙寒雪,女,硕士研究生,主要从事多孔材料研究及化工新产品开发。

COF-18Å 等,具有二维的骨架结构和一维孔道。主体骨架结构为层状,层与层之间的堆叠形式类似于石墨和  $\alpha$ -氮化硼。骨架结构中含有排列规整的  $B_3O_3$  六元环或  $BO_2C_2$  五元环,且孔道多为六边形,孔径从 9Å 到 32Å 不等。3D-COFs 是指具有三维骨架结构和三维孔道的共价有机化合物,研究较多的包括 COF-102,-103,-105,-108 等。由于其结构的特殊性,3D-COFs 较 2D-COFs 具有更高的表面积和更低的晶体密度,从而具有更大应用范围。表 1 列出了近期研究较多的 COFs 的相关性质。

表 1 COFs 的相关性质<sup>[3-9]</sup>

COFs	结构式	维数	孔径/Å	BET 表面积 (/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	参考文献
COF-1	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> BO	2D	15	711	12
COF-5	C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> BO <sub>2</sub>	2D	27	1590	12
COF-6	C <sub>8</sub> H <sub>3</sub> BO <sub>2</sub>	2D	6.4	750 <sup>18</sup>	13
COF-8	C <sub>14</sub> H <sub>7</sub> BO <sub>2</sub>	2D	18.7	1350 <sup>18</sup>	13
COF-10	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> BO <sub>2</sub>	2D	34.1	1760 <sup>18</sup>	13
COF-18Å	-	2D	18	1350 <sup>18</sup>	14,15
TP-COF	C <sub>84</sub> O <sub>12</sub> B <sub>6</sub>	2D	31.4	868	16
COF-102	C <sub>25</sub> H <sub>16</sub> B <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	3D	12	3472	11
COF-103	C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> B <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Si	3D	12	4210	11
COF-105	C <sub>48</sub> H <sub>24</sub> B <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Si	3D	18.3	-	11
COF-108	C <sub>147</sub> H <sub>72</sub> B <sub>12</sub> O <sub>24</sub>	3D	15.2/29.6	-	11
COF-202	C <sub>107</sub> H <sub>120</sub> B <sub>12</sub> O <sub>24</sub> Si <sub>8</sub>	3D	11	2690	17

## 2 COFs 储氢性能研究

自 2005 年 Yaghi 等报道了 COF-1 和 COF-5 的合成以来,这种多孔材料在气体(特别是氢气)储存方面的应用就引起了关注。研究发现,COFs 的高表面积、低密度等优点使其在储氢领域具有很大的优势<sup>[2,10]</sup>。测试多孔材料对氢气的吸附量主要有体积法和重量法<sup>[11]</sup>,但是通过实验方法很难得到吸附材料的储氢数据,因此常采用计算机模拟与实验相结合的方法做储氢研究。巨正则蒙特卡罗 (grandcanonical Monte Carlo, GCMC) 模拟是常用的一种分子模拟方法,可以模拟 COFs 对氢气的吸附等温线。将第一性原理与 GCMC 模拟相结合的方法称多维理论方法 (A Multi-scale Theoretical Method)<sup>[12-14]</sup>。

Yaghi<sup>[2,10]</sup> 课题组的研究结果表明,无论是低压范围还是高压范围,COFs 对氢气的吸附过程都是可逆的物理过程。低压区 (0~20bar),随着压力的增加,COFs 对氢气的吸附量也在增加,但吸附量未达到饱和 (氢气的临界温度较低 (33K)<sup>[10]</sup>)。而高压区 (0~100bar),吸附很快会达到饱和,且随着孔径的增加,对应的饱和压力也在增加。作者通过测试研究得到以下数据:77K,100bar 条件下,COF-108 具有最大的质量储氢密度 18.95% (wt,下同),而相同条件下 COF-102 则对氢气有最高的体积吸附密度 40.4g/L。但 77K,0.1bar 时 COF-1 却表现出最大的储氢值 1.72% 和 15.89g/L。造成这

一现象的原因主要是 COF-1 具有最大的等量吸附热 ( $Q_{st} = 8.8\text{kJ/mol}$ )。在低压区材料的吸附能力主要与其  $Q_{st}$  值有关而不依赖于其表面积和孔容<sup>[15]</sup>, $Q_{st}$  值越大越利于气体吸附。但在高压区内,2D-COFs 的吸附值很快达到饱和,此时 3D-COFs 由于具有更大的比表面积和孔容,其储氢量能够达到 2D-COFs 的 2.5~3.0 倍<sup>[2]</sup>。

曹达鹏等<sup>[13]</sup>认为 COF-105 和 COF-108 的质量储氢量要高于 COF-102 和 COF-103,这一结论与 Yaghi<sup>[10]</sup>、Garberoglio<sup>[16]</sup> 等的结论相同。他们测得 77K 时 COF-105 和 COF-108 具有最大的质量储氢密度,在 100bar 时分别达到 18.05% 和 17.80% (COF-102 和 COF-103 分别为 10.70% 和 11.78%)。在 298K,100bar 条件下 COF-105 和 COF-108 的储氢能力达到 4.67% 和 4.51%,而 COF-102 和 COF-103 的质量储氢密度却不超 2.5%。在吸附位上,Yaghi 等认为最有利于氢气吸附的是联接基团的苯环部分,曹达鹏等也发现在 COF-102 和 COF-103 结构中,氢气易吸附在芳环上,而不是  $B_3O_3$  六元环上。

Garberoglio<sup>[16]</sup> 同样认为 COF-105 和 COF-108 的质量储氢密度高于 COF-102 和 COF-103,但两者的体积储氢密度却次于后两者,这主要是因为它们的孔结构和自由体积的不同造成的,COF-105 和 COF-108 的极低晶体密度更有利于质量吸附。Garberoglio 测得 COF-102 和 COF-103 的体积储氢密度达到了 41.96g/L,而 COF-105 和 COF-108 则不超过 22.3g/L。在低压下,COF-102 和 COF-103 的储氢性能要优于 COF-105 和 COF-108,Garberoglio 认为 COF-102 和 COF-103 的微孔结构比较紧凑,这会导致很强的 COFs 与氢气间的相互作用能,因此在低压区就具有很大的吸附值。在 298K,100bar 条件下 Garberoglio 测得 4 种 COFs 的过剩吸附量均不大于 0.8%,比其他研究者的研究结果低得多,也远远低于 DOE 的要求。对此 Garberoglio 认为在利用经典力场 (如 UFF, DREIDING) 进行预测时不能忽略量子力场的影响,因为量子效应的影响不仅存在于低温区,而且对室温区域也有影响,在室温时如果忽略量子效应的影响就会对吸附值产生较高的估计<sup>[16]</sup>。

从以上研究来看,在 4 种 3D-COFs 中,COF-102 和 COF-103 在低压区的储氢性能相对较好,且体积储氢密度要远大于 COF-105 和 COF-108,但是 COF-105 和 COF-108 的质量储氢密度却大于 COF-102 和 COF-103,造成这一不同的主要因素在于它们的孔结构、自由体积以及晶体密度不同。

## 3 提高 COFs 储氢性能的改性方法

COFs 的储氢机理以物理吸附为主,仅在低温下才有较好的储氢性能,在温和条件下储氢能力不是很高,改善其常温下的储氢性能的根本方法在于提高孔吸附材料与氢之间作用的结合能,例如在孔表面引入带电荷的物种 (Li、Na、K 等金属离子)。Mulfort<sup>[17]</sup> 利用化学还原的方法研究 Li-MOFs 的储氢性能时已证实将带正电荷的金属原子引入到 MOFs 中能够提高其储氢量。受这一报道的启发,国内外很多学者开始研究将锂元素引入 COFs (以 3D-COFs 为主) 后其储氢性能的变化情况,结果其储氢量确实有很大的提高。锂离子能够自发地

吸引多个氢分子<sup>[13]</sup>, Mavrandonakis<sup>[18]</sup>认为这是由于 Li 阳离子能够与 H<sub>2</sub> 形成很强的结合力造成的。因为 H<sub>2</sub> σ 键的电子与锂原子空的 2s 轨道之间能够形成了配位键,因此带正荷的锂原子对 H<sub>2</sub> 有很强的亲和力。

曹达鹏等<sup>[13,19]</sup>研究发现,298K 时掺杂 Li 原子的 COF-102,-103,-105 和-108 的体积储氢密度提高了约一倍,分别为 25.98g/L,25.00g/L,13.75g/L,13.57g/L(100bar),而 COF-105 和 COF-108 的质量储氢量也增加了一倍多,分别达到 6.84%和 6.73%(100bar)。锂离子修饰的 COF-202 的储氢量也有很大的提高。室温条件,在 100bar 时没有被修饰的 COF-202 的质量储氢密度和体积储氢密度仅有 1.52%和 0.08g/L,但是引入锂离子后,其值提高到了 4.39%和 25.86g/L。

Klontzas 等<sup>[20]</sup>也研究了锂离子修饰的 COFs 的储氢性能,他们是将锂醇基团引入了 COF-105 的结构中。研究显示与锂醇基团直接作用的氢气分子数目达到 5 个。模拟吸附数据显示,77K、100bar 条件下,锂醇修饰的 COF-105 的储氢量达到 22%和 51g/L(未修饰的储氢值为 18.31%和 39.51g/L<sup>[2]</sup>),在室温下的质量储氢密度超过了 6.0%。可以看出锂醇修饰后的 COF-105 的体积储氢密度的提高量要明显高于质量储氢密度的提高量。这是因为将锂醇基团引入 COF-105 的结构中时 1 个锂醇基团取代 1 个氢原子,这样就增加了 COF-105 的质量,从而导致了其质量储氢密度的增加,但是改性后由于体系的体积并没有改变,所以体积吸附量的提高没有那么显著<sup>[20]</sup>。锂醇基团引入到 COF-105 结构中后,锂离子与反应物 HHTP(2,3,6,7,10,11-六羟基苯并菲)处于同一平面上,位于相邻 2 个氧原子之间。随着氢气分子的增加,整个系统的平均作用能在降低,但锂原子与氢气分子质心间的距离却增加了,其构型也在逐渐变化。

美国密歇根大学 Yang<sup>[21]</sup>课题组在 COF-1 中掺杂 10%的 PtPCA 催化剂(活性炭表面负载 5.0wt%的铂),利用一种简单的方法将桥联溢出结构引入到 COFs 结构中,大大提高了其储氢量和对水的稳定性。研究发现,改性后的 COF-1 在 298K 时的氢气的吸附量提高了 2.6~3.2 倍。通过这种方法的研究,第一次发现氢气的储存与 COFs 的结构和表面特性有关系<sup>[21]</sup>。

北京大学的仲崇立<sup>[22]</sup>研究了一种以连接为基础的原子贡献法(Connectivity-Based Atom Contribution Method, CBAC)用来估算 COFs 骨架结构中的电荷。这种方法首先是在研究 MOFs 骨架结构的电荷情况时开发出来的,他们认为骨架原子的部分电荷取决于其所处的结合环境,在不同的 MOFs 中,具有相同连接方式的原子具有相同的电荷<sup>[22]</sup>,这种方法计算所得到的电荷与用量子力学计算得到的结果是一致的。作者将 QM 方法计算的 COFs 骨架原子的电荷与 CBAC 方法计算的 MOF 骨架原子的电荷作对比,同样得出了具有相同连接的原子具有相同电荷的结论。利用 CBAC 电荷计算的吸附等温线也能够很好地与 QM 计算得到的结果吻合。这一方法对于研究 COFs 以及其他多孔材料的储氢机理有很大的帮助。

#### 4 结论

COFs 是近年来在 MOFs 基础上新开发的一种多孔材料,

由于其具有高比表面、低密度、结构可调控性以及高的热稳定性等优点,在气体分离<sup>[16]</sup>、催化<sup>[23]</sup>、气体存储<sup>[10,15]</sup>,特别是储氢领域具有潜在的应用前景。COFs 作为储氢领域的一个新方向虽然刚刚起步,但相对 MOFs 和其他储氢材料来说,COFs 在较高温度和低压下也能够表现出优异的储氢性能。目前对于 COFs 的研究还多停留在计算机模拟阶段,缺乏确实的实验数据,而且对于 COFs 的储氢机理的研究还不是很完善,常温下的储氢量还有待提高,但是作为一种很有研究价值和发展前途的储氢材料,COFs 很有可能在即将到来的氢能时代中发挥重要的作用。

#### 参考文献

- [1] 贾超,原鲜霞,马紫峰.金属有机骨架化合物(MOFs)作为储氢材料的研究进展[J].化学进展,2009,21(9):1954-1962.
- [2] Han S S, Furukawa H, Yaghi O M, et al. Covalent organic frameworks as exceptional hydrogen storage materials[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130: 11580-11581.
- [3] El-kaderi H M, Hunt J R, Mendoza-cortes J L, et al. Designed synthesis of 3D covalent organic frameworks[J]. Science, 2007, 316: 268-272.
- [4] Cote A P, Benin A I, Ockwig N W, et al. Porous, crystalline, covalent organic frameworks[J]. Science, 2005, 310: 1166-1170.
- [5] Cote A P, El-Kaderi H M, Furukawa H, et al. Reticular synthesis of microporous and mesoporous 2D covalent organic frameworks[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129: 12914-12915.
- [6] Tilford R W, Gemmill W R, Hans-conrad Zur Loye, et al. Facile synthesis of a highly crystalline, covalently linked porous boronate network[J]. Chemistry of Materials, 2006, 18: 5296-5301.
- [7] Tilford R W, Mugavero III S J, Pellechia P J, et al. Tailoring microporosity in covalent organic frameworks[J]. Advanced Material, 2008, 20(14): 2741-2746.
- [8] Wan S, Guo J, Kim J, Ihee H, et al. A belt-shaped, blue luminescent, and semiconducting covalent Organic framework[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 120(46): 8958-8962.
- [9] Hunt J R, Doonan C J, LeVangie J D, et al. Reticular synthesis of covalent organic borosilicate frameworks[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130: 11872-11873.
- [10] Furukawa H, Yaghi O M. Storage of hydrogen, methane, and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks for clean energy applications[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131: 8875-8883.
- [11] 杨勇,沈泓滢,邢航,等.微孔配位聚合物作为新型储氢材料的研究[J].化学进展,2006,18(5):648-656.
- [12] Lan J, Cheng D, Cao D, et al. Li-doped and nondoped covalent organic borosilicate framework for hydrogen storage[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114: 3108-3114.
- [13] Cao D P, Lan J, Wang W, Smit B. Lithium-doped 3D covalent organic frameworks: high-capacity hydrogen storage materials [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 121(26): 4824-4827.
- [14] Klontzas E, Tylanakis E, Froudakis G E. Hydrogen storage in

- lithium-functionalized 3-D covalent-organic framework materials [J]. The Journal of Physics Chemistry C, 2009, 113(24): 21253-21257.
- [15] Frost H, Duren T, Snurr R Q. [J]. The Journal of Physics Chemistry B, 2006, 110: 9565-9570.
- [16] Garberoglio G. Computer simulation of the adsorption of light gases in covalent organic frameworks [J]. Langmuir, 2007, 23: 12154-12158.
- [17] Mulfort K L, Hupp J T. Chemical reduction of metal-organic framework materials as a method to enhance gas uptake and binding [J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129: 9604-9605.
- [18] Mavrandonakis A, Tylianakis E, Stubos A K, et al. [J]. The Journal of Physics Chemistry C, 2008, 112(18): 7290-7294.
- [19] Lan J, Cao D P, Wang W. Li-doped and nondoped covalent organic borosilicate framework for hydrogen storage [J]. The Journal of Physics Chemistry C, 2010, 114: 3108-3114.
- [20] Klontzas E, Tylianakis E, Froudakis G E. Hydrogen storage in lithium-functionalized 3-D covalent-organic framework materials [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113: 21253-21257.
- [21] Li Y, Yang R. Hydrogen storage in metal-organic and covalent-organic frameworks by spillover [J]. AIChE Journal, 2008, 54(1): 269-279.
- [22] Zheng C, Zhong C L. Estimation of framework charges in covalent organic frameworks using connectivity-based atom contribution method [J]. The Journal of Physics Chemistry C, 2010, 114: 9945-9951.
- [23] Liu Y, Liu D, Yang Q Y, et al. Comparative study of separation performance of COFs and MOFs for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> mixtures [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2010, 49: 2902-2906.

收稿日期: 2011-09-05

## (上接第 27 页)

- [2] Devipriya S, Yesodharan S. [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2005, 86(3): 309-348.
- [3] Yang Huagui, Zeng Huachun. [J]. J Phys Chem B, 2004, 108: 3492-3495.
- [4] Dong Angang, Ren Na, Tang Yi, et al. [J]. J Am Chem Soc, 2003, 125: 4976-4977.
- [5] Ren Tiezhen, Yuan Zhongyong, Su Baolian. [J]. Chem Phys Lett, 2003, 374: 170-175.
- [6] Zhou Yong, Antonietti M. [J]. J Am Chem Soc, 2003, 125: 14960-14961.
- [7] Yue Yinghong, Gao Zi. Synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub> with a crystalline framework [J]. Chem Commun, 2000, 1755-1756.
- [8] Antonelli D M, Ying J Y. [J]. Angew Chem Int Engl, 1995, 34(18): 2014-2017.
- [9] Antonelli D M. [J]. Micropor Mesopor Mater, 1999, 30: 315-319.
- [10] Grätzel M. Perspectives for dye-sensitized nanocrystalline solar cells [J]. Prog Photovoltaics, 2000, 8: 171-175.
- [11] Bahnemann D W. [J]. Res Chem Intermed, 2000, 26: 207-220.
- [12] 吴玉程, 宋林云, 李云, 等. Ce 掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米粉体的制备及其光催化性能研究 [J]. 人工晶体学报, 2008, 37(2): 427-430.
- [13] 桑丽霞, 马重芳, 孙继红. 掺杂 TiO<sub>2</sub> 介孔材料的合成与表征 [J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(9): 1605-1611.
- [14] 赵一阳, 汤玉峰, 柳文敏, 等. 电喷制备多孔二氧化钛微球及其结构表征 [J]. 光谱实验室, 2010, 27: 1663-1666.
- [15] 范晓星, 于涛, 邹志刚. 介孔 TiO<sub>2</sub> 的材料合成及其在光催化领域的应用 [J]. 功能材料, 2006, 37(1): 6-9.
- [16] Choi S Y, Mamak M, Coombs N, et al. [J]. Advanced Functional Materials, 2004, 14(4): 335-344.
- [17] Soler-Illia G J D A, Louis A, Sanchez C. [J]. Chem Mater, 2002, 14(2): 750-759.
- [18] Wang Yude, Ma Chunlai, Sun Xiaodan, et al. Neutral templating route to mesoporous structured TiO<sub>2</sub> [J]. Materials Letters, 2002, 54: 359-363.
- [19] Kolenko Y V, Maximov V D, Garshev A V. [J]. Chemical Physics Letters, 2004, 388: 411.
- [20] Wu Ling, Wang Xinchun, Zhang Lizhi, et al. [J]. J of Solid State Chem, 2005, 178: 321-328.
- [21] Guli Mina, Chen Yuning, Li Xiaotian. Synthesis and characterization of mesoporous titanium dioxide spheres [J]. Chem Res Chinese Universities, 2011, 27(3): 350-353.
- [22] 周明华. 介孔二氧化钛光催化剂的制备、表征及性能研究 [D]. 湖北: 武汉理工大学, 2006.
- [23] Yu Jianguo, Zhou Minghua, Cheng Bei. [J]. Journal of Molecular Catalysis A -Chemical, 2005, 227(1-2): 75-80.
- [24] 包南, 马东, 尚贞晓, 等. 介孔纳米 TiO<sub>2</sub> 的超声化学法合成及其表征 [J]. 环境化学, 2005, 24(2): 150-152.
- [25] 刘冀楷, 安太成, 曾祥英, 等. 含钛介孔光催化剂的制备研究进展 [J]. 材料导报, 2007, 21(6): 124-129.
- [26] 冯小明, 黄先威, 黄辉, 等. 有机染料敏化网状二氧化钛纳米纤维微孔膜太阳能电池研究 [J]. 化学学报, 2010, 68: 1123-1129.
- [27] 孙静, 高濂, 张青红. 制备具有光催化活性的金红石相纳米氧化钛粉体 [J]. 化学学报, 2003, 61(1): 74-77.
- [28] Yu Jianguo, Jimmy C Y, Ho W K. [J]. Appl Catal A, 2003, 225(2): 309-320.
- [29] 鹿院卫, 马重芳, 王伟. 纳米光催化杀菌技术研究进展 [J]. 北京工业大学学报, 2006, 32: 622-627.
- [30] Zukalova M, Zukal A, Grätzel M, et al. [J]. Nano Lett, 2005, 5(9): 1789-1790.
- [31] Jimmy C, Yu Jianguo, Zhao Jincai C. [J]. Appl Catal B: Environ, 2002, 36(1): 31-36.
- [32] McKenzie K J, Marken F. [J]. Langmuir, 2003, 19: 4327-4331.

收稿日期: 2012-03-02