

知识介绍

三维有序大孔材料的制备及在催化领域的应用

王丽华^{1,2}, 杨卫亚¹, 沈智奇¹, 凌凤香¹, 马波²

(1. 抚顺石油化工研究院, 辽宁抚顺 113001; 2. 辽宁石油化工大学, 辽宁抚顺 113001)

摘要: 三维有序大孔材料具有均一、有序的大孔结构, 制备 3DOM 材料主要以胶体晶体模板法为主; 综述了以胶体晶体模板技术制备金属、金属氧化物、聚合物、碳材料等各类三维有序大孔材料的方法, 从制备和催化应用两方面介绍了三维有序大孔材料的研究进展; 评述了三维有序大孔材料多孔结构应用于催化领域的优势, 并对其中的不足提出了加以改善的措施。

关键词: 三维有序大孔材料; 胶体晶体模板; 制备; 催化; 应用

中图分类号: TQ426

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)02-0085-05

Preparation of three-dimensionally ordered macroporous materials and its application in catalysis

WANG Li-hua^{1,2}, YANG Wei-ya¹, SHEN Zhi-qi¹, LING Feng-xiang¹, MA Bo²

(1. Fusun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Fushun 113001, China;

2. Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, Fushun 113001, China)

Abstract: Three-dimensionally ordered macroporous (3DOM) materials possess a uniform and periodical macroporous structure, and the colloidal crystal template technique is a major way to synthesize 3DOM materials. In this paper, the progress in preparation of different 3DOM materials including metals, metaloxides, polymers and carbon, and so on, by the colloidal crystal template technique are reviewed, through two viewpoints of preparation and catalytic application. The advantages of 3DOM materials and its limitations in the catalytic application are presented, and some measures are put forward to overcome those disadvantages.

Key words: 3DOM; colloidal crystal template; preparation; catalysis; application

多孔材料广泛应用于炼油、化工等行业的催化加工过程, 开发新型多孔材料一直是材料研究领域的目标之一。微孔及中孔材料的孔径一般都在 50 nm 以下, 在原油日趋重质化、劣质化的背景下, 应用于对重油、渣油等大分子对象的处理过程, 已具有一定的限制性。大孔材料(尺寸为 50 至数百纳米)已在催化剂载体、色谱载体和分离材料等方面得到广泛应用, 但传统制备方式(如致孔剂法^[1])制得的大孔材料孔径分布较宽, 孔道分布不规则, 因此在诸多方面的应用具有一定的局限性。三维有序大孔(3DOM)材料具有均一、有序的大孔孔道、较高的孔体积等特点, 引起了极大关注^[2-4]。

3DOM 材料通常采用刻蚀法、生物模板法及胶体晶体模板法等方法来制备。刻蚀法对实验设备及实验条件要求非常苛刻, 而生物模板法受其自身的局限性, 两者都不具有普适性。Velez 等^[5]首次采用

聚苯乙烯胶体晶体为模板制备了有序大孔 SiO₂, 因该制备过程相对简单、孔结构易于调控, 目前已发展为最普遍的 3DOM 材料制备方法。本文综述了近年来 3DOM 材料的制备及催化领域应用的研究, 并对未来 3DOM 材料的发展进行了展望。

1 3DOM 材料的制备

胶体晶体模板法制备 3DOM 材料的步骤一般如下: 制备单分散的胶体微球并组装成有序的胶体晶体, 形成模板; 将前驱物填充到模板间隙, 并对此复合物进行热转化等适当的处理; 通过焙烧、溶解等方法去除模板, 即得相应 3DOM 材料, 其结构为模板结构的反复制。

在制备过程中, 胶体晶体模板的合成成为关键步骤之一, 所用到的胶体微球主要有聚苯乙烯(PS)微球、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微球及 SiO₂ 微球。

PS、PMMA 微球通常采用乳液聚合的方法制备,而 SiO₂ 微球典型的制备方法为 Stöber 法^[6]和反微乳液法^[7]。为得到单分散性良好的 SiO₂ 微球,对于粒径 > 100 nm 的颗粒,可用 Stöber 法制备,对于粒径 < 100 nm 的颗粒,采用反微乳液法制备。

将单分散胶体微球组装成有序模板有多种方法,其中重力沉降法、离心法,不需特殊设备,操作简便易行,是最常用的组装方法。对于所组装的有序胶体晶体,由于 Braag 衍射,可以观察到强烈的彩光出现。一般来说,借助于简单的重力沉降法、离心法难以组装较高质量的模板,适合于制备对模板有序性要求不太严格的大孔材料^[8]。

此外对于所组装的胶体晶体,一般需要进行在模板熔点温度下进行适当的烧结处理。通过烧结使模板微球部分地融合成颈,从而增强模板的机械强度,并且使制备的材料大孔具有三维交联性。

以组装的 PS、PMMA 模板制备大孔材料,模板可通过高温氧化或采用溶剂萃取的方法来去除,过程比较简单,适用面较宽;采用 SiO₂ 模板时,虽然 SiO₂ 具有不易变形、耐高温的优点,然而去除时一般需用 HF。HF 能与大多数金属及金属氧化物反应,

这就限制了其在制备 3DOM 金属及金属氧化物材料上的应用。因此, SiO₂ 模板一般用来制备耐 HF 腐蚀的大孔聚合物、碳等材料。

三维有序大孔材料主要涉及金属氧化物、金属、半导体、聚合物、碳材料及三维有序微孔/大孔、介孔/大孔复合材料的制备。

1.1 3DOM 金属氧化物的制备

3DOM 金属氧化物的制备主要采用原位溶胶-凝胶法和盐沉积法,这 2 种方法都是通过滴加或浸泡的方式,将金属前驱物填充到模板空隙中,利用化学反应将前驱物转化成所需要的材料。

Judith 等^[9]直接将钛的醇盐填充到聚苯乙烯胶晶模板间隙中,醇盐经历溶胶-凝胶过程后,再通过焙烧除去模板合成了 3DOM TiO₂, 该材料具有较高的折光指数、更强的光子带隙效应。以醇盐直接填充胶晶模板时,由于胶晶内部的水分较少且分布不均,造成醇盐水解不充分,水解程度也不均一,难以得到性质均一的 3DOM 材料。沈勇等^[8]将钛酸四丁酯首先配制成性质均匀的 TiO₂ 溶胶,然后将溶胶填充到胶晶空隙,原位形成凝胶,焙烧后可得到性质均一的 3DOM TiO₂。同理,利用前驱物的溶胶-凝胶

(上接第 84 页)

整体发展战略并结合中国的实际状况,有步骤的进行一定程度的本土化发展。

此外,值得指出的是各家跨国气体公司都有不同程度的公关战略本土化。成功的公关战略是跨国气体公司顺利实现关系本土化的重要途径,保障了跨国气体公司在中国的投资战略的成功,并在很大程度上帮助他们赢得政府、企业和员工的信任。跨国气体公司在中国的公关策略主要表现在:通过公司高层领导访华并会见政府或大中型集团或企业高层,与之建立战略合作伙伴关系,并加强对各级政府和企业中高层的公关;通过支持高等教育、赞助教育体育竞技活动等支持中国教育和体育事业,培育潜在客户及未来优秀员工,扩大企业影响力和产品的知名度;通过参与各种赞助、捐款、救助等社会公益活动,支持中国公益事业,提升公司形象与社会声誉。

参考文献

[1] 孙国民.我国气体工业前景广阔[N].中国冶金报,2007-09-13.
[2] 蒋勣,王煜武,仲健心.全球主要工业气体公司发展概况[J].当

代石油石化,2007(10):39-44.
[3] 张建萍.跨国公司在华投资区位选择的新变化[J].浙江经济,2006(7):44-45.
[4] 李钢,朱玉珊.项目投资地点选择对项目竞争力的影响[J].石油化工技术经济,2004(5):29-34.
[5] 王建漳,陈天慈.跨国公司进入我国产业壁垒的影响[J].漳州师范学院学报:哲学社会科学版,2007(2):20-23.
[6] 佐藤宜雄,石永恒,郑仰南.合资企业“独资化”的博弈分析[J].商业研究,2006(7):145-149.
[7] Hennart J F, Reddy S. The choice between mergers/acquisitions and joint ventures: The case of Japanese investors in the United States[J]. Strategic Management Journal, 1997, 18: 1-12.
[8] Elango B, Sambharya Rakesh B. The influence of industry on the entry mode choice of overseas entrants in manufacturing industries[J]. Journal of International Management, 2004(10): 107-124.
[9] 余律.跨国公司在华投资独资化趋势动因分析[J].特区经济,2006(1):26-28.
[10] 曹洪军.外资并购的中外目标差异分析[J].中国海洋大学学报:社会科学版,2004(6):137-147.
[11] 吴春妮.跨国公司在华投资本土化战略探析[J].理论界,2006(5):48-49.
[12] 吴显英.跨国公司本土化策略的主要障碍及对策研究[J].中国科技论坛,2004(6):20-22.
[13] 朱晋伟,吴园一.外商独资企业人才本地化战略研究[J].上海经济研究,2006(5):75-79. ■

转化法也可以合成性质均匀的 3DOM SiO_2 ^[10]。目前研究者使用溶胶-凝胶法已成功制备了 Si、Ti、Zr、Al、W、Fe 及 Sb 等^[3,8-10]的 3DOM 金属氧化物材料。

制备 3DOM 金属氧化物时,利用金属的醇盐为前驱物虽然是相对容易实施的过程,然而对大多数金属,尤其是低价态过渡金属和稀土金属而言,其醇盐是较难获得的。但金属的其他盐类,如硝酸盐、醋酸盐和氯化物则比较廉价易得。Yan 等^[11]以过渡金属的硝酸盐或醋酸盐为前驱体,以乙醇、水或醋酸为溶剂,通过毛细作用,将盐引入到模板空隙,然后使溶剂蒸发,则盐沉积到模板内部。由于硝酸盐及醋酸盐的熔点较低,故将草酸根离子引入到模板中,与金属离子反应,生成熔点较高的草酸盐。在高温去除模板时,草酸盐直接分解得到相应的 3DOM 氧化物。邬泉周等^[12]以硝酸盐与柠檬酸形成的热稳定性高的螯合物填充 PS 模板后,经热转化制备了 Al、Ce、Cr、Ni、Mg、In 等一系列金属的 3DOM 氧化物材料。

采用前驱物的溶胶-凝胶及盐沉积转化法制备 3DOM 材料,由于该方法的填充率相对较低,一般需要进行多次填充以提高填充率。

1.2 3DOM 金属、半导体的制备

金属、半导体等 3DOM 材料可采用电场填充法来制备,包括电泳填充法和电化学填充法。电泳填充法^[13]首先是将胶体晶体模板组装在一个电极表面,然后将欲填充材料的纳米晶粒分散于介质中,在外部施加电场的作用下,带电晶粒向异性电极一侧沉积,逐渐填入到电极表面的模板空隙中。在电化学填充法中^[14],模板颗粒预先沉积在一个导电的基质上形成胶晶模板,模板的正上方是相反的电极。然后在恒电压或恒电流的作用下,所需填充的物质通过电化学反应在电极表面生成,并沿模板空隙由下至上逐步将其填满,因而填充率高,结构收缩率低。在这个过程中,结构重现精度主要取决于范德华力、模板表面的润湿性和一些动力学因素^[15]。

电场沉积法在制备光子晶体和高介电指数材料方面是一条比较有前景的技术路线,利用该方法合成了 CdSe、Si、Ge 等多种的金属、半导体 3DOM 材料^[16]。

除上述电场法用于制备 3DOM 金属材料外, Tessier 等^[17]以 PS 微球于金的纳米粒子悬浮液共沉积制备了 3DOM 金膜。共沉积法无需复杂的化学变化,填充率较高,但为保证共沉积良好,纳米晶粒的尺寸须小于胶体微球尺寸的 $1/10$ ^[18]。

1.3 3DOM 聚合物的制备

利用浸泡法,即将有机单体填充到模板中,然后再通过引发剂引发聚合,即可制得 3DOM 聚合物。仪桂云等^[19]将用 APS 改性的单分散 SiO_2 颗粒组装为模板,再将苯乙烯填充到模板空间,然后将偶氮二异丁腈引发聚合,用 HF 溶去模板后得到 3DOM 聚苯乙烯。还可以通过向胶晶模板中填充聚合物溶液,而后挥发掉溶剂的方法制备 3DOM 材料。该方法虽然程序简单、操作方便,但会造成不同程度的填充缺陷,从而导致填充体系的不连续性,造成材料的孔径严重收缩。

另外, Bartlett 等^[20]以 PS 胶晶为模板,用电化学沉积法制备了 3DOM 聚吡啶、聚苯胺等导电材料,不仅提高了导电聚合物的导电性,而且还克服了在氧化还原反应过程中的离子流动性,从而进一步提高了导电聚合物的应用价值。

1.4 3DOM 碳材料的制备

碳材料具有良好的物理与化学稳定性和较高的比表面积。Gundiah^[21]、Yu^[22-23]、Lei 等^[24]分别以蔗糖为前驱体,采用 SiO_2 胶晶模板制备了不同孔径的 3DOM 碳材料,它们的比表面积都在数百 m^2/g 或以上。

1.5 三维有序微孔/大孔、介孔/大孔复合材料的制备

微孔与中孔材料在吸附、分离、催化等领域展示了广阔的应用前景,由于它们较小的孔径不利于传质,因此对于大分子,特别是生物大分子的处理则常常难以奏效。大孔材料具有宽敞的传输通道,可以有效地降低分子传质阻力,然而大孔材料一般具有较小的比表面积,传质分子缺乏必要的反应场所。合成三维有序大孔材料,并且使其孔壁具有微孔或中孔孔隙,进而大大提高材料的比表面积,对于大分子的分离、催化具有重要意义。

Holland 等^[25]以 PS 胶晶为模板,将表面活性剂加入到前驱体中,制备了孔壁由晶化微孔沸石构成的有序大孔沸石,比表面积达到 $421 \text{ m}^2/\text{g}$ 。Valtchev^[26]通过 PS 微球与纳米沸石粒子的共沉积,制备了孔壁由 ZSM-5 构成的有序大孔材料,经水热处理后比表面积为 $428 \text{ m}^2/\text{g}$ 。王亚军等^[27]则制备了孔壁由 Silicalite-1 构成的微孔/大孔复合材料,比表面积为 $316 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

杨振忠等^[28]采用十六烷基三甲基溴化铵和 PS 双模板技术制备了有序介孔/大孔 SiO_2 , 该材料的介孔与大孔相互联通,比表面积达 $381 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

2 在催化领域的应用

3DOM 材料作为催化剂及催化剂载体在结构上有两大特点:孔径均一、较大且排列有序;大孔之间通过小窗口相通,构成内部交联的三维孔道网络,具有良好的开放性。

2.1 应用于化工催化过程

Harjyoti 等^[29]用大孔 CuO、ZnO、NiO 等过渡金属氧化物作为酰化反应催化剂,与普通酰化催化剂相比显示了较快的反应速率,较高的产品收率。Johnson 等^[30]以无定型 SiO₂ 为载体,将 [Co(II)(H₂O)-PW₁₁O₃₉]⁵⁻、{SiW₉O₃₇[CO(II)(H₂O)]₃}¹⁰⁻ 2 种基团分别锚定在大孔(350~450 nm)、中孔(3~6 nm)的表面上,发现虽然中孔硅载体具有最高的表面积,但是中孔孔道却限制了大分子的传递,开放的大孔结构则会连接更多的基团,具有较高的活性和选择性,可用于从环己烯到环氧乙烷的环氧化催化反应。

Stein 等^[3]用 3DOM α -Al₂O₃ 为载体负载金属银为催化剂催化乙烯环氧化反应,产率比经过银改性的商用 α -Al₂O₃ 催化剂有显著的提高,同时选择性及转化率也有明显改善。邬泉周等^[31]通过银镜反应的形式将银负载到 3DOM SiO₂,发现在适宜的条件下,银纳米粒子高度分散在载体上。这种纳米银功能化的三维有序大孔 3DOM SiO₂ 在催化氧化过程显示了应用前景。

2.2 应用于石油加工催化过程

3DOM 孔壁一般由纳米粒子构成,通常形成微孔或中孔孔隙,因此一般具有双级或多级孔道结构,这种梯度结构的孔道体系有利于充分发挥重质油加工催化剂的反应性能。

董鹏等^[32]以有机颗粒模板法制备了孔径范围可在 5~2 000 nm 调节的大孔加氢催化剂。该催化剂由大孔骨架的硅酸铝、氧化铝等为载体负载上活性组分构成。通过改变微球的直径及模板的用量使催化剂的孔径和孔体积等参数单独地加以调节,并且大孔的存在不会降低中、微孔体积和比表面积。该催化剂适用于重质油的催化加氢过程。陈胜利等^[33]用类似的方法合成的大孔 FCC 催化剂由基质和分子筛 2 部分组成。所合成催化剂应用于重质油的催化裂化具有裂化活性高、选择性好等特点。

2.3 应用于环保光催化过程

光催化降解有机污染物是目前较为前沿的、环境友好的污水净化技术。目前 2 类主要的光催化剂为 TiO₂ 和多金属氧酸盐,而为便于光催化剂的回收

利用,一般将其负载到多孔材料上。

徐志兵等^[34]以 PMMA 微球模板制备了孔径为 200 nm 的 3DOM TiO₂ 光催化剂,该催化剂含有 82% 的锐钛相和 18% 的金红石相,对甲基橙溶液具有较高光催化氧化活性。专利^[35]也报道了 1 种以 3DOM TiO₂ 为载体的具有 Keggin 结构的杂多酸光催化剂。

2.4 应用于多孔电极材料

碳材料具有良好的导电性,因而可以用作电极材料。而对于具有 3DOM 结构的炭用作多孔电极材料时,Yu^[23]和 Chai 等^[36-37]的研究表明,用 3DOM 炭作为甲醇直接燃料电池的电极材料,有利于传质作用,活性金属 Pt 和 Ru 在载体上分散得更均匀,金属颗粒更微细,达 2~3 nm,因此这种燃料电池电极极化率更小、功率密度更大。

3 结语

三维有序大孔材料制备研究是一个发展迅速的新兴领域,目前已取得丰硕的研究成果。在应用上,尤其是在光子带隙材料领域已经显示了广阔的应用前景;但在催化领域,由于 3DOM 材料机械强度及水热稳定性不佳,因此其应用研究没有充分展开。通过 3DOM 材料的功能化改性,如将孔壁植入晶化微孔材料,不仅可以提高 3DOM 材料的机械强度及水热稳定性,还可以大量增加材料的比表面积,这对于催化方面的应用相当有利,而这一方面的研究一旦获得突破,将为 3DOM 材料应用于催化领域带来实质性的进展。

参考文献

- [1] Takeichi T, Yamazaki Y, Zuo M, *et al.* Preparation of porous carbon films by the pyrolysis of poly(urethane-imide) films and their pore characteristics[J]. Carbon, 2001, 39(2): 257 - 265.
- [2] Wang H, Zheng S, Li X D, *et al.* Preparation of three-dimensional ordered macroporous SiC ceramic using sacrificing template method[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2005, 80: 357 - 362.
- [3] Stein A, Schroden R C. Colloidal crystal templating of three-dimensionally ordered macroporous solids materials for photonics and beyond[J]. Current Opinion in Solid State & Material Science, 2001(5): 553 - 564.
- [4] Schroden R C, Al-Daous M, Sokolov S, *et al.* Hybrid macroporous materials for heavy metal ion adsorption[J]. J Mater Chem, 2002(12): 3261 - 3267.
- [5] Velev O D, Jede T A, Lobo R F, *et al.* Porous silica via colloidal crystallization[J]. Nature, 1997, 389: 447 - 448.
- [6] Stöber W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica

- spheres in micron size range[J]. *J Colloid Interf Sci*, 1968, 26: 62 - 69.
- [7] Kang S, Yu J S, Kruk M, *et al.* Synthesis of an ordered macroporous carbon with 62 nm spherical pores that exhibit unique gas adsorption properties[J]. *Chem Commun*, 2002: 1670 - 1671.
- [8] 沈勇, 邬泉周, 李玉光. 溶胶凝胶法制备三维规则排列大孔 TiO₂ 材料[J]. *中山大学学报*, 2002, 41(3): 45 - 47.
- [9] Wijnhoven J E G J, Willem L Vos. Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania[J]. *Science*, 1998, 281: 802 - 804.
- [10] 杨卫亚, 郑经堂. 胶体晶体模板法制备三维有序排列的大孔 SiO₂ 材料[J]. *化工进展*, 2006, 25(11): 1324 - 1327.
- [11] Yan H W, Blandford C F, Holland B T, *et al.* General synthesis of periodic macroporous solids by templated salt precipitation and chemical conversion[J]. *Chem Mater*, 2000, 12: 1134 - 1141.
- [12] 邬泉周, 尹强, 廖菊芳, 等. 硝酸盐制备三维有序大孔金属氧化物材料研究[J]. *化学学报*, 2005, 63(10): 891 - 896.
- [13] Gu Z Z, Hayami S, Kubo S, *et al.* Fabrication of structured porous film by electrophoresis[J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 175 - 176.
- [14] Wijnhoven J E G J, Zevenhuizen S J M, Hendriks M A, *et al.* Electrochemical assembly of ordered macropores in gold[J]. *Adv Mater*, 2000, 12(12): 888 - 890.
- [15] 刘丽霞, 董鹏, 仪桂云, 等. 胶粒晶体模板法制备三维有序大孔材料[J]. *化学通报*, 2005, 68: 674 - 680.
- [16] Braun P V, Wiltzius P. Macroporous materials: Electrochemically grown photonic crystals[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2002(7): 116 - 123.
- [17] Tessier P M, Velev O D, Kalambur A T, *et al.* Assembly of gold nanostructured films templated by colloidal crystals and use in surface-enhanced raman spectroscopy[J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 9554 - 9555.
- [18] Gates B, Xia Y N. Photonic crystals that can be addressed with an external magnetic field[J]. *Adv Mater*, 2001, 13(21): 1605 - 1608.
- [19] 仪桂云, 董鹏, 王晓冬, 等. 三维有序大孔聚苯乙烯的制备及表征[J]. *物理学报*, 2004, 53(10): 3311 - 3315.
- [20] Bartlett P N, Birkin P R, Ghanem M A, *et al.* Electrochemical syntheses of highly ordered macroporous conducting polymers grown around self-assembled colloidal templates[J]. *J Mater Chem*, 2001, 11: 849 - 853.
- [21] Gundiah G, Govindaraj, Rao C N R. Macroporous carbons prepared by templating silica spheres[J]. *Materials Research Bulletin*, 2001, 36: 1751 - 1757.
- [22] Yu J-S, Yoon S B, Chai G S. Ordered uniform porous carbon by carbonization of sugars[J]. *Carbon*, 2001, 39: 1421 - 1446.
- [23] Yu J S, Kang S, Yoon S B, *et al.* Fabrication of ordered uniform porous carbon networks and their application to a catalyst supporter[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 9382 - 9383.
- [24] Lei Z, Zhang Y, Wang H, *et al.* Fabrication of well-ordered macroporous active carbon with a microporous framework[J]. *J Mater Chem*, 2001, 11: 1975 - 1977.
- [25] Holland B T, Abrams L, Stein A. Dual templating of macroporous silicates with zeolitic microporous frameworks[J]. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 4308 - 4309.
- [26] Valchev V. Preparation of regular macroporous structures built of intergrown silicalite: 1. Nanocrystals[J]. *J Mater Chem*, 2002, 12: 1914 - 1918.
- [27] 王亚军, 唐颐, 王星东, 等. 具有微孔/大孔双孔道体系沸石材料的合成[J]. *高等学校化学学报*, 2000, 21(7): 1013 - 1015.
- [28] 杨振忠, 齐凯, 容建华, 等. 模板技术合成有序介孔/大孔二氧化硅[J]. *科学通报*, 2001, 46(16): 1349 - 1352.
- [29] Thakuria H, Borah B M, *et al.* Macroporous metal oxides as an efficient heterogeneous catalyst for various organic transformations: A comparative study[J]. *J Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 274(1/2): 1 - 10.
- [30] Johnson B J, Stein A. Surface modification of mesoporous, macroporous, and amorphous silica with catalytically active polyoxometalate clusters[J]. *Inorg Chem*, 2001, 40: 801 - 808.
- [31] 邬泉周, 尹强, 廖菊芳, 等. 三维有序大孔 SiO₂ 中的纳米银[J]. *中国化学*, 2005, 23(6): 689 - 692.
- [32] 石油大学(北京). 大孔加氢催化剂及其制备方法: 中国, 1830560 [P]. 2006 - 09 - 13.
- [33] 石油大学(北京). 颗粒模板法合成大孔催化裂化催化剂: 中国, 1831090 [P]. 2006 - 09 - 13.
- [34] 徐志兵, 郭畅, 隆兴兴, 等. 三维大孔 TiO₂ 光催化剂的制备及其催化性能[J]. *催化学报*, 2006, 27(8): 732 - 736.
- [35] 东北师范大学. 用于光催化降解有机污染物的多酸-二氧化钛复合材料及其制备方法: 中国, 1504258 [P]. 2004 - 06 - 16.
- [36] Chai G S, Shin I S, Yu J S. Synthesis of ordered, uniform, macroporous carbons with mesoporous walls templated by aggregates of polystyrene spheres and silica particles for use as catalyst supports in direct methanol fuel cells[J]. *Adv Mater*, 2004, 16(22): 2057 - 2061.
- [36] Chai G S, Yoon S B, Yu J S, *et al.* Ordered porous carbons with tunable pore sizes as catalyst supports in direct methanol fuel cell[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 7074 - 7079. ■

欢迎登陆现代化工网站

现代化工网站是由中国化工信息中心《现代化工》编辑部主办的, 目前开通近 10 年, 已成为编辑部和外界联系的重要纽带和科技信息发布的窗口。为了丰富内容, 为浏览者提供更多有价值的信息, 编辑部已对网站进行了全新改版。改版后的《现代化工》网站不但可以提供电子版期刊内容, 同时增设了“焦点论坛”、“专家介绍”、“企业推介”、“跨国公司动态”、“科技动态”、“行业信息”、“新技术新产品推介”、“会展信息”、“产品展示”等全开放栏目。欢迎登陆《现代化工》网站 <http://www.xdhg.com.cn>。