

模板组装微结构技术在贵金属新材料开发中的应用

刘大博, 祁洪飞*, 滕乐金, 罗 飞, 田 野

(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: 模板组装微结构技术使贵金属微观结构的精确设计、控制及合成成为可能, 贵金属有序结构及核壳结构是减少贵金属用量并提高其性能的典型形式。其将结构本身新奇的物理化学性质与贵金属的优异特性有机结合, 已成为贵金属材料研究的一个崭新方向和材料科学的研究热点。结合笔者的近期工作, 总结与评述了近年来国内外在贵金属有序材料和贵金属核壳材料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。

关键词: 金属材料; 贵金属; 模板技术; 有序结构; 核壳结构

中图分类号: O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)03-0059-07

Application of Template Technology in the Exploitation of Novel Noble Metals

LIU Dabo, QI Hongfei*, TENG Lejin, LUO Fei, TIAN Ye

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

Abstract: It is believed that noble metals assembled into varied ordered porous structures and core/shell structures could produce outstanding synergy. 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. Some important research progresses, as well as several new frontiers, in the areas of ordered porous materials and core/shell materials of noble metals in recent years were briefly reviewed. The research and development directions of this field are also discussed.

Key words: metal materials; noble metals; template technology; ordered porous structures; core/shell structures

贵金属 (Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Os、Au、Ag) 具有诸多优异特性, 例如抗氧化性能强、电导率高、催化活性强以及稳定性能高。使其在化学化工、航空航天、电子电气、玻璃玻纤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]。

通过人工干预, 按照人们意愿可控合成具有特定结构和功能的贵金属材料, 是降低制造成本, 缓

解贵金属资源危机的有效手段^[4-5]。其中模板技术组装的贵金属有序孔材料和贵金属核壳材料最为典型^[6-7], 可应用于新型贵金属催化剂, 成为贵金属材料研究的一个崭新方向。本文结合本课题组在模板技术组装特殊结构贵金属材料领域的研究工作, 着重阐述了国内外在该领域的一些重要研究进展和前沿动态, 并分析了其发展前景和今后的研究方向。

1 贵金属有序孔材料

有序孔材料是指在某个或一系列不同尺度上呈

收稿日期: 2014-04-03

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

*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: qhf@ss.buaa.edu.cn

现有有序孔结构或孔形态的一类新型材料。国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)定义孔径小于 2 nm 和大于 50 nm 的孔材料为微孔和大孔材料,孔径在 2~50 nm 的材料为介孔材料^[8]。贵金属有序孔材料的孔道结构高度有序,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。

贵金属有序孔材料的制备方法主要包括:发泡法、取代法和模板法^[9-12]。其中以模板法最为有效,其利用具有特定的微观有序结构作为模板,在模板适当的空隙部分填充骨架,将模板去除后便形成有序孔材料。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。受资源稀缺、价格昂贵等因素限制,贵金属有序孔材料通常以贵金属掺杂形式存在,即以非贵金属有序孔材料作为分散贵金属的载体材料,贵金属化合物作为引入贵金属的前驱体,从而形成贵金属负载型多孔复合材料。

迄今为止,贵金属有序孔材料的形成机理尚未统一,主要存在 2 种观点:其一认为贵金属前驱体

化合物通过毛细凝集吸附到骨架载体表面,属于物理吸附^[13];其二认为骨架载体表面在特定条件下会呈现离子态,贵金属络离子通过离子交换作用吸附于载体之上,表现为静电相互作用^[14]。

1.1 胶体晶体模板法

胶体晶体模板法是制备贵金属有序孔材料最为有效的方法。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,最后去除模板得到有序孔材料,如图 1 所示^[15]。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^[16]、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 微球^[17]以及 SiO₂ 乳胶球^[18]。其均具有粒径分布窄,室温稳定,不易变形等特点。胶体晶体模板法中,可通过控制微球的尺寸来控制孔的大小,孔结构高度有序,孔间相互连通。该方法具有诸多其它模板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。

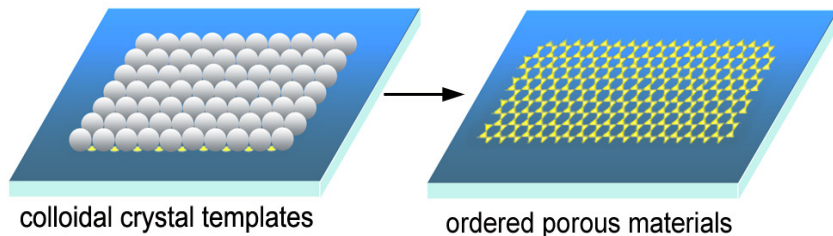


图 1 胶体晶体模板法制备贵金属有序孔材料

Fig.1 Schematic diagram of noble metal ordered porous materials prepared by colloidal crystal templates

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 Pt、Pd、Au 及 Ag 体系^[19-23]。Guan 等^[24]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。此外,为给重整油有序裂解提供畅通的通道,Zhang 等^[25]制备了孔径 5 nm~2 μm 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^[26]利用粒径约 630 nm 的乳胶球组装了胶体晶体模板,制备了 Au 有序孔结构阵列,如图 2 所示。继而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。

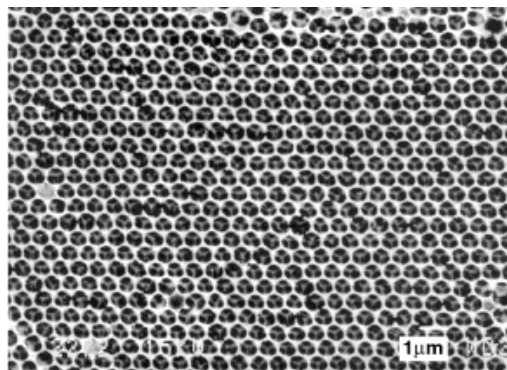


图 2 Au 有序孔结构的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of ordered porous gold structures

本课题组制备了孔径由纳米量级至微米量级连续可调的 Pt、Pd、Au 及 Ag 的有序阵列,并研究了其在催化及光催化领域的应用,典型结构如图 3 所示。结果表明,贵金属有序结构的孔径、壁宽等微观结构尺寸对光催化性能有较大影响,贵金属有序

结构可显著提高催化性能^[27]。另外,贵金属有序结构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^[28-29]。

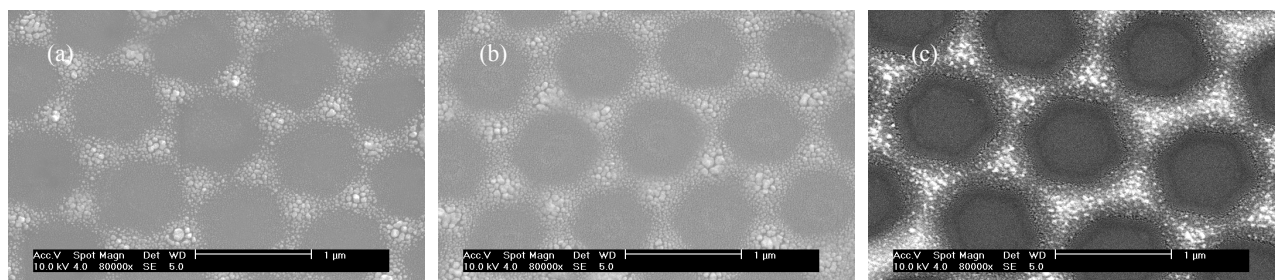


图3 Ag有序结构的SEM照片 [(a) 岛状排列; (b) 圆形孔; (c) 六方形孔]

Fig.3 SEM images of ordered porous gold structures [(a). island structure; (b). circular hole; (c). hexagonal hole]

1.2 生物模板方法

自然界经过长期的发展进化,形成了诸多优秀的天然有序结构。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,为贵金属有序孔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 Au 的有序孔结构。其将孔径 15 μm 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 4 所示^[30]。Aichmayer 等^[31]以球形芽孢杆菌的表面层为模板,制备了 Pd 纳米有序结构,并利用 X-ray 小角散射研究了 Pd 颗粒在蛋白质模板上的吸附及成型过程。

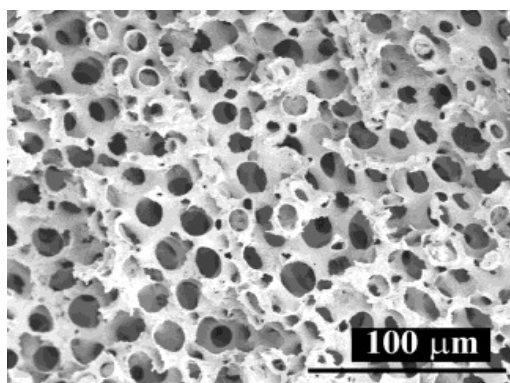


图4 生物模板法制备的 Au 有序孔结构的 SEM 照片
Fig.4 SEM images of ordered porous gold structures prepared by biotemplating

1.3 其它模板方法

许多介孔分子筛及天然沸石也是贵金属有序孔材料的理想载体。Naydenov 等^[32]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 Pd 孔结构。Krawiec^[33]采用浸渍法将介孔分子筛 MCM-41 浸入 $\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)_2$ 前驱体中,制备了 Pt 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 Pd/carbon 催化剂,如图 5 所示。

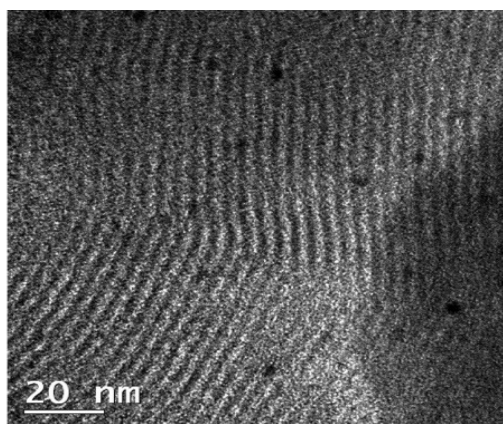


图5 Pt/MCM-41 的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of Pt/MCM-41

2 贵金属核壳材料

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 Au、Ag、Pt、Pd 研究较多)而形

成的一种多相复合结构^[34-35]。广义的核壳结构还包括空心球和微胶囊等材料。核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。贵金属核壳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,使其可以显著地提高反应效率^[36]。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^[37-38]。模板法是制备贵金属核壳材料最有效的方法之一,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 SiO₂ 微球

和聚合物微球等^[39-41]。

2.1 SiO₂ 微球

Zhang 等^[42]以氯金酸为金源,在粒径为 227 nm 的 SiO₂ 微球表面包覆了 Au 纳米颗粒,并研究了制备工艺对 Au 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 Au 的致密度。Xue 等^[43]分别以聚乙烯亚胺(PEI)和 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTMS)为功能化剂,在粒径 60~340 nm 的 SiO₂ 微球表面负载了 Au 纳米粒子。结果表明,功能化剂对 Au 的负载有显著影响,PEI 更容易在羟基化的 SiO₂ 表面沉积,可增加 Au 纳米粒子的粒径及其均匀程度,如图 6 所示。

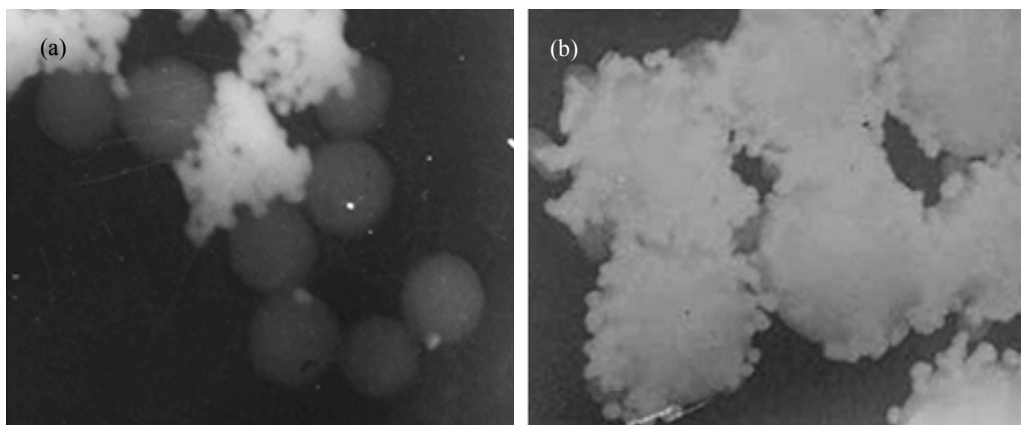


图 6 SiO₂@Au 核壳结构的 TEM 照片

[(a). 经 APTMS 功能化岛状排列; (b). 经 PEI 功能化]

Fig.6 SEM images of SiO₂@Au core-shell structure

[(a). APTMS-functionalization; (b). PEI - functionalization]

2.2 聚合物微球

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,并且结构稳定,可实现组元材料的优势互补甚至加强,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^[44]等以 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 Ag,制备了粒径在微米量级的 PMMA@Ag 核壳粒子,电阻率达到 10⁻³ Ω·cm,导电性能优良。Ma 等^[45]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 Pt 的胶体溶液中,在微球表面负载

了带负电的 Pt 胶(ζ = -25.28 mV),随后在其表面化学镀 Ag,结果表明,PS@Ag 核壳粒子的单分散性能优良,电导率随 Ag 镀层厚度的增加逐渐增大,最高达到 3.57 × 10⁴ S/m。本课题组在贵金属核壳材料的可控合成和应用领域做了一定的研究工作,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。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 催化剂,催化性能优良,Au 纳米颗粒层结构致密,粒径约为 16 nm,且尺寸均一,如图 7 所示^[46]。

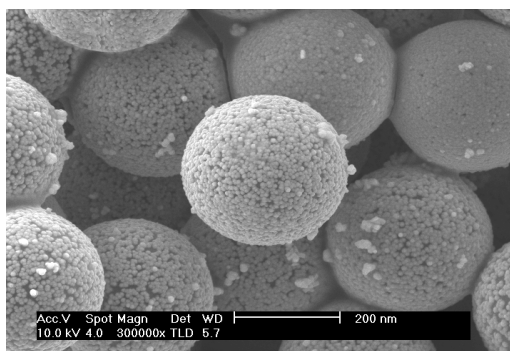


图7 PS@Au 核壳结构的 SEM 照片

Fig.7 SEM images of PS@Au core-shell structure

3 结语

模板组装微结构技术赋予人们更高的自由度可以按照性能需要合成具有特殊结构和功能的新材料，开辟了新材料开发的有效途径。随着研究的深入，基于模板技术的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。其中尤以贵金属有序孔材料和贵金属核壳材料最为典型，其将结构本身新奇的物理化学性质与贵金属的优异特性有机结合，成为高效利用贵金属的典范，为贵金属材料研究开辟了崭新的方向并孕育着新的突破。利用新物性、新原理、新方法对贵金属材料进行可控的结构设计将贵金属研究提升到了新的高度，该领域的研究需要材料科学、物理、化学及生命科学等多学科的密切配合与协作。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，为构筑特殊结构贵金属材料科学体系新框架奠定基础，丰富该领域的研究内涵。

(2) 不断探索精确控制贵金属微观结构的方法。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孔材料和贵金属核壳材料，并通过结构控制开拓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进展[J]. 贵金属, 2009, 30(3): 72-78.

Chang Q, Wu L, Wang T, et al. Research progress of ordered porous composite materials doped by precious metals[J]. Precious Metals, 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.
- Zhang A, Ning P, Zhao Y, et al. Influences of precious metal distributions on substrates on catalyst properties[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(3): 394-397.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] Jehng J M, Liu W J, Pan T C, et al. Preparation of Pt nanoparticles on different carbonaceous structure and their applications to methanol electro-oxidation[J]. Applied Surface Science, 2013, 268: 425-431.
- [7] Lee J H, Chung Y W, Hon M H, et al. Fabrication of tunable pore size of nickel membranes by electro-deposition on colloidal monolayer template [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(23): 6528-6531.
- [8] 徐如人, 庞文琴. 分子筛与多孔材料化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [9] Pećanaca G, Foghmoesb S, Lipińska-Chwałęka 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.
- [10] Francis A A, Abdel Rahman M K, Daoud A. Processing, structures and compressive properties of porous glassceramic composites prepared from secondary by-product materials[J]. Ceramics International, 2013, 39(6): 7089-7095.
- [11] 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.
- [12] 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.

- [13] Gupta G, Shah P S, Zhang X, et al. Enhanced infusion of gold nanocrystals into mesoporous silica with supercritical carbon dioxide[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(26): 6728-6738.
- [14] Serp P, Kalck P. Chemical vapor deposition methods for the controlled preparation of supported catalytic materials [J]. *Chemistry Review*, 2002, 102: 3085-3128.
- [15] 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.
- Qi H, Hao W, Wang T. Preparation of Ni microgrid transparent electrode and its transmission property[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, 38(6): 1080-1083.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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, 109(7): 2873-2880.
- [22] Falaras P. Photocatalytically deposited silver nanoparticles on mesoporous TiO₂ films[J]. *Langmuir*, 2000, 16(5): 2398-2400.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 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): 492-497.
- Qi H, Liu D, Cheng B, et al. Ag antidot arrays modified TiO₂ films and its photocatalysis performance[J]. *Chinese Journal of Physics*, 2012, 61(22): 492-497.
- [28] Sun M, Tian J, Han S, et al. Effect of the subwavelength hole symmetry on the enhanced optical transmission through metallic films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 100(2): 4320-4323.
- [29] 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(11): 4303-4312.
- [30] Seshadri R, Meldrum F C. Bioskeletons as templates for ordered, macroporous structures[J]. *Advanced Materials*, 2000, 12(15): 1149-1151.
- [31] Aichmayer B, Mertig M, Kirchner A, et al. Small-angle scattering of S-layer metallization[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(7): 915-919.
- [32] Naydenov V, Tosheva L, Sterte J. Palladium-containing zeolite beta macrostructures prepared by resin macrotemplating[J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14(12): 4881-4885.
- [33] 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.
- [34] 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 Materials*, 2005, 17(18): 2188-2192.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] 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.
- Yang X, Dong X, Zhou Y, et al. New research developments in noble metal core-shell nanoparticles [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(2): 368-372.
- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] Miller M, Hermes S, Khler 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.
- [42] 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.
- [43] Xue J, Wang C, Ma Z. A facile method to prepare a series of SiO₂@Au core/shell structured nanoparticles[J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 105(2/3): 419-425.
- [44] 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.
- [45] 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.
- [46] 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.
- Liu Dabo, Qi Hongfei, Wang Jinpeng. Preparation of Au core-shell nano-catalyst and its catalytic performance[J]. Precious Metals, 2012, 33(2): 1-5.