

聚偏氟乙烯-六氟丙烯基复合聚合物电解质的 化学改性研究进展

王园园 乔庆东*

(辽宁石油化工大学石油化工学院,抚顺 113001)

摘 要 主要介绍了近年国内外锂离子电池聚偏氟乙烯-六氟丙烯基复合聚合物电解质的化学改性研究进展。对组成聚偏氟乙烯-六氟丙烯基复合聚合物电解质的隔膜、增塑剂、锂盐的研究现状及机理做了总结,并展望了聚合物电解质的发展前景。

关键词 锂离子电池,聚偏氟乙烯-六氟丙烯,化学改性

Research progress on chemical modification of PVDF-HFP based composite polymer electrolyte

Wang Yuanyuan Qiao Qingdong

(School of Petrochemical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001)

Abstract The chemical modification of PVDF-HFP based composite polymer electrolyte at home and abroad was introduced. The research status and mechanism of membrane, plasticizer and lithium salt composed of PVDF-HFP based composite polymer electrolyte were summarized. The future development prospects of polymer electrolyte were also expected.

Key words lithium ionic battery, PVDF-HFP, chemical modification

锂离子电池以其质量轻、空间紧凑、储存容量大等特性在消费类电子产品、交通工具电动化、工业 & 储能这三大应用市场日益得到大规模扩展应用^[1]。聚合物锂离子电池与传统液锂电池相比具有能量密度高、更小型化、超薄化、轻量化,以及高安全性等多种明显优势,市场占有率逐渐增多,是一种新型锂离子电池。聚合物锂离子电池由正负极和聚合物电解质组成,聚合物电解质分为凝胶型聚合物电解质、微孔型聚合物电解质和复合聚合物电解质。其中复合聚合物电解质是在凝胶型或微孔型电解质中加入无机材料后制成的多相复合体,为第三代聚合物电解质。复合聚合物电解质主要包括隔膜和电解液(成分为锂盐和增塑剂)。在电池充放电过程中复合聚合物电解质主要起到隔绝正负极防止电池短路和提供锂离子传输路径的作用^[2]。

聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)以其良好的抗化学腐蚀性和热稳定性以及高介电常数成为最具潜力的锂离子电池聚合物电解质隔膜基体。

PVDF-HFP 由结晶相的 PVDF 和非结晶相的 HFP 共聚合成,结晶相的 PVDF 具有优良的化学稳定性,主要作为电解质机械支撑;非结晶相 HFP 具有良好的可塑性,主要作为电解质离子传输介质。但其材料成本偏高,在离子电导率、电池循环性能和机械性能等方面作为大规模生产的工业化电解质还远远不够^[3]。笔者重点对 PVDF-HFP 基复合聚合物电解质的隔膜、增塑剂、锂盐的改性研究现状及机理做了总结,并对其未来发展进行展望。

1 无机纳米材料对 PVDF-HFP 基复合聚合物隔膜的改性

1.1 添加惰性无机纳米材料

在复合聚合物隔膜中添加 ZrO_2 、 TiO_2 、 MgO 和 Al_2O_3 等无机纳米颗粒可以增强隔膜的机械性能,提高电解质和电极之间的兼容性,进而提高电池的安全性能。PVDF-HFP 中的氟原子具有强吸电子能力,聚合物和纳米颗粒之间的路易斯酸碱作用

还可以抑制锂离子与氟离子之间的相互作用从而提高电解质离子的传输能力。

Padmaraj 等^[4]将 ZnO 纳米陶瓷颗粒掺杂入 PVDF-HFP 的隔膜中,由于纳米颗粒和聚合物链段的路易斯酸碱作用,明显降低了聚合物基体的结晶度,因此提高了隔膜的离子传导率。Kim 等^[5]制备的 PVDF-HFP/(5%~20% TiO₂, 质量分数)的聚合物隔膜也表现出良好的性能。

但由于无机纳米颗粒的高表面能使其容易在聚合物表面团聚,直接掺杂无机纳米材料提高隔膜性能并不明显。大量研究者通过改进合成方法,对无机纳米颗粒进行表面改性、接枝等方法来提高其在聚合物中的分散性能。

Li 等^[6]采用 Stober 法合成了颗粒均匀、分散性好的纳米 SiO₂,并以 10%(质量分数,下同)的量掺入到 PVDF-HFP 聚合物隔膜中。经测试发现,相比纯相 PVDF-HFP 隔膜,聚合物结晶度降低、吸液率提高、离子传导率增大,组装的电池显示出优良的物理化学和电化学性能。Cao 等^[7]通过原位溶胶-凝胶法以钛酸四丁酯(TBOT)为钛源,和甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合制备了 TiO₂-聚甲基丙烯酸甲酯(TiO₂-PMMA)纳米杂化材料,克服了团聚现象,具有单分散性。用此材料制备的复合聚合物电解质吸液率达 280%(质量分数,下同),室温离子电导率为 $2.77 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$,电化学窗口为 4.5V,完全符合锂离子电池隔膜要求。

1.2 添加活性无机材料

活性无机材料除具有惰性无机材料的优异性能外还可以提供锂离子电池充放电中在正负极间迁移的锂离子。

Raja 等^[8]采用浇铸法将 LiAlO₂ 与 PVDF-HFP 的混合溶液制成的复合隔膜具有高离子电导率,此外金属锂离子的高价态无机氧化物接触金属锂阳极发生还原反应,所以表现出很好的阳极稳定性。

Cao 等^[9]制备了单分散的纳米级无机单离子导体 TiO₂@Li⁺作为功能材料涂覆在 PVDF-HFP 膜表面。分散性能非常好,有很好的离子传导率、界面兼容性和热稳定性,并且改善了聚合物隔膜的孔结构。

近来研究发现,锂超离子导体的室温电导率接近 0.001S/cm,离子迁移率约为 1。电化学窗口超过 7V,具有优异的锂离子传导率、机械性能以及和金属锂电极接触的稳定性。

Zhang 等^[10]采用锂超离子导体 Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}

(PO₄)₃(LAGP)作为活性无机材料掺杂制得了 PVDF-HFP 聚合物电解质,发现锂超离子导体除了优越的锂离子传导率之外,还在聚合物结晶相和非结晶相中都有良好的分散性,提高了 PVDF-HFP 聚合物的兼容性。锂超离子导体可以作为凝胶核在溶剂蒸发过程中生成大微粒,从而导致隔膜形成高的孔隙率,提高吸液能力。Huang 等^[11]通过热溶剂法合成了 Li_{0.33}La_{0.557}TiO₃(LLTO, 69.4nm),掺杂入 PVDF-HFP 和纤维素的溶液中通过同轴静电纺丝制备的隔膜,提高了锂离子电池隔膜的离子传导率、电化学性能和隔膜机械性能。

1.3 添加特殊结构无机材料

研究发现 PVDF-HFP 聚合物隔膜中加入一些特殊的层状结构物质,如蒙脱土、皂石等。其层状结构因为聚合物链段的插入而撑开,提供了较好的锂离子迁移的通道。Koh 等^[12]将亲水型蒙脱土表面改性为亲有机物型,然后掺杂入 PVDF-HFP 的隔膜中,明显提高了隔膜的各项性能参数。此外,还可以加入分子筛等择形材料,在锂离子电池充放电过程中选择性的使锂离子通过而分子体积较大的阴离子不能通过,进而提高电池的离子迁移率。

1.4 以无机材料为模板的蚀刻作用

由于复合隔膜的孔结构直接影响隔膜的孔隙率、吸液率、机械性能以及锂离子电池的离子传导率。分布均匀、大小适宜、结构稳定的孔径是性能优越的复合隔膜必有的特征。Kim 等^[13]将 PVDF-HFP 和纳米 SiO₂ 混合,其后涂覆于纤维无纺布上,再经过干燥后浸入 HF 酸中选择性蚀刻纳米 SiO₂,制得以三维孔隙结构的 PVDF-HFP 为支架,纤维无纺布为基体的复合聚合物隔膜。该复合隔膜的孔径结构可通过纳米 SiO₂ 和 PVDF-HFP 的混合比率来调整。

1.5 无机材料为主的复合陶瓷隔膜

当以无机纳米材料为主导,PVDF-HFP 聚合物做粘结剂时,形成的复合陶瓷隔膜中无机纳米颗粒紧密堆积的原子间隙提供大量相互连接且曲折的锂离子迁移三维通道。而且相比以聚合物为主的复合隔膜,复合陶瓷隔膜无机纳米原子的紧密堆积使其锂离子迁移通道更短,因此隔膜具有良好的机械性能、孔隙率和离子电导率。Choi 等^[14]以无纺布作为基体浸渍 SiO₂/PVDF-HFP = 90/10(W/W, 质量比)的溶液制备了复合陶瓷隔膜,相比传统聚丙烯(PP)隔膜具有更高的孔隙率、保液率和离子电导率,有很好的应用前景。

2 PVDF-HFP 基复合隔膜的表面改性

聚合物电解质和电极之间的界面性质直接影响锂离子电池的电化学性能,降低界面阻力和提高界面相容性是提高锂离子电池性能的关键。

Shi 等^[15]采用多巴胺浸渍 PVDF-HFP 聚合物隔膜,小分子多巴胺在有机和无机物表面建立相互作用的共价键和非共价键,对聚合物表面改性修饰,不但可以提高电化学性能,而且多巴胺 230℃ 的溶解温度可以增强聚合物隔膜的热稳定性和机械强度。

氧化石墨烯(GO)的 sp^2 和 sp^3 杂化轨道使其可以发生多种表面反应。GO 的共价氧官能团和极性溶剂有很好的兼容效果,可以提高隔膜吸液率,在保持原有孔结构的同时大大提高机械性能。Choi 等^[16]制备了 PVDF-HFP/GO 复合隔膜,剥脱的二维纳米单层 GO 可以进入 PVDF-HFP 的骨架中形成大的表面积和低的界面阻力,大大提高了隔膜的热稳定性和机械性,使聚合物中结晶降低,提高了孔隙率。

Sharma 等^[17]将纳米气相法制备的白炭黑添加到 PVDF-HFP 聚合物中制备复合隔膜。由于白炭黑粒子尺寸小,可以完全渗透浸入聚合物,在白炭黑形成的空间电荷层里锂离子被白炭黑里面的氧原子吸引使锂盐充分解离,锂离子迁移数增加。此外,白炭黑还提供了高传导界面层并且提高了隔膜的机械性能。

3 PVDF-HFP 基聚合物涂覆纤维膜

聚合物隔膜虽然性能优越但成本昂贵,阻碍了其大规模的工业化生产,因此可以考虑采用纤维无纺布做支撑基体,浸渍 PVDF-HFP 溶液制备复合隔膜,既可以提高隔膜机械性能和孔隙率,又可以降低生产成本。

玻璃纤维无纺布热稳定性好(大于 500℃)、孔隙率高(90%)、廉价,但孔径大、孔分布不均匀、机械性能差。可作为支撑层,Zhang 等^[18]采用 PVDF-HFP 和 TiO_2 -PMMA(高分散)做浸渍液,浸渍玻璃纤维无纺布制备的复合隔膜比纯相聚合物隔膜性能更加优越。

Huang 等^[19]采用微纤化纤维素(MFC)和醋酸纤维素(SNF)两种纤维素共混并改变比率制备支撑体,浸渍 PVDF-HFP 聚合物溶液,制备复合隔膜。以达到增强产物机械性能、热稳定性、热收缩率和离子电导率的作用。

羟乙基纤维素(HEC)是水溶性非离子高分子聚合物,可再生、廉价、具有良好的生物相容性及对环境友好。HEC 里面大量的—OH 基团可以和碳酸盐基的有机电解质形成氢键相互作用,提高有机电解液的蒸发温度进而提高电池的安全性能。此外,锂盐和—OH 基团的相互作用可以提高离子迁移数。Li 等^[20]采用 HEC 基体浸渍 PVDF-HFP 溶液制备的复合隔膜在 280℃ 分解,吸液率 78.3%,室温离子电导率 0.18 mS/cm,电化学性能好。

Weng 等^[21]以醋酸纤维素为原料采用离心纺丝工艺制备的隔膜,纤维方向无序,有相互连通的三维网状孔结构。孔隙率 76%,吸液率 370%,常温离子电导率 2.12 S/cm,相比 PP 隔膜,有优越的热稳定性、电化学性能和低界面阻力。此外,可作为支撑体的材料还有聚乙酸内酯(PCL)、细菌纤维素(BC)和聚酯(PET)无纺布^[22-24]。

4 聚合物共混的自组装过程

聚合物共混时聚合物之间的兼容性影响相转化成膜过程中的相分离阶段,从而影响复合聚合物共混隔膜的形貌。因此,可通过控制这一兼容性来控制成膜的形貌。芳香族聚合物含有的刚性链段和脂肪族聚合物 PVDF-HFP 含有的柔性链段结构完全不兼容,在相转移制膜过程中通过聚合物分子链自组装在相分离阶段形成孔结构,可以制备复合聚合物隔膜,是优于传统添加有机溶剂造孔且会导致隔膜机械性能降低的方法。

Liu 等^[25]利用芳香族聚合物锂化聚(苯磺酰亚胺酯酰胺苯磺酰胺)(LiPSIPA)和脂肪族聚合物 PVDF-HFP 之间极差的兼容性在相分离阶段的自组装过程中形成微孔结构而制备了 LiPSIPA/PVDF-HFP 三维微孔隔膜,且其合成的 LiPSIPA 含锂聚合物,阴离子被固定在聚合物链段的主干上,阴离子和锂离子之间的相互作用减弱,在充放电过程中锂离子移动性提高。具有高离子迁移数和热稳定性,常温离子电导率 3.9×10^{-4} S/cm,化学窗口为 5.8 V。

5 聚合物电解液增塑剂的改性

目前聚合物电解质的增塑剂主要为传统的碳酸酯类有机溶剂,如碳酸二甲酯(DMC)、碳酸乙烯酯(EC)、聚碳酸酯(PC)等。由于具有挥发性和易燃性、不能在高温条件下使用和环境不友好等缺点阻碍了其在实际应用中的发展。而离子液体是低熔

点、高分解温度的盐。主要由解离的阳离子和阴离子组成,不挥发、不可燃、具有高热稳定性、宽电化学窗口和优异的离子传导率等特点,在电解质中起增塑剂和自由载流子的作用。

Chaurasia 等^[26]在 PVDF-HFP 聚合物隔膜中添加离子液体 BMIMBF₄ 作为增塑剂来降低聚合物的结晶度,阻碍聚合物链段的折叠。Singh 等^[27]采用离子液体 BMIMTFSI 作为增塑剂制备了 PVDF-HFP 聚合物隔膜,结果表明离子液体的加入降低了聚合物隔膜的结晶度,提高了热稳定性、溶解温度,聚合物和离子液体阳离子之间的络合作用提高了离子电导率。

6 聚合物电解质锂盐的改性

电解质中锂盐所起的作用是提供锂离子电池充放电过程中在正负极之间迁移的锂离子。目前市场上主要为高浓度双离子液体锂盐。但根据离子结合理论和质量作用定律,高浓度锂盐会发生离子聚合,黏度增加,移动性减弱,因而传导率降低。锂盐与聚合物之间必然存在作用力,从而会影响电解质的各方面性能,如高浓度锂盐双离子电解质在电池充放电过程中会引发枝晶锂生长,从而刺穿隔膜。

有机硼酸锂盐具有良好的热稳定性(>200℃)、在有机溶剂中较好的溶解度和优越的离子电导率及在电极表面良好的成膜性能,有利于电池实现良好的循环性能。宽阔的电化学窗口(>4.5V),对水的敏感程度远远低于商业化的锂盐 LiPF₆。秦炳胜^[28]合成的聚季戊四醇硼酸锂盐(PLPB)具有目前已知的硼酸锂盐中最高的锂离子浓度,有望在聚合物电解质中作为单离子导体锂盐得到广泛的应用。

Zhang 等^[29]合成的聚(2,2-乙二醇)双乙胺异酞酸胺和锂化聚(2,2-乙二醇)双乙胺双苯磺酰亚胺间苯二酸酯酰胺的共聚合物(PEEIA-co-LiPEEPSI)单离子导体锂盐有良好的热稳定性(220℃),玻璃转化温度为 16.9℃,熔点为 125℃ 以上,用其制备的 PVDF-HFP 基聚合物电解质吸液率为 141%,常温离子电导率为 3.39mS/cm,80℃ 时为 1.16mS/cm,电化学窗口为 4.3V,离子迁移数为 0.91。

7 展望

高能量密度、快速充电、更轻薄且具有柔性是未来锂离子电池发展的方向。作为新一代锂离子电池,目前复合聚合物锂离子电池的研究主要停留在实验室阶段,其工业化生产还需要提高其各部件协

调作用的综合性能,而目前还没有一套整体的方案可以使用。因此,对复合聚合物电解质的研究必须从隔膜、锂盐、增塑剂及其相互作用以及制备方法等多方面着手,采用机理与实验相互验证提高其性能。此外,与之相配套的正负极材料也需要筛选调整。随着研究的深入,复合聚合物锂离子电池应用领域必将迅速扩大,市场前景更加广阔。

参考文献

- [1] Costa C M, Silva M M, Lanceros-Mendez S. Battery separators based on vinylidene fluoride (VDF) polymers and copolymers for lithium ion battery applications[J]. Rsc Advances, 2013, 3 (29): 11404-11417.
- [2] Lee H, Yanilmaz M, Toprakci O, et al. A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7 (12): 3857-3886.
- [3] Cheng Q, He W, Zhang X, et al. Recent advances in composite membranes modified with inorganic nanoparticles for high-performance lithium ion batteries[J]. RSC Advances, 2016, 6 (13): 10250-10265.
- [4] Padmaraj O, Venkateswarlu M, Satyanarayana N. Effect of ZnO filler concentration on the conductivity, structure and morphology of PVDF-HFP nanocomposite solid polymer electrolyte for lithium battery application [J]. Ionics, 2013, 19 (12): 1835-1842.
- [5] Kim K M, Park N G, Ryu K S, et al. Characteristics of PVDF-HFP/TiO₂ composite membrane electrolytes prepared by phase inversion and conventional casting methods[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(26): 5636-5644.
- [6] Li Y, Li X, Guo H, et al. Effect on properties of PVDF-HFP based composite polymer electrolyte doped with nano-SiO₂ [J]. Iranian Polymer Journal, 2014, 23(6): 487-494.
- [7] Cao J, Wang L, He X, et al. In situ prepared nano-crystalline TiO₂-poly (methyl methacrylate) hybrid enhanced composite polymer electrolyte for Li-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(19): 5955-5961.
- [8] Raja M, Sanjeev G, Kumar T P, et al. Lithium aluminate-based ceramic membranes as separators for lithium-ion batteries[J]. Ceramics International, 2015, 41(2): 3045-3050.
- [9] Cao J, Shang Y, Wang L, et al. Composite electrospun membranes containing a monodispersed nano-sized TiO₂@Li⁺ single ionic conductor for Li-ion batteries[J]. RSC Advances, 2015, 5(11): 8258-8262.
- [10] Zhang Q, Ding F, Sun W, et al. Preparation of LAGP/P (VDF-HFP) polymer electrolytes for Li-ion batteries[J]. RSC Advances, 2015, 5(80): 65395-65401.
- [11] Huang F, Liu W, Li P, et al. Electrochemical properties of LL-TO/fluoropolymer-shell cellulose-core fibrous membrane for separator of high performance lithium-ion battery[J]. Materi-

- als, 2016, 9(2): 75.
- [12] Koh M J, Hwang H Y, Kim D J, et al. Preparation and characterization of composite PVDF-HFP/clay nanocomposite membranes[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2010, 26(7): 633-638.
- [13] Kim J H, Kim J H, Choi E S, et al. Nanocomposite polymer scaffold-embedded nonwoven composite separator membranes for high-rate lithium-ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(97): 54312-54321.
- [14] Choi E S, Lee S Y. Particle size-dependent, tunable composite structure of a SiO_2 /poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)-coated poly(ethylene terephthalate) nonwoven composite separator for a lithium-ion battery[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(38): 14747-14754.
- [15] Shi C, Dai J, Huang S, et al. A simple method to prepare a polydopamine modified core-shell structure composite separator for application in high-safety lithium-ion batteries[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 518: 168-177.
- [16] Choi Y, Zhang K, Chung K Y, et al. PVDF-HFP/exfoliated graphene oxide nanosheet hybrid separators for thermally stable Li-ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(84): 80706-80711.
- [17] Sharma S, Dhiman N, Pathak D, et al. Effect of nano-sized silica on ionic conductivity of PVDF-HFP-based plasticized nano-composite polymer electrolytes[J]. *Ionics*, 2016, 22(10): 1-8.
- [18] Zhang S, Cao J, Shang Y, et al. Nanocomposite polymer membrane derived from nano TiO_2 -PMMA and glass fiber nonwoven; high thermal endurance and cycle stability in lithium ion battery applications[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(34): 17697-17703.
- [19] Huang X. A facile approach to make high performance nanofiber reinforced composite separator for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 323: 17-22.
- [20] Li M X, Wang X W, Yang Y Q, et al. A dense cellulose-based membrane as a renewable host for gel polymer electrolyte of lithium ion batteries[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 476: 112-118.
- [21] Weng B, Xu F, Alcoutlabi M, et al. Fibrous cellulose membrane mass produced via forcespinning for lithium-ion battery separators[J]. *Cellulose*, 2015, 22(2): 1311-1320.
- [22] McEachin Z, Lozano K. Production and characterization of polycaprolactone nanofibers via forcespinning technology[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 126(2): 473-479.
- [23] Jiang F, Yin L, Yu Q, et al. Bacterial cellulose nanofibrous membrane as thermal stable separator for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 279: 21-27.
- [24] Jeong H S, Kim J H, Lee S Y. A novel poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)/poly(ethylene terephthalate) composite nonwoven separator with phase inversion-controlled microcomposite structure for a lithium-ion battery[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(41): 9180-9186.
- [25] Liu Y, Zhang Y, Pan M, et al. A mechanically robust composite single ion conducting electrolyte membrane fabricated via self-assembly[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 507: 99-106.
- [26] Chaurasia S K, Singh R K. Crystallization behaviour of a polymeric membrane based on the polymer PVDF-HFP and the ionic liquid BMIMBF₄[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(92): 50914-50924.
- [27] Singh V K, Singh R K. Development of ion conducting polymer gel electrolyte membranes based on polymer PVDF-HFP, BMIMTFSI ionic liquid and the Li-salt with improved electrical, thermal and structural properties[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(28): 7305-7318.
- [28] 秦炳胜. 聚合硼酸锂盐基电解质的制备、表征和高温性能研究[D]. 曲阜: 曲阜师范大学, 2015.
- [29] Zhang Y, Lim C, Cai W, et al. Design and synthesis of a single ion conducting block copolymer electrolyte with multifunctionality for lithium ion batteries[J]. *Rsc Advances*, 2014, 4(83): 43857-43864.

收稿日期: 2016-10-13

(上接第 16 页)

- [21] Xiang Z H, Peng X, Cheng X, et al. CNT@Cu₃(BTC)₂ and metal-organic frameworks for separation of CO₂/CH₄ mixture[J]. *Physical Chemical C*, 2011, 115(40): 19864-19871.
- [22] Xiang Z H, Hu Z, Cao D P, et al. Metal-organic frameworks with incorporated carbon nanotubes: improving carbon dioxide and methane storage capacities by lithium doping[J]. *Angewandte Chemical International Edition*, 2011, 50(2): 491-494.
- [23] Prasanth K P, Rallapalli P, Raj M C, et al. Enhanced hydrogen sorption in single walled carbon nanotube incorporated MIL-101 composite metal-organic framework[J]. *International Journal Hydrogen Energy*, 2011, 36(13): 7594-7601.
- [24] Jiang H, Feng Y F, Chen M, et al. Synthesis and hydrogen storage performance of interpenetrated MOF-5/MWCNTs hybrid composite with high mesoporosity[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, 38(25): 10950-10955.
- [25] Lee H, Choi Y N, Choi S B, et al. In situ neutron powder diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy analyses on the hydrogenation of MOF-5 by Pt-doped multiwalled carbon nanotubes[J]. *Physical Chemical C*, 2014, 118(11): 5691-5699.
- [26] 任晓东, 熊振湖. 磁性多壁碳纳米管对水中三种硝基咪唑类药物的吸附[J]. *化学学报*, 2013, 71(4): 625-633.
- [27] 吴秀颖, 贾凌云. 碳纳米管基亲和吸附剂的制备及其应用研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.

收稿日期: 2016-10-18

修稿日期: 2016-12-02