

# 纳米多孔金属在电催化和电化学储能中的应用

王莹<sup>1</sup>, 周志兰<sup>1</sup>, 韩高峰<sup>1</sup>, 郎兴友<sup>1</sup>, 蒋青<sup>1</sup>, 韩丽平<sup>1</sup>, 时航<sup>1</sup>

(1 吉林大学材料科学与工程学院, 吉林 长春 130022)

**摘要:** 纳米多孔金属因其独特的孔结构和优异的电化学性能, 在能源转化和储能领域展现出广泛的应用潜力。其结构特点使其具有大比表面积和优异的导电性, 且成分结构具有可调性。因此, 纳米多孔金属在能量转换领域中发挥了重要的作用。本文综述了纳米多孔金属的合成方法及其结构调控, 重点探讨了其在电催化反应(如析氧反应和析氢反应)及储能设备(如锂离子电池、钾离子电池和超级电容器)中的应用。研究表明, 纳米多孔金属不仅能够提高催化效率, 还能显著提升电池的循环稳定性和能量密度。然而, 合成方法的可重复性、长期稳定性、成本及实际应用中的技术障碍仍需进一步研究。未来的研究将集中在优化纳米多孔金属的微观结构和表面特性, 以实现高效、可持续的能源解决方案。

**关键词:** 纳米多孔金属; 电催化; 储能器件

**中图分类号:** TG

**文献标识码:** A

**文章编号:**

## 1 引言

纳米多孔金属是一种具有三维多孔结构的材料, 其孔径通常在纳米尺度范围内。这种独特的结构赋予了纳米多孔金属一系列显著的优势, 使其在能源与储能领域具有重要的应用潜力。首先, 纳米多孔金属具有极高的比表面积, 这不仅增加了活性位点的数量, 还显著提高了其与反应物的接触面积, 从而增强了催化反应的效率。<sup>[1-4]</sup>其次, 纳米多孔金属的低密度和良好的热/电导率使其在轻量化和高效能量转换方面具有显著优势。<sup>[5]</sup>此外, 纳米多孔金属的孔隙结构可以有效缓解体积变化, 提高材料的机械稳定性和循环寿命。<sup>[6,7]</sup>这些特性使得纳米多孔金属在催化、传感、能量存储和转换等多个领域具有广泛的应用前景。

在能量转换过程中, 由于电化学反应的动力学缓慢低效, 具有良好物理和化学性质的纳米多孔电催化材料得到了普遍发展。纳米多孔电极能有效催化多种电催化反应, 包括阴极的析氢反应(HER)<sup>[8-10]</sup>、氧还原反应(ORR)<sup>[11-15]</sup>、二氧化碳还原反应(CO<sub>2</sub>RR)<sup>[16,17]</sup>、氮还原反应(NRR)<sup>[18-21]</sup>和阳极的析氧反应(OER)<sup>[22-26]</sup>、氢气氧化反应(HOR)<sup>[3,27,28]</sup>以及各类有机小分子的氧化反应。<sup>[29,30]</sup>

在储能过程中, 由于纳米多孔金属具有高比表面积, 大量的活性位点, 者能够促进电池内部的电荷转移, 并且其开放的互联孔道在保证优异的导电性的同

时, 有利于电解质的快速浸润和离子的高效传输。纳米多孔电极凭借上述优势, 成为提升各种电化学储能器件(超级电容器、锂离子电池、锂硫电池、金属空气电池等)性能的理想电极材料或关键组件。

纳米多孔金属凭借其独特的结构特点, 在催化和储能领域展现出多种相互关联、协同作用的核心优势:

超高的比表面积能提供大量的表面原子作为活性位点, 显著提高催化剂的质量活性和原子利用率(尤其是贵金属如 Pt、Pd 等)。同时, 高的比表面积为电荷的吸附/脱附提供丰富的活性界面, 提升了容量和反应速率。

优异的导电性为电子提供了高效的传输路径, 确保反应物/产物与活性位点之间能快速的交换电子, 提升反应动力学。同时, 作为集流体/基底, 纳米多孔金属能提供低电阻的电子传输网络, 提高功率密度和倍率性能。

低曲度的孔道促进反应物和产物的高效扩散, 减少传质的限制; 促进电解质的快速浸润和离子在内部的快速迁移, 降低浓差极化; 为高容量电极材料(如硅、锡、锂、硫)在充放电过程中的体积膨胀/收缩提供空间, 维持结构稳定性。

通过制备工艺(如脱合金参数)和成分设计(合金先驱体选择)可以调控孔径和孔隙率, 优化传质, 暴露大量活性位点; 通过调节韧带尺寸, 影响比表面积、电

**基金项目:** 国家自然科学基金资助(项目号 No. 52271217, 52201217, 52130101)

**作者简介:** 韩丽平, 女, 1981 年生, 博士, 吉林大学材料科学与工程学院, 吉林 长春 130022, 电话: 15044166548, E-mail :

lphan@jlu.edu.cn 时航, 女, 1994 年生, 博士, 吉林大学材料科学与工程学院, 吉林 长春 130022, 电话: 18186892080, E-mail : shihang@jlu.edu.cn

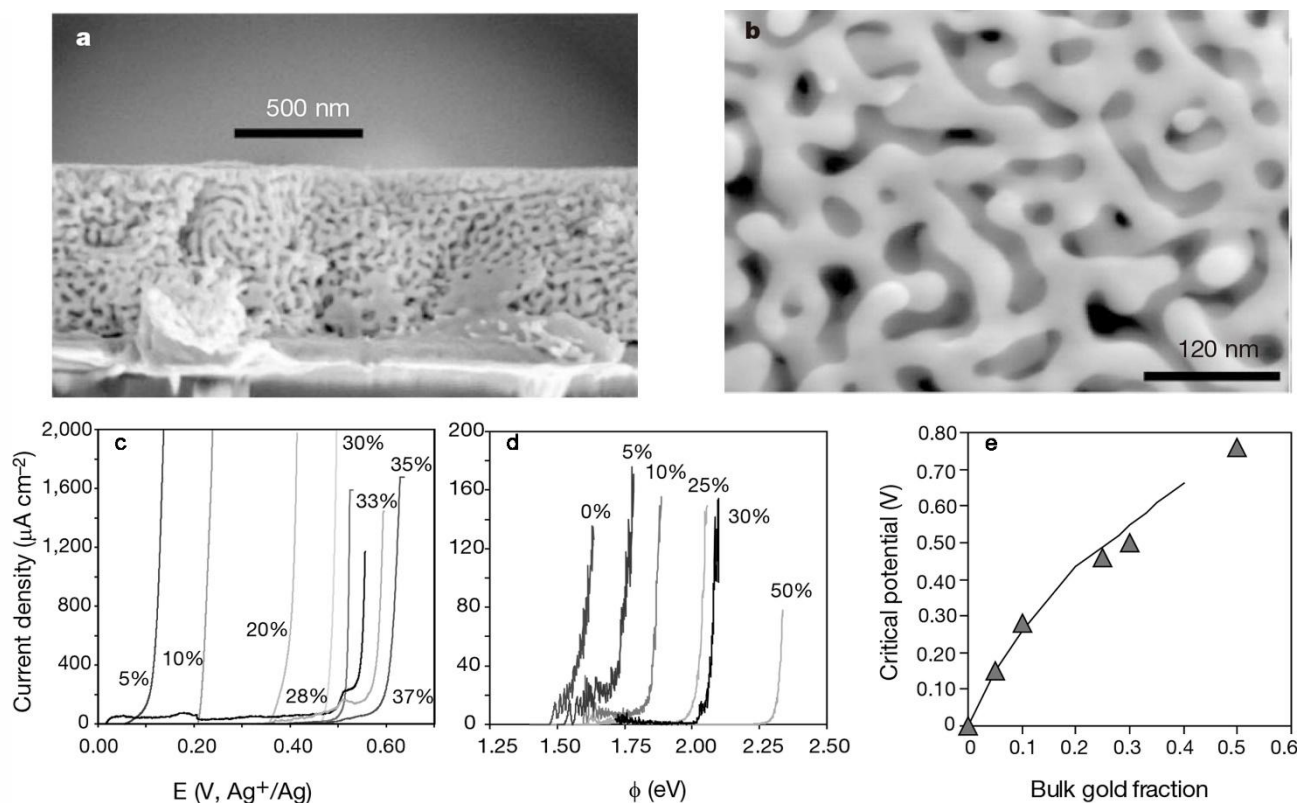


图 1 脱合金处理的  $\text{Au}_{32}\text{Ag}_{68}\%$  薄膜横截面 (a)、 $\text{Au}_{26}\text{Ag}_{74}\%$  平面视图 (b) 的扫描电子显微 (SEM) 图。(c) 不同 Ag-Au 合金成分 (金原子百分比) 在  $0.1 \text{ M HClO}_4 + 0.1 \text{ M Ag}^+$  电解液中脱合金过程中的电位-电流曲线。(d) Ag-Au 合金的模拟电位-电流曲线。(e) 实验数据 (折线) 与模拟结果 (三角标记点) 临界电位对比。

Fig.1 **a**, Cross-section of dealloyed  $\text{Au}_{32}\text{Ag}_{68}\%$  (atom%) thin film. **b**, Plan view of dealloyed  $\text{Au}_{26}\text{Ag}_{74}\%$  (atom%). The porosity is open, and the ligament spacings shown in bare of the order of 10 nm; spacings as small as 5 nm have been observed. Measurements of the surface area of nanoporous gold are of the order of order  $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . **c**, Current-potential behaviour for varying Ag-Au alloy compositions (atom% Au) dealloyed in  $0.1 \text{ M HClO}_4 + 0.1 \text{ M Ag}^+$  (reference electrode  $0.1 \text{ M Ag}^+/\text{Ag}$ ). **d**, Simulated current-potential behaviour of Ag-Au alloys. **e**, Comparison of experimental (line) and simulated (triangles) critical potentials.

子结构和机械强度; 调节化学成分, 如合金化和表面成分调节/修饰 (如掺杂、负载纳米颗粒、表面氧化) 可

以针对特定反应进行优化。<sup>[31,32]</sup>

综上所述, 纳米多孔金属在能源和储能领域的研究不仅推动了新材料的开发, 也为催化反应以及储能领域的优化提供了新的思路。随着合成技术的不断进步, 未来纳米多孔金属的应用将更加广泛, 尤其是在可再生能源的利用和环境保护的方面。

## 2 纳米多孔金属的合成方法

纳米多孔金属的合成主要依赖于去合金化技术。该技术的核心是通过选择性去除合金中较不稳定的组分, 从而形成具有三维多孔结构的金属骨架。根据不同的脱合金化方法, 可以将其分为电化学/化学脱合金化、液态金属脱合金化和气相脱合金化等几种类型<sup>[33]</sup>。

### 2.1 电化学/化学脱合金化

电化学脱合金化利用合金组分的电化学电位差, 在适当的电解液中选择性地蚀刻出较不稳定的组分, 从而形成多孔结构。这种方法能够调节多孔金属的孔隙率和孔径大小, 但通常仅适用于贵金属。经典的纳米多孔金就是由电化学活性更强的 Ag 在电解质中优先溶解, 惰性元素 (Au) 保留并重组形成的纳米多孔结构 (图 1a,b), 通过调控 Ag-Au 合金成分和电化学参数 (如过电位), 可定向制备纳米多孔金。(图 1c-e) 该工作揭示了脱合金纳米孔隙形成是界面旋节分解与动态蚀刻共同作用的本征动力学过程, 建立了可定量预测结构尺度的物理模型, 为功能化纳米多孔金属设计奠定基础。<sup>[34]</sup>化学脱合金化法则是以自发进行的化学腐蚀为驱动力, 通过在腐蚀介质中 (酸、碱或盐溶液) 中

选择性腐蚀掉活性更高的组元，保留热力学稳定的惰性组元得到纳米多孔金属<sup>[35]</sup>，如图 2a 所示腐蚀活性更高的 Al 被腐蚀掉，剩下惰性组元 Ni 得到纳米多孔 Ni 基底的合金。

气相脱合金化则利用组元间的饱和蒸汽压差异，在真空、低压条件下去除合金中的某些组分，形成多孔结构，<sup>[37]</sup>例如，Han 等人利用这种方法，通过 Zn 的蒸发制备了多孔 Ni 和多孔 Ge (图 2c)，<sup>[38]</sup>他们提出的表

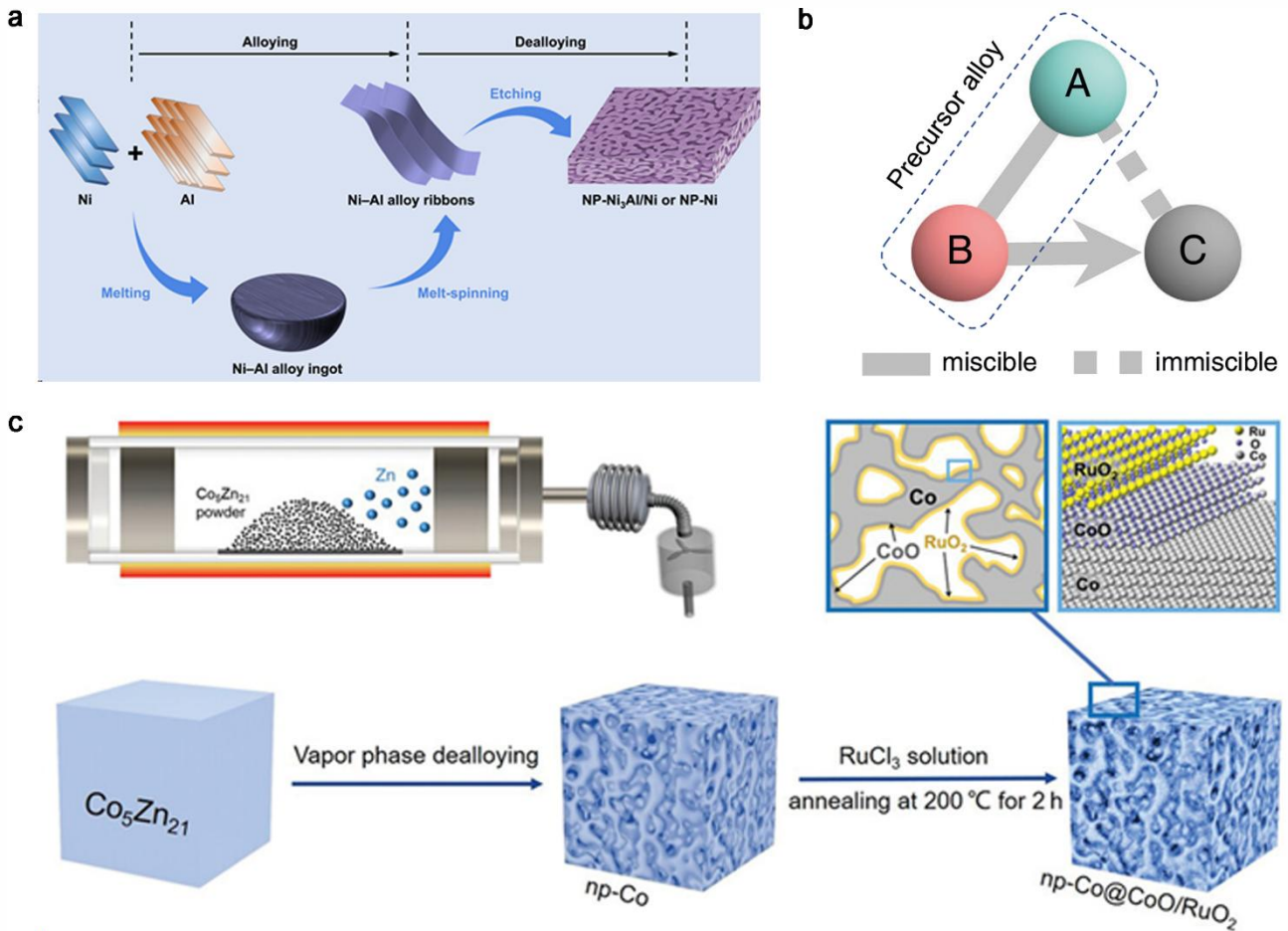


图 2 (a) 制备 NP-Ni<sub>3</sub>Al/Ni 异质结的合金化-蚀刻工艺示意图。(b) 液态金属去合金化 (LMD) 原理。(c) 气相去合金化系统的示意图及 np-Co@CoO/RuO<sub>2</sub> 的制备过程。内部纳米孔的放大视图展示了 np-Co@CoO/RuO<sub>2</sub> 的界面原子构型。

Fig 2 a, Schematic illustration of alloying-etching engineering used to fabricate the NP-Ni<sub>3</sub>Al/Ni heterojunction. b, Principle of liquid metal dealloying (LMD). c, Schematic of the vapor phase dealloying system and the preparation of np-Co@CoO/RuO<sub>2</sub>. An enlarged view of the inner nanopore shows the interfacial atomic configuration of np-Co@CoO/RuO<sub>2</sub>.

## 2.2 液态金属脱合金化

液态金属脱合金化则利用合金组分在金属熔体中的相容性差异，通过高温脱合金化直接形成化学有序的金属间化合物。这种方法能够获得具有高催化活性和耐久性的纳米多孔金属<sup>[36]</sup>。根据设计原理 (图 2b)，在前驱体合金 (AB) 中，孔隙形成金属 (A) 与牺牲组分 (B) 应分别与熔融浴 (C) 具有正负混合焓。据此设计了液态金属脱合金化 (LMD) 系统用于制备纳米多孔钌基金属间化合物。采用钌与钴、铁或铬按指定组分配制的混合物作为孔隙形成组分 A，同时选用镍和镁分别作为牺牲组分 B 和熔池 C。

## 2.3 气相脱合金化

面扩散主导的动力学机制和前驱体微观结构遗传特性为设计高性能的多孔材料提供了新的方法。这种脱合金方式基于其物理原理实现了超高选择性，避免了液相腐蚀的缺点。

以上三种制备纳米多孔金属的方法在适用体系、孔径可控性、成本与放大潜力等方面存在显著差异。化学脱合金是在酸、碱或氧化剂溶液中选择性溶解合金中活泼组元 (如 Al、Zn、Cu 等)，惰性组元自发重排形成连通多孔骨架，是目前最经济、可批量化的工艺。该方法设备简单、适用体系广 (Au-Ag、Au-Cu、Ni-Al、Cu-Al 等)，孔径通常在 5-200 nm，通过溶液浓度、温度和时间调节，但孔径均一性与复现性较差，且需处理

大量腐蚀性废液。电化学脱合金则在外加电位下实现阳极溶解,可实时调控溶解速率与程度,从而获得更精

确、可复现的孔径(2-100 nm),特别适用于 Au、Pt、Pd 及非晶合金体系。其设备与运行成本低

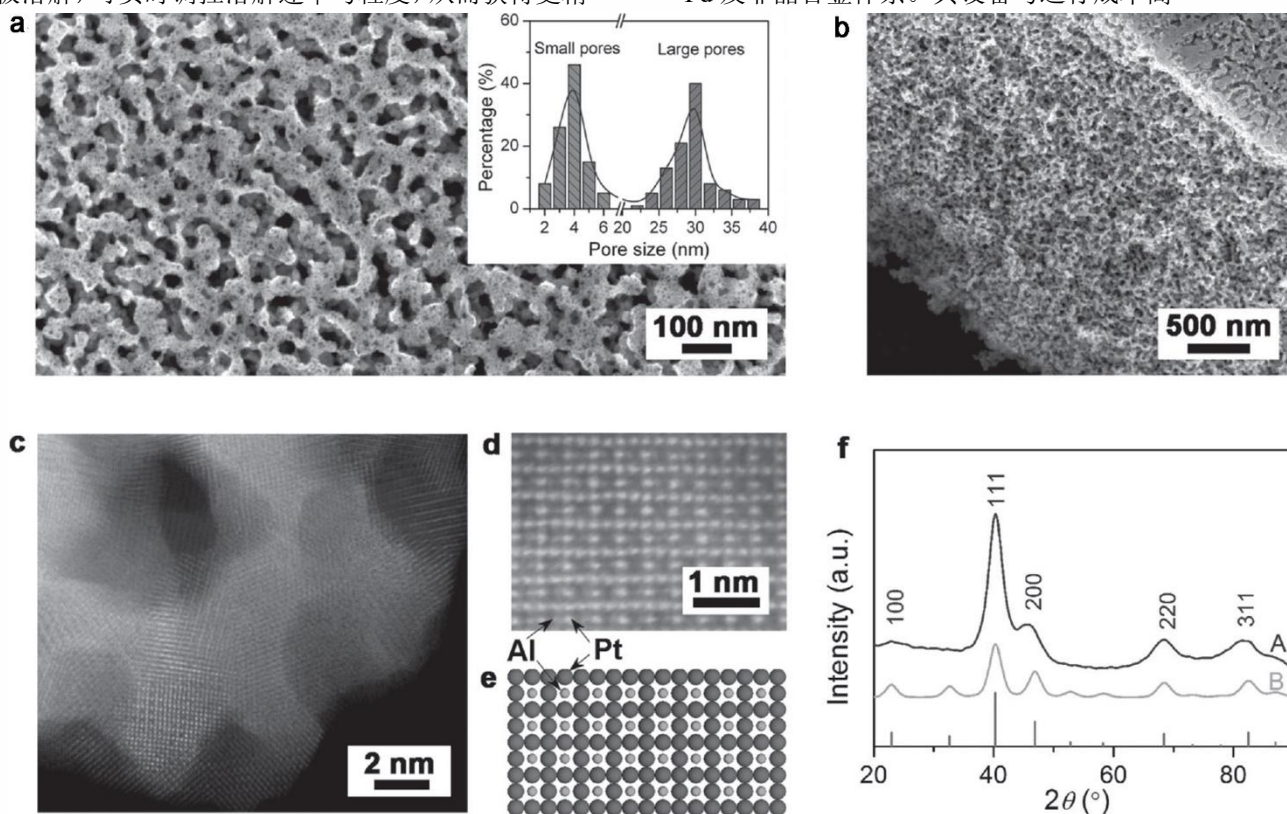


图 3 脱合金 MP Pt<sub>3</sub>Al/Pt 带的俯视图 (a) 和横截面 (b) 的 SEM 图像。插图: 小孔和大孔的分布。(c) MP Pt<sub>3</sub>Al/Pt 金属间化合物的 HAADF-STEM 图像。(d) 具有超晶格特征的 Pt<sub>3</sub>Al 原子分辨率 HAADF-STEM 放大图像。(e) 基于 (d) 的(110)表面的原子结构模型,用于计算模拟。(f) 通过化学脱合金制造的 MP Pt<sub>3</sub>Al (A) 和标准的 XRD 图样 (B)。

Fig.3 a, Top-view and, b, cross-sectional SEM images of as-dealloyed MP Pt<sub>3</sub>Al/Pt ribbons. Inset: Distributions of small and large pore sizes. c, HAADF-STEM image of MP Pt<sub>3</sub>Al/Pt intermetallic compound. d, Magnified atomic-resolution HAADF-STEM image of Pt<sub>3</sub>Al with super lattice feature. e, Atomically structural model with a (110) surface based on (d) for computational simulation. f, XRD patterns of MP Pt<sub>3</sub>Al fabricated by chemical dealloying (A) and B) the simulated structure model of e (B).

于化学法,但过程更可控、环境友好,常用于高附加值应用,如 SERS 基底、电催化电极及生物传感器。相比之下,液态金属脱合金是在高温下将前驱合金浸入液态金属(如 Mg、Sn)中,通过组元溶解度差异选择性去除活泼元素,从而获得结构稳定且可扩展至微米级的多孔骨架。LMD 可处理高熔点或难以湿法脱除的体系(如高熵合金、Ti、Nb、Mo 基合金),但需惰性气氛与高温装置,成本中等偏高。气相脱合金则利用组元间蒸气压差在真空或惰性气氛中高温选择性蒸发,完全避免液相污染,适用于蒸气压差显著的体系(如 Mn-Zn、Au-Cu 等),可通过温度与压力窗口实现从纳米至微米的层级孔结构调控。总体而言,化学脱合金适合低成本、大批量场景(如多孔 Cu/Ni 泡沫用于热管理或催化支架),电化学脱合金适合高精度、小面积器件(如微电极、贵金属传感膜),而液态金属与气相脱合金则

代表了向高熔点、多元或高熵体系扩展的先进路线,具备在结构复杂、高稳定性及绿色制备方面的潜在产业化优势。

### 3 纳米多孔金属的结构调控

#### 3.1 纳米多孔结构负载单原子

负载单原子的纳米多孔金属兼具多孔结构与单原子催化剂的双重优势。一方面,单原子的原子级分散使得每个金属原子均可成为催化活性中心,极大提升了本征催化活性与原子利用率;另一方面,三维互联的多孔结构为反应物和产物的传质与扩散提供了高效通道,从而提升了表观反应速率。通过调控纳米多孔金属的孔隙结构和单原子的种类及负载量,可以优化催化剂的性能,以适应不同的反应需求。<sup>[39]</sup>

以 Triton X-100 为模板合成聚吡咯-聚苯胺空心纳

米球 (PPy-co-PANI-HN), 通过 2,2'-联吡啶螯合金属离子 ( $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 等) 并吸附到载体表面, 经高温热解形

成单原子锚定的分级多孔空心碳纳米球

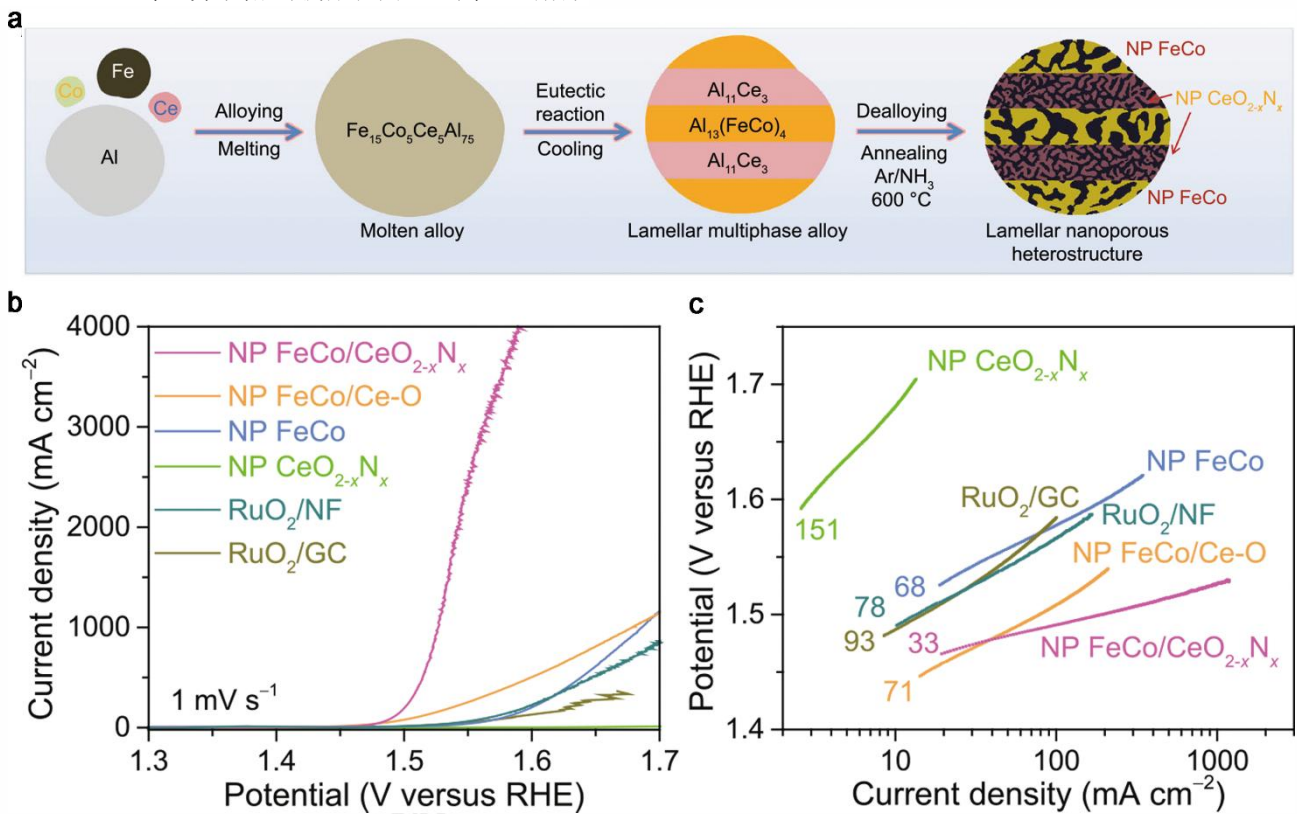


图 4 (a) 层状纳米多孔(NP)FeCo/CeO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> 复合电极的制备示意图。(b) 自支撑纳米多孔 (NP) FeCo/CeO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> (粉红色)、FeCo/Ce-O (黄色)、FeCo (蓝色)、CeO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> (绿色) 电极、电沉积在泡沫镍 (RuO<sub>2</sub>/NF,深绿色) 上的 RuO<sub>2</sub> 和固定在玻碳电极 (RuO<sub>2</sub>/GC,深黄色)上的市售 RuO<sub>2</sub> 纳米催化剂在通入 O<sub>2</sub> 的 1 M KOH 电解液中的 OER 极化曲线。扫描速率: 1 mV s<sup>-1</sup>。(c) 根据图 b 中 OER 极化曲线的 Tafel 斜率比较不同催化剂的 Tafel 斜率。

Fig.4 a, Schematic diagram to illustrate fabrication procedure of lamellar nanoporous (NP) FeCo/CeO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> composite electrode. b, Comparison of current densities at the overpotential of 360 mV for self-supported NP FeCo/CeO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>, FeCo/Ce-O, FeCo, CeO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>, RuO<sub>2</sub>/NF and RuO<sub>2</sub>/GC electrodes. c, Tafel plots comparing the Tafel slopes of different catalysts according to the OER polarization curves in panel.

(TM-SAC-HC)。纳米多孔碳基底具有微孔 (<2 nm)、介孔 (2-50 nm) 和大孔 (>50 nm) 多级孔隙, 比表面积达 467 m<sup>2</sup>/g, 空心结构极大地促进质量传输。金属原子 (Fe) 以原子级分散存在, 形成 Fe-N<sub>4</sub> 配位结构, 负载量高达 9.36 wt.%, 并且无团聚现象。<sup>[32]</sup>此外, 碳基质中丰富的缺陷支撑高密度活性位点, 单原子暴露充分, 适用于氧还原反应 (ORR)。MOF 衍生的多孔 TiO<sub>2</sub> 同样能够作为单原子的多孔载体, Pt 以单原子形式均匀分布在 TiO<sub>2</sub> 外表面,<sup>[40]</sup>可及性达到 100%, 增强对硝基基团的选择性吸附, 适用于卤代硝基苯加氢。以 Fe-MIL-88B-NH<sub>2</sub> 为前驱体, 引入 Sn 离子后经 500 °C 空气退火, Sn 原子取代 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶格中的 Fe 位点, 形成 Sn-O-Fe 配位结构, 热解后保留介孔结构, 表面氧空位

含量随 Sn 掺杂增加, 增强了气体的吸附。Sn 以原子级分散于 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶格, 形成特异性 Sn-O-Fe 活性位点, 降低带隙至 1.67eV, 适用于 NO<sub>2</sub> 气体检测。<sup>[41]</sup>

纳米多孔金属负载单原子催化剂通过“高比表面积-孔道传质-金属载体协同”的三重优势, 在活性、选择性与稳定性上实现突破, 为高效催化体系的设计提供了重要方向。<sup>[40,42]</sup>未来研究可聚焦于孔径与单原子配位环境的精准调控, 进一步拓展其在能源、环境等领域的应用。

### 3.2 纳米多孔金属层状结构

层片状纳米多孔通道可以作为离子和电子传输的重要路径, 确保了在宽温范围内的剥离/电镀过程中, 电子和离子传输的顺畅。<sup>[43,44]</sup>Zeng 等人开发了一种自

支撑的层状复合电极，<sup>[45]</sup>由交替的纳米多孔双金属铁钴合金/氢氧化物和铈氧氮化物组成。这种复合结构通

过提供丰富的电活性界面，促进电子转移和物质传输，从而在碱性析氧反应中展现出卓越的催化性能。

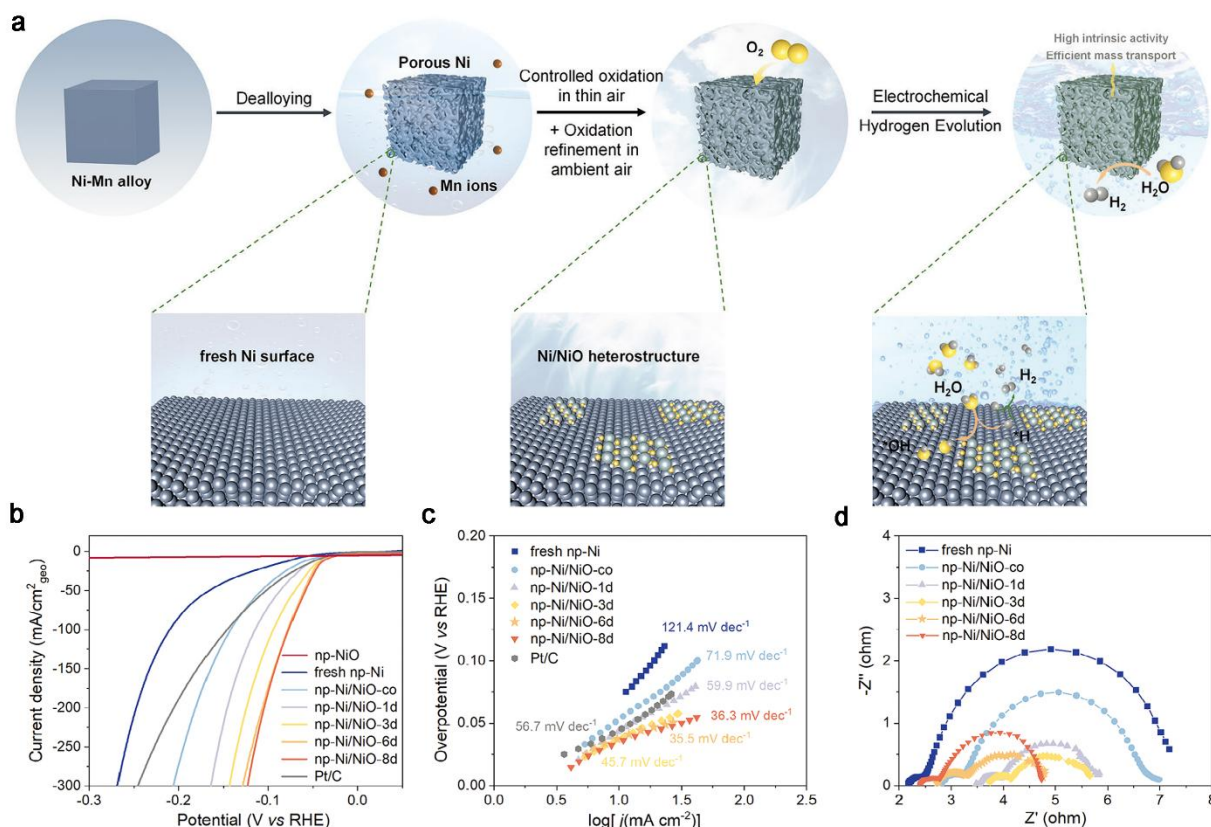


图 5 (a) np-Ni/NiO 异质结构催化剂的制备过程和碱性条件下析氢反应的示意图。(b) iR 校正后的 HER 曲线。(c) Tafel 斜率。(d) 在 200 mV 过电位下收集的 EIS 图谱。

Fig.5 a, Schematic illustration of the fabrication procedure for np-Ni/NiO heterostructure catalysts and the hydrogen evolution reaction under alkaline conditions. b, iR-corrected HER polarization curves. c, Tafel plots. d, EIS spectra collected at an overpotential of 200 mV.

这种催化剂具有微米级的大孔，可以加速传质，暴露活性位点，晶粒细化产生的高密度晶界能够优化中间体\*OOH 的吸附能。中科院青海盐湖研究所创制了一系列具有可调成分的多孔 PdPtNi 纳米片，在碱性电解质中实现了对甲醇和乙醇氧化反应的高效电催化。得益于超薄结构、丰富的台阶原子和优化的电子结构，优化后的  $\text{Pd}_{45}\text{Pt}_{42}\text{Ni}_{13}/\text{C}$  的甲醇氧化质量活性和比活性分别达  $16.2 \text{ A mg PGM}^{-1}$  和  $12.7 \text{ mA cm}^{-2}$ ，远高于商业 Pt/C 和其他 PdPt 基催化剂。<sup>[46]</sup>吉林大学蒋青团队还针对锌离子电池负极开发了一种层状纳米多孔 Cu/Al<sub>2</sub>Cu 异质结构，通过选择性脱合金法刻蚀 Al<sub>82</sub>Cu<sub>18</sub> 前驱体中的  $\alpha\text{-Al}$  相，形成层状贯通纳米通道，通道提供快速离子传输途径，同时增大了电极的比表面积。<sup>[47]</sup>异质结界面作为高亲锌位点，诱导锌均匀成核，抑制枝晶生长，层状孔道加速离子扩散，缓解低温下电解质粘度升高导致的传质限制。

纳米多孔层状结构通过多维尺度调控，已成为破解电催化动力学迟滞和储能器件能量密度瓶颈的核心路径。未来需在原位表征技术和仿生动态结构方向突破，推动其在绿氢制备、高安全电池及碳中性能源系统中的规模化应用。

### 3.3 纳米多孔金属负载金属间化合物

纳米多孔金属间化合物是纳米多孔材料领域的一个重要发展方向，它将纳米多孔结构的高比表面积、可调控的孔道特性与金属间化合物长程有序的晶体结构、高熔点、优异化学稳定性及独特电子结构相结合。<sup>[48,49]</sup>纳米多孔金属上负载金属间化合物建立在脱合金化制备纳米多孔金属（主要是贵金属如 Au、Pt、Pd 及其合金）的成熟技术上，研究者们认识到，如果能在脱合金化过程中或之后，使残留的金属骨架形成有序的金属间化合物结构而非无序固溶体，将可能获得更优越的性能，尤其是在催化等要求高稳定性和特定活性位点

的应用中。

Lang 等人 2015 年制备了一种新型的 Pt-Al 金属间

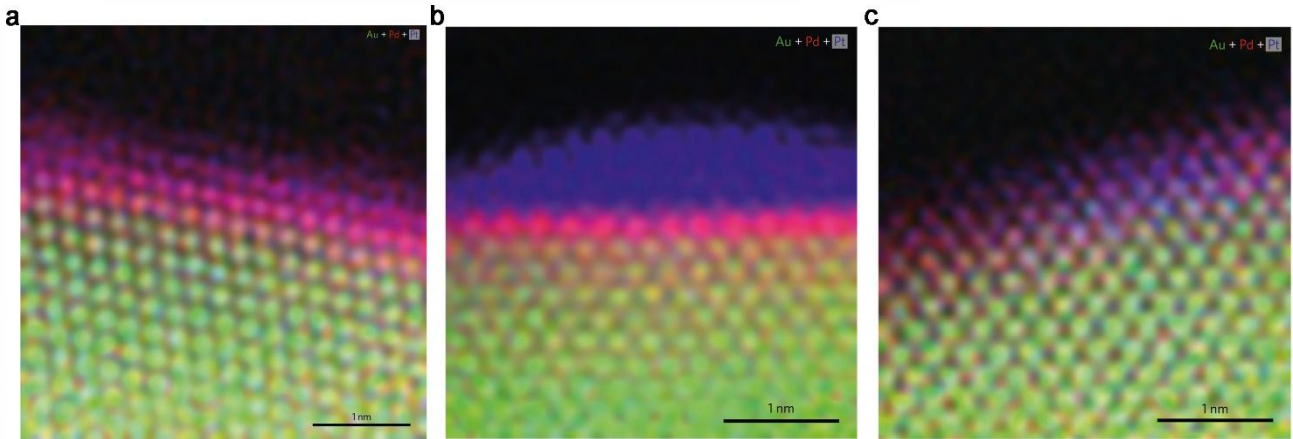


图 6 (a) NPG-Pd-Pt 表面区域的高分辨 HAADF 图像。(b) 10000 次循环 (c) 30000 次循环后 NPG-Pd-Pt 表面区域的高分辨 HAADF 图像。

Fig.6 a, High-resolution HAADF image of a surface region of NPG-Pd-Pt. b, High-resolution HAADF image of a surface region of NPG-Pd-Pt<sub>10000</sub> and c, NPG-Pd-Pt<sub>30000</sub>.

化合物催化剂,具有双模态介孔结构,用于增强氧还原反应的催化性能。催化剂由原子层厚度的铂(Pt)表面和铂铝金属间化合物(Pt<sub>3</sub>Al或Pt<sub>5</sub>Al)骨架组成。<sup>[50]</sup>通过顶视图和横截面的SEM图像(图3a, b),可以观察到催化剂具有双峰介孔结构,由准周期性的Pt<sub>3</sub>Al/Pt或Pt<sub>5</sub>Al/Pt配体和介孔通道组成,小孔尺寸约为4纳米,大通道约为30纳米。XRD图谱中明显的衍射峰对应于FCC相的(100)、(111)、(200)、(220)和(311)晶面(图3f),验证了Pt<sub>3</sub>Al金属间化合物的结构。STEM-EDS元素分布图显示铝原子在铂基体中均匀分布,但在骨架边缘的铝浓度稍低,暗示形成了Pt<sub>3</sub>Al/Pt核壳结构。图3c, d是原子级分辨率的HAADF-STEM图像,揭示了配体主要由原子层厚度的Pt(111)表层和约4纳米的多晶Pt<sub>3</sub>Al亚层组成,且能直接识别出Pt<sub>3</sub>Al金属间化合物的面心立方(FCC)结构。(图3e)。这种新型的Pt-Al催化剂结构设计巧妙,通过合金化技术将铂与铝结合,形成具有原子层厚度的铂表面和稳定的金属间化合物骨架。该催化剂独特的介孔结构,结合理论计算揭示的d带中心下移特性,共同赋予其在氧还原反应中优异的催化活性和耐久性。这种结构不仅为氧还原反应提供了高效的催化位点,还为开发新型高效、耐久的电催化剂提供了新的思路。该课题组于2020设计并制备了一种基于金属间化合物Co<sub>3</sub>Mo的自支撑纳米多孔电极,用于高效的电催化水分解。<sup>[51]</sup>催化剂采用了自支撑的纳米多孔结构,以铜(Cu)为集流体,Co<sub>3</sub>Mo金属间化合物纳米粒子在铜骨架上实现了原位生长和集成。这种结构设计避免了使用绝缘的聚合物粘合剂,

从而降低了界面接触电阻,提高了电子传输效率。Co<sub>3</sub>Mo金属间化合物纳米粒子是通过在化学脱合金过程中,利用铜表面扩散自发分离并在铜配体上原位集成形成的。这些Co<sub>3</sub>Mo纳米粒子尺寸约为10纳米,与铜基底具有高度的晶格一致性,这不仅促进了电子的转移,还提高了催化剂的稳定性。这种Co<sub>3</sub>Mo/Cu催化剂的结构设计巧妙地结合了金属间化合物的高内在活性和纳米多孔结构的高比表面积与快速传质优势。通过自支撑结构和原位生长的Co<sub>3</sub>Mo纳米粒子,最大限度地提高了电子传输效率和活性位点的利用率,从而在碱性介质中实现了卓越的HER和OER性能。这种结构设计为开发高效、稳定的非贵金属电催化剂提供了新的思路。

纳米多孔金属间化合物的发展源于对高性能、高稳定性纳米多孔材料的需求,特别是催化领域的高速发展。其核心是将脱合金化技术与金属间化合物有序结构的优势相结合。<sup>[52]</sup>发展路径经历了从概念提出、克服制备挑战、拓展材料体系,到深入探索性能优势(尤其是稳定性)和应用潜力的过程。尽管在结构精确控制和规模化制备等方面仍面临挑战,但其独特的结构-性能优势(高比表面积、连通孔道、高稳定性、可设计的活性位点)使其在(电)催化、能源转换与存储、高温功能材料等领域展现出巨大的应用前景,是当前纳米多孔材料和先进金属材料研究的前沿热点之一。

### 3.4 纳米多孔高熵合金

2012年高熵合金概念被提出,其独特的性能引起了材料科学领域的关注。高熵材料(High-Entropy

Materials, HEMs) 因其独特的多主元素组成和固有的构型无序性而备受关注, 这些特性赋予了它们卓越的结构稳定性和优异的性能表现。HEMs 的高熵效应、晶格畸变、扩散缓慢效应以及鸡尾酒效应等特征, 使其在能源存储、催化、电子器件等多个领域展现出广阔的应用前景。<sup>[53]</sup>天津大学梁红艳教授团队报告了一种结合真空感应熔炼、气体雾化和酸蚀刻的简便策略来制备大批量的纳米多孔 HEAs。<sup>[54]</sup>他们将具有 AlCrFeNiCu 组成的前体合金以一定的化学计量比作为起始原料进行混合, 然后放入坩埚中, 使用最大输出功率为 450 kW 的感应熔炼炉在 1750°C 的温度下进一步熔化。之后, 将 6 MPa 的氩气用于气体雾化。在此过程中, 高温液态金属通过导管滴落, 在喷嘴的中心形成液滴, 这些液滴会被高速氩气破裂, 并迅速固化成直径为微米尺寸的好熵合金(HEAs)球形颗粒。通过将 HEAs 球浸泡在 3 M HNO<sub>3</sub> 中进行化学脱合金处理, 并且可以在不同的酸性蚀刻时间下获得纳米多孔球。在 1 M KOH 溶液进行电催化析氧测试, 纳米多孔 HEAs 表现优异的催化性能和较好的长时间稳定性, 这为高熵合金的催化应用提供了启发。Shi 等人提出了一种自支撑的纳米多孔高熵合金 (HEA) 电极, 该电极由表面 NiFeCoCuTi 合金在柱状纳米结构的纳米多孔 Ni 骨架上构成。<sup>[55]</sup>这种设计利用表面异质原子对氢和羟基 (\*OH) 的不同吸附行为, 加速水解离并促进氢中间体 (\*H) 的吸附和结合。通过简便的合金化/脱合金策略完成了这种自支撑的纳米多孔 HEA 电极的制备。前驱体合金通过电弧熔炼纯 Ni、Fe、Co、Cu、Ti 和 Al 金属制成, 随后通过熔体纺丝方法制成合金带, 再在氮气保护的 KOH 溶液中进行化学脱合金处理。纳米多孔 NiFeCoCuTi HEA 电极因其表面高熵 NiFeCoCuTi 合金的多活性中心, 能够加速水解离并促进氢中间体的吸附和结合, 从而实现高效的 HER。

纳米多孔高熵合金具有独特的结构和电子构型, 展现出优异的电催化性能和应用潜力。这些材料结合了长程化学无序与局部化学有序,<sup>[56]</sup>以及三维互连的纳米多孔结构等优势, 成为能源材料研究的重点。

## 4 纳米多孔金属在电催化中的应用

### 4.1 OER

水分解反应的阳极析氧反应 (OER) 涉及 4 电子转移过程, 其缓慢的动力学是限制水电解池工作效率提高的瓶颈, 亟需研发高活性、长寿命的 OER 电极材料。<sup>[57-60]</sup>Zeng 等人以共晶金属间化合物为模板, 通过简单且可规模化生产的合金化/化学脱合金化和氮化退火方法, 可控制备了层状纳米多孔合金/氮氧化物复合电极,

用于催化碱性 OER。<sup>[46]</sup>该电极由周期性交替排布的纳米多孔双金属 FeCo 合金和 CeO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> 组成。(图 4a) FeCo 合金在 OER 过程中发生表面会重构形成 CoFeOOH, CeO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> 相在 OER 强氧化环境下仍能保持稳定。CeO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> 调节了 CoFeOOH 电子结构, 使得 CoFeOOH 对 \*OH、\*O 和 \*OOH 中间体具有合适的吸附能, 作为活性位点的 CoFeOOH/CeO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> 界面具有优异的本征 OER 活性。特殊的层状结构提供了丰富的 CoFeOOH/CeO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> 界面, 三维双连续的多孔结构利于电子转移和电解液的物质传输。因此, 纳米多孔 FeCo/CeO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> 复合电极的 Tafel 斜率仅为 33 mV dec<sup>-1</sup>, 只需要 300 mV 过电位就可驱动 1.2 A cm<sup>-2</sup> 的 OER 电流密度 (图 4b, c)。此外, FeCo/CeO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> 电极在 1.9 A cm<sup>-2</sup> 的高电流密度下能稳定工作 1000 小时, 具有优异的长期服役性能。这些优异的电化学性能使该复合电极有望实际应用于规模化电解水制氢。<sup>[7]</sup>此外, 姚等研究者们 (2020 年) 开发了一种由双金属钴-钼氮化物纳米片垂直排列在三维双连续纳米多孔金 (NP Au/CoMoN<sub>x</sub>) 上的自支撑单体混合电极。<sup>[61]</sup>这种电极在 1 M KOH 中表现出优越的 OER 催化性能, 具有 166 mV 的低起始过电位和 46 mV dec<sup>-1</sup> 的 Tafel 斜率, 其在 370 mV 的过电位下能达到 1156 mA cm<sup>-2</sup> 的超高电流密度, 显示出其作为 OER 催化剂的巨大潜力。天津大学康建立课题组开发了一种自支撑多孔高熵合金箔作为双功能电催化剂, 该催化剂经过了选择性溶解和极化, 在碱性电解液中展现出优异的电催化活性。<sup>[62]</sup>他们所制备的 np-HEA 催化剂具有独特的异质结构, 包括富 Mn 的元素偏聚区 (SA) 和未偏聚区 (un-SA)。XRD 分析表明, 选择性溶解后的 np-HEA 核壳保留了与原始合金相似的面心立方 (FCC) 相结构, 但晶面间距略有增加。氮气吸附-脱附测试显示, np-HEA 具有较大的比表面积 (45.35 m<sup>2</sup>/g) 和平均孔径为 4.76 nm 的多级多孔骨架结构, 这有助于提高其电化学性能。通过极化策略激活 np-HEA 作为 OER 催化剂, 在 10 mA cm<sup>-2</sup> 的电流密度下过电位仅为 243 mV, 塔菲尔斜率为 37 mV dec<sup>-1</sup>, 展现出优异的 OER 性能和良好的稳定性。

### 4.2 HER

随着对可再生氢能需求的日益增长, 开发基于地球丰产元素的高效非贵金属析氢反应 (HER) 催化剂已成为研究热点。<sup>[63-68]</sup>传统的贵金属催化剂如铂 (Pt) 及其合金虽然活性高, 但由于成本高和资源稀缺, 限制了它们在大规模氢气生产中的应用。因此, 研究者们开始探索纳米结构的非贵金属催化剂, 这些催化剂因其高稳定性和电催化活性而受到关注。通过对多相 Cu 基合金进行脱合金处理, 也可以制备双峰纳

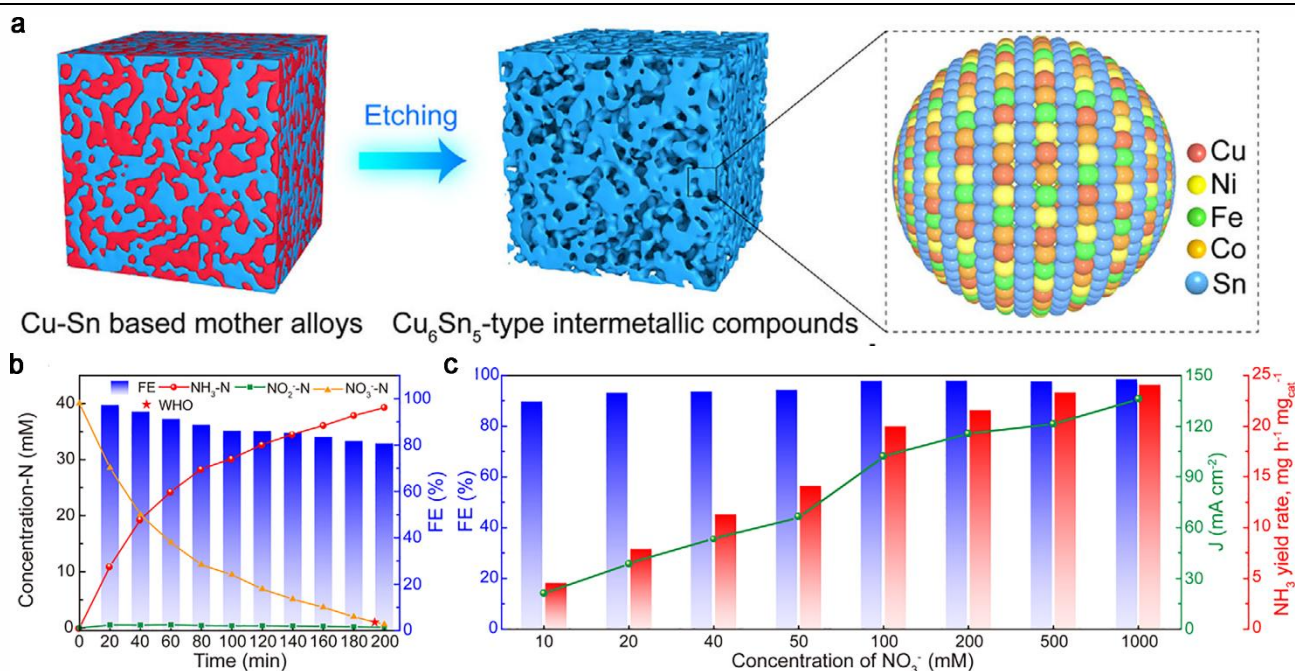


图 7 (a) 制备纳米多孔 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 型金属间化合物的示意图。(b) 在含有 40mM 硝酸盐的电解质中, NP-(Cu<sub>0.25</sub>Ni<sub>0.25</sub>Fe<sub>0.25</sub>Co<sub>0.25</sub>)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 上的连续 NO<sub>3</sub>RR。(c) 在-0.30 V 的相对氢电极电势下, NP-(Cu<sub>0.25</sub>Ni<sub>0.25</sub>Fe<sub>0.25</sub>Co<sub>0.25</sub>)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 在不同硝酸盐浓度下的 NO<sub>3</sub>RR。

Fig.7 a, Schematic illustration for the preparation of nanoporous Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>-type intermetallic compounds. b, Continuous NO<sub>3</sub>RR on np-(Cu<sub>0.25</sub>Ni<sub>0.25</sub>Fe<sub>0.25</sub>Co<sub>0.25</sub>)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> in the electrolyte with 40 mm nitrate. c, NO<sub>3</sub>RR on np-(Cu<sub>0.25</sub>Ni<sub>0.25</sub>Fe<sub>0.25</sub>Co<sub>0.25</sub>)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> with different nitrate concentrations at -0.30 V vs RHE.

米多孔 Cu 结构。孙等人设计了一种具有三维双连续 NP 结构的整体式电极,通过一步脱合金将高活性金属间化合物 Al<sub>7</sub>Cu<sub>4</sub>Ni @ Cu<sub>4</sub>Ni 壳核型金属间化合物负载在双峰 NP Cu 骨架上,这种结构不仅促进了电子和电解质的传输,还提供了高比表面积,充分利用了 Al<sub>7</sub>Cu<sub>4</sub>Ni@Cu<sub>4</sub>Ni 核/壳纳米晶体的高电催化活性。<sup>[69]</sup>与单模态纳米多孔铜 (Si-NP Cu) 相比, Bi-NP Cu/Al<sub>7</sub>Cu<sub>4</sub>Ni@Cu<sub>4</sub>Ni 催化剂在碱性溶液中展现出更低的起始过电位和塔菲尔斜率,以及更高的催化电流密度。吉林大学报道了关于一种新型的非贵金属电催化剂-金属间化合物 Co<sub>3</sub>Mo, 它被集成在纳米多孔铜 (Cu) 骨架上,用于高效的电催化水分解制氢 (HER) 和析氧 (OER) 反应。这种催化剂在碱性条件下展现出了卓越的电催化性能,有望替代传统的贵金属催化剂。<sup>[52]</sup>研究者通过化学脱合金化技术从准共晶 Cu-Co-Mo-Al 合金前驱体制备了纳米多孔 Co<sub>3</sub>Mo/Cu 电极。这种技术能够实现 Co<sub>3</sub>Mo 纳米颗粒在铜骨架上的自发分离和集成。扫描电镜和透射电镜结果显示这种电极具有分级的纳米多孔结构,包括约 300 纳米的大通道和约 25 纳

米的小孔。Co<sub>3</sub>Mo 纳米颗粒 (约 10 纳米) 集成在铜骨架上,这种结构促进了电子和质量的快速传输。Co<sub>3</sub>Mo/Cu 电极在 1 M KOH 中展现出极低的起始过电位和低塔菲尔斜率 (约 40 mV dec<sup>-1</sup>), 在过电位仅为 96 mV 时即可实现 -400 mA cm<sup>-2</sup> 的电流密度, 优于商业 Pt/C 催化剂。通过电氧化处理, Co<sub>3</sub>Mo/Cu 电极表面形成 Mo 掺杂的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米片, 展现出优异的 OER 活性, 在 350 mV 过电位下电流密度达到 ~164 mA cm<sup>-2</sup>。Co<sub>3</sub>Mo/Cu 电极在 HER 和 OER 中均表现出良好的稳定性, 长期测试后未观察到明显的性能下降或结构变化。层次化的纳米多孔结构和 Co<sub>3</sub>Mo 纳米颗粒的协同作用, 使得该催化剂在活性、稳定性和成本效益方面具有显著优势。该研究为开发用于大规模水电解制氢的非贵金属催化剂提供了新的思路, 有助于推动可再生能源技术的发展。此后, 研究者采用了一种简单的共晶模板去合金化策略来制备自支撑的层状纳米多孔 Co<sub>3</sub>Ti/Co 电极。<sup>[31]</sup>首先, 通过电弧熔化纯 Co、Ti 和 Al 金属制备共晶 Co<sub>30-x</sub>Ti<sub>x</sub>Al<sub>70</sub> (x = 0, 8, 30 原子%) 合金前驱体, 然后通过化学去合金化在 6 M KOH 中选择性溶解

基金项目: 国家自然科学基金资助 (项目号 No. 52271217, 52201217, 52130101)

作者简介: 韩丽平, 女, 1981 年生, 博士, 吉林大学材料科学与工程学院, 吉林 长春 130022, 电话: 15044166548, E-mail :

lphan@jlu.edu.cn 时航, 女, 1994 年生, 博士, 吉林大学材料科学与工程学院, 吉林 长春 130022, 电话: 18186892080, E-mail : shihang@jlu.edu.cn

Al<sub>3</sub>Ti 层, 从而形成层状纳米多孔 Co 骨架, 并在骨架上原位集成 Co<sub>3</sub>Ti 纳米颗粒。在 1 M KOH 中, Co<sub>3</sub>Ti/Co 电极展现出极低的起始过电位和仅 26 毫伏的过电位即可实现 0.1 A cm<sup>-2</sup> 的电流密度。与商业 Pt/C 催化剂相比, Co<sub>3</sub>Ti/Co 电极在低过电位下 (0.2 V) 实现了更高的电流密度 (约 3.31 A cm<sup>-2</sup>), 且具有更低的塔菲尔斜率 (约 32 mV dec<sup>-1</sup>)。该催化剂能达到安培级的电流密度, 成为替代贵金属催化的有利选择。镍基催化剂作为贵金属的替代材料在碱性析氢反应 (HER) 中具有应用潜力, 但其纳米化面临自燃失稳与活性不足的双重挑战。Qiao 等人提出了一种创新策略: 如图 5a 所示通过化学脱合金化 Ni<sub>30</sub>Mn<sub>70</sub> 前驱体制备三维双连续纳米多孔镍 (np-Ni, 韧带/孔径 ≈ 8 nm), 随后在低压薄空气环境 (900 Pa) 中诱导自限域氧化, 原位形成均匀超薄 NiO 层 (≈ 3 nm), 构建 np-Ni/NiO 异质结构。<sup>[70]</sup>自限域氧化形成的 NiO 保护层彻底解决了纳米镍的自燃问题, 催化剂可在空气中稳定储存。催化性能测试表明, 优化后的 np-Ni/NiO-6d 在 1 M KOH 中表现出超越 Pt/C 的活性 (图 5b): 起始电位仅 11 mV, 过电位  $\eta_{100}=77$  mV、 $\eta_{300}=128$  mV, 塔菲尔斜率 (图 5c) 低至 35.5 mV dec<sup>-1</sup>, 且经 1000 次循环或 48 h 恒流测试后活性衰减可忽略。图 5d 显示电荷转移阻力 R<sub>CT</sub> 显著降低, 表明异质界面有效加速了电荷转移过程, 与 Tafel 斜率的降低共同证实界面协同效应优化了 HER 动力学。该方法可拓展至 NiAl<sub>3</sub> 去合金及纳米多孔 Cu/Cu<sub>2</sub>O 体系, 为设计稳定高效过渡金属异质结催化剂提供了普适性路径。

#### 4.3 ORR

质子交换膜燃料电池 (PEMFCs) 具有高效率、高可靠性和低或零碳排放等特点, 被认为是理想的能源转换解决方案。然而, 氧还原反应 (ORR) 在 PEMFC 阴极的动力学缓慢, 以及传统 ORR 电催化剂的耐久性差, 严重阻碍了 PEMFC 的大规模发展和商业化应用。<sup>[71-73]</sup>Pt 基催化剂作为 ORR 最活跃的金属电催化剂, Pt 及其纳米催化剂在过去十年中引起了广泛的研究兴趣。提高催化活性的方法包括暴露高活性晶面、与其他金属合金化、构建中空或核壳结构等。但核壳结构的耐久性仍是一个关键问题, 因为长期操作可能导致核心元素的溶解损失, 从而缩短 PEMFC 的寿命。<sup>[74,75]</sup>天津理工大学构建了一种无载体的纳米多孔催化剂, 其具有亚纳米厚度的 Pt-Pd 壳层覆盖在 Au 上 (NPG-Pd-Pt) (图 6a)。这种结构通过铜的欠电位沉积 (Cu-UPD) 介导的沉积过程制备, 依次在纳米多孔金 (NPG) 基底上沉积单层 Pd 和 Pt。<sup>[76]</sup>通过长时间的电位循环, 研究者发现 NPG-Pd-Pt 的表面结构经历了从初始的 Pt-Pd 合金到双层结构 (富含 Pt 的表面) 再到均匀且稳定的 Pt-

Pd-Au 合金的演变。通过扫描透射电子显微镜 (STEM) 图像和相应元素的 EDS 元素映射图对催化剂进行分析, 研究者观察到在 10,000 次电位循环后, 壳层演变为富含 Pt 的双层结构; 在 30,000 次循环后, 进一步演变为均匀的 Pt-Pd-Au 合金表面 (图 6b, c)。这种表面演变提高了催化剂的 ORR 活性和稳定性。第一性原理计算表明, Pt-Pd-Au 合金表面在 ORR 过程中降低了从吸附的 OH 中间体形成水的自由能变化, 从而提高了 ORR 催化活性。经过 30,000 次电位循环后, NPG-Pd-Pt 的 ORR 质量活性为 1.471 A mg<sup>-1</sup> Pt, 比全新的商业 Pt/C 催化剂高出 15 倍。在进一步的 70,000 次循环后, 活性保持不变, 显示出优异的稳定性。Wang 等人开发了一种表面活性剂改性的去合金化方法, 用于调控纳米多孔金 (NPG) 的内表面结构。通过优化去合金化条件, 可以实现具有 {111} 或 {100} 晶面的内表面结构。该团队指出纳米多孔催化剂的催化性能与其表面结构密切相关。通过调控表面结构, 可以优化催化剂的性能。例如, Pt<sub>3</sub>Ni 八面体纳米粒子由于其 {111} 晶面的氧还原反应 (ORR) 活性比具有 {100} 晶面的 Pt<sub>3</sub>Ni 纳米立方体高数倍。通过扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、X 射线光电子能谱 (XPS) 等技术对 NPG 样品的微观结构和化学组成进行了表征。<sup>[77]</sup>结果显示, Py-NPG 富含 {111} 晶面, 而 Na<sub>3</sub>CA-NPG 富含 {100} 晶面和台阶/凹陷位点。该催化剂在氧还原反应 (ORR) 中表现出更高的起始电位和电流密度, 且具有更高的电子转移数, 表明其主要通过四电子途径还原氧气。经过长时间电位循环后, Na<sub>3</sub>CA-NPG 的表面结构趋于稳定, 其 ORR 活性在进一步的 70,000 次循环后保持稳定, 显示出优异的耐久性。这项研究成功开发了一种通过表面活性剂改性脱合金化方法调控三维 NPG 表面结构的技术, 为优化三维纳米多孔催化剂的电催化性能提供了新途径。通过表面结构工程, NPG 催化剂在 MOR 和 ORR 中展现出卓越的性能, 为能源相关化学和电化学反应中高效催化剂的开发提供了重要的研究方向。

#### 4.4 其他催化反应

纳米多孔金属凭借其三维连续结构和高比表面积, 在多种小分子氧化还原反应中展现出卓越的电催化性能。纳米多孔结构提供了极高的比表面积, 这意味着更多的催化剂表面原子可作为活性位点参与反应, 从而显著提高了催化反应的活性。高比表面积使反应物分子更容易吸附在催化剂表面, 增加了反应物与活性位点的接触机会, 促进了反应的进行。

纳米多孔金属在 CO<sub>2</sub>RR 中表现出优异的性能。例如, 通过电化学腐蚀制备的纳米多孔金 (NPG) 在 CO<sub>2</sub>

还原为 CO 的反应中, 实现了高达 98% 的法拉第效率 (FE), 且仅需 390 mV 的过电位。研究表明, NPG 的高活性源于其丰富的表面台阶和高指数晶面, 这些结构能够显著降低 CO<sub>2</sub> 还原的活化能。<sup>[78]</sup>此外, 通过电化学循环伏安法可以有效恢复因长期电解导致活性下降的 NPG 电极, 恢复其表面台阶结构并去除金属杂质。在 NO<sub>3</sub>RR 中, 纳米多孔金属也表现出显著的催化性能。例如, 基于 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 型高熵合金的纳米多孔材料(图 7a) 在 NO<sub>3</sub>RR 中实现了 97.09% 的 NH<sub>3</sub> 法拉第效率和 120 小时的稳定性。(图 7b, c)<sup>[79]</sup>该材料通过优化电子结构和抑制氢气进化反应 (HER), 显著提高了 H\* 的生成效率, 从而促进了 NO<sub>3</sub>RR 的进行。通过理论计算和

实验验证, 发现有序多活性位点的纳米多孔高熵合金能够同时促进水解离和氢化过程, 从而提高 NO<sub>3</sub>RR 的性能。纳米多孔金属在炔烃半氢化反应中也展现了高效催化性能。例如, 通过化学腐蚀制备的纳米多孔 Cu<sub>50</sub>Au<sub>50</sub> 合金在苯乙炔半氢化反应中, 实现了 94% 的转化率、100% 的选择性和 92% 的法拉第效率。<sup>[80]</sup>研究表明, Au 的引入优化了 Cu 的电子结构, 抑制了 H<sub>2</sub> 的生成和炔烃的过度氢化, 从而提高了半氢化的选择性。此外, 纳米多孔结构通过增强局部电场, 促进了 H<sub>2</sub>O 的电解离, 从而生成更多的 H\*, 进一步提高了反应效率。

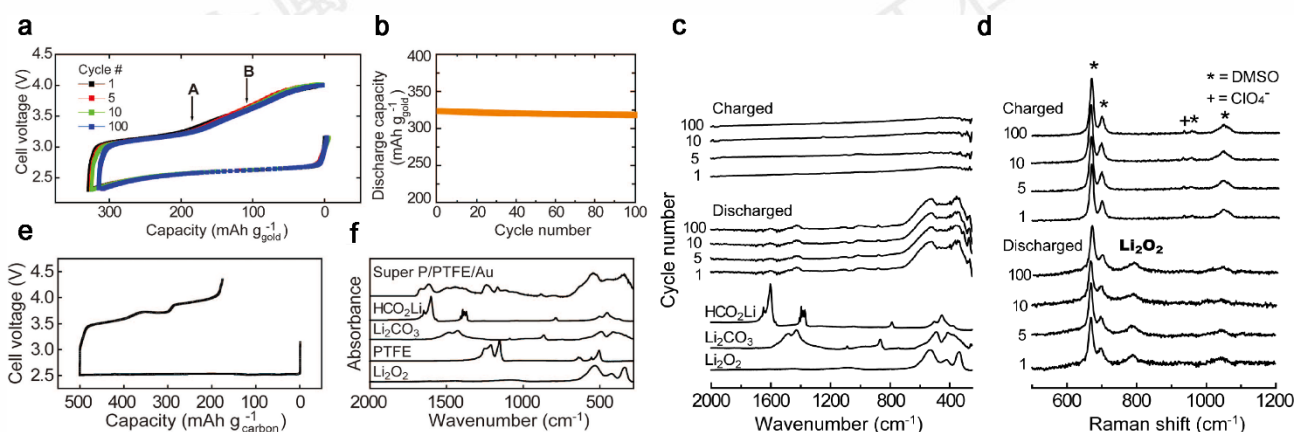


图 8 (a) 锂氧电池的充放电曲线 (b) 循环特性曲线, 该电池采用 0.1 M LiClO<sub>4</sub>-DMSO 为电解液, NPG 为阴极, 在电流密度为 500 mA g<sup>-1</sup> 的条件下进行测试。在 0.1 M LiClO<sub>4</sub>-DMSO 溶液中, NPG 阴极在放电和充电结束时的振动光谱。(c) FTIR 光谱和 (d) SERS 光谱。(e) 采用复合碳阴极的 Li-O<sub>2</sub> 电池在 70 mA g<sup>-1</sup> (按碳质量归一化) 下的放电-充电曲线。(f) 放电结束时的傅里叶变换红外光谱 (FTIR)。

Fig. 8 a, Charge/discharge curves and b, cycling profile for a Li-O<sub>2</sub> cell with a 0.1 M LiClO<sub>4</sub>-DMSO electrolyte and a NPG cathode, at a current density of 500 mA g<sup>-1</sup> (based on the mass of Au). Vibrational spectra of a NPG cathode at the end of discharge and charge in 0.1 M LiClO<sub>4</sub>-DMSO. c, FTIR and d, SERS spectra. e, Discharge-charge curve of a Li-O<sub>2</sub> cell employing a composite carbon cathode at 70 mA g<sup>-1</sup> (normalized to the mass of carbon). f, FTIR at the end of discharge.

## 5 纳米多孔金属在储能器件中的应用

### 5.1 锂离子电池

纳米多孔金属在锂离子电池中的应用主要体现在其作为电极材料的潜力。由于其高比表面积和良好的导电性, 纳米多孔金属能够显著提高锂离子的存储和传输效率。<sup>[81-84]</sup>这种结构可以有效地缓解锂离子在充放电过程中的体积膨胀问题, 从而提高电池的循环稳定性和使用寿命。Peng 等人报道了一种高可逆性、高倍率的非水锂-氧气 (Li-O<sub>2</sub>) 电池, 其核心突破在于使用了二甲基亚砜 (DMSO) 电解质和纳米多孔金 (NPG) 阴极。<sup>[85]</sup>锂氧电池面临的一个主要挑战是充电过程

(Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解) 的动力学缓慢, 导致充电电压高、效率低、容量衰减快。

#### 5.1.1 碳基锂离子电池

研究的关键发现之一是: NPG 阴极极大地促进了 Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的氧化动力学。与传统的碳 (Super P) 阴极相比: NPG 电极上的 Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化在 4V 以下即可完成 (约 50% 在 3.3V 以下分解), 而碳电极上的主要氧化过程发生在 4V 以上甚至高达 4.5V; NPG 电极在真实表面积电流密度 (1 μA cm<sup>-2</sup>) 是碳电极 (0.1 μA cm<sup>-2</sup>) 的 10 倍的情况下, 仍能在更低的电压下完成充电 (图 8a-d)。这表明在 NPG 上 Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化的本征动力学比碳电极快约一个数量级 (~10 倍)。DEMS 数据显示: NPG 上 O<sub>2</sub>

析出集中在 3.2-4V 区间且与电荷转移匹配，而碳电极上  $O_2$  析出少且分散在高电压区 ( $>4V$ )，并伴随  $CO_2$  析出(电解质氧化)。NPG 阴极有效地抑制了这些副反应，将副产物比例降至  $<1%$ ，并确保了充电过程是纯净的

$Li_2O_2$  分解 (仅产生  $O_2$ )。将纳米金颗粒负载到碳上 (Super P/Au) 虽然能略微改善充电电压，但在抑制副产物形成 ( $\sim 15%$ ) 和降低整体充电电压方面远不如 NPG 有效 (图 8e, f)。这突显了 NPG 独特

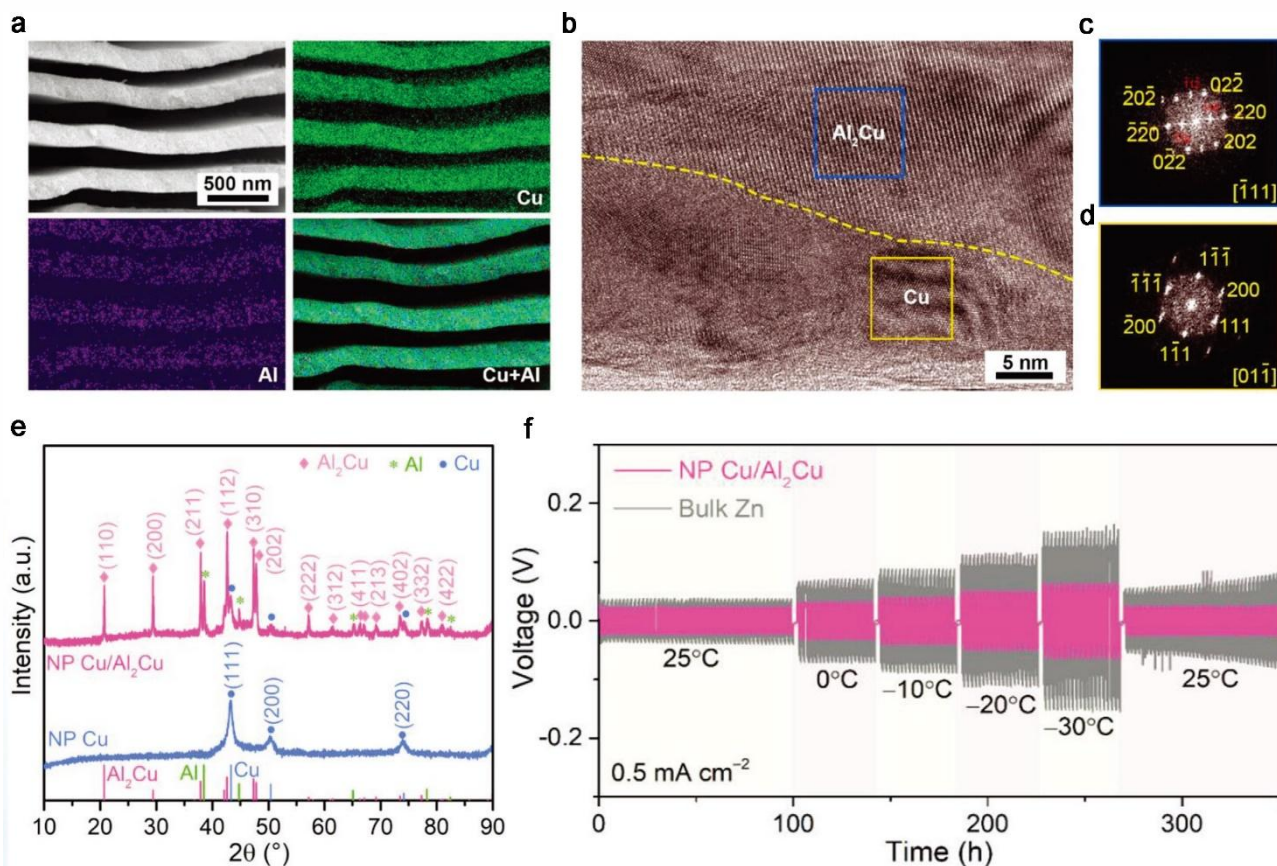


图 9 (a) 纳米多孔 Cu/Al<sub>2</sub>Cu 异质结构电极的代表性 SEM 图像及其对应的 EDS 元素分布图。(b) Cu/Al<sub>2</sub>Cu 异质界面区域的典型高分辨透射电镜 (HRTEM) 图像。(c, d) 图 (b) 中 Cu/Al<sub>2</sub>Cu 界面区域选定区域的快速傅里叶变换 (FFT) 图谱。(e) 部分脱合金和完全脱合金处理的共晶 Al<sub>82</sub>Cu<sub>18</sub> 合金制备的纳米铜/铝铜异质结构电极和纳米铜的 XRD 图谱。(f) 在 Zn (OTf)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-DGDE 电解液中，基于 NP Cu/Al<sub>2</sub>Cu 电极和块状锌的对称电池电压时间曲线，测试温度范围为 25 至 -30°C。电流密度：0.5 mA·cm<sup>-2</sup>。

Fig.9 a, Representative SEM image of NP Cu/Al<sub>2</sub>Cu heterostructure electrode and its corresponding EDS elemental mappings of Cu and Al elements. b, Representative HRTEM image of NP Cu/Al<sub>2</sub>Cu heterostructure at Cu/Al<sub>2</sub>Cu interfacial region. c, d) FFT patterns of the selected areas at Cu/Al<sub>2</sub>Cu interfacial region in (b). e, XRD patterns of NP Cu/Al<sub>2</sub>Cu and NP Cu, respectively. f, Voltage-time profiles of symmetric cells based on NP Cu/Al<sub>2</sub>Cu electrode and bulk Zn, respectively, in Zn(OTf)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-DGDE electrolyte under various temperatures ranging from 25 to -30 °C. Current density: 0.5 mA cm<sup>-2</sup>.

的纳米多孔结构 (高比表面积、连续导电骨架、特定表面化学环境) 作为集流体和活性载体的一体化结构，避免了碳基底可能引发的副反应 (如 DMSO 在碳界面上的分解) 对反应选择性起到关键作用。但是 NPG 存在质量大，成本高等缺点，不适合实际应用。作者提出，如果能将 NPG 的优异性能 (如通过金涂层) 转移到轻质的碳基底上，同时解决成本问题，将是迈向实用化的重要一步。该研究证明了实现基于  $Li_2O_2$  的可逆循环是

可能的，为后续研究指明了方向 (寻找更稳定、廉价、高效的纳米结构阴极材料和电解质)。

### 5.1.2 金属基锂离子电池

Han 等人利用合金组分间的饱和蒸气压差异，在真空/可控气氛中通过选择性蒸发 (如 Zn) 移除牺牲性元素，保留目标元素 (如 Ni、Ge) 形成三维双连续纳米多孔结构。这种材料具有双连续开放孔结构：提供高比表面积、高效物质传输通道和连续导电网络。通过调节

VPD 参数 (温度、时间) 和前驱体设计 (成分、冷却速率), 实现孔径精确控制。<sup>[86]</sup> 多孔结构有效缓冲锂化过程的体积膨胀 (370%), 减少粉化。同时还能够限制放电深度, 提升电池负极的循环稳定性。VPD 是一种通用、绿色的纳米多孔材料制备技术, 突破了传统方法对材料性质的限制。除 Zn 外, 多种低沸点金属 (如 Cd、Mg、Li、Sr 等) 可作为牺牲元素, 为制备更多纳米多孔材料提供可能。Li 等人设计了一种 3D 分级纳米多孔电极 ( $\text{Ni}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ ), 底层用垂直排列的镍纳米管阵列作为集流体, 其上负载  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒, 外层用  $\text{MnO}_2$  薄膜对纳米颗粒进行封装。这种结构能够在物理上约束活性物质, 抑制体积膨胀导致的失效;  $\text{MnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  半共格界面促进了离子扩散, 降低了界面阻抗; Ni 纳米管阵列实现电极-集流体无缝衔接, 避免传统粘结剂引入的接触电阻。<sup>[87]</sup> 该研究通过纳米多孔 3D 集流体与智能封装层的协同设计, 解决了过渡金属氧化物负极的核心瓶颈, 为高稳定性、高容量锂电电极提供了新范式。

## 5.2. 锌离子电池

纳米多孔电极结构在锌离子电池 (AR-ZMBs) 中起到了至关重要的作用, 显著提升了电池的性能和稳定性。<sup>[88-91]</sup> 通过化学腐蚀和电化学处理, 研究者们制备了具有三维双连续纳米多孔结构的锌基电极材料, 这种结构不仅提供了丰富的活性位点, 还通过合金化和表面改性进一步优化了锌的沉积和剥离行为。首先, 纳米多孔结构极大地增加了电极的比表面积, 从而显著降低了其局部电流密度。这种设计有效缓解了锌在高电流密度下的极化现象, 从而减少了电压降和过电位。

### 5.2.1 常温锌空气电池

在实验中, 纳米多孔锌电极在 1C ( $0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) 的电流密度下展现出仅 19 mV 的极化电压, 远低于传统单金属纳米多孔锌 (36 mV) 和块体锌 (47 mV) 电极。即使在更高的电流密度 (如  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ ) 下, 纳米多孔锌电极的过电位仍能保持在 69 mV, 表现出其优异的倍率性能。其次, 纳米多孔电极的合金化表层 ( $\text{Zn}_x\text{Cu}_y$  合金壳) 在锌的沉积和剥离过程中起到了关键作用。这种合金层不仅引导锌的均匀沉积, 还通过形成  $\text{Zn}_x\text{Cu}_y/\text{Zn}$  原电池促进了锌的剥离。实验表明, 纳米多孔  $\text{Zn}_x\text{Cu}_y/\text{Zn}$  电极在锌沉积时的成核过电位几乎为零, 远低于单金属锌电极 (17.6 mV) 和块体锌电极 (41.5 mV)。这种低成核过电位使得锌能够在合金表面均匀沉积, 有效抑制了锌枝晶的形成, 从而显著提高了电池的循环稳定性和安全性。此外, 纳米多孔结构还通过其丰富的孔隙通道和高比表面积, 增强了电解液与电极之间的质量传输。这种结构设计不仅提高了锌离子的

扩散效率, 还减少了锌在沉积和剥离过程中的局部浓差极化。在长期循环测试中, 纳米多孔  $\text{Zn}_x\text{Cu}_y/\text{Zn}$  电极在  $0.5 \text{ mA cm}^{-2}$  的电流密度下能够稳定运行超过 1900 小时, 即使在  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  的高电流密度下也能实现超过 40000 次的稳定循环, 显示出卓越的长期稳定性。这种纳米多孔结构设计不仅优化了锌的沉积和剥离行为, 还通过增强电解液与电极之间的相互作用, 进一步提升了电池的整体性能。

### 5.2.2 宽温锌离子电池

为了改善锌沉积/剥离行为, 特别是在宽温度范围内的应用, 研究者们设计了一种纳米多孔 Cu/CuAl<sub>2</sub> 异质结构电极。通过简单的合金化/脱合金工艺制备了这种电极, 这种制备方法不仅简单高效, 而且可以大规模生产, 具有实际应用的潜力。<sup>[92]</sup> 纳米多孔 Cu/Al<sub>2</sub>Cu 电极具有三维层状纳米多孔架构, 由准周期性的层状通道和相互连通的 Cu/Al<sub>2</sub>Cu 壳/核结构组成。图 9a, 扫描电子显微镜 (SEM) 图像显示, 这种结构具有约 500 纳米的特征长度, Al 和 Cu 元素沿着层状 Cu/Al<sub>2</sub>Cu 结构分布。高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 图像进一步揭示了 Cu/Al<sub>2</sub>Cu 壳/核异质结构的存在, 其快速傅里叶变换 (FFT) 模式 (图 9b-d) 显示了 fcc 和 bct 的晶体结构特征。这种独特的纳米多孔结构为锌离子的传输和沉积提供了高效的通道。X 射线衍射 (XRD) 分析证实了电极中存在金属 Cu 和 Al<sub>2</sub>Cu 相, 分别对应面心立方 (fcc) Cu 和体心四方 (bct) Al<sub>2</sub>Cu (图 9e)。纳米多孔 Cu/Al<sub>2</sub>Cu 电极在宽温度范围内具有优异的电化学性能。在 25°C 时, 其锌沉积/剥离电压滞后仅为约 20 毫伏, 而在 -30°C 时, 电压滞后也仅为约 59 毫伏。这种电极在 0.5 毫安/平方厘米的电流密度下能够维持超过 4000 小时的稳定循环, 展现出优异的循环稳定性和库仑效率 (>99.2%) (图 9f)。此外, 这种电极在高电流密度下 (如 10 毫安/平方厘米) 也能保持稳定的锌沉积/剥离行为, 展现出优异的倍率性能。纳米多孔 Cu/Al<sub>2</sub>Cu 异质结构电极通过其独特的纳米多孔结构, 在宽温度范围内的锌离子电池中实现了高效、稳定的锌沉积/剥离行为。<sup>[93]</sup> 这种结构不仅提高了离子传输效率, 还通过局部原电池效应促进了锌的均匀沉积, 显著降低了成核电位, 并有效抑制了锌枝晶的生长。这些特性使得纳米多孔 Cu/Al<sub>2</sub>Cu 电极在高性能锌离子电池中具有广阔的应用前景。

## 5.3 超级电容器

纳米多孔金属在超级电容器中的应用也备受关注。其高比表面积和良好的电导性使得纳米多孔金属能够提供更大的电容和更快的充放电速度。通过优化纳米多孔金属的结构, 可以进一步提高超级电容器的能量

密度和功率密度。<sup>[94-96]</sup>此外, 纳米多孔金属的稳定性和耐腐蚀性使其在长时间使用中保持良好的性能。

### 5.3.1 多组分混合价态的超级电容器

Kang 与 Chen 在 2015 年合作报道了一种新型多组分混合价态的氢氧化物 (NiCuMnOOH) 基电极材料。这种新型的多组分混合价态氢氧化物电极材料在水系电解质中展现出卓越的电化学性能, 为高性能超级电容器的发展提供了新的方向。这种材料的高比电容、宽工作电位窗口和优异的循环稳定性使其有望在高能量和高功率应用中替代或超越传统电池技术。<sup>[97]</sup>Lang 等人设计了一种纳米多孔金属/氧化物复合电极结构, 纳米多孔金 (NPG) 与纳米晶  $\text{MnO}_2$  复合而成的电极材料, 通过化学脱合金和电镀工艺制备而成。<sup>[98]</sup>纳米多孔金的三维多孔结构为电子传输提供了高效的途径, 同时其高比表面积和开放的孔道结构促进了离子在电极和电解液之间的快速扩散。这种结构不仅提高了电子的传输效率, 还为  $\text{MnO}_2$  纳米晶提供了大量的活性位点, 使得  $\text{MnO}_2$  能够在这些位点上发生快速的氧化还原反应, 从而显著提升了电极的赝电容性能。此外, 纳米多孔金本身还作为双电层电容器的一部分, 进一步增强了电极的整体电容贡献。通过调整  $\text{MnO}_2$  的电镀时间, 可以精确控制  $\text{MnO}_2$  的负载量, 从而优化电极的电容性能。实验结果表明, 当  $\text{MnO}_2$  的电镀时间为 20 分钟时, 电极的比电容达到最大值, 约为 1145 F/g, 接近  $\text{MnO}_2$  的理论值。这一结果表明, 纳米多孔结构不仅提高了  $\text{MnO}_2$  的利用率, 还通过其独特的结构优势, 实现了高效的电能存储和快速的充放电能力。此外, 纳米多孔金与  $\text{MnO}_2$  之间的界面接触良好, 电子能量损失谱 (EELS) 分析显示,  $\text{MnO}_2$  与金之间存在明显的电荷转移, 这进一步证实了纳米多孔结构在提高电极电导率方面的重要作用。这种电荷转移不仅改善了  $\text{MnO}_2$  的电化学性能, 还使得整个复合电极在高扫描速率下仍能保持良好的电容性能。纳米多孔电极在微型超级电容器中也能发挥重要作用, 纳米多孔金 (NP Au) 作为电极的基底材料, 通过化学脱合金技术制备而成, 形成了一个三维双连续的纳米多孔架构。<sup>[99]</sup>这种结构不仅提供了极高的比表面积, 还为电子传输提供了高效的途径。其高导电性确保了电子能够高速传输, 从而在充放电过程中能够实现高功率输出。

### 5.3.2 金属/氧化物复合结构的超级电容器

此外, 纳米多孔金的开放结构为电极材料的负载提供了充足的空间, 使得更多的活性材料能够参与到电化学反应中, 从而提高了电极的整体性能。在纳米多孔金的基础上, 研究者进一步通过脉冲电沉积技术在其表面负载了不同晶体结构的二氧化锰 ( $\text{MnO}_2$ )。特别

是, 通过调整电沉积过程中的反应条件, 实现了从隧道结构的隐钾锰矿 ( $\alpha\text{-MnO}_2$ ) 到层状结构的锂锰矿 ( $\delta\text{-MnO}_2$ ) 的转变。这种晶体结构的转变对电极性能产生了显著影响。层状结构的  $\delta\text{-MnO}_2$  具有更大的离子可及性和扩散能力, 尤其是在钠离子 ( $\text{Na}^+$ ) 的吸附和扩散过程中表现更为突出。DFT 计算表明,  $\delta\text{-MnO}_2$  中的  $\text{Na}^+$  离子扩散能垒远低于  $\alpha\text{-MnO}_2$ , 使得离子在电极材料中的传输更为顺畅, 从而显著提高了电极的倍率性能。纳米多孔金与  $\delta\text{-MnO}_2$  的结合, 不仅优化了电子传输路径, 还通过层状结构的  $\delta\text{-MnO}_2$  进一步降低了电极与电解液界面处的电荷转移电阻。这种结构设计使得电极在高扫描速率下仍能保持较高的比电容, 即使在 10000 mV/s 的高扫描速率下, NP Au/ $\delta\text{-MnO}_2$  电极的比电容仍能达到约 630 F/g, 远高于 NP Au/ $\alpha\text{-MnO}_2$  电极。此外, 这种结构还使得微型超级电容器能够实现高达约 295 W/cm<sup>3</sup> 的体积功率密度, 同时保持较高的体积能量密度 (约 6 mWh/cm<sup>3</sup>), 这一性能远超传统的薄膜锂离子电池和其他微型超级电容器。

综上所述, 纳米多孔金属凭借其超高比表面积、连续导电骨架及可调控的表面化学特性在储能领域的应用展现出广阔的前景<sup>[100,101]</sup>, 尤其是在锂离子电池、锌离子电池和超级电容器中, 均能有效提升电池的性能和使用寿命。

## 6 结语

在这篇综述中, 我们总结了纳米多孔金属因其独特的三维多孔结构和优异的物理化学特性, 在多领域中展现出广阔的应用场景。总而言之, 纳米多孔金属凭借其高比表面积、连续导电骨架和优异的结构可调性, 已成为连接基础研究与产业应用的重要桥梁。<sup>[102-106]</sup>从材料体系与应用方向的综合评估来看, Au、Cu、Ni 及其合金体系最具产业化潜力。贵金属体系 (尤其是纳米多孔金与纳米多孔铂) 因具备卓越的化学稳定性与可修饰性, 已在高灵敏传感、电化学检测及光学增强 (如 SERS) 等高附加值领域表现出成熟的器件级可控性; 尽管成本较高, 但在微电极、柔性电子和生物诊断方向已具现实落地基础。相较之下, 纳米多孔铜与镍凭借资源丰富、导电导热性优异和成本低廉, 更适合在热管理、储能、电催化和结构功能一体化电极等大规模应用场景中推广。与此同时, 铝及铝基多孔结构在轻量化、可模板化及复合制造方面具备优势, 可通过表面镀层与复合设计进入中低成本应用市场。进一步地, 由激光金属 3D 打印制备的多孔结构的开发方式<sup>[107]</sup>为多孔金属研究提供了新契机, 使纳米多孔结构从贵金属体系向工程金属体系拓展成为可能。

近年来,人工智能与机器学习在去合金化纳米多孔金属设计中展现出巨大潜力。通过数据驱动模型可预测合金体系的相分离动力学、孔结构演化及元素迁移行为,实现从经验调控向智能化设计的转变。一些研究表明<sup>[108,109]</sup>,机器学习可显著加速去合金化参数筛选与形貌优化,为定向构筑高性能纳米多孔结构提供新思路,预示未来该领域将迈向可预测、可编程的智能材料设计时代。未来,随着工艺放大、孔结构稳定化与界面集成技术的突破,纳米多孔金属有望在能源转化、热管理、柔性电子、生物医疗与绿色制造等领域实现从实验室概念向实际产业化的跨越。

尽管纳米多孔金属在这些领域已经取得了显著进展,但仍面临一些挑战。例如,纳米多孔金属的制备成本较高,限制了其大规模应用。此外,纳米多孔结构在复杂反应条件下的稳定性仍需进一步提高,以确保其在实际应用中的可靠性和耐久性。未来的研究方向应集中在开发低成本、高稳定性的纳米多孔金属材料,并通过材料设计和表面改性进一步优化其性能。此外,结合先进的表征技术和理论计算,深入理解纳米多孔金属的构效关系,将有助于开发出更多高性能的纳米多孔材料,推动催化和储能技术的发展。

## 参考文献 References

- [1] Jo Changshin, Hwang Jongkook, Lim Wongwang, et al. *Advanced Materials*[J], 2018, 30(6): 1703829.
- [2] Chen Jiayi, Xie Hui, Liu Lingzhi, et al. *Science*[J], 2024, 385(6709): 629-633.
- [3] Shi Hang, Dai Tianyi, Sun Xinying, et al. *Advanced Materials*[J], 2024, 36(38): 2406711.
- [4] Chen Yuanguo, Bai Haoyun, Lan Jiao, et al. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2025, 64(35): 04568.
- [5] Chen Dechao, Ning Shoucong, Lan Jiao, et al. *Advanced Materials*[J], 2020, 32(46): 2004055.
- [6] Xie Hui, Shao Junchao, Zou Lijie, et al. *Acta Materialia*[J], 2023, 243: 118501.
- [7] Cheng Chuan, Lühns Lukas. *Advanced Functional Materials*[J], 2021, 31(48): 2107241.
- [8] Jiang Kang, Liu Zhixiao, Wang Zhen, et al. *Advanced Materials*[J], 2025, 37(18): 2419644.
- [9] Li Qite, Xu Wence, Gao Zhonghui, et al. *Chemical Engineering Journal*[J], 2025, 509: 161491.
- [10] Wu Qiuli, Luo Min, Han Jiuhui, et al. *ACS Energy Letters*[J], 2020, 5(1): 192-199.
- [11] Guo Jingchun, Gao Lei, Tan Xin, et al. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2021, 60(19): 10942-10949.
- [12] Wang Shufan, Li Lingfei, Zheng Yun, et al. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*[J], 2025, 377: 125493.
- [13] Yao Wen, Hu Anqian, Ding Jieting, et al. *Advanced Materials*[J], 2023, 35(30): 2301894.
- [14] Ao Xiang, Li Linfeng, Ding Yong, et al. *Energy Environ. Sci.*[J], 2025, 18(15): 7624-7634.
- [15] Qiu Zhongyu, Lv Yang, Li Yongpeng, et al. *ACS Catalysis*[J], 2025, 15(12): 10082-10091.
- [16] Xie Feng, Wang Zhen, Kao Chenwei, et al. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2024, 63(37): e202407661.
- [17] Lyu Wenyuan, Liu Yang, Chen Datong, et al. *Nature Communications*[J], 2024, 15: 10589.
- [18] Fan Guilan, Xu Wence, Li Jinhan, et al. *Advanced Materials*[J], 2021, 33(42): 2101126.
- [19] Fang Bin, Zhao Liyuan, Li Yanqin, et al. *Advanced Science*[J], 2025, 12(7): 2410805.
- [20] Cui Yuhuan, Dong Anqi, Qu Yanbin, et al. *Chemical Engineering Journal*[J], 2021, 426: 131843.
- [21] Mu Jianjia, Zhao Zhiwei, Gao Xuanwen, et al. *Advanced Energy Materials*[J], 2024, 14(8): 2303558.
- [22] Li Zhibin, Wu Ruoyu, Duan Dabo, et al. *Joule*[J], 2024, 8(10): 2920-2937.
- [23] He Weidong, Tan Xiaohong, Guo Yingying, et al. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2024, 63(28): e202405798.
- [24] Wang Dawei, Lin Fangxu, Luo Heng, et al. *Nature Communications*[J], 2025, 16: 181.
- [25] Zhu Kai, Li Xiaojin, Ye Ke, et al. *Materials Futures*[J], 2025, 4(3): 032001.
- [26] Li Yanying, Zhang Qiwen, Zhao Xiaoran, et al. *Advanced Functional Materials*[J], 2023, 33(17): 2214124.
- [27] Li Hanjun, Yang Fulin, Wang Guanghua, et al. *ACS Nano*[J], 2025, 19(14): 14434-14444.
- [28] Ni Weiyan, Meibom Josephine Lederballe, Hassan Noor Ul, et al. *Nature Catalysis*[J], 2023, 6(9): 773-783.
- [29] Tian Jianjun, Cao Changsheng, Ma Dong Dong, et al. *Small Structures*[J], 2022, 3(5): 2100134.
- [30] Feng Danyang, Dong Yangbo, Zhang Liangliang, et al. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2020, 59(44): 19503-19509.
- [31] Zhou Zhilan, Shi Hang, Dai Tianyi, et al. *Nano Letters*[J], 2025, 25(15): 6292-6301.
- [32] Cui Xun, Jin Ran, Gao Likun, et al. *Advanced Functional Materials*[J], 2025, 35(39): 2510108.
- [33] Wang Congcheng, Liu Yuhene, Jeong Won Joon, et al. *Nature Materials*[J], 2025, 24(6): 907-916.
- [34] Erlebacher Jonah, Aziz Michael J, Karma Alain, et al. *Nature*[J], 2001, 410(6827): 450-453.
- [35] Jian Tianzhen, Ma Wenqing, Xu Caixia, et al. *eScience*[J], 2023, 3(3): 100114.
- [36] Song Ruirui, Han Jiuhui, Okugawa Masayuki, et al. *Nature Communications*[J], 2022, 13(1): 5157.
- [37] Li Yanying, Zhang Qiwen, Zhao Xiaoran, et al. *Advanced Functional Materials*[J], 2023, 33(17): 2214124.
- [38] Han Jiuhui, Li Cheng, Lu Zhen, et al. *Acta Materialia*[J], 2019, 163: 161.
- [39] Zhang Mengtian, Li Hao, Chen Junxiang, et al. *Small* [J], 2022, 18(34): 2202476.
- [40] Guo Mingchun, Meng Qiangqiang, Gao Ming-Liang, et al. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2025, 64(7): e202418964.
- [41] Zhong Yihong, Yuan Guotao, Bao Dequan, et al. *Nano-Micro Letters*[J], 2025, 17: 276.
- [42] Jiang Kang, Liu Zhixiao, Lu Ying-Rui, et al. *Advanced Materials*[J], 2023, 35(6): 2207850.
- [43] Ni Jiahao, Zhao Bin, Zhang Zipeng, et al. *Small*[J], 2025, 21(14): 2500020.
- [44] Schmidt Marius, Mereacre Valeriu, Geßwein Holger, et al.

- Advanced Energy Materials*[J], 2024, 14(19): 2301854.
- [45] Zeng Shupe, Shi Hang, Dai Tianyi, et al. *Nature Communications*[J], 2023, 14: 1811.
- [46] Pei Lingjun, Xie Shaolei, Guo Hui, et al. *Chemical Engineering Journal*[J], 2024, 483: 149113.
- [47] Meng Huan, Ran Qing, Dai Tianyi, et al. *Advanced Materials*[J], 2024, 36(26): 2403803.
- [48] Shang Anyu, Stegman Benjamin, Choy Kenyi, et al. *Nature Communications*[J], 2024, 15: 5122.
- [49] Lan Jiao, Wang Zhen, Kao Chengwei, et al. *Nature Communications*[J], 2024, 15: 10173.
- [50] Lang Xingyou, Han Gaofeng, Xiao Beibei, et al. *Advanced Functional Materials*[J], 2015, 25(2): 230-237.
- [51] Shi Hang, Zhou Yitong, Yao Ruiqi, et al. *Nature Communications*[J], 2020, 11: 2940.
- [52] Cao Xiaoqing, Guo Hongyu, Han Ying, et al. *Nature Communications*[J], 2025, 16: 2851.
- [53] Zhang Yu, Cai Yangchuan, Ding Yi. *Chemical Communications*[J], 2025, 61(22): 4279-4292.
- [54] Liu Li Hua, Li Ning, Han Mei, et al. *Rare Metals*[J], 2022, 41: 125-131.
- [55] Shi Hang, Sun Xinying, Zeng Shupe, et al. *Small Structures*[J], 2023, 4(9): 2300042.
- [56] Guo Qi, Li Rui, Zhang Yanan, et al. *Nano-Micro Letters*[J], 2025, 17: 165.
- [57] Han Cheng, Lv Yao, Tang Xuan, et al. *Nano Letters*[J], 2025, 25(29): 11484-11491.
- [58] Li Xinyi, Liu Feiyan, Lu Wenting, et al. *ACS Catalysis*[J], 2025, 15(2): 748-758.
- [59] Gong Hongyu, Sun Guanliang, Shi Wenhua, et al. *Carbon Energy*[J], 2024, 6(5): e432.
- [60] Li Shulin, Zhou Zhaoxin, Li Jiahui, et al. *Chemical Science*[J], 2025, 16(27): 12568-12576.
- [61] Yao Ruiqi, Shi Hang, Wan Wubin, et al. *Advanced Materials*[J], 2020, 32(10): 1907214.
- [62] Liu Hao, Qin Hongye, Kang Jianli, et al. *Chemical Engineering Journal*[J], 2022, 435: 134898.
- [63] Chen Bo, Hu Ping, Yang Fan, et al. *Small*[J], 2023, 19(14): 2207177.
- [64] Xiao Xin, Li Zheng, Xiong Ying, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2023, 145(30): 16548-16556.
- [65] Li Ruidong, Zhao Hongyu, Wang Lin, et al. *Chemical Science*[J], 2025, 16(10): 4383-4391.
- [66] Yang Jing, Wang Jianlan, Hübner René, et al. *Advanced Energy Materials*[J], 2025, 15(14): 2404684.
- [67] Wang Jinhui, Yang Shaowei, Ma Fubin, et al. *Tungsten*[J], 2024, 6: 114-123.
- [68] Hong Min, Nie Jianhang, Zhang Xiaohua, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2025, 699: 138271.
- [69] Sun Jiesong, Wen Zi, Han Liping, et al. *Advanced Functional Materials*[J], 2018, 28(14): 1706127.
- [70] Qiao Lin, Xi Cong, Li Chao, et al. *Advanced Functional Materials*[J], 2024, 34(37): 2402286.
- [71] Wang Zhe, Lu Zhe, Ye Qitong, et al. *Advanced Functional Materials*[J], 2024, 34(23): 2315150.
- [72] Zheng Shuanglin, Wu Wei, Zhang Yuchen, et al. *Nature Communications*[J], 2025, 16: 4146.
- [73] Lu Zhe, Wang Zhe, Yang Zhenbei, et al. *Advanced Functional Materials*[J], 2025, 35(16): 2418489.
- [74] Gong Liyuan, Liu Jie, Li Yang, et al. *Chemical Engineering Journal*[J], 2022, 428: 131569.
- [75] Guo Wenxin, Cheng Liming, Gao Xiaoping, et al. *ACS Catalysis*[J], 2023, 13(8): 5397-5405.
- [76] Li Jian, Yin Huiming, Li Xibo, et al. *Nature Energy*[J], 2017, 2: 17111.
- [77] Wang Zhili, Liu Pan, Han Jiuhui, et al. *Nature Communications*[J], 2017, 8: 1066.
- [78] Lu Xianglong, Yu Tianshui, Wang Hailing, et al. *ACS Catalysis*[J], 2020, 10(15): 8860-8869.
- [79] Xiang Ziwei, Lu Yingrui, Meng Linghu, et al. *Advanced Materials*[J], 2025, 37(28): 2501886.
- [80] Meng Linghu, Kao Chengwei, Wang Zhen, et al. *Nature Communications*[J], 2024, 15: 5999.
- [81] Zhu Guanxia, Luo Dandan, Chen Xiaoyi, et al. *ACS Nano*[J], 2023, 17(21): 20850-20874.
- [82] Sheng Li, He Xiangming, Xu Hong. *Nanoscale*[J], 2024, 16(28): 13373-13385.
- [83] Wang Haoyu, Liu Huanyan, Pan Tao, et al. *Small Methods*[J], 2024, 8(12): 2400411.
- [84] Zhang Xiaomin, Liu Xiaoli, Zhou Jun, et al. *Nanomaterials*[J], 2020, 10(9): 1890.
- [85] Peng Zhangquan, Freunberger Stefan A, Chen Yuhui, et al. *Science*[J], 2012, 337(6094): 563-566.
- [86] Han Jiuhui, Li Cheng, Lu Zhen, et al. *Acta Materialia*[J], 2019, 163: 161-172.
- [87] Li Yingqi, Li Jianchen, Lang Xingyou, et al. *Advanced Functional Materials*[J], 2017, 27(29): 1700447.
- [88] Lee Kyungbin, Kim Eun Ji, Kim Jaekyum, et al. *Advanced Energy Materials*[J], 2024, 14(13): 2303803.
- [89] Zhang Yibo, Li Zhihua, Liu Mengmei, et al. *Chemical*

- Engineering Journal*[J], 2023, 463: 142425.
- [90] Liu Jie, Jia Jianhui, Chen Libo, et al. *Nano Letters*[J], 2025, 25(11): 4298-4306.
- [91] Zhang Yibo, Li Zhihua, Zhao Bo, et al. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2024, 12(3): 1725-1735.
- [92] Meng Huan, Ran Qing, Dai Tianyi, et al. *Nano-Micro Letters*[J], 2022, 14: 128.
- [93] Meng Huan, Ran Qing, Dai Tianyi, et al. *Advanced Materials*[J], 2024, 36(26): 2403803.
- [94] Liu Bei, Zhao Lipu, Liu Yi Jiang, et al. *Advanced Materials*[J], 2025, 37(13): 2419124.
- [95] Gao Yanfeng, Jia Shaopei, Ma Xiaofei, et al. *Chemistry – A European Journal*[J], 2025, 31(5): e202403632.
- [96] Wang Peiyao, Zhang Ke, Liao Jinsha, et al. *Nature Nanotechnology*[J], 2025, 20:1228-1236.
- [97] Kang Jianli, Hirata Akihiko, Chen Luyang, et al. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2015, 54(28): 8100-8104.
- [98] Lang Xingyou, Hirata Akihiko, Fujita Takeshi, et al. *Nature Nanotechnology*[J], 2011, 6(4): 232-236.
- [99] Li Yingqi, Shi Xiangmei, Lang Xingyou, et al. *Advanced Functional Materials*[J], 2016, 26(11): 1830-1839.
- [100] Bai Jie, Jia Jiahui, Wang Yu, et al. *Nano-Micro Letters*[J], 2025, 17(1): 60.
- [101] Jia Jianhui, Bai Jie, Yang Chuncheng, et al. *Nano Letters*[J], 2024, 24(37): 11393-11402.
- [102] Zhang Wenyan(张文彦), Xi Zhengping(奚正平), Fang Ming(方明) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 7(37): 1129-1133.
- [103] Zhao Xv(赵旭), Liang Danying(梁丹莹), Zhang Conghui(张聪惠), et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(10): 3670-3676.
- [104] Zeng Yuqiao(曾宇乔), Dong Xiaozhen(董小真), Yang Chunlei(杨春雷), et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(01): 54-57.
- [105] Zhang Cuihua(张翠华), Zhang Ran(张菡), Tang Tianhong(唐天洪), et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(S1): 191-194.
- [106] Chu Cencen(褚岑岑), Xiong Xinbai(熊信柏), Zeng Xierong(曾燮榕), et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(06): 1487-1491.
- [107] Zhong Haozhang, Song Tingting, Liu Hongmei, et al. *Advanced Materials*[J], 2025, e03701.
- [108] Zhao Chonghang, Chung Chengchu, Jiang Siying, et al. *Communication Materials*[J], 2022, 3, 86.
- [109] Chung Chengchu, Li Ruipeng, Veith Gabriel M., et al. *Small*[J], 2025, 21(35): 2501739.

## Applications of Nanoporous Metals in Energy and Energy Storage

Wang Ying<sup>1</sup>, Zhou Zhilan<sup>1</sup>, Han Gaofeng<sup>1</sup>, Lang Xingyou<sup>1</sup>, Jiang Qing<sup>1</sup>, Han Liping<sup>1</sup>, Shi Hang<sup>1</sup>

(1. Institute of Materials Science, Jilin University, Changchun 130022, China)

**Abstract:** Nanoporous metals, with their unique pore structure and excellent electrochemical properties, demonstrate significant application potential in the fields of energy and energy storage. Their structural characteristics confer a large specific surface area and superior conductivity, while their composition and structure are tunable. As a result, nano-porous metals play a crucial role in energy conversion applications. This paper reviews the synthesis methods and structural regulation of nanoporous metals, with a focus on their applications in electrocatalytic reactions (such as oxygen evolution reaction and hydrogen evolution reaction) and energy storage devices (such as lithium-ion batteries, potassium-ion batteries, and supercapacitors). Research indicates that nanoporous metals not only enhance catalytic efficiency but also improve battery cycle stability and energy density. However, issues such as the reproducibility of synthesis methods, long-term stability, cost, and technical challenges in practical applications require further investigation. Future research will focus on optimizing the microstructure and surface properties of nanoporous metals to achieve efficient and sustainable energy solutions.

**Key words:** nanoporous metal; electrocatalysis; energy storage device

Corresponding author: Han Liping, Ph. D., Institute of Materials Science, Jilin University, Changchun 130022, P. R. China, Tel: 15044166548, E-mail: lphan@jlu.edu.cn

Shi Hang, Ph. D., Institute of Materials Science, Jilin University, Changchun 130022, P. R. China, Tel: 18186892080, E-mail: shihang@jlu.edu.cn

## 论文不涉密声明

本人郑重声明：

本论文（题目：纳米多孔金属在电催化和电化学储能中的应用）为本人在导师指导下独立完成的研究成果。论文所涉及的研究内容、实验数据及相关资料均未涉及国家秘密、商业秘密或其他依法不予公开的内容。

本论文中的数据、图表及相关信息均符合学校及国家有关保密管理的规定，内容可在公开范围内传播与查阅。本人同意学校依据相关规定，对本论文进行保存、查阅、复制及公开发布。

特此声明。