

Preparation and Application of Metallic Porous Materials with Characteristic Pore Structures

Da He*, Rutie Liu#, Jie Chen, Jianpeng Zou

State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Changsha Hunan
Email: *2257929301@qq.com, #llrrtt@csu.edu.cn

Received: Dec. 2nd, 2016; accepted: Dec. 27th, 2016; published: Dec. 30th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Gradient metallic porous materials, ordered metallic porous materials and nanoporous metals possess not only the excellent properties of metallic materials, but also different functional properties due to the presence of interior characteristic pore structures, and are widely used in engineering. In this paper, the preparation methods and applications of metallic porous materials with characteristic pore structures are introduced.

Keywords

Metallic Porous Materials, Characteristic Pore Structures, Preparation, Applications

特征孔结构金属多孔材料的制备方法及其应用

何 达*, 刘如铁#, 陈 洁, 邹俭鹏

粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙
Email: *2257929301@qq.com, #llrrtt@csu.edu.cn

收稿日期: 2016年12月2日; 录用日期: 2016年12月27日; 发布日期: 2016年12月30日

*第一作者。

#通讯作者。

摘要

梯度金属多孔材料、有序金属多孔材料及纳米金属多孔材料既具备金属材料的优良特性，又因内部大量特征孔隙结构的存在而拥有不同的功能特性，在工程中得到广泛的应用。本文主要介绍了上述几种具有特征孔隙结构金属多孔材料的制备方法及其相关应用情况。

关键词

金属多孔材料，特征孔结构，制备方法，应用

1. 引言

金属多孔材料由金属骨架和内部孔隙共同组成，这使得金属多孔材料既承接了金属导电导热性好、抗热震、可焊接以及易加工成型等特性；又由于大量内部孔隙结构的存在，而具备一系列的功能特性，如优良的透过性、大的比表面积、高比强度及高阻尼等。近年来，金属多孔材料作为一种结构与功能复合材料，解决了多孔陶瓷材料固有脆性和加工困难的问题，因此在环保、生物医学、航空航天等领域内得到广泛的应用[1][2]。

根据不同的制备方法所制成的金属多孔材料具有不同的孔隙结构、孔隙形貌、孔径与孔径分布，这使得各类金属多孔材料在性能上表现出巨大的差异。因此研究具备不同孔隙特征金属多孔材料的结构和性能特点，并依据各自特点将其应用于各个领域，是金属多孔材料走向成熟与普及的关键性问题。目前，具备特征孔结构的金属多孔材料正在成为研究热点，主要包括梯度金属多孔材料、有序金属多孔材料和纳米金属多孔材料。

2. 梯度金属多孔材料

梯度金属多孔材料是指沿某个方向上，孔隙或孔径呈现梯度变化的一类金属多孔材料，也被称作非对称金属多孔材料。梯度的存在是对金属多孔材料组成、组织以及结构进行优化后的结果，以满足实际需要。

2.1. 梯度金属多孔材料的制备方法

2.1.1. 沉积法

沉积法的主要原理是利用粉末粒度大小不同导致其在液体中的迁移速度产生差异，从而使粉末颗粒分离形成梯度。依据设备和工艺的差别可以将沉积法分为两种：离心沉积和重力沉积。通过上述两种方法使金属粉末浆料在模具内成形，脱模之后进行烧结便可以形成具有梯度孔隙结构的金属多孔材料。图1所示为采用离心沉积法，在模具腔内壁形成梯度粉末层坯料，烧结后获得的连续梯度金属多孔材料[3]。

2.1.2. 湿法喷涂和刷涂

通过湿法喷涂与刷涂制备梯度金属多孔材料，是指将含有不同粒度分布或者含有不同造孔剂含量的粉末浆料依次涂敷在已有的支撑体上，在不同压力下进行压制，最终通过烧结后制得具有梯度孔径的金属多孔材料。湿法喷涂可由计算机辅助控制，以保证涂层的厚度以及均匀性。陈刚[4]等用粉末湿法喷涂技术将羰基 Fe、Al 混合粉喷涂于支撑体表面，经过压制和真空烧结，获得具有梯度孔径的 FeAl 多孔

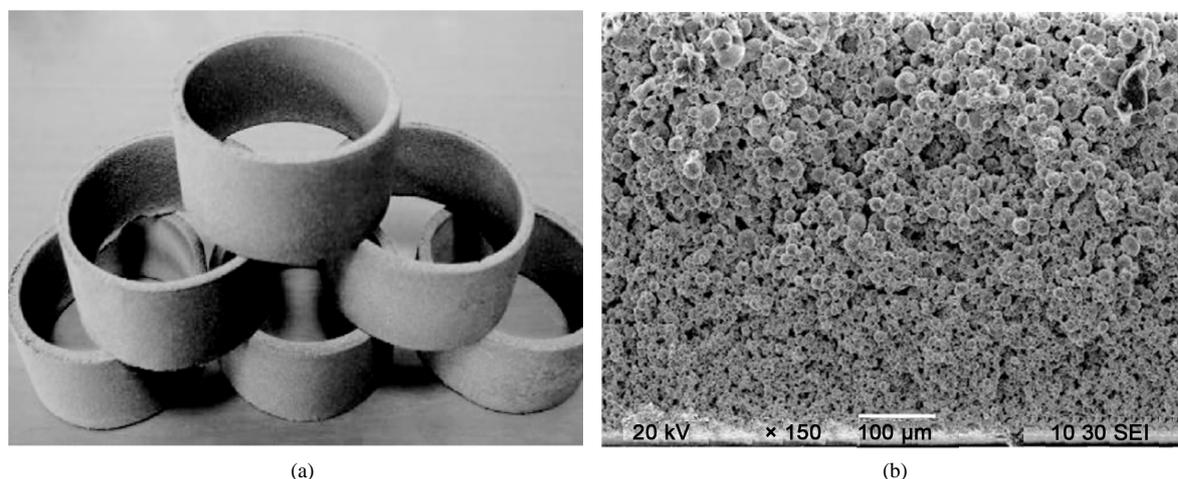


Figure 1. Photos of continuously graded porous metal materials (a) and SEM image (b)

图 1. 连续梯度金属多孔材料样品(a)及材料微观组织 SEM 照片(b) [3]

材料。何薇[5]等以超细 Ti、Al 混合粉为原料，用喷涂法在孔径较大的多孔 TiAl 金属间化合物上制备了涂覆层，用真空烧结方式制备了梯度孔径 TiAl 多孔膜。

2.1.3. 其他制备技术

近年来梯度金属多孔材料领域出现了一批新的制备技术，如电火花等离子烧结技术、分层堆积热压成形技术、金属激光烧结技术、粉末注射成形技术等[6]。其中，通过分层堆积热压成形技术可制备形状复杂、尺寸小、精度较高的梯度金属多孔材料[7]。这些制备方法各有所长，但是对其制备机理的研究还不够深入，有关成形过程中各种影响因素间的作用需进一步探讨。

2.2. 梯度金属多孔材料的应用

2.2.1. 生物医学材料

由于人体的实际骨骼结构是典型的梯度多孔结构，从内部向表面是由疏松骨质向致密骨质变化的，梯度金属多孔材料因而被广泛的用作人体硬组织替代材料[8]。T. Traini [9]等通过金属激光烧结技术制备了梯度多孔钛合金，合金内层弹性模量为 104 ± 7.7 Gpa，外层为 77 ± 3.5 Gpa，与人体骨骼较为相近。Y. Torres [10]等基于单轴连续压制装置与粉末冶金技术，制备了适合生物医学应用的梯度多孔钛合金材料。

梯度金属多孔材料中的连通孔结构有利于成骨细胞的粘附、分化和生长，能促进骨组织长入孔隙，加强植入体与骨的连接，实现生物固定。同时，金属多孔材料的强度和弹性模量以及体积密度，可以通过调整孔隙率来改变，从而使得植入体与人体硬组织具有较好的力学相容性。钛及钛合金因其良好的生物相容性、耐蚀性、及与骨骼相似的弹性模量，成为人体硬组织的首选替代材料[11]。

2.2.2. 过滤与分离材料

液体或气体的过滤与分离是金属多孔材料应用得最为广泛的领域之一，其原理是利用金属多孔材料孔道对流体中固体颗粒的阻碍和拦截作用，对气体或液体进行过滤与分离[12]。梯度金属多孔材料由于自身结构特性，即孔径与孔隙沿厚度方向上呈现梯度变化，使得其可以同时具备大透过性和高过滤精度的性能特点。在过滤分离过程中，孔径较小的梯度层提供较高的过滤精度，孔径较大的梯度层提供大的透过性。汪强兵[3]等采用离心沉积法制备了连续梯度金属多孔材料，发现在同等过滤精度下，该梯度多孔材料的透过性能是常规相同孔径金属多孔材料的 10 倍以上。此外，梯度金属多孔膜材料在果汁生产过程中能高效地将果汁中的淀粉或果胶滤掉，可以节约大量的酶解费用，提高效率[13]。

3. 有序金属多孔材料 Gasarite

孔隙结构规则, 孔道在三维空间呈现出规律性、有序排列的金属多孔材料被称为有序金属多孔材料。Gasarite 是指通过 Gasar 工艺制备出的具有规则孔隙结构的金属多孔材料, 其圆柱形孔道定向排列于金属基体内形成藕根状, 因此也被称作藕状金属多孔材料[14]。

3.1. Gasarite 制备方法

Gasar 工艺即(金属/气体共晶定向凝固法)是制备具有有序孔结构金属多孔材料的最主要方法, 最早由乌克兰学者 Shapovalov 在一篇专利中提出[15]。通过该工艺可得到孔隙排列方向、形状、孔隙率和孔径分布可控的定向规则多孔结构。

金属/气体共晶定向凝固法的基本原理是: 许多金属如 Co、Fe、Ni、Cu、Al、Mg 等与氢气相互作用反应后并不会形成氢化物, 而是在高温区域形成金属/气体共晶。若将这些金属或者合金置于高压氢气中加热直至熔化, 经过一段时间的保温, 熔融的金属或合金中会熔解大量的氢气。由于氢气在金属或合金的固相和液相中的溶解度差别较大, 所以当把金属熔体浇到铸型中进行定向凝固时, 凝固过程中氢气会析出形成气泡, 并与金属固相一起定向生长, 最后得到圆柱状气孔沿凝固方向规则排列的多孔结构。熔融金属中气体的含量、气氛中气体的压力、熔体的化学成分以及凝固速率与方向将共同决定孔隙的形貌、大小以及空间排列[16] [17]。

随着有序金属多孔材料 Gasarite 的开发与应用得到逐步重视, Gasar 工艺也得到进一步的研究改进。Nakajima 教授研究组基于 Gasar 工艺及固-气共晶原理, 进一步开发出了热分解法、连续区熔技术和连续铸造技术, 图 2 展示了有序金属多孔铜的横截面和纵向截面的微观形貌[18]。

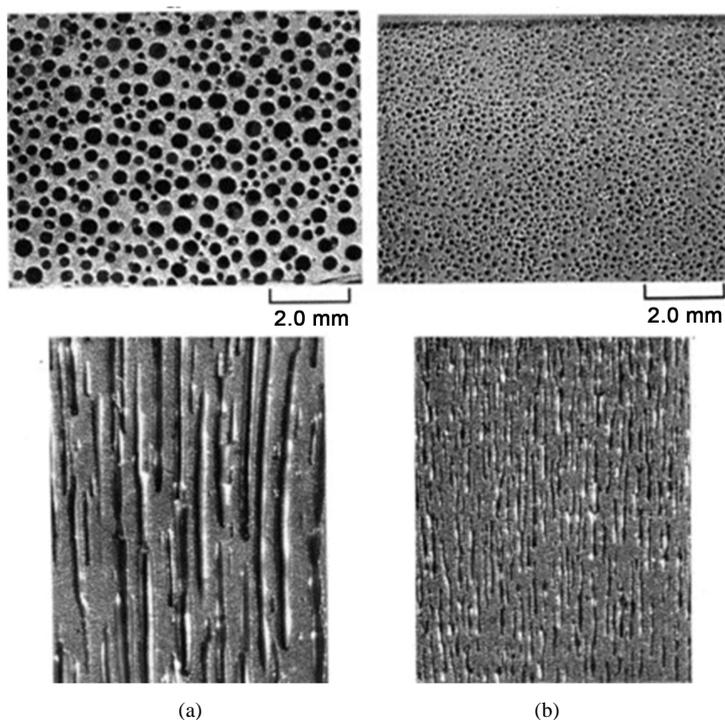


Figure 2. Cross-section and longitudinal cross-sectional micrographs of ordered metallic porous copper prepared by the Gasar. (a) 0.4 MPa hydrogen, porosity 44.9%; (b) 0.8 MPa hydrogen, porosity 36.6%

图 2. 通过 Gasar 工艺制备的有序金属多孔铜的横截面与纵向截面微观形貌[18]。(a) 0.4 MPa 氢气, 孔隙度为 44.9%; (b) 0.8 MPa 氢气, 孔隙度 36.6%

3.2. 有序金属多孔材料 Gasarite 的应用

3.2.1. 传热散热材料

通过 Gasar 工艺制备的有序金属多孔材料因其内部存在着部分充满高压氢气的气孔结构,这使得该材料在热传导过程中,对流换热成为比固体导热还重要的热量传输方式。氢气具有较高的热导率以及很低的粘度,因此如果气体压力足够高时,对流换热的强大作用将会使 Gasarite 材料的宏观导热能力超过相应致密材料的导热能力。通过改变有序金属多孔材料 Gasarite 的气孔率和气孔中氢气的压力,可以在很宽范围内实现对其导热能力的控制[19]。利用 Gasar 工艺制备的多孔铜热沉,具备优异的传热能力,热沉的换热系数可以达到 $5 \text{ w}/(\text{cm}^2 \cdot \text{k})$ [20]。吴健[21]等通过实验和 FlowSimulation 数值计算系统地研究了以水为工质,具有均匀微槽道结构的藕状多孔铜热沉的散热性能,发现该热沉具有很高的换热系数,在 110 ml/s 流量下,换热系数可达 $10.1 \text{ w}/(\text{cm}^2 \cdot \text{k})$ 。

3.2.2. 结构材料

对于传统金属多孔材料而言,由于其内部孔隙结构与大小的不规则性,导致孔隙附近基体产生严重的应力集中效应,从而使得传统金属多孔材料的机械性能随孔隙率的增加而急剧下降。然而与传统金属多孔材料不同,有序金属多孔材料 Gasarite 由于内部气孔呈光滑的圆柱形,且沿凝固方向规则排布于金属基体内,这使得当沿气孔生长方向对其加载时,气孔周围基体无明显的应力集中效应[22]。有研究表明,对于有序金属多孔铜,当其气孔率不高于 20%且气孔尺寸较均匀时,其屈服强度和抗拉强度均高于相应致密材料,由有序金属多孔材料制备而成的三明治结构或蜂窝结构件的力学性能也明显优于传统多孔材料所制成的同类构件[23]。在很多领域,可充分利用有序金属多孔材料所具备的特殊结构和力学性能,实现轻量化的目的。有序金属多孔材料还可以应用到交通工具制动器的闸瓦上,它良好的耐磨性和刚度的结合、高的导热能力可显著提高交通工具的制动能力[24]。

4. 纳米金属多孔材料

纳米金属多孔材料是一类具有特殊结构的纳米金属材料,由处于纳米尺度的金属骨架构成,其内部具有大量纳米级连通孔隙。纳米金属多孔材料作为一种纳米结构化的宏观材料,具有与其他纳米材料相似的特性,包括表面效应、小尺寸效应与量子尺寸效应等[25]。

4.1. 纳米金属多孔材料的制备方法

4.1.1. 脱合金法

脱合金化法也被称作是有选择性腐蚀,即通过电化学或化学腐蚀技术脱去二元或者多元合金中的某一种合金元素,从而获得具有纳米级尺度的三维连通孔结构。其原理是利用合金中不同元素之间的化学活泼性差异,通过上述电化学与化学方法有选择性的除去化学性质较为活泼的组分,而剩下的组分在反应的界面通过聚集、扩散等方式自发形成一种具有三维双连续的网络状多孔结构[26] [27]。

通过脱合金法制备的纳米金属多孔材料具有以下特点:孔径小,大约在 $2\sim 50 \text{ nm}$ 范围,通过控制合金的成分比例、脱合金的反应时间等因素,可实现对纳米孔径的控制;具有大表面积,脱合金法获得的是一种极其复杂的内部无序连通孔结构,其比表面积非常大。Muscat 等[28]通过选择性腐蚀掉金铜合金中的铜,制备出纳米多孔金。Hayes 等[29]通过从铜锰合金中选择性溶解锰制备出纳米多孔铜。图 3 展示了纳米多孔金的 SEM ((a), (b))和 TEM ((c), (d))图像,显示了纳米多孔结构的开放性、连续性。

4.1.2. 模板法

通过模板法制备纳米金属多孔材料是一种湿化学合成路线,其具体过程是用预制好的多孔有机或

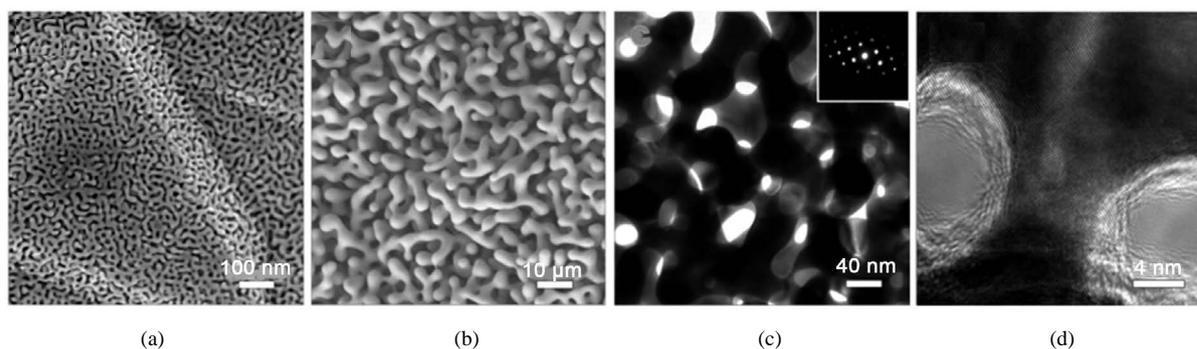


Figure 3. Electron micrographs ((a), (b)) and Transmission electron microscopy ((c), (d)) of deployed nanoporous gold
图 3. 纳米多孔金的 SEM((a), (b))和 TEM((c), (d))图像[26]

无机材料作为模板，通过一定的技术将目标金属材料沉积到模板的孔隙中，再进行退火腐蚀或溶解将最初的多孔模板去掉，最终得到在形貌、尺寸上与模板类似或相关的纳米金属多孔材料。按使用的模板不同，模板法可以分为胶态晶体模板法，多孔阳极氧化铝模板法，生物模板法等[30]。采用模板法制备的纳米金属多孔材料的孔隙结构和孔径大小由模板确定的，只能通过调整模板结构对其进行控制，这一缺点在一定程度上限制了模板法的发展。

4.1.3. 斜入射沉积法

斜入射沉积(GLAD)技术是以物理气相沉积为基础，其具体过程是将基片倾斜一定的角度，控制气流入射方向与基片表面法线方向的夹角，再辅以不同的基片旋转方式，这样就可以得到各向异性的纳米级金属多孔薄膜。该制备方法的特点是基于对原子沉积过程的控制，通过沉积速率及沉积角度的转变，可以调节多孔结构的孔径、孔隙率以及多孔膜的厚度等性能，利用斜入射沉积技术可以得到各种不同形状的金属及金属氧化物多孔薄膜。Kevin Robbie 等[31]通过斜入射沉积技术，在玻璃表面分别获得 Cr、Cu、Ti、Co、Au 等纳米金属多孔膜，这类金属纳米多孔膜具有如双折射效应等独特的光学特性。

4.2. 纳米金属多孔材料的应用

4.2.1. 催化与电催化材料

催化剂的效率取决于催化剂与反应气体或液体之间的接触面积，纳米金属多孔材料具有超高的比表面积及三维双连续通孔结构，同时因独特的制备方法能有效的避免其他表面活性剂、稳定剂、离子对表面的影响，这使得纳米金属多孔材料能够作为催化剂或催化剂载体高效稳定的应用到催化领域之中，是催化的理想材料。德国 Baumer [32]和山东大学 Ding [33]分别研究了纳米多孔金催化 CO 氧化反应，发现纳米多孔金在室温下可以获得 99.5%的转化率，高效的催化活性可以保持 20 h 以上，即使在低温条件下(-30℃)，依旧可以获得 90%的 CO 转化率，同时催化活性降低的趋势也被减缓。纳米金属多孔材料不仅在氧化反应中表现出优异的催化活性，在加氢反应中也同样具有高效的催化性能，有报道表明纳米多孔金在 80℃的温和条件下催化喹啉加氢反应得到 1,2,3,4-四氢喹啉，其产率可以达到 78%~98% [34]。

纳米金属多孔材料具备大的比表面积以及洁净的表面可以为界面化学中的电荷转移提供足够的通道，同时多孔结构的吸附能力特别强非常易于电子的传递，这些特点使得纳米金属多孔材料十分适合成为优良的电催化材料。有报道研究了纳米多孔金催化碱性溶液对甲醇的电氧化反应，发现纳米多孔金由于具有良好的吸附氢氧根的能力，表现出很高的催化活性，且在电催化过程中没有出现催化剂中毒或者活性被抑制的现象[35]。

4.2.2. 过滤与分离材料

在过滤与分离领域中, 实际应用需要过滤材料的过滤精度进一步提升, 即其孔径要向细微化和纳米化发展, 常规孔径的金属多孔材料将不能满足上述需求。纳米金属多孔材料作为一种新型的过滤材料, 通过制备工艺参数的调整, 能实现孔径大小的动态控制, 其孔径尺寸位于几纳米到几百纳米之间, 能满足过滤与分离对象细微化的要求。因此, 纳米金属多孔材料将成为膜过滤与分离领域的一个新研究热点。德国 GKN 的不锈钢分离膜孔径可达 20 nm, 已成功应用在制药、食品等领域的过滤与分离[36]。

5. 展望

金属多孔材料在多种领域内的广泛应用与其结构特点密不可分, 具有特征孔结构的金属多孔材料更是对应着独特的性能以及实用价值, 其未来具有特征孔结构的金属多孔材料的研究趋势主要有以下两个方面:

1) 开发具有特征孔结构金属多孔材料的制备新工艺, 对现有工艺进行优化与改进, 以对金属多孔材料孔结构及孔均匀性进行更精确的控制, 同时降低制备成本。

2) 根据具有不同孔结构金属多孔材料的性能特点, 在新能源电池、新型光学材料、高功率密度热控技术等最新科技领域开发更广阔的应用, 最大化地挖掘金属多孔材料的潜在价值。

基金项目

国家国际科技合作专项, 编号: 2015DFR50580。

参考文献 (References)

- [1] Qin, J.H., Chen, Q., Yang, C.Y. and Huang, Y. (2016) Research Process on Property and Application of Metal Porous Materials. *Journal of Alloys and Compounds*, **654**, 39-44. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.148>
- [2] Garcia-Moreno, F., Mukherjee, M., Solorzano, E. and Banhart, J. (2010) Metal Foams towards Microcellular Materials, *International Journal of Materials Research*, **101**, 1134-1139. <https://doi.org/10.3139/146.110385>
- [3] 汪强兵, 汤慧萍, 杨保军, 等. 连续梯度金属多孔材料的研究[J]. 中国材料进展, 2016, 35(2): 136-140.
- [4] 陈刚, 高海燕, 贺跃辉, 等. 梯度孔径 FeAl 金属间化合物多孔材料的制备与性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2011, 16(1): 44-49.
- [5] 何薇. 梯度孔径 TiAl 金属间化合物多孔材料制备技术的研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2009.
- [6] Suk, M.-J., Seo, W.-S. and Kwon, Y.-S. (2007) Fabrication of Graded Porous Structure with Pore Size Distribution by SPS Process. *Materials Science Forum*, **534-536**, 965-968. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.534-536.965>
- [7] 杨保军, 奚正平, 汤慧萍, 等. 梯度多孔金属材料制备及应用的研究进展[J]. 粉末冶金工业, 2008, 18(2): 28-32.
- [8] Mao, X.G. and Sun, D. (2010) Graded/Gradient Porous Biomaterials. *Materials*, **3**, 26-47. <https://doi.org/10.3390/ma3010026>
- [9] Traini, T., Mangano, C. and Sammons, R.L. (2008) Direct Laser Metal Sintering as a New Approach to Fabrication of an Isoelastic Functionally Graded Material for Manufacture of Porous Titanium Dental Implants. *Dental Materials*, **24**, 1525-1533. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2008.03.029>
- [10] Torres, Y., Trueba, P. and Pavn, J.J. (2016) Design, Processing and Characterization of Titanium with Radial Graded Porosity for Bone Implants. *Materials and Design*, **110**, 179-187. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.07.135>
- [11] 李述军, 等. 新型医用 β 钛合金组织与性能的研究[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2004.
- [12] 孙涛, 奚正平, 汤慧萍, 等. 过滤用粉末烧结梯度多孔材料[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(4): 509-513.
- [13] 李增峰, 葛渊, 张焱亮, 等. 多孔梯度金属膜在果汁生产中的应用探索[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(1): 248-250.
- [14] 王志阳, 沈以赴, 等. Gasar 工艺及其衍生技术的研究进展[J]. 金属功能材料, 2010, 17(3): 91-94.
- [15] Shapovalov, V.I. (1993) Method for Manufacturing Porous Articles. USA Patent No. 5181549.

- [16] Simone, A.E. and Gibson, L.J. (1997) Efficient Structural Components Using Porous Metals. *Materials Science and Engineering A*, **229**, 55-62. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(96\)10842-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(96)10842-X)
- [17] Liu, Y., Li, Y., Wan, J. and Zhang, H. (2005) Evaluation of Porosity in Lotus-Type Porous Magnesium Fabricated by Metal/Gas Eutectic Unidirectional Solidification. *Materials Science and Engineering A*, **402**, 47-54. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.03.107>
- [18] Nakajima, H. (2007) Fabrication, Properties and Application of Porous Metals with Directional Pores. *Progress in Materials Science*, **52**, 1091-1173. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.09.001>
- [19] 李言祥, 周荣, 等. 定向凝固金属-气体共晶的研究进展[J]. 特种铸造及有色合金, 2008(s1): 13-17.
- [20] 陈刘涛, 张华伟, 等. 定向凝固多孔 Cu 热沉传热性能的实验研究[J]. 金属学报, 2012, 48(3): 329-333.
- [21] 吴健, 刘源, 李言祥, 等. 藕状多孔铜微通道热沉的散热性能优化研究[J]. 制冷学报, 2016, 37(3): 94-99.
- [22] 彭震. 结构参数对规则多孔铜力学行为的影响昆明[D]: [硕士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2011.
- [23] Nakajima, H., Hyun, S.K., Ohashi, K., Ota, K. and Murakami, K. (2001) Fabrication of Porous Copper by Unidirectional Solidification under Hydrogen and Its Properties. *Colloid and Surfaces A*, **179**, 209-214. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00639-7](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00639-7)
- [24] Shapovalov, V. and Bo Yko, L. (2000) Advantages of Gasar-Materias for Brake Shoes and Plates. *18th Annual Brake Colloquium and Engineering Display*, San Diego, 1-4 October 2000.
- [25] 丁轶, 等. 纳米多孔金属: 一种新型能源纳米材料[J]. 山东大学学报(理学版), 2011, 46(10): 122-133.
- [26] Ding, Y. and Chen, M. (2009) Nanoporous Metals for Catalytic and Optical Applications. *MRS Bulletin*, **34**, 569-576. <https://doi.org/10.1557/mrs2009.156>
- [27] Li, Z., Zhou, S., Li, H., Si, W. and Ding, Y. (2009) Determination of Ligament Size Distribution of Nanoporous Gold by Scanning Electron Microscopy and Image Analysis. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **9**, 1651-1654. <https://doi.org/10.1166/jnn.2009.C224>
- [28] LI, Q., Zhang, Y., Chen, G., Fan, J., Lan, H. and Yang, Y. (2010) Ultra-Low-Gold Loading Au/CeO₂ Catalysts for Ambient Temperature CO Oxidation: Effect of Preparation Conditions on Surface Composition and Activity. *Journal of Catalysis*, **273**, 167-176. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.05.008>
- [29] Xie, X.W., Li, Y., Liu, Z.Q., Haruta, M. and Shen, W.J. (2009) Low-Temperature Oxidation of CO Catalysed by Co₃O₄ Nanorods. *Nature*, **458**, 746-749. <https://doi.org/10.1038/nature07877>
- [30] 李倩倩. 纳米多孔金属在电化学检测和气相催化中的应用[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2011.
- [31] 张文彦, 奚正平, 方明, 等. 纳米孔结构金属多孔材料研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(7): 1129-1133.
- [32] Wittstock, A., Neumann, B. and Schaefer, A. (2009) Nanoporous Au: An Unsupported Pure Gold Catalyst. *Physical Chemistry*, **113**, 5593-5600. <https://doi.org/10.1021/jp808185v>
- [33] Xu, C.X., Xu, X.X. and Su, J.X. (2007) Research on Unsupported Nanoporous Gold Catalyst for CO Oxidation. *Journal of Catalysis*, **252**, 243-248. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.09.016>
- [34] Yan, M., Jin, T.N., Chen, Q. and Ho, H.E. (2013) Unsupported Nanoporous Gold Catalyst for Highly Selective Hydrogenation of Quinolines. *Organic Letters*, **15**, 1484-1487. <https://doi.org/10.1021/ol400229z>
- [35] Liu, J., Cao, L. and Huang, W. (2011) Preparation of AuPt Alloy Foam Films and Their Superior Electrocatalytic Activity for the Oxidation of Formic Acid. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **3**, 3552-3558. <https://doi.org/10.1021/am200782x>
- [36] 汪强兵, 汤慧萍, 奚正平. 金属膜材料的制备和应用[C]//中国金属学会. 2007 中国钢铁年会论文集. 北京: 冶金工业出版社, 2007.

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：meng@hanspub.org