

述评碳纳米管储氢研究*

周亚平 冯 奎

(天津大学理学院化学系 天津 300072)

孙 艳 周 理**

(天津大学化工学院高压吸附实验室 天津 300072)

摘 要 碳纳米管因被认为可能是氢能的主要载体而备受关注,但几年来的文献报道不尽一致。本文评述了关于单壁和多壁碳纳米管对氢气的吸附实验和模拟计算研究结果,探讨了碳纳米管作为储氢材料的可行性。

关键词 清洁燃料 储氢 碳纳米管

中图分类号: TB383; TQ51 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-281X(2003)05-0345-06

A Brief Review on the Study of Hydrogen Storage in Terms of Carbon Nanotubes

Zhou Yaping Feng Kui

(Department of Chemistry, School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Sun Yan Zhou Li**

(High Pressure Adsorption Laboratory, School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract Carbon nanotubes have attracted the attention of the whole world past years since it was once claimed to be the exclusive candidate carrier of hydrogen for the hydrogen vehicle. However, The reports on hydrogen uptake of the materials are quite controversial. In this review, the results of experiments as well as simulation studies were briefly reviewed, and the possibility of hydrogen storage relying on carbon nanotubes was discussed.

Key words clean fuels; hydrogen storage; carbon nanotubes

一、氢能与储氢

世界人口数量快速增长,化石能源消耗的急剧增长造成资源渐趋匮乏;地球生态环境污染日益严重,而在今后相当长一段时间里化石燃料(煤炭、石油、天然气等)仍是世界特别是我国的主要能源,它们的使用会产生大量有害物质,如 CO_x 、 NO_x 、 SO_x 及碳氢化合物等环境污染物。为了解决这些问题,寻

找替代能源早已提上议事日程,清洁的新能源和可再生能源的开发任务日益紧迫。

氢是一种清洁的可再生燃料。氢气在化学燃烧时除产生少量氮氧化物外,不产生其他污染物;电化学燃烧时则不产生任何污染,只生成水,实现零排放。氢的放热效率很高,一辆小客车行驶 500 km 只消耗 3 kg 氢。所以氢是非常理想的燃料。但氢在车上的储存是氢汽车市场化的技术瓶颈。氢可以以气

收稿: 2003 年 5 月, 收修改稿: 2003 年 7 月

* 973 项目(G2000026404)和教育部博士点基金资助项目

** 通讯联系人 e-mail: zhouli@public.tpt.tj.cn

体、液体、化合物等形态储存,重要的储氢技术包括:

(1) 气体氢的高压压缩储存。氢气瓶采用铝合金内胎外绕碳纤维树脂,已实现工业化生产,但在目前技术条件下,储氢压力不超过 32 MPa。(2) 储存液氢。其优点是存储效率高,缺点是成本高。氢的液化理论上消耗 28.9 kJ/mol 能量,实际过程消耗的能量大约是理论值的 2.5 倍,而 1 mol 氢燃烧生成水放出的热量是 285.83 kJ/mol,其成本问题由此可知。此外,液氢的蒸发损失只能做到尽量减少,但不能避免。不断有氢气逸出不但不经济,而且不安全。(3) 金属氢化物储氢,单位体积存储氢的密度高,可等于或超过液氢,存储效率高;储氢压力不高,比较安全;不需要复杂的容器,并可获得高纯度的氢。其主要问题是重量储氢密度低,使得合金自身过重。目前正在设法降低比重小的镁基合金的吸氢温度,但距实用尚有相当距离。(4) 在多孔吸附剂上的吸附存储,这是很有竞争力的储氢方法。其原理是通过吸附增大气体密度以降低储气压力,其中最具潜力的吸附剂是具有纳米尺度微观结构的碳材料。上世纪 90 年代人们研究了各种活性炭对氢气的吸附特性,碳纳米管的发现掀起新的吸附储氢研究热潮。此外,某些液体有机化合物也可作为氢气载体,例如苯和甲苯^[1],其储氢量分别为 7.14% 和 6.19% (均为质量百分数)。甲醇^[2]、甲基环己烷-甲苯-氢(MTH)系统和环己烷-苯-氢(CBH)系统^[3]等也是氢的良好载体,适于大规模、长期性的储存和运输,也是为汽车提供氢源的可行途径之一,并可用于化学热泵等。其吸放氢过程实际上就是催化加氢和催化脱氢反应过程,其释氢效率,特别是低温下的释氢效率还有待提高。本文重点介绍与评述碳纳米管储氢的研究现状和作为储氢材料的可行性。

二、碳纳米管

碳纳米管是日本 NEC 公司基础研究实验室的电镜专家 Iijima 博士于 1991 年在电弧蒸发石墨电极制备 C₆₀ 的实验产物中意外发现的^[4]。由于它表现出奇异的力学、电学及磁学性质,可望作为结构增强材料、纳米器件、场发射材料、催化剂载体、电磁屏蔽材料、吸波材料等而在众多领域获得广泛应用。根据构成管壁碳原子的层数不同,碳纳米管(CNT)可分为单壁纳米碳管(SWNT)和多壁纳米碳管(MWNT)^[5,6]。

SWNT 是纳米碳管的极限形式,管壁仅由一层碳原子构成,直径通常为 1—2 nm,长度为几十到

100 nm。通常由 10—100 根平行的单管聚集在一起形成管束。Zhu 等^[7]用改进的正己烷催化裂解法(enhanced vertical floating technique)制得的 SWNT 长度可达 10—20 cm。MWNT 是由 2—50 层同轴碳管组成,每层管之间的距离同石墨的基平面间的距离相近。在每层管上碳原子沿轴向成螺旋状分布。多壁管内径通常为 2—10 nm,外径为 15—30 nm,长度一般不超过 100 nm。

碳纳米管的主要制备方法有直流电弧放电、激光蒸发、化学气相沉积(CVD)等。其中制备 SWNT 的方法主要是直流电弧放电,CVD 法也可以制备 SWNT。制备 MWNT 主要由 CVD 法将碳氢化合物或 CO 催化裂解得到,采用流化床反应器可实现批量生产。MWNT 也可以用电弧放电法制得,最早报道 CNT 的 Iijima 就是在电弧放电时首先得到 MWNT 的。

三、碳纳米管的储氢量

首先介绍关于单壁管具有优秀储氢性能的报道。美国国立可再生能源实验室的 Dillon 等^[8]采用 TPDs(程序控温脱附仪)测量 SWNT 的载氢量,从实验结果推测在 130 K、 4×10^4 Pa 条件下的载氢量为 5 wt%—10 wt%,并认为 SWNT 是唯一可用于氢燃料电池汽车的储氢材料。这是世界上关于碳纳米管储氢的第一篇报道。随后他们^[9]在真空状态下 970 K 脱气并用水蒸汽氧化以使纳米管开口,用 TPD 法测得的储氢量有了显著提高。最近 Dillon 等^[10]又用强超声波处理 SWNT 并使纳米管在室温、50 kPa 条件下吸氢,测得 6.5 wt% 的储氢量。美国加州理工学院 Ye 等^[11]将 SWNT 纯化,测量氢气在 80 K、0—12 MPa 条件下的吸附量。结果表明:低压段(< 4 MPa)吸附量较低,认为氢分子主要吸附在管束的外表面;当压力达到 4 MPa 时,等温线出现转折点,斜率增大;12 MPa 时吸附量达到 8 wt%。他们认为压力高于 4 MPa 后氢分子在管束表面的覆盖状态发生了转变,氢分子开始渗透到管束内部,将本来聚集在一起的碳纳米管逐渐分离开来,使得吸附剂的比表面积增加一个数量级。Pradham 等^[12]测得纳米管束在 77 K,压力~ 0.1 MPa 时的储氢量大于 6 wt%,并由实验结果推断纳米管束在非常低的压力下可储存大量的氢。中科院金属所 Liu 等^[13]用半连续氢电弧法合成了高质量的 SWNT(直径 1.85 ± 0.05 nm),纳米管束的直径约 20 nm。用容积法测得室温、10 MPa 时的储氢量为 4.2 wt%,但在

常温常压下约 21%—25% 的氢气不能脱附, 加热至 473K 则全部脱附。Liu 等认为常温常压下未脱附的氢气可能与化学吸附有关, 并认为其管径较大(普通 SWNT 直径为 1.2—1.4nm)可能是吸附量大的原因。

据文献报道, 多壁管同样具有优异的储氢性能。Zütel 报道^[14]MWNT 在 77K 的吸氢量可达 5.5 wt%, 但在室温下却降到了 0.6 wt%, 因此认为氢气在碳纳米管上的吸附只是表面现象, 与氢气在高表面石墨上的吸附相似。Zhu 等^[15]先用球磨机将 MWNT 磨短, 然后用硝酸回流, 除去杂质并使一些 MWNT 开口。测得室温、约 10MPa 时的吸氢量为 2.67 wt%。2001 年他们^[16]又发现由流化床法制得的 MWNT 储氢量高一些, 用硝酸处理后测得的储氢量达到 4wt%。浙江大学 Huang^[17]等将 MWNT 在氮气氛、500 °C 热处理, 并用硝酸回流纯化, 然后使纳米管负载钾离子, 离子进入纳米管的晶格缺陷以胀大纳米管并使纳米管末端开口, 增强纳米管的活性和表面积, 从而增大储氢量。室温、12MPa 时测得的吸氢量为 3.2 wt%。Zhu 等^[18]在室温、3—10MPa 时测定了氢气在 MWNT 管束上的吸附, 得到的吸氢量大于 3 wt%。Wang 等^[19]测定了由 CVD 法在硅基片上制得的大面积、高密度、分布均匀厚度为 2.5—10 μm 的碳纳米管阵列对氢气的吸附, 其最大吸氢量可达 8.0 wt%。他们认为紧密有序排列的纳米管可增强对氢气的吸附。Chambers 等人^[20]发现碳纳米管、鱼骨状(herringbone)和片状(platelet)的石墨纳米纤维(GNF)在 13.15MPa、室温条件下的储氢量分别达到 11.26 wt%、67.55 wt% 和 53.68 wt%。中科院金属所 Fan 等^[21]用 37% 的 HCl 溶液处理纳米碳纤维, 之后用去离子水冲洗, 再真空干燥, 测得室温、11MPa 的吸氢量为 12.82 wt%。清华大学毛宗强等^[22]测得碳纤维的最大储氢量为 9.99%。

为了诠释碳纳米管对氢的高存储量, 也对氢在碳纳米管的吸附做了计算机模拟研究。Lee 等^[23]采用密度函数法(density-functional calculations)预测氢在 SWNT 上的吸附量可超过 14 wt%。Darkrim^[24, 25]采用 Monte-Carlo 模拟在理论上证明 SWNT 具有较高的储氢容量, 随后的模拟计算^[26]给出 77K 时 SWNT 的储氢量为 11.24 wt%。Zütel 等^[27]建立的模型认为氢气在纳米管外壁吸附是单分子层吸附, 而氢气进入纳米管孔内则发生凝结, 于是储氢量随管径增大而增加。在此前提下, 管径为

2.2 nm 的单壁纳米碳管储氢量可达 5 wt%。

与以上的报道相反, Tibbets 等^[28]在 1MPa、-80—+500 °C 条件下测定了 9 种不同的碳材料的储氢性能, 指出任何有关碳材料在常温下储氢量大于 1 wt% 的报道都是不可靠的, 认为过高的储氢量是由实验误差导致的。另一反证是关于新加坡国立大学 Chen 等的实验结果^[29]。他们发现负载锂的 MWNT 在常压下 653K 时的储氢量达到 20 wt%, 负载钾的 MWNT 在常温常压下达到 14 wt%, 而没有负载碱金属的 MWNT 常温常压的吸附量仅为 0.4 wt%。他们认为如此高的吸氢量可能与碱金属的作用有关, 氢以原子状态吸附在碳纳米管表面, 由于碱金属的存在降低了氢分子解离为氢原子所需的能量, 从而提高了氢气的吸附量。但这一结果随后被 Yang^[30]证明是错误的。Yang 重复了 Chen 的实验后指出, Chen 的实验是不能被重复的, 他改进了实验, 使钢瓶中的氢气与吸附剂接触前先被活性炭干燥, 结果测得负载锂、钾的 MWNT 的储氢量只有 2.5 wt% 和 1.8 wt%, 因此 Chen 得到的高储氢量可能是由氢气中所含微量水分造成的。Wu 等^[31]发现催化裂解法制 MWNT 时催化剂的成分是影响纳米管大小的关键因素, 用硝酸处理后测得储氢量为 0.25 wt%。Rzepka 等^[32]报道 77K、10MPa 纳米管的吸氢量为 2 wt%, 而同条件下具有狭缝孔结构的活性炭达到 5.5 wt%^[33]。他认为 Dilon^[11]的实验结果(5wt%—10wt%)不能单纯用物理吸附来解释。Hirscher 等^[34]用 TDS(热脱附仪)测得 SWNT 的储氢量为 1 wt%。他认为纳米管的纯度、两端是否开口、长度和孔径是影响储氢量的关键。Awasthi 等人^[35]测定了球磨石墨炭的储氢性能, 结果表明室温下不吸附氢, 在 77K 时的最大吸附量约为 0.6 wt%。

给出碳纳米管低储氢量的模拟结果也不乏其人。Gordon 等^[36]用密度函数理论计算 SWNT 的储氢量, 结果表明氢在碳纳米管上的吸附量远远小于 DOE(美国能源部) 6.5 wt% 的指标^[37]。Simonyan^[38]采用 Monte Carlo 模拟计算氢在负载电荷的碳纳米管上的吸附等温线, 表明尽管负载电荷的碳纳米管储氢量在 298K 时有 10%—20% 的提高, 但还是远低于 DOE 指标。Wang 等^[39]的模拟结果表明, 即使最优几何结构的 SWNT, 其常温吸氢量也无法满足车用燃料要求。

针对碳纳米管吸氢性能相互冲突的文献报道, 笔者注意到尚缺乏对碳纳米管吸氢机理的研究, 而

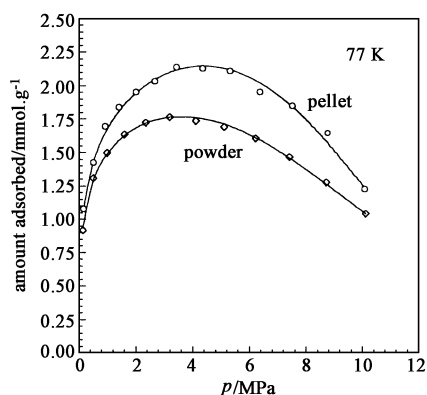


图 1 在碳纳米管粉末和压片上的 77 K 吸附等温线: 点为实验数据; 线为模型预测值

Fig 1 Adsorption isotherms of H₂ on carbon nanotube powder and pellets at 77 K symbols: experimental; lines: model predicted

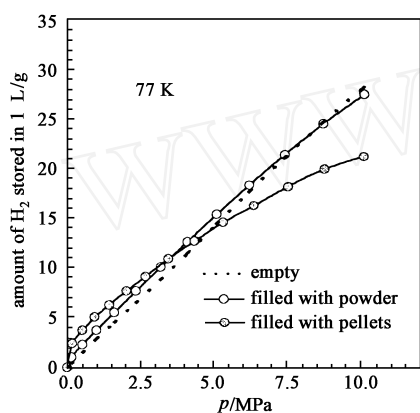


图 2 1L 填满碳纳米管粉末和压片容器的储氢量与压缩储氢量的比较

Fig 2 Comparison of storage capacities of a 1L container with merely compressed hydrogen or filling with carbon nanotube powder and pellets at 77 K

且实验所用样品量大多是毫克级的。因此, 笔者采用 8—10g 的大样品量, 在精密的容积法吸附测量装置上对 MWNT 做了表征, 并测定了在若干温度下的系列吸附等温线, 由此探讨其吸附机理, 并将其储氢能力与活性炭做了比较^[40]。测得的 238—298 K 以及 77 K 5 条吸附等温线, 均表现为典型的超临界气体的物理吸附特征, 没有发现在管内“凝结”的任何迹象。我们的超临界吸附等温线模型^[41]非常贴切地描述了具有极值点的 77K 吸附等温线, 如图 1 所示。测得的最大吸附量不超过 0.5 wt%, 不及同条件下活性炭吸附量的 1/10。吸附量低的原因从吸附热值得到部分说明。根据 238—298 K 区间的吸附等温线计算的吸附热只有 1.7—1.8 kJ/mol^[42], 远小

于氢在活性炭上的吸附热(7 kJ/mol 左右^[33]), 说明氢分子与碳纳米管之间的作用力强度远小于其与活性炭微孔表面的作用力强度。碳纳米管的比表面积低是碳纳米管吸氢量低的另一原因。笔者所用 MWNT 样品的比表面积约 135 m²/g, 为超级活性炭的 1/20。由于超临界气体不能发生凝结, 实验证明只能发生单分子层吸附^[43], 故吸附量与吸附剂的比表面积成正比。将碳纳米管压制成型显著地提高了吸氢量^[44], 如图 1 所示, 可能是压制导致“管间微孔”的形成。基于以上数据, 我们分析、计算了填充碳纳米管容器的储氢量, 并与填充活性炭容器的储氢量做了对比。结论是: 填充碳纳米管容器的储氢量不会高于同条件下空容器的压缩储氢量, 如图 2 所示; 而填充活性炭的容器在 77 K、6 MPa 条件下的储氢量相当于活性炭重量的 10.8 wt%^[45], 远高于 DOE 指标。

四、碳纳米管的吸氢速度

从实用角度考虑, 给车辆补充燃料的时间应当尽可能短, 因此氢气在碳纳米管上达到吸附平衡所需时间亦是非常重要的。在单壁碳纳米管吸氢过程中, 在 298K、起始压力 12 MPa 条件下氢气压力随时间的变化如图 3^[13]所示。该图表明, 达到吸附平衡的时间大约 7h。本实验室记录了多壁碳纳米管储氢过程中, 在 298K、10 MPa 条件下氢气压力随时间的变化^[42](如图 4 所示)。该图表明, 达到平衡的时间大约 10h。显然, 达到最大储氢量所需时间很长, 说明碳纳米管的吸氢动力学特性不利于其作为氢气的载体。

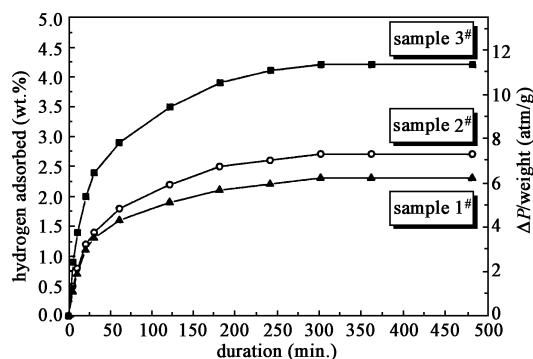


图 3 298K 时氢气在 SWNT 上的吸附动力学曲线

Fig 3 Dynamic behavior of up taking H₂ by SWNT at 298 K

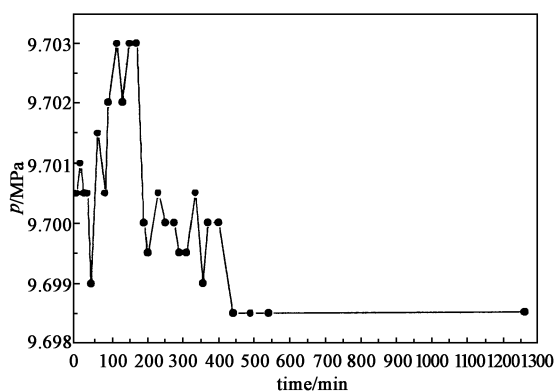


图4 298K时氢气在MWNT上的吸附动力学曲线

Fig. 4 Dynamic behavior of H₂ adsorption on MWNT at 298 K

五、结 语

自1997年*Nature*发表第一篇碳纳米管储氢论文以来,掀起世界范围的研究热潮。尽管至今报道的结果不同,所持观点不同,但凡“高的结果”一般不能被他人重复,而“低的结果”却能够重复。从关于吸氢机理的研究结果看,完全符合超临界气体的吸附规律,碳纳米管不具有“使氢在超临界温度也能发生凝结”的特异功能。碳纳米管对于氢分子的吸附势场强度远不及微孔活性炭对于氢分子的吸附势场强度,而且其比表面积只是后者的1/20—1/30,因此具有高储氢量的可能性很小,而且碳纳米管的吸氢动力学特性也使其不宜作为汽车储氢材料。

参 考 文 献

- [1] 侯建国(Hou J G), 俞英(Yu Y), 潘惠芳(Pan H F). 太阳能学报(*Acta Energetica Solaris Sinica*), 2002, 23(5): 655—659
- [2] 金宁(Jin N). 制冷空调与电力机械(*Refrigeration Air Conditioning & Electric Power Machinery*), 2001, (3): 18—22
- [3] 陈进富(Chen J F), 蔡卫权(Cai W Q), 俞英(Yu Y). 太阳能学报(*Acta Energetica Solaris Sinica*), 2002, 23(4): 528—532
- [4] Iijima S. *Nature*, 1991, 354: 56—58
- [5] Dillon A C, Heben M J. *Appl Phys A*, 2001, 72: 133—142
- [6] Darkrim F L, Malbrunot P, Tartaglia G P. *Int J. Hydrogen Energy*, 2002, 27: 193—202
- [7] Zhu H W, Xu C L, Wu D H, et al. *Science*, 2002, 296(3): 884—886
- [8] Dillon A C, Jones K M, Bekkedahl T A, et al. *Nature*, 1997, 386(27): 377—379
- [9] Dillon A C, Bekkedahl T A, Jones K M, et al. *Fullerenes*, 1999, 3: 716
- [10] Dillon A C, Gennet T, Allen J L, et al. *Proceedings of the US DOE Hydrogen Program Review*, 2000
- [11] Ye Y, Ahn C C, Witham C, et al. *Appl Phys Lett*, 1999, 74: 2307—2309
- [12] Pradhan B K, Sumanasekera G U, Adu K W, et al. *Physica B*, 2002, 323: 115—121
- [13] Liu C, Fan Y Y, Liu M, et al. *Science*, 1999, 286(5): 1127—1129
- [14] Zütel A, Nützenadel C, Sudan P, et al. *J. Alloys & Compounds*, 2002, 330/332: 676—682
- [15] Zhu H W, Chen A, Mao Z J. *Materials Science Letters*, 2000, 19: 1237—1239
- [16] Li X S, Zhu H W, Ci L J, et al. *Chinese Science Bulletin*, 2001, 46(16): 1358—1360
- [17] Huang W Z, Zhang X B, Tu J P, et al. *Materials Chem. Phys*, 2002, 78: 144—148
- [18] Zhu H W, Cao A Y, Li X S, et al. *Appl Surf Sci*, 2001, 178: 50—55
- [19] Wang Q K, Zhu C C, Liu W H, et al. *Int J. Hydrogen Energy*, 2002, 27: 497—500
- [20] Chambers A, Park C, Baker R T K, et al. *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102(22): 4254—4256
- [21] Fan Y Y, Liao B, Liu M, et al. *Carbon*, 1999, 37: 1649—1652
- [22] 毛宗强(Mao Z Q), 徐才录(Xu C L), 闫军(Yan J)等. 新型碳材料(*New Carbon Materials*), 2000, 15(1): 64—67
- [23] Lee S M, Lee Y H. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(20): 2877—2879
- [24] Darkrim F, Pierre M. 12th World Hydrogen Energy Conf., 1998, Vol 3, 2263—2270
- [25] Darkrim F, Levesque D. *J. Chem. Phys*, 1998, 109(12): 4981—4984
- [26] Darkrim F, Levesque D. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104(29): 6773—6776
- [27] Zütel A, Sudan P, Mauron P, et al. *Int J. Hydrogen Energy*, 2002, 27: 203—212
- [28] Tibbetts G G, Meisner C P, Olk C H. *Carbon*, 2001, 39: 2291—2301
- [29] Chen P, Wu X, Lin J, et al. *Science*, 1999, 285: 91—93
- [30] Yang R T. *Carbon*, 2000, 38: 623—641
- [31] Wu X B, Chen P, Lin J, et al. *Int J. Hydrogen Energy*, 2000, 25: 261—265
- [32] Rzepka M, Lamp P, de la Casa Lillo M A. *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102: 10894—10898
- [33] Zhou Y P, Zhou L. *Science China (Series B)*, 1996, 39(6): 598—607
- [34] Hirscher M, Becher M, Haluska M, et al. *J. Alloys & Compounds*, 2002, 330/332: 654—658

- [35] Awasthi K, Kamalakaran R, Singh A K, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2002, 27: 425—432
- [36] Gordon P A, Saeger R B. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, 38: 4647—4655
- [37] Hynek S, Fuller W, Bentley J. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1997, 22: 601—610
- [38] Simonyan V V, Diep P, Johnson J K. *J. Chem. Phys.*, 1999, 111 (21): 9778—9783
- [39] Wang Q Y, Johnson J K. *J. Chem. Phys.*, 1999, 110 (1): 577—586
- [40] Zhou L, Zhou Y P, Sun Y. *Int. J. Hydrogen Energy* (in press)
- [41] Zhou L. *Adsorption: Theory, Modeling & Analysis* (ed. Toth J). New York: Marcel Dekker, Inc., 2002, 211—250
- [42] Zhou L, Sun Y, Feng K, Zhou Y P. *Proceedings of the 1st European Hydrogen Energy Conference*, Grenoble, France, 2003
- [43] Zhou L, Zhou Y P, Li M, et al. *Langmuir*, 2000, 16 (14): 5955—5959
- [44] Zhou L. *Proceedings of Hydrogen Power Theoretical and Engineering Solutions International Symposium*. Porto Conte, Italy, 2003
- [45] Zhou L, Zhou Y P, Sun Y. *Annual meeting of AICHE*, San Francisco, USA, 2003

《化学进展》近期目次预告

- 锂离子电池液体电解质与电极相容性的研究进展(左晓希 李伟善 刘建生)
- 锂离子电池纳米级负极材料的研究(周德凤 赵艳玲 郝婕 马越 王荣顺)
- 用溶致液晶模板合成与组装纳米材料(赵继宽 陈晓 隋震鸣 朱宝林 许丽梅 杨春杰)
- 聚吡咯纳米线(管)的合成(葛东涛 王纪孝 王世昌)
- 电色谱整体柱的研究进展(刘照胜 高如瑜)
- 不断壮大的离子液体家族(杨雅立 王晓化 寇元 闵恩泽)
- 中孔氧化硅的超分子模板合成及其结构与形貌的调控(马玉荣 齐利民 马季铭)
- 手性铝催化剂在不对称合成中的应用(张占金 万伯顺 陈惠麟)
- 机电致发光空穴传输材料研究进展(马昌期 王雪松 张宝文 曹怡)
- 基因组学对基于结构的药物设计的影响(王宝雷 李正名 臧洪俊)
- 从层层组装的核壳粒子到医学/生物化学诊断和药物输送(朱以华 杨晓玲 李培勇 胡英)