

材料的纳米可控制备技术在贵金属新材料开发中的应用

刘大博, 祁洪飞*, 戴松岳, 罗 飞, 田 野, 陈冬生
(北京航空材料研究院 结构钢、功能材料与热处理工艺研究室, 北京 100095)

摘 要: 纳米可控制备技术可对贵金属的微结构进行设计和可控制备, 可按照性能需要制备出具有特定微结构和功能的贵金属新材料, 将纳米结构与贵金属的优异特性结合, 是减少贵金属用量并提高其性能的有效手段, 已成为贵金属材料研究的一个崭新方向 and 材料科学的研究热点。结合作者研究团队在纳米可控制备技术开发贵金属新材料领域的研究, 评述了近年来国内外在该领域的主要进展和成果。

关键词: 贵金属; 纳米技术; 可控制备; 纳米结构

中图分类号: O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)S1-0127-07

Application of Controllable Preparation Technology of Nanometer Materials in the Exploitation of Novel Noble Metals

LIU Dabo, QI Hongfei*, DAI Songyan, LUO Fei, TIAN Ye, CHEN Dongsheng

(Laboratory of Structural Steel, Functional Materials and Heat Treatment Processing Technology, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: Novel noble metals with specified microstructure and functions could be prepared based on the property requirements by controllable preparation technology of nanometer materials, which possess both novel physic-chemical properties of nano-materials and superior properties of noble metals. Such assembly strategy has paramount importance for the practical application of noble metal materials, which has become a frontier of noble metals and hot research area of material science. This article briefly reviewed some important research progresses, as well as several new frontiers, in the areas of novel noble metals prepared with controllable preparation technology of nanometer materials in recent years.

Key words: noble metals; nanotechnology; controllable preparation; nanostructures

贵金属具有诸多优异的物理、化学特性, 例如抗氧化性能强、电导率高、催化活性强等。其在航空航天、电子电气、化学化工等领域有着现实的和潜在的广泛应用^[1-2]。但贵金属多以颗粒状的自然金属和合金状态分布于矿床中, 含量甚微, 价格昂贵, 在很大程度上限制了其应用。因此, 如何在保持贵金属使用特性的同时, 减少其用量, 始终是该领域的研究热点和亟待解决的科学问题^[3-4]。

材料的纳米可控制备技术可在纳米至微米的尺

度范围内对贵金属颗粒的分布进行设计和定位, 可按照性能需要合成出具有特定微结构和功能的贵金属新材料, 是降低贵金属制造成本, 缓解贵金属资源危机的有效手段^[5-6]。通过纳米可控制备技术开发贵金属新材料是高效利用贵金属的有效形式, 已成为贵金属材料领域的一个崭新方向。本研究团队利用材料的纳米可控制备技术, 从零维至三维开发出一系列贵金属新材料, 包括纳米颗粒、纳米线、纳米阵列等, 并对其性能进行了研究。结合本研究团队

收稿日期: 2016-09-13

第一作者: 刘大博, 男, 研究员, 研究方向: 稀贵金属材料。E-mail: liudabo600@sina.com

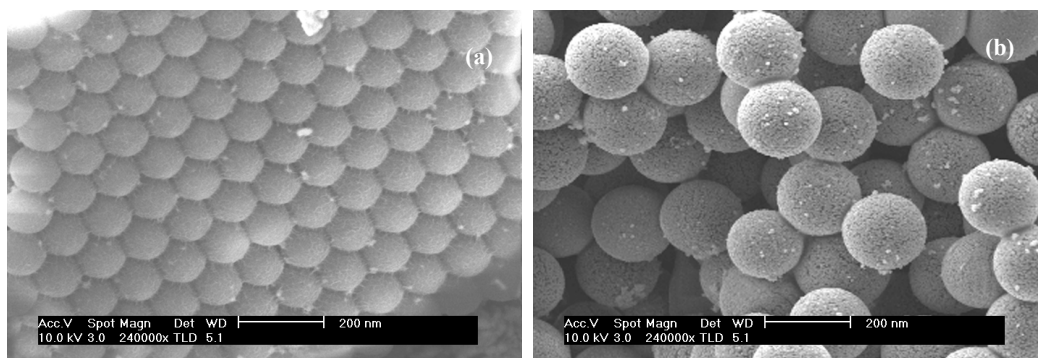
*通讯作者: 祁洪飞, 男, 博士, 高级工程师, 研究方向: 稀贵金属材料。E-mail: qhfei@sina.com

在纳米可控制备技术开发贵金属新材料领域的研究工作, 本文总结与评述了国内外在该领域的一些主要进展和研究成果, 并分析了其发展前景和今后的研究方向, 以期能够实现抛砖引玉的效果。

1 贵金属纳米颗粒

贵金属纳米颗粒包括纳米核壳材料、纳米微球、纳米粒子等。该类材料具有单分散性能高、比表面积大, 表面能高、吸附能力强、易于回收等特性, 可显著提高反应效率^[7], 其中尤以贵金属核壳材料最为典型。贵金属核壳(Core-shell)材料通常是以尺寸在微纳米量级的球形颗粒为核, 在其表面均匀包覆贵金属纳米粒子(尤以金、银、铂、钯研究较多)而形成的一种多相复合结构^[8-9]。广义的核壳结构还包括空球和微胶囊等材料。核与壳之间通过物理或化学作用相互连接, 结合了贵金属固有的优异特性与纳米核壳结构的特殊性能。通过对核壳结构尺寸、核颗粒粒径以及壳层厚度的调制, 可轻易调控其复合性能, 因此其在化学催化、材料科学、化学组装以及基于表面增强效应的荧光工程学等领域具有广阔的应用前景^[10-11]。模板法是制备贵金属核壳材料最为有效的方法之一, 其具有核壳粒子粒度分布窄, 结构和尺寸高度可控的特点。研究和应用较多的壳层粒子主要有聚合物微球和 SiO₂ 微球等^[12-14]。

聚合物微球@贵金属核壳结构可兼具有机相的易加工性和韧性, 且结构稳定, 可实现组元材料的优势互补或加强, 是高表面能贵金属纳米粒子稳定化的有效途径。聚合物微球主要包括聚苯乙烯微球(PS)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微球。Kim 等^[15]以 AgNO₃、NaOH、NH₄OH、葡萄糖及酒石酸混合溶液为镀液, 用化学镀方法在 PMMA 微球表面包覆了银, 制备了粒径在微米量级的 PMMA@Ag 核壳粒子, 电阻率达到 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 导电性能优良。Ma 等^[16]采用改良的化学镀方法制备了粒径为 3 μm 的 PS@Ag 核壳材料, 为了避免团聚, 先将改性后的 PS 微球浸入铂的胶体溶液中, 在微球表面负载了带负电的 Pt 胶($\zeta = -25.28 \text{ mV}$), 随后在其表面化学镀银, 结果表明, PS@Ag 核壳粒子的单分散性能优良, 电导率随银镀层厚度的增加逐渐增大, 最高达到 $3.57 \times 10^4 \text{ S/m}$ 。本专业组^[17]在贵金属核壳材料的可控合成和应用领域做了一些的研究工作。研究了化学镀工艺对贵金属镀层结构和质量的影响, 采用适当的工艺, 先后合成了粒径由纳米量级至微米量级可连续变化的 PS@Ag、PS@Au 和 PS@Pt 等核壳结构, 实现了对粒径及镀层厚度的精确可控(如图 1 所示)。并尝试将其应用于高效贵金属催化剂, 研究了粒径及镀层厚度对其催化性能的影响。所制备的 PS@Au 核壳催化剂可达到金普通纳米结构的 3~4 倍^[18]。



(a). PS@Ag; (b). PS@Au

图 1 PS@贵金属核壳材料的 SEM 照片^[17] Fig.1 SEM images of core-shell structure

Zhang 等^[19]以氯金酸为金源, 在粒径为 227 nm 的 SiO₂ 微球表面包覆了金纳米颗粒, 并研究了制备工艺对金负载质量的影响。结果表明, 适当减少氯金酸和柠檬酸钠的用量会增加金包覆的致密度。Xu 等^[20]首先合成银纳米粒子, 然后以该银纳米粒子为种子, 通过调整溶液的 pH, 实现对 Ag@AuNPs 和

Ag/AuNCs 可控合成。之后基于自组装方法制备得到了银金核壳纳米粒子-氧化石墨烯纳米复合物(Ag@AuNPs-GO)及银/金中空纳米笼-氧化石墨烯纳米复合物(Ag/AuNCs-GO)。对比研究发现其催化活性具有如下趋势: Ag/AuNCs-GO > Ag/AuNCs > Ag@AuNPs, 如图 2 所示。

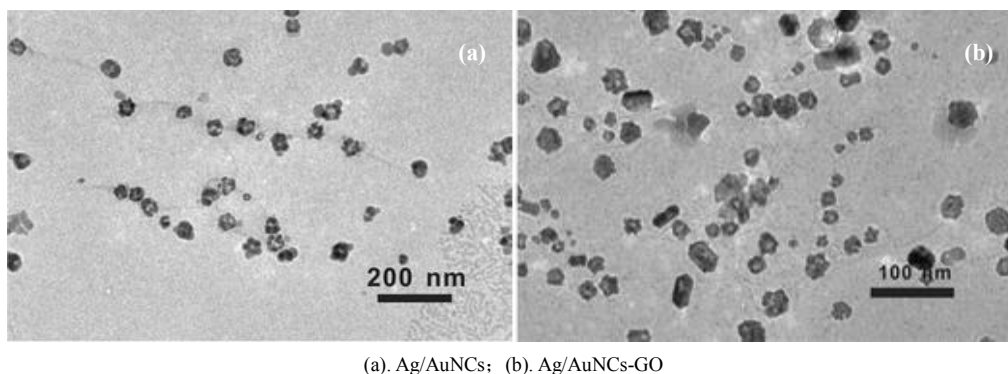


图 2 核壳结构的 TEM 照片^[20] Fig.2 SEM images of core-shell structure

2 贵金属纳米线

贵金属纳米线是最为典型的贵金属一维纳米材料, 具有性能优异、理化特性丰富, 应用前景广阔的特点。模板法是制备贵金属纳米线的一种有效方法。通常采用孔径为纳米级的多孔材料作模板, 结合电化学沉积法、溶胶凝胶法和气相沉淀法等技术使贵金属原子或离子沉积在模板的孔壁上, 形成所需的纳米结构, 然后除去模板, 得到具有模板规范形貌与尺寸的有序纳米阵列材料。

Schnur 等^[21]利用联乙炔基甘油磷酸酰胆碱自组装脂类微管, 并以此为模板, 采用化学沉积制备了金纳米线。Schönenberger 等^[22]通过电解法, 在孔径 10~200 nm 范围的 PC 膜模板上沉积制备出了镍、钴、铜和金纳米线阵列, 但得到的银纳米线呈无序缠绕状态。Cheng 等^[23]采用电化学沉积法, 将多孔阳极氧化铝模板浸入 25 g/L AgNO₃ 和 45 g/L H₃BO₃ 的电解液中, 获得了排列有序的底端开口银纳米线, 并推测由于银的活泼性教氢差, 反应过程中无氢气产生, 因此会形成银的线状结构。该方法无需催化剂, 可制备纯度较高的银纳米线, 如图 3 所示。

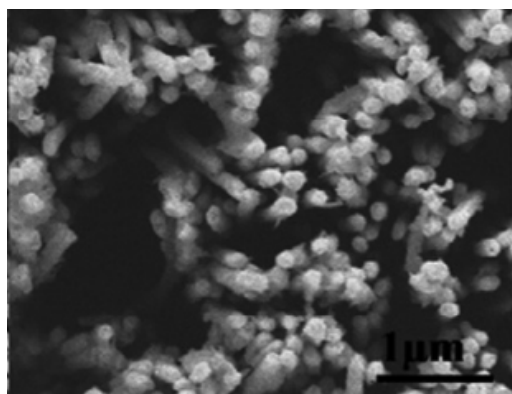


图 3 银纳米线^[23] Fig.3 Ag nanowires

3 贵金属纳米阵列

贵金属纳米阵列是指在二维尺度上呈现有序结构或有序排列的一类新型贵金属材料, 主要包括贵金属点阵列和贵金属反点阵列。其具有孔道结构高度有序, 孔径尺寸可调控, 且具有较高的热稳定性、耐水解性和比表面积, 在吸附材料、新型催化剂、新型药物载体、膜材料、光子晶体等众多领域有广阔的应用前景。贵金属纳米阵列的制备方法主要包括: 发泡法、取代法和模板法^[24-27], 其中尤以模板法最为有效。模板法主要有胶体晶体模板法、生物模板法及其它模板法等。

3.1 胶体晶体模板法

胶体晶体模板法是制备贵金属纳米阵列最为有效的方法。该方法首先将胶体微球组装成有序模板, 然后将原料渗入模板中, 最后去除模板得到贵金属纳米阵列材料^[28]。由于胶体微球在二维及三维空间里的排列类似于有序晶体结构, 因此将其称为胶体晶体模板法。微球间的空隙体积约占总体积的 26%, 其有序孔结构为胶体晶体结构的反向复制。常用的胶体微球主要有聚苯乙烯(PS)微球^[29]、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微球^[30]和 SiO₂ 乳胶球^[31]。其具有粒径分布窄, 不易变形等特点。胶体晶体模板法中, 可通过控制微球尺寸来调制其微结构。该方法具有诸多其它技术所无法比拟的优点, 例如制备工艺简单, 具有高可控性和可重复性。

胶体晶体模板法中常用的载体主要有 Al₂O₃、SiO₂、TiO₂ 和 C 等, 贵金属前驱体涉及了氯化物、氯酸盐及硝酸盐等, 研究较多的有铂、钯、金及银体系^[32-36]。Guan 等^[37]在 Al₂O₃ 有序孔材料上负载了 Pt-Rh, 用于水-气转换反应和 CO 的选择氧化反应, 其催化性能显著优于传统的粉末结构。Zhang 等^[38]

制备了孔径 $5\text{ nm}\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 的有序结构催化剂,用以提高重油组分接近活性中心的能力,从而提高了重油的裂解效率。Tessier 等^[39]利用粒径约 630 nm 的乳胶球组装了胶体晶体模板,制备了金有序孔结构阵列,如图 4 所示。并研究了其周期结构与光的相互作用,发现了类似于表面增强拉曼散射的光谱红移现象。

本研究团队可控制备了孔径由纳米量级至微米量级连续可调的铂、钯、金及银的反点阵列结构,并研究了其在催化及光催化领域的应用,典型结构如图 5 所示。

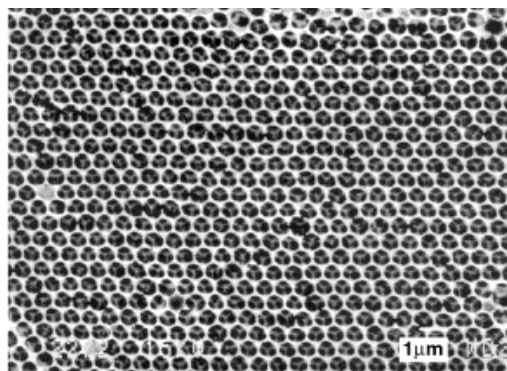
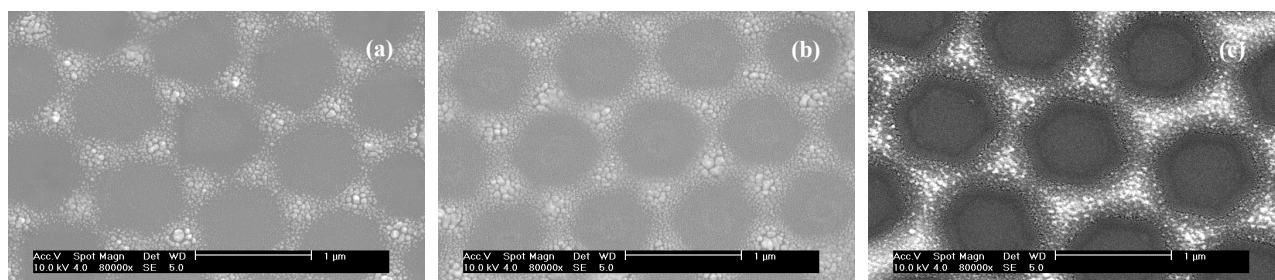


图 4 金纳米阵列结构的 SEM 照片^[39]

Fig.4 SEM images of Au nanostructure



(a). 岛状排列(island structure); (b). 圆形孔(circular hole); (c). 六方形孔(hexagonal hole)

图 5 银反点阵列的 SEM 照片^[40]

Fig.5 SEM images of Ag antidot arrays

图 5 结果表明,贵金属反点阵列的孔径、壁宽等微结构尺寸对光催化性能有较大影响,贵金属反点阵列可显著提高催化性能^[40]。贵金属点阵列和反点阵列还是基础理论研究的理想模板,其周期结构与光存在诸多复杂的作用,诸如色散、颜射、散射、干涉等许多传输性质将发生改变,产生异常透射增强及等离子体共振效应等新奇的物理现象^[41-42]。

3.2 生物模板方法

自然界经过长期的进化,形成了大量天然的有序结构。许多自然进化产生的动植物组织及微生物具有丰富的组织形态和长程有序结构,因此成为制备有序孔材料的天然模板。生物模板具有来源广泛、复杂多样等特点,为贵金属有序材料的制备提供了丰富而廉价的素材,对研究结构与性能的关系有着重要意义。Seshadri 等用海胆骨骼作为模板制备了金的有序阵列结构。首先将孔径 $15\text{ }\mu\text{m}$ 的海胆骨骼浸入到金溶胶中,经过热处理、去除模板等工艺,复制了海胆骨骼的有序排列,其可填充空隙达到 50%,孔连通性较高,如图 6 所示^[43]。Aichmayer 等^[44]以球形芽孢杆菌的表面层为模板,制备了钯纳米有序结构,并利用 X-ray 小角散射研究了钯颗粒在蛋白质模板上的吸附及成型过程。

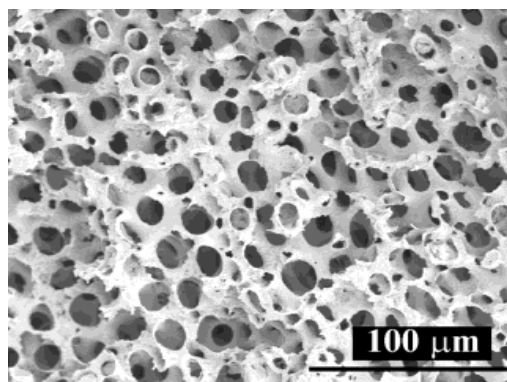


图 6 生物模板法制备的 Au 有序孔结构的 SEM 照片^[43]

Fig.6 SEM images of ordered porous gold structures prepared by biotemplating

3.3 其它模板方法

分子筛和天然沸石也是贵金属有序阵列材料的理想载体。Naydenov 等^[45]以 $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ 为前驱体,采用溶胶-凝胶方法以沸石为载体,制备了吸附性能优良的钯有序结构。Krawiec^[46]采用浸渍法将介孔分子筛 MCM-41 浸入 $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ 前驱体中,制备了铂有序结构,并研究了其催化肉桂酸加氢反应,结果表明,该体系的催化性能远高于已商业化的钯/

炭催化剂。

4 结论

材料的纳米可控制备技术赋予研究人员更高的自由度, 可按照性能需要制备具有特殊结构和功能的新材料, 开辟了贵金属新材料开发的有效途径。随着研究的深入, 基于纳米可控制备技术的贵金属材料体系中诸多新现象及新特性不断被发现, 相关的研究日益引起学术界和产业界的高度重视。通过对纳米微结构的精确控制实现贵金属材料的性能突变将贵金属的研究工作提升到了新的高度, 成为高效利用贵金属的典范, 为贵金属材料的研究开辟了崭新方向并孕育着新的突破。以下方面将成为相关工作的研究重点:

1) 深入研究和开发特殊结构贵金属材料的各种物理化学性质及其与微观结构的内在联系。发现新现象, 认识新规律, 提出新概念, 建立新理论, 为构筑纳米有序结构贵金属材料体系奠定基础。

2) 不断探索精确控制贵金属微结构的方法。完善其工业化制备技术, 制定出稳定的生产工艺规程, 以获得高性能且高稳定性的贵金属有序微纳结构, 并通过微结构控制探索其新功能, 拓宽其应用领域。

参考文献:

- [1] 陈景, 张永俐, 刘伟平. 中国科学技术前沿[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001: 245-285.
- [2] 常桥稳, 吴玲, 王彤文, 等. 贵金属掺杂有序多孔复合材料的研究进展[J]. 贵金属, 2009, 30(3): 72-78.
- [3] 张爱敏, 宁平, 赵云昆, 等. 贵金属在载体上的分布对催化剂性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(3): 394-397.
- [4] 刘大博, 祁洪飞, 滕乐金, 等. 模板组装微结构技术在贵金属新材料开发中的应用[J]. 贵金属, 2014(3): 59-65.
- [5] CHO S J, SHAHIN A M, LONG G J, et al. Magnetic and mssbauer spectral study of core/shell structured Fe/Au nanoparticles [J]. Chemistry of materials, 2006, 18(4): 960-967.
- [6] RUFFINO F, GRIMALDIA M G. Template-confined dewetting of Au and Ag nanoscale films on mica substrate[J]. Applied Surface Science, 2013, 270: 697-706.
- [7] PRODAN E, RADLOFF C, HALAS N J, et al. A hybridization model for the plasmon response of complex nanostructures[J]. Science, 2003, 302(5644): 419-422.
- [8] TZITZIOS V, NIARCHOS D, HADJIPANAYIS G, et al. Synthesis and characterization of L10FePt nanoparticles from Pt(Au, Ag)/ γ -Fe₂O₃ core-shell nanoparticles[J]. Advanced ,aterials, 2005, 17(18): 2188-2192.
- [9] KIM J H, CHUNG H W, LEE T R. Preparation and characterization of palladium shells with gold and silica cores[J]. Chemistry of materials, 2006, 18(17): 4115-4120.
- [10] PARK H Y, SCHADT M J, WANG L, et al. Fabrication of magnetic core@shell Fe oxide@Au nanoparticles for interfacial bioactivity and bio-separation [J]. Langmuir, 2007, 23(17): 9050-9056.
- [11] 杨晓峰, 董相廷, 周艳慧, 等. 贵金属核壳纳米粒子最新研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(2): 368-372.
- [12] XU K, WANG J X, KANG X L, et al. Fabrication of antibacterial monodispersed Ag-SiO₂ core-shell nanoparticles with high concentration[J]. Materials letters, 2009, 63(1): 31-33.
- [13] MOHAMED R M. Characterization and catalytic properties of nano-sized Pt metal catalyst on TiO₂-SiO₂ synthesized by photo-assisted deposition and impregnation methods[J]. Journal of materials processing technology, 2009, 209(1): 577-583.
- [14] MÜLLER M, HERMES S, KÄHLER K, et al. Loading of MOF-5 with Cu and ZnO nanoparticles by gas-phase infiltration with organometallic precursors: properties of Cu/ZnO@MOF-5 as catalyst for methanol synthesis[J]. Chemistry of materials, 2008, 20(14): 4576-4587.
- [15] KIM E, LEE Y, BANG J, et al. Synthesis and electrical resistivity of the monodisperse PMMA/Ag hybrid particles[J]. Materials chemistry and physics, 2012, 134(2/3): 814-820.
- [16] MA Y, ZHANG Q. Preparation and characterization of monodispersed PS/Ag composite microspheres through modified electroless plating[J]. Applied surface science, 2012, 258(19): 7774-7780.
- [17] 刘大博, 祁洪飞, 王锦鹏. Au 核壳纳米催化剂的制备及性能研究[J]. 贵金属, 2012, 33(2): 1-5.
- [18] 祁洪飞, 刘大博, 罗飞等. PS@Au 核壳复合粒子的可控合成及粒径对催化性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(4): 887-891.
- [19] ZHANG L, FENG Y G, WANG L Y, et al. Comparative studies between synthetic routes of SiO₂@Au composite nanoparticles[J]. Materials research bulletin, 2007, 42(8):

- 1457-1467.
- [20] XU L, HONG M, WANG Y, et al. Tunable synthesis solid or hollow Au-Ag nanostructure, assembled with GO and comparative study of their catalytic properties[J]. Science bulletin, 2016(9): 1-11.
- [21] RICHTER J, SEIDAL R, KIRSCH R, et al. Nanoscale palladium metallization of DNA [J]. Advanced materials, 2000, 12(7): 507-510.
- [22] SCHÖNENBERGER C, VAN DER ZANDE B M I, FOKKINK L G J, et al. Template synthesis of nanowires in porous polycarbonate membranes: electrochemistry and morphology[J]. Journal of physical chemistry B, 1997, 101(28): 5497-5505.
- [23] CHENG C L, LIN J S, CHEN Y F. Fabrication and growth mechanism of metal (Zn, Sn) nanotube arrays and metal (Cu, Ag) nanotube/nanowire junction arrays[J]. Materials letters, 2008, 62(10/11): 1666-1670.
- [24] PEĆANACA G, FOGHMOESB S, LIPÍŃSKA-CHWALEKA M, et al. Strength degradation and failure limits of dense and porous ceramic membrane materials [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33(13/14): 2689-2698.
- [25] FRANCIS A A, ABDEL RAHMAN M K, DAOUD A. Processing, structures and compressive properties of porous glass-ceramic composites prepared from secondary by-product materials[J]. Ceramics international, 2013, 39(6): 7089-7095.
- [26] SPOWAGE A C, SHACKLOCK A P, MALCOLM A A, et al. Development of characterisation methodologies for macroporous materials[J]. Journal of porous materials, 2006, 13(3-4): 431-438.
- [27] NUGENT P, BELMABKHOUT Y, BURD S D, et al. Porous materials with optimal adsorption thermodynamics and kinetics for CO₂ separation[J]. Nature, 2013, 495(7439): 80-84.
- [28] 祁洪飞, 郝维昌, 王天民. Ni 微网格透明电极的制备及透光性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(6): 1080-1083.
- [29] LI S, ZHENG J, ZHAO Y, et al. Preparation of a three-dimensional ordered macroporous titanium dioxide material with polystyrene colloid crystal as a template[J]. Journal of applied polymer science, 2008, 107: 3903-3908.
- [30] KUO C W, SHIU J Y, CHO Y H, et al. Fabrication of large-area periodic nanopillar arrays for nanoimprint lithography using polymer colloid masks[J]. Advanced materials, 2003, 15(13): 1065-1068.
- [31] KUAI S, BADILESCU S, BADER G, et al. Preparation of large-Area 3D ordered macroporous titanic films by silica colloidal crystal templating[J]. Advanced materials, 2003, 15(1): 73-75.
- [32] OSAKI T, YAMADA K, WATARI K, et al. Thermally stable Pt-Al₂O₃ cryogel with high platinum concentration for catalytic combustion[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2008, 116(3): 505-509.
- [33] SUH D J, PARK T J. Characteristics of carbon-supported palladium catalysts for liquid-phase hydrogenation of nitroaromatics[J]. Industrial and engineering chemistry research, 1992, 31: 1849-1856.
- [34] BORE M T, PHAM H N, SWITZER E E, et al. The role of pore size and structure on the thermal stability of gold nanoparticles within mesoporous silica [J]. Journal of physical chemistry B, 2005(9): 2873-2880.
- [35] FALARAS P. Photocatalytically deposited silver nanoparticles on mesoporous TiO₂ films[J]. Langmuir, 2000(16): 2398-2400.
- [36] LI Z, KUBEL C, PARVULESCU V I, et al. Size tunable gold nanorods evenly distributed in the channels of mesoporous silica[J]. Nano letters, 2008, 2(6): 1205-1212.
- [37] GUAN G Q, ZAPF R, KOLB G, et al. Preferential CO oxidation over catalysts with well defined inverse opal structure in microchannels [J]. International journal of hydrogen energy, 2008, 33(2): 797-801.
- [38] ZHANG P Y, DONG D, CHEN X H, et al. Preparation and properties of electroless Ni-P-SiO₂ composite coatings[J]. Applied surface science, 2009, 255(15): 7051-7055.
- [39] TESSIER P M, VELEV O D, KALAMBUR A T, et al. Structured metallic films for optical and spectroscopic applications via colloidal crystal templating[J]. Advanced materials, 2001, 13(6): 396-400.
- [40] 祁洪飞, 刘大博, 成波, 等. Ag 反点阵列修饰 TiO₂ 薄膜的制备及光催化性能研究[J]. 物理学报, 2012, 61(22): 8201.
- [41] SUN M, TIAN J, HAM S Z, et al. Effect of subwavelength holes symmetry on the enhanced optical transmission through metallic films[J]. Journal of applied physics, 2006, 100(2): 4320.
- [42] LI J Y, LI Z Y, YANG H F, et al. Scanning near-field optical microscopy study of metallic square hole array

- nanostructures[J]. Journal of applied physics, 2008, 104: 114303.
- [43] SESHADRI R, MELDRUM F C. Bioskeletons as templates for ordered, macroporous structures [J]. Advanced materials, 2000, 12(15): 1149-1151.
- [44] AICHMAYER B, MERTIG M, KIRCHNER A, et al. Small-angle scattering of S-layer metallization[J]. Advanced materials, 2006, 18(7): 915-919.
- [45] NAYDENOV V, TOSHEVA L, STERTE J. Palladium-containing zeolite beta macrostructures prepared by resin macrotemplating[J]. Chemistry of materials, 2002, 14(12): 4881-4885.
- [46] KRAWIEC P, KOCKRICK E, SIMON P, et al. Platinum-catalyzed template removal for the in situ synthesis of MCM-41 supported catalysts[J]. Chemistry of materials, 2006, 18(11): 2663-2669.