

贵金属功能材料发展现状及趋势

郝海英, 户赫龙, 于文军, 付丰年, 雷继锋, 吕景波, 董亭义, 吕保国

(有研亿金新材料有限公司 北京市高纯金属溅射靶材工程中心, 北京翠铂林有色金属技术开发中心有限公司, 北京 102200)

摘 要: 介绍了贵金属功能材料的应用领域, 贵金属材料对国民经济和社会发展的的重要性。阐述了贵金属高纯材料、贵金属薄膜材料、贵金属制品、贵金属合金及化合物在电子电气行业、半导体微电子行业、环保领域、生物医药、化工行业的应用现状及发展趋势。

关键词: 金属材料; 贵金属; 功能材料; 应用

中图分类号: TG146.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)S1-0052-06

Current Status and Development Tendency of Precious Metal Functional Materials

HAO Haiying, HU helong, YU Wenjun, FU Fengnian, LEI Jifeng, LÜ Jingbo, DONG Tingyi, LÜ Baoguo

(The High Purity Metal Sputtering Target Engineering Technology Research Center in Beijing,

GRIKIN Advanced Material Co. Ltd., Beijing Trillion Metals Co. Ltd., Beijing 102200, China)

Abstract: The application fields of precious metal functional materials are introduced. Precious metal functional materials are very important to the national economic and social development. The application status and development tendency of high purity precious metal materials, precious metal thin film materials, precious metal products, precious metal alloys and compounds in electrical and electronic industry, semiconductor and microelectronics industry, environmental protection field, biological medicine and chemical industry are described.

Key words: metal materials; precious metals; functional materials; applications

贵金属具有优异的物理化学性能, 高电导率、热导率、稳定性, 以及特有的电学、光学等性能, 广泛应用于现代工业的众多领域。贵金属包括金(Au)、银(Ag)、铂(Pt)、钯(Pd)、钌(Ru)、铑(Rh)、铱(Ir)、锇(Os)八个元素, 其中以铂为代表的铂、钯、钌、铑、铱、锇又被称为铂族金属。贵金属由于价格昂贵, 历史上主要发挥其货币和金融功能。随着我国工业和现代科学技术的不断发展, 贵金属的高科技金属属性的作用越来越明显, 现代工业对贵金属材料的需要量越来越大。据国外统计, 世界上大约有 25% 的工业制品都使用了贵金属^[1]。贵金属被誉为“现代工业维他命”。贵金属高纯材料、贵金属制品、贵金属合金及化合物作为现代工业和高科技

产业的功能材料, 发挥着越来越重要的作用。

本文对贵金属功能材料的应用现状进行综述介绍, 并对其发展前景进行展望分析。

1 电子电气行业

贵金属及其合金在光学、热学、机械及化学方面有优良的综合特性, 可广泛应用于电子电气行业。根据用途来分, 可用于电接触材料、电阻材料、钎料、镀层材料和测温材料等。为加快培育和发展新材料产业, 提高技术水平和核心竞争力, 夯实制造强国建设基础, 根据《增强制造业核心竞争力三年行动计划(2018-2020 年)》, 发改委制定的“新材料关

键技术产业化实施方案”中,就对铂族金属电子信息功能材料:高纯铂、高纯钌、高性能铂铑热电偶微丝做出了指示和要求。

1.1 电接触材料

目前广泛应用的贵金属电接触材料是银、金、铂、钯及其合金,铑和铱一般作为添加元素。其中银基合金价格便宜,用量最大,代表性的合金有 Ag-10Cu,常用作导电环、电刷等接点材料^[2]。有研亿金的子公司北京翠铂林有色金属技术开发中心有限公司自主研发的大尺寸银基合金导电环,产品性能优异,可稳定供货于军工行业。此外还有银基金属氧化物接触材料,随着环保意识的加强,传统的 AgCdO 正在逐步退出市场,随之发展起来的替代产品有 AgSnO₂、AgZnO、AgCuO 等。目前还有研究在积极开发新品种银基电接触材料,Ag-碳纳米管(CNTs)、Ag-导电陶瓷、Ag-石墨烯(GNPs)^[3]。常用的金电接触材料中,二元系有 Au-Cu 合金和 Au-Ni 合金等,三元系有 Au-Ag-Cu 合金,还有通过添加合金元素对其进行改良的多元系 AuCuPtAg、AuCuPtAgZn、AuCuPtPdNiRh 等。常用的铂及钯合金电接触材料有 Pt-10Ir、Pt-25Ir、Pd-8Ir 和 Pd-10Ir 合金等^[2]。目前国外生产和研发电接触材料的公司主要有德国大都克、瑞士美泰乐、比利时优美科、日本田中等,其中大都克、美泰乐和优美科都有在中国建立生产基地。

1.2 测温材料

Pt-10Rh 作为热电偶材料应用最广。随后为了提高其使用温度,发展出了双铂铑热电偶,此外还有金-钯、银-钯和铱-铑热电偶,以适应不同的温度和环境需求。还有特殊用途热电偶,如用于低温技术的 AuFe-NiCr^[4]。为了满足更高端领域的需求,研制出新型贵金属 Pt/Pt-13Rh 薄膜热电偶,具有快速响应和高精确高温测试的特点^[5]。重庆材料研究院研究了弥散强化 Pt-10Rh 合金的性能^[6],相对于普通的 Pt-10Rh 合金,提高了其加工性能和使用寿命,还研究了非标热电偶 Pt-40Rh/Pt-20Rh^[7],可用于飞机尾焰高温测量。

1.3 钎料

银基钎料研究应用体系较成熟。据统计,我国每年银基钎料的消耗量达 200 t 以上。银基钎料常用的有 Ag-Cu 系和 Ag-Mn 系,如 Ag-28Cu, Ag-7.5Cu, Ag-50Cu。Ag-Cu 基础焊料中常添加 In、Si、Sn、Ti、Mo、Ni、Zn 等,形成多元合金焊料,适应不用焊接环境。Ag-Mn 系有 Ag-15Mn,

Ag-15Mn-0.5Li 等^[8]。金基钎料根据使用温度的不同设计不同的合金成分,如高温焊料 Au-Ni 系列、Au-Cu 系列等,中温焊料 Au-Ag、Au-In 系列等,低温焊料 Au-Ge、Au-Sn 系列等,钯基钎料最常用的是 Pd-Ag、Pd-Cu、Pd-Ni 系列以及特殊用途的钯基钎料成分,根据其使用性能要求来设计不同的合金成分^[9]。设计多元合金体系钎料,通过增强机制改善钎料性能,探索新型的贵金属钎料是未来发展的趋势。另外绿色环保钎料的使用受到越来越多关注。AuSn20 共晶合金钎料具有优异的抗疲劳性能、抗蠕变性能、耐腐蚀性能、高热导率、高电导率和免助焊剂等优点,可以作为替代高熔点铅基合金的无铅钎料,缺点是脆性大,难以加工成型。目前国内 AuSn20 钎料实现了小批量,跟国外水平仍有一定的差距,目前国内对这类焊料的需求 90%以上依靠进口^[10]。国内的研究者也做了大量的工作,研究重点是通过工艺优化达到细化晶粒的目的,改善其性能,实现 AuSn20 钎料产品的精密化、批量生产和自动化是今后的研究目标。

2 半导体、微电子行业

随着半导体、微电子技术、表面封装技术和显示技术向小型化、集成化、智能化和多功能方面发展,贵金属功能材料的应用形式也逐渐从丝、片、管转向微纳米体系贵金属浆料、贵金属薄膜材料得到了很快的发展。

2.1 贵金属浆料

贵金属浆料作为制备微电子元件的重要材料,对其的需求量也越来越大,同时也对贵金属粉末的性能提出了更高要求。其中贵金属粉末作为功能相材料,根据其性能不同,主要有电阻浆料、导电浆料、电极浆料等,涉及到的贵金属材料有 Ag 粉、Ag-Pd 粉、Pd 粉、Au 粉、Pt 粉、Ru 粉。金属粉末的特性直接决定浆料及最终产品的性能,主要的技术要求是要控制粉末粒度和形态,粉末的比表面、烧结温度、高分散性都是关键技术指标,工业化生产过程中要保证产品质量的稳定性。目前的研究热点依然是制备超细贵金属粉体材料,粒度更细,表面性能更优越。另外还有研究贱金属来代替贵金属浆料,如 Ni、Cu、Al 浆料,但是对设备、加工环境提出了更高的要求。目前主流的电子浆料还是以贵金属为主^[11]。另外超细片状银粉印刷性能优异、导电率高、可靠性高也是目前的研究热点,发展前

景更广阔,并且未来向纳米片状银粉以及银纳米线方向发展^[12-13]。

目前美国、日本、德国生产的电子浆料处于世界领先水平,如美国杜邦公司、日本田中、德国贺利氏等。我国涉足电子浆料比较晚,尤其是高端电子浆料,与国外技术差距很大。外资企业贺利氏和中国光电企业在光伏行业用电子浆料方面建立战略合作关系。目前中国企业也在积极开发和研究,涌现出的电子浆料生产企业有有研亿金、贵研铂业、西北有色院、上海宝银等^[14]。我们必须加大产品研发和产业化的力度,加快实现该类产品的国产化。

2.2 贵金属薄膜靶材

现代制备技术的提升,以及环境友好型的绿色工业要求,贵金属薄膜材料需求的增长迅猛,带动了贵金属靶材及贵金属蒸发料的发展。靶材的微观组织结构直接决定其使用性能,生产过程工艺的控制尤为重要。从金属的提纯、杂质控制、微观组织调控、焊接一整套流程,各个环节和链条必须紧密配合,才能最终保证性能稳定性。高纯金、银、铂、钨等金属及合金靶材在半导体行业应用广泛,要求纯度至少在 4N(99.99%)以上。国外发达国家对高纯材料的研究较早,有的产品纯度甚至最高可达 6N 以上。半导体行业涉及到的贵金属材料体系有 Ti/Ni/Ag、V/Ni/Ag、Cr/Au、Cr/Ni/Au、Ti/Ni/Au、V/Ni/Au、TiW/Ni/Au、TiW/Au、NiPt 等^[15]。目前国内研究集中在提纯技术的提升,昆明贵研铂业研究了 5N 以上金靶的制备^[16],有研亿金采用电解精炼法制备 6N 超高纯银^[17]。有研亿金采用离子交换树脂选择性除杂和氧化蒸馏分离联合提纯的工艺,制备 5N 高纯钨,开发出 4~12 英寸全系列镍铂靶材已经占据了国内集成电路领域 80% 以上的市场份额^[14]。

3 环保领域

3.1 汽车催化剂

贵金属催化剂活性大,在低温下能起催化作用,又能耐高温,应用于汽车尾气处理、废气净化。全球铂族金属的 60% 以上应用于汽车尾气催化剂。Pt 和 Pd 净化尾气中的 CO 和碳氢化合物,Rh 净化汽车尾气中的 NO_x。非贵金属催化剂无论在起燃特性、空燃比特性,还是抗中毒能力等方面都难以与贵金属催化剂相媲美,因此贵金属催化剂在汽车尾气净化中仍占主导地位^[18]。一辆汽油车约需使用 3 g

铂族金属。随着愈发严格的环保标准的实施,汽车催化剂中贵金属的需求量也在不断增加。由于贵金属资源稀缺,价格昂贵,如何在降低贵金属使用量的同时,保证其使用效率和净化效果,一直都是国内外的研究热点。寻找新型催化材料部分替代贵金属已成为必然趋势,贵金属-非贵金属混合催化技术,纳米稀土材料催化技术等是目前的研究热点方向^[19]。目前我国的汽车催化剂仍然主要由国外企业垄断,巴斯夫、庄信万丰、优美科等在国内均建有汽车催化剂生产厂。国内的汽车催化剂生产商主要有昆明贵研铂业和无锡威孚力达等,近几年国产自主品牌市场的占有率在不断提高^[20]。

3.2 燃料电池汽车

燃料电池具有能量转化率高、污染小、适用范围广、负荷响应快等特点,是一种高效清洁、环境友好型能源。电极对燃料电池的性能起决定作用,铂电极应用最广泛,有 Pt/C 负载型催化剂,Pt-Cr/C、Pt-V/C、Pt/Ru 等多元催化剂^[21]。但是由于成本高昂,大规模商业化受限制。以丰田的燃料电池汽车为例,平均每辆车用量为 15 g 铂,国内整车铂的用量是国外的 4~5 倍^[22]。目前的研究集中在降低铂金使用量的情况下,如何提高催化剂的比表面积和使用效率。德国慕尼黑工业大学研究小组制造出了用于燃料电池催化过程的铂纳米颗粒,尺寸只有约 1 纳米,与目前已实现工业化的最佳工艺制成的铂颗粒相比,其性能增加了一倍^[23]。国内中国科技大学研究学者做了很多这方面的工作,研制出超细的铂镍钨三元金属纳米线催化剂,直径只有一纳米,展现了超高的原子利用率,质量活性是目前商用铂碳纳米催化剂的 15.2 倍^[24]。除了电池本身的成本和性能外,燃料电池汽车的商业化发展和基础设施加氢站等配套设施的建设有关^[25]。

3.3 气体传感器

随着环保意识的不断增强,气体传感器的市场也在不断发展,贵金属材料作为电极、加热元件或者掺杂剂,近年来得到了广泛应用。未来也会具有广阔的研究前景。主要使用 Pt 电极,此外还有 Pt 及其合金,Rh、Pt-Ru、Au、Pd 等^[26]。

3.4 甲醛净化

近年来,关于甲醛对人类影响的报道越来越多,人们越来越关注生活环境,对甲醛的治理研究也引起社会及研究学者的重视。贵金属 Pt、Pd、Au 和 Ag 催化剂对甲醛的催化活性效果最好,贵金属作为活性组分,以浸渍法或者涂敷法负载到 TiO₂/CeO₂/

MnO_x, 或者其它载体如堇青石蜂窝陶瓷/活性炭/金属丝网等^[27]。其中铂表现出最佳的室温催化氧化甲醛活性。2008 年此技术已应用于北京奥运会部分场馆。中科院生态环境研究中心和亚都空气净化器共同研发的室温催化氧化甲醛和催化杀菌技术及其室内空气净化设备, 以 Pt/TiO₂ 催化材料为核心, 已经上市销售, 目前多应用于大空间商务环境, 未来有望在大众市场普及^[28]。

4 生物医药领域

铂族类金属可以用来制备抗癌药物, 早已在临床上应用。贵金属还广泛地应用在牙科合金中^[29]。镀铂的电极可直接用于血液的净化。钯/氧化钯电极, 用来测量血液中的葡萄糖^[30]。而铂族金属高活性、高选择性, 安全性, 作为催化剂广泛应用于临床上重要药物的化学合成, 在药物合成中, 主要应用的是负载型金、铂、钯、铑、钌催化剂^[31]。铂铱电极还可以做心脏起搏器^[32]。另外也有研究表明贵金属纳米材料可作为生物传感器^[33]。西安交大研究发现纳米金和金银合金纳米粒可应用骨骼再生^[34]。纳米载银颗粒还可用于杀菌消毒^[29]。铂钨合金可以制成栓塞弹簧圈, 用于治疗脑动脉瘤^[35], 有研亿金自主研发生产的铂钨超细丝可满足生物医药标准, 大大改善了医用 PtW 合金依赖进口的现状, 减轻了病人的经济负担。此外, 贵金属 AgAu 纳米团簇可用于生物荧光检测用诊断试剂^[36]。可见贵金属功能材料是生物医药界的明星。

5 化工领域

在石油化工行业, 催化剂是加工工艺中的核心, 主要用到的是铂和钯。石油精炼中的催化重整, 芳烃、烷烃的异构化反应, 脱氢反应, 烯烃生产中的选择性加氢反应都需要贵金属催化剂。石油重整, 使用的催化剂多为 Pt/Al₂O₃, 后来又发展到 Pt-Re/Al₂O₃, Pt-Ir/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃/卤素等^[37]。贵金属催化剂在石油化工行业已应用多年。金属钯吸收氢气可达到本身体积的 2800 倍, 常用钯及钯合金净化氢气。西北有色院在这方面做了很多工作, 大量产品已商业化生产^[38]。近年来为了降低成本, 提高透氢量, 又发明了钯合金膜, 钯/陶瓷复合膜^[39]。在化工领域, 各种精细化学品的合成都利用高效的负载型铂催化剂。硝酸工业用到的是 Pt、Pt-Rh、

Pt-Pd-Rh 网做催化剂^[40]。目前玻纤工业多采用铂铑合金漏板生产玻璃纤维^[41]。钌作为催化剂, 首先是被用于有机合成领域, 如各类气液相加氢反应中, 还可应用于甲醇合成、制氢和燃料电池领域。此外还用于低浓度甲烷治理、有机污染物处理, 有害气体降解^[42]。

6 其他领域

纳米材料是近几年最受关注的新材料之一, 可大大提高材料的利用率。纳米银线因纳米级别的尺寸效应, 具有良好的导电性, 优异的透光性, 柔性纳米银线在光学(太阳能)、导电(LED、触摸屏等)、化学、热力等应用领域有着不错的应用前景。目前最成熟的应用则是纳米银线透明导电薄膜^[43]。美国科学家创造出只有 2 个原子厚的金纳米片, 这种超薄黄金充当催化基底的效率是工业使用的金纳米粒子的 10 倍, 意味着使用更少的黄金获得同样效果, 可充当高效人工酶, 有望在医疗设备和电子行业中得以应用^[44]。西安交大研究人员在金银纳米晶表面制备高密度岛状结构, 成为贵金属纳米结构设计的新思路, 有望应用于高灵敏度的分子检测^[45]。未来通过纳米可控制备技术开发新材料也将成为实现高效利用贵金属的一个新方向, 按照性能需求来制备具有特殊结构和功能的新材料^[46]。

7 前景与展望

贵金属功能材料有如此广泛的用途, 发展前景更是广阔, 未来将创造更高的市场价值。贵金属由于价格昂贵, 如何获得更大表面能和表面效应是重点, 最大限度实现其使用效率, 以制造高附加值的贵金属功能材料, 研发新型的贵金属和廉价金属复合材料是未来的发展方向之一。另外, 我们需要不断提高制备技术、检测分析技术以及材料表征技术, 未来贵金属超细微粉和纳米晶材料将发挥其更大的作用。

随着现代技术的不断进步, 我们需要以符合绿色环保为前提, 更加深入开发贵金属材料, 绿色贵金属产品是未来市场竞争的核心方向, 是否拥有新型绿色产品的生产研发能力成为企业生存和发展的关键性指标。

除此以外, 国内贵金属产品生产企业在规模、技术、管理方面, 与发达国家还是存在一定的差距,

国内企业应该加大科研投入,攻克技术壁垒,掌握核心技术,推进产品的标准化和系列化,提高企业的综合能力。行业领先企业更要发挥其规模化经营效率,扩大中高端市场的占有率。

还有我国贵金属资源并不丰富,尤其铂族金属匮乏,在生产研制过程要考虑可回收性和再资源化,我们还要大力发展贵金属二次资源回收再生,全面发展可持续循环经济。

参考文献:

- [1] 曹威扬, 彭金辉, 郭胜惠, 等. 我国贵金属工业的发展及展望[J]. 贵金属, 2010, 31(S1): 99-103
- [2] 马晓东, 余建军, 赵涛. 贵金属电接触材料的发展概况[J]. 山东工业技术, 2016(19): 256.
- [3] 聂宝鑫, 李爱坤, 陈赟. 合金内氧化 AgCuO 电接触材料的组织和性能研究[J]. 贵金属, 2018, 39(S1): 25-31.
- [4] 一机部花石仪表材料厂. 贵金属在仪表材料中的应用(上)[J]. 仪表材料, 1971(1): 37-43.
- [5] 谢贵久, 陈云锋, 谢锋, 等. 快速响应贵金属薄膜热电偶的研制[J]. 微处理机, 2018, 39(3): 10-14.
- [6] 李凤, 杨晓亮, 唐会毅, 等. 弥散强化 Pt-10Rh 合金高温微观组织结构研究[J]. 功能材料, 2019, 50(6): 6052-6055.
- [7] 吴保安, 刘庆宾, 陈德茂, 等. 高温热电偶材料 PtRh40/PtRh20 合金性能研究[J]. 贵金属, 2013, 34(2): 15-19.
- [8] 远涛, 郭根生, 李永年. 贵金属焊料及焊膏[J]. 贵金属, 1989, 10(4): 65-70.
- [9] 继恒, 谢明, 张吉明, 等. 金/钯基贵金属钎料研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(8): 1659-1669.
- [10] 孙晓亮, 马光, 李银娥, 等. AuSn20 焊料制备技术及发展趋势[J]. 电工材料, 2010(3): 9-11.
- [11] 陆广广, 宣天鹏. 电子浆料的研究进展与发展趋势[J]. 金属功能材料, 2008(1): 48-52.
- [12] 冯清福, 孟宪伟, 梁云, 等. 超细片状银粉的制备技术研究进展[J]. 贵金属, 2018, 39(1): 86-93.
- [13] 于朝清, 尹霜, 方倩倩. 纳米 Ag 粉的形貌特征及其对电子电器元件的适用性[J]. 电工材料, 2018(3): 27-31.
- [14] 王怀国, 史文方, 聂祚仁, 等. 中国稀贵金属材料技术进展[J]. 科技导报, 2016, 34(17): 33.
- [15] 何金江, 陈明, 朱晓光, 等. 高纯贵金属靶材在半导体制造中的应用与制备技术[J]. 贵金属, 2013, 34(S1): 79-83.
- [16] 谭志龙, 陈家林, 闻明, 等. 电子行业用高纯金溅射靶材研究综述[J]. 贵金属, 2019, 40(2): 83-87.
- [17] 刘丹, 李轶韬, 贺昕, 等. 超高纯银的制备研究[J]. 贵金属, 2015, 36(3): 37-41.
- [18] 康新婷, 汤慧萍, 张健, 等. 汽车尾气净化用贵金属催化剂研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2006(S2): 442-447.
- [19] 张文毓. 机动车尾气净化催化剂研究与应用[J]. 精细石油化工进展, 2019, 20(2): 50-54.
- [20] 王晨. 环保催化剂的品种与市场[J]. 精细与专用化学品, 2016, 24(8): 1-3.
- [21] 顾永万, 马宝华, 栗云彦, 等. 车载燃料电池用铂基催化剂的研究进展[J]. 贵金属, 2014, 35(2): 89-97.
- [22] 陈庆, 廖健淞, 曾军堂. 燃料电池关键材料工程化现状研究[J]. 新材料产业, 2019(4): 50-54.
- [23] GARLYYEV B, KRATZL K, RÜCK M, et al. Optimizing the size of platinum nanoparticles for enhanced mass activity in the electrochemical oxygen reduction reaction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(28): 9596-9600.
- [24] LI K, LI X, HUANG H, et al. One-nanometer-thick PtNiRh trimetallic nanowires with enhanced oxygen reduction electrocatalysis in acid media: Integrating multiple advantages into one catalyst[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(47): 16159-16167.
- [25] 黄忠桥. 燃料电池汽车研究现状及发展[J]. 时代汽车, 2017(18): 38-39.
- [26] 张曦, 贺昕, 陈岍, 等. 贵金属在气体传感器上的应用[J]. 贵金属, 2007, 28(S1): 66-70.
- [27] 孙权, 李飞, 张勇, 等. 室内甲醛污染控制技术研究进展[J]. 工业催化, 2012, 20(10): 1-7.
- [28] 张长斌, 贺泓, 王莲, 等. 负载型贵金属催化剂用于室温催化氧化甲醛和室内空气净化[J]. 科学通报, 2009, 54(3): 278-286.
- [29] 刘桂华, 潘再富, 杨军, 等. 贵金属的应用[J]. 金属世界, 2012(4): 12-14
- [30] 刘艳伟, 杨滨, 李艳. 铂族金属在现代工业中的应用[J]. 南方金属, 2009(2): 1-3.
- [31] 郭猛. 在药物合成中负载型贵金属催化剂的应用[J]. 化工管理, 2014(2): 158.
- [32] 孙加林. 贵金属材料科技发展现状和趋势[C]//中国有色金属学会, 长沙矿山研究院. 中国有色金属学会第五届学术年会论文集. 长沙: 中国有色金属学会, 2003: 4.
- [33] 王书琪. 贵金属纳米材料在生物传感器中的应用研究[D]. 北京科技大学, 2016.
- [34] GE J, LIU K, NIU W, et al. Gold and gold-silver alloy

- nanoparticles enhance the myogenic differentiation of myoblasts through p38 MAPK signaling pathway and promote in vivo skeletal muscle regeneration[J]. *Biomaterials*, 2018, 175: 19-29.
- [35] 罗瑶, 侯智超, 滕海涛, 等. 冷加工制备医用铂钨丝材的研究[J]. *贵金属*, 2018, 39(S1): 45-48.
- [36] KHAN A, SAJJAD M, KHAN E, et al. Synthesis, characterization and physiochemical investigation of chitosan-based multi-responsive Copolymeric hydrogels [J]. *Journal of polymer research*, 2017, 24(10): 170.
- [37] 马江丽, 杨冬霞, 何洁丽, 等. 贵金属催化剂在石油化工中的应用[J]. *贵金属*, 2013, 34(S1): 161-166.
- [38] 李银娥, 姜婷. 分离高纯氢用钯基合金膜简述[J]. *贵金属*, 2018, 39(S1): 49-52.
- [39] 林定标, 唐春华, 李慧, 等. 多通道型高效钯复合膜在超高纯氢气提纯的应用[J]. *低温与特气*, 2018, 36(2): 41-47.
- [40] 贺小塘, 赵雨, 王欢, 等. 铂族金属催化网在硝酸工业中的应用[J]. *贵金属*, 2014, 35(S1): 158-163.
- [41] 危良才. 铂族金属在玻璃工业中的应用[J]. *建材工业信息*, 1996(14): 12.
- [42] 张语嫣, 王克志. 大显身手的明星“钪”元素[J]. *化学教育(中英文)*, 2019, 40(10): 1-5.
- [43] 张卜升, 操齐高, 赵盘巢, 等. 纳米银线的高效合成实验研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2019, 48(7): 2292-2296.
- [44] YE S, BROWN A P, STAMMERS A C, et al. Sub-nanometer thick gold nanosheets as highly efficient catalysts[J]. *Advanced science*, 2019: 1900911.
- [45] FAN Q, LIU K, FENG J, et al. Building high-density Au-Ag islands on Au nanocrystals by partial surface passivation[J]. *Advanced functional materials*, 2018, 28(41): 1803199.
- [46] 刘大博, 祁洪飞, 戴松岳, 等. 材料的纳米可控制备技术在贵金属新材料开发中的应用[J]. *贵金属*, 2016, 37(S1): 127-133.