

基于稀固溶体前驱体纳米多孔金属的脱合金制备、结构调控和应用研究进展

刘亚龙¹, 于 滨¹, 颜雪娇², 程冠桦¹, 张忠华¹

(1. 山东大学 材料科学与工程学院, 山东 济南 250061)

(2. 泰安市质量技术监督检测研究院, 山东 泰安 271000)

摘 要: 基于稀固溶体前驱体的脱合金策略在纳米多孔金属制备中具有重要意义。传统脱合金法受限于二元合金的有限成分范围, 而稀固溶体前驱体通过大幅拓宽成分可调范围与优化动力学过程, 实现了对多孔结构的精准调控。该策略成功制备出高长径比纳米多孔微线、超高孔隙率自支撑薄膜以及嵌套式分级纳米多孔金属, 并在功能应用领域展现出显著优势: 电催化材料通过表面电子结构优化实现高效析氢性能; 太阳能水蒸发器件利用多级孔结构与局域等离子体效应实现宽带光吸收与高效蒸发; 电驱动材料则凭借分级网络设计突破应变幅值与响应速率极限。该策略揭示了通过前驱体组分设计与脱合金工艺协同解决高比表面积与传质效率、力学稳定性矛盾的新机制, 为新一代功能纳米多孔材料的开发提供了重要思路。

关键词: 稀固溶体前驱体; 纳米多孔金属; 脱合金; 结构调控; 功能应用

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)11-2916-12

1 引言

纳米多孔金属是一种具有纳米级互连骨架(韧带)和孔隙的金属材料。得益于独特的微观结构, 其兼具金属与纳米材料的双重特性, 在催化、储能与能量转换、储氢、汽车尾气处理以及传感器等领域展现出广阔应用前景^[1-4]。纳米多孔金属可通过多种方法制备, 包括模板法^[5]、激光蚀刻^[6]、水热法^[7]、电沉积^[8]、脱合金^[9-10]等。其中, 脱合金是一种高效制备三维纳米多孔金属的方法, 其本质上是一种常见的腐蚀过程, 通过选择性地溶解更活泼的元素来“分离”合金, 最终形成三维双连续韧带孔隙结构。

传统脱合金工艺主要依赖组分相近或惰性元素含量在15at%~45at%范围内的二元合金前驱体。这一特定的成分区间不仅限制了前驱体的选择, 还导致所得纳米多孔结构在韧带尺寸、孔隙率等关键特征上存在固有局限性^[11]。稀固溶体合金由于其溶质元素浓度极低, 通过设计合理的脱合金工艺可突破上述限制, 为制备纳米多孔金属提供全新的可能性: (1) 拓展成分空间。显著扩大了可制备具有纳米多孔结构的合金成分范围。(2) 实现独特的微观构型。基于稀固溶体前驱体, 结合特定的脱合金与后处理策略, 能够突破传统工艺限制, 构筑出具有独特形貌与结构特征的纳米多孔材料。(3) 优化构效关系。基

于稀固溶体合金制备的材料集成了高活性比表面积、多级孔道赋予的高效传质/传荷能力以及优化的表面电子结构, 协同促进其在电催化、光热转换及电化学驱动等应用中展现出优异性能。本文系统综述了基于稀固溶体合金前驱体的创新脱合金策略及其在构筑特殊结构纳米多孔金属方面的重要进展。重点总结通过合理设计前驱体合金组分与脱合金工艺, 实现对纳米多孔结构(纳米多孔微线、高孔隙率薄膜、韧带尺寸、孔隙率及分级拓扑等)的精细调控; 分析由此获得的纳米多孔材料在催化、光热转换与驱动等领域的优异性能及内在构效关系; 并展望该领域的未来发展方向与关键科学挑战。

2 脱合金法概述

脱合金法是制备三维纳米多孔金属的常用且高效的工艺。其基本原理是利用合金中不同组元的化学活性差异, 通过化学或电化学方法选择性去除前驱体合金中的活泼元素, 保留下来的惰性元素在表面发生扩散、重排并最终形成连通的纳米网络^[12-14]。

以二元合金为例, 前驱体合金中的活泼元素会选择性地溶解到电解质中, 在固体表面留下空位和配位性较低的惰性原子。由于配位性较低, 这些惰性原子的稳定性较差, 易在界面处扩散并聚集, 形成由惰性原子组成的岛屿。惰性原子的聚集将进一步暴露下面的合金于电解

收稿日期: 2025-11-28

基金项目: 国家自然科学基金(52371158, U23A20554); 山东省优秀青年基金(海外)(2023HWYQ-018)

作者简介: 刘亚龙, 男, 2000年生, 博士生, 山东大学材料科学与工程学院, 山东 济南 250061, E-mail: 17862712217@163.com

质中,使活泼元素得以继续溶解和去除^[15]。因此,在固体/电解质界面处不断地重复活泼元素的溶解和惰性原子的扩散、聚集,最终形成纳米多孔结构(图1)。

通过调控脱合金及后续处理工艺,该方法可实现对材料形貌、结构和空间排布的动态控制,从而优化其比表面积、力学稳定性及传质性能。根据工艺形式不同,脱合金技术主要分为化学脱合金法、电化学脱合金法和气相脱合金法等类型。凭借操作简便、可扩展性强和制备效率高的优势,脱合金法已成为设计先进功能纳米多孔金属材料的重要方法,并广泛应用于电催化、能量存储、光热转换和电驱动等领域。

2.1 化学脱合金

化学脱合金是一种通过将前驱体合金直接浸入腐蚀液中,依靠自发化学反应选择性溶解活泼组元,从而制备纳米多孔材料的方法。常用的腐蚀介质包括酸性或碱性溶液,例如硝酸、盐酸、氢氧化钠等。脱合金过程中的关键参数,如温度、溶液浓度和离子种类均对最终所得材料的微观形貌具有显著影响,因此可通过精确调控这些实验条件以实现纳米孔结构的定向设计^[16]。该方法因其流程简便、设备要求低,已被广泛应用于多种纳米多孔金属(如 Au、Ag、Cu、Pd、Pt 等)的制备与研究^[17]。

2.2 电化学脱合金

电化学脱合金是指采用电极系统并借助外部电压/电流将前驱体合金中活泼组元电化学溶解的过程。为了保证惰性组元不被溶解,前驱体合金中组元之间应具有较大的电极电位差值,因此前驱体合金的成分设计十分关键。电化学方式有许多突出的优点,仅通过控制电位/电流便能实现某一元素的选择性脱除,而不影响其余元素,并且还能通过调整电位/电流精准地调控多孔样品的成分/形貌。

2.3 气相脱合金

气相脱合金(vapor phase dealloying, VPD)利用合金组元间的饱和蒸气压差异,使具有较高蒸气压的组元发

生升华,而蒸气压较低的组元则重新排列形成多孔结构。值得注意的是,由于该方法基于蒸气压差异实现组元分离,VPD 能够将多种元素(包括非金属)转化为多孔结构,且不受其化学/电化学活性或导电性的限制^[18],气相脱合金可以通过控制实验温度、真空度和时间等参数来调控微观形貌,并且提供了一种方便、可控的中间相研究方法。例如,Han 等^[19]通过 VPD 方法,借助选择性元素升华,成功从单相 Ni-Zn 前驱体和双相 Ge-Zn 前驱体分别制备出条带状多孔 Ni 和多孔 Ge。Shi 等^[20]利用 VPD 法制备了厚度为 100 μm 的分级多孔 Ag 薄膜。结果表明,所制备的多孔 Ag 薄膜在纳米多孔层与基底之间表现出良好的模量匹配和优异的界面结合性,并具备良好的拉伸塑性。

3 稀固溶体脱合金实现微观结构调控

纳米多孔金属材料的功能高度依赖其微观结构的精确调控,包括韧带尺寸、孔径分布、孔隙率及比表面积等核心参数。高比表面积通过暴露更多活性位点直接提升反应界面密度,介孔尺度(2~50 nm)的精确控制可提高传质动力学效率,三维连通韧带/孔道网络有利于电子/离子高效传输。因此,调控纳米多孔金属的微观结构已成为该领域的关键课题。稀固溶体合金由于溶质原子的极低含量,可显著扩展纳米多孔金属的成分可调范围,通过调控前驱体合金的微观结构并优化脱合金条件,可以成功制备出具有不同形态结构的纳米多孔金属,包括一维纳米多孔微线、自支撑超高孔隙率薄膜和嵌套式分级纳米多孔金属。

3.1 一维纳米多孔微线

纳米多孔微线(如纳米线和纳米棒)是指长度可达微米级、且内部或表面存在大量纳米尺度(1~100 nm)孔隙的一维线状/柱状结构。在合成过程中尺寸效应诱导的表面收缩,可显著改善纳米多孔微线的电子特性^[21],同时因其独特的各向异性特征以及高比表面积,能够有效地利用催化活性表面,从而显著提升反应动力学^[22-25]。这种优势为催化反应提供了有利的电子效应和结构优化。

Liu 等^[26]通过电沉积将富 Co 的 $\text{Pt}_1\text{Co}_{99}$ (at%) 合金沉积到多孔阳极氧化铝(anodic aluminum oxide, AAO)模板的纳米通道内,形成致密合金纳米线前驱体,随后通过一次化学脱合金成功制备了 Pt-Co 纳米多孔微线(图2)。AAO 模板不仅引导 Pt-Co 合金前驱体在电沉积过程中形成直径可控(约 28 nm)的连续致密纳米线,为后续脱合金获得规则多孔结构奠定基础,还在脱合金初期限制纳米线自由收缩和形变,维持其轴向完整性,并通过消耗 H^+ 和限制反应物扩散,显著降低脱合金速率,从而防止纳米线断裂或坍塌。此外,利用超声能量定向

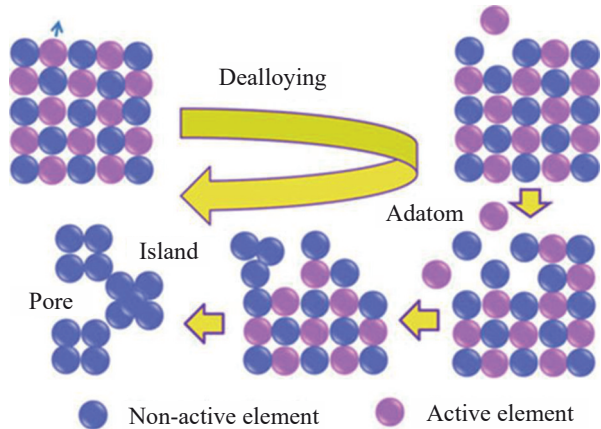


图1 脱合金过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of the dealloying process^[15]

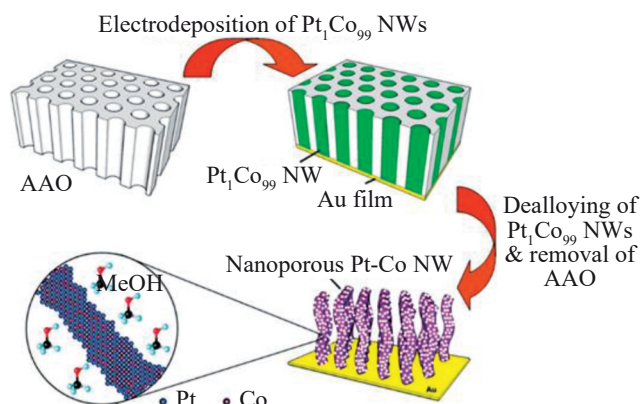


图2 纳米多孔Pt-Co微线合成示意图

Fig.2 Synthesis schematic diagram of nanoporous Pt-Co microwires^[26]

解离脱合金后形成的多孔纳米线结构,可以实现轴向可控裂解,得到独立的超细纳米多孔微线。随后,以同样的方式制备出Pt-Ni纳米多孔微线^[21],不同于Pt-Co体系,在脱合金过程中Pt-Ni纳米多孔微线直径发生了28~45 nm的收缩,这一收缩提高了比表面积,并促使Pt在表面富集,从而优化了活性位点的分布,表现出优异的电催化甲醇氧化性能。随后,通过引入Cu元素并且调整电沉积参数,使得 Cu^{2+} 在电极界面优先并且快速还原,形成AAO管壁的“骨架”,同时高电流密度导致离子在孔口快速消耗,使金属仅在孔壁沉积,最终前驱体合金形成空心纳米管而非实心纤维^[27],随后通过一步化学脱合金处理可去除AAO模板并选择性去除部分Cu、Co、Ni,形成纳米多孔微管结构及Pt富集表层。

Qiu等^[23]开发了一种更为简单高效的方法合成了纳米多孔Pt-Cu微线(图3)。该方法利用稀固溶体 $\text{Cu}_{97}\text{Pt}_3$ 合金,采用快速凝固技术制备合金条带,在前驱体合金中形成柱状晶结构,随后通过一次化学脱合金,成功制备出成分可调、长度约30 μm 、直径1~3 μm 的Pt-Cu纳米多孔微线。微线内部由相互连接的金属韧带和纳米孔道组成,孔道和韧带的尺寸极细,平均尺寸仅约2 nm,因而具有超高比表面积。在脱合金过程中,由于各向异性收缩,形成微米级间隙,既便于传质和电子传输,又在表面形成富Pt结构($\text{Pt}_{77}\text{Cu}_{23}$),内部保持Pt-Cu合金成分(整体 $\text{Pt}_{60}\text{Cu}_{40}$),从而构建富Pt表面/合金核结构,优化电子结构并增强催化活性。Yu等^[28]采用电弧熔炼技术制备稀固溶体 $\text{Ir}_3\text{Ni}_{97}$ 前驱体合金铸锭,利用快速凝固技术制备合金条带,接着通过一次电化学脱合金制备得到Ir-Ni纳米多孔微线,最后在相对于可逆氢电极0.0~0.7 V的电位区间内进行循环伏安“自激活”处理,得到原子级Ni修饰的纳米多孔Ir催化剂($\text{Ni}/\text{np-Ir}$)。Ni/np-Ir微线中存在双连续纳米多孔结构(图4)。立方Ir晶体的(111)晶面表面分布着大量空位缺陷和原子台阶(图4b)。FT-EXAFS光谱图表明Ir-Ir和Ir-Ni键的配位数明显减少,这一现象与TEM结果一致,进一步证明Ni/np-Ir表面存在大量缺陷。

3.2 超高孔隙率自支撑纳米多孔薄膜

纳米多孔金属的宏观形貌(如立方块体、薄膜)和微观结构(如韧带尺寸、孔隙率)的调控对其基础研究与实际应用具有重要意义。相较于以传统合金为前驱体的快速凝固法,选用稀固溶体作为脱合金前驱体,并结合轧制、线切割等机械加工手段,可灵活调控前驱体的形状,

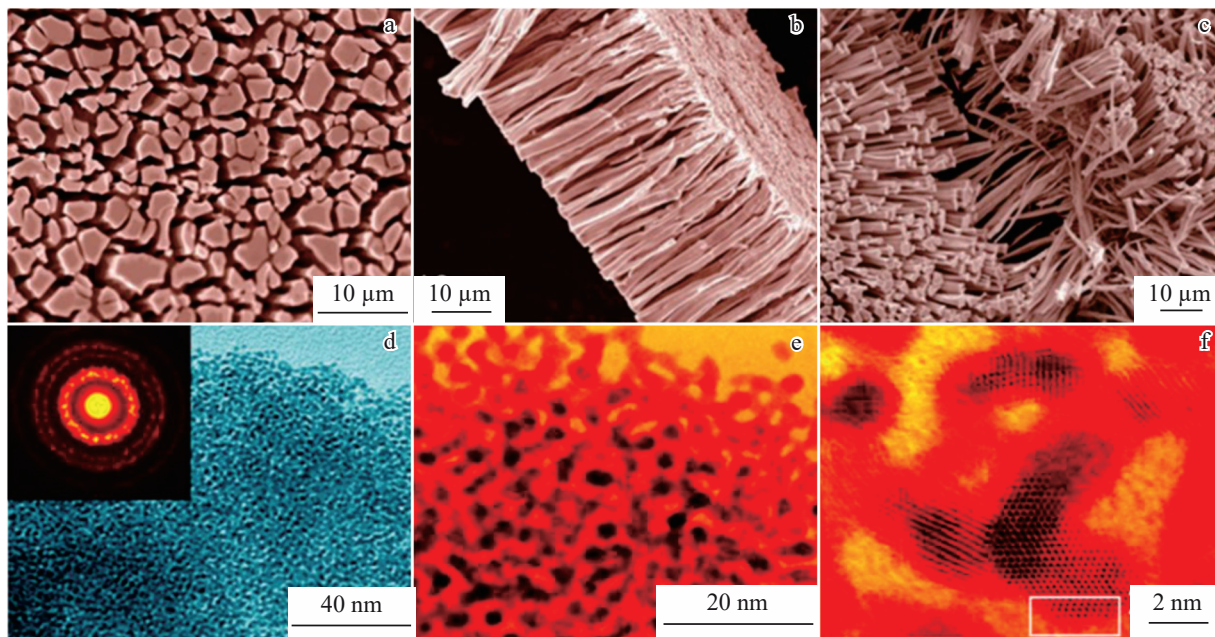


图3 纳米多孔Pt-Cu微线的SEM及TEM照片

Fig.3 SEM (a-c) and TEM (d-f) images of nanoporous Pt-Cu microwires^[23]

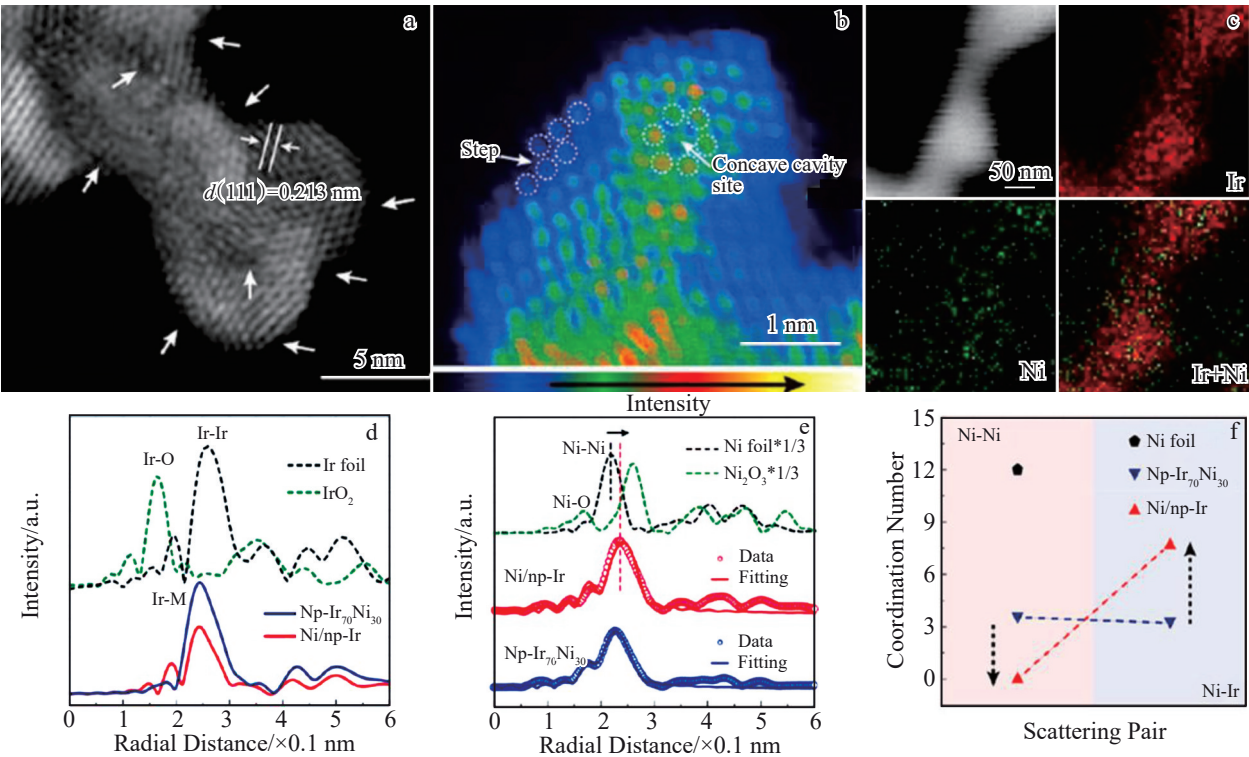


图4 纳米多孔Ir-Ni微线的TEM照片,HAADF-STEM照片,EDX元素面分布,FT-EXAFS光谱图和拟合结果
Fig.4 TEM image (a), HAADF-STEM image (b), EDX element mappings (c), FT-EXAFS spectra (d-e), and fitting results (f) of nanoporous Ir-Ni microwires^[28]

从而实现对纳米多孔金属最终形貌的精细调控^[29-30]。同时,得益于前驱体合金中极低的情性元素含量,所得纳米多孔金属展现出超高孔隙率的独特优势。这不仅赋予其巨大的比表面积,显著增强了其与气体、液体、离子等周围环境的相互作用能力,还因其极低的密度带来显著的轻量化效果^[31-32]。这些特性(超高孔隙率、超高比表面积、轻量化)共同提升了纳米多孔金属在催化、光伏、光热转换及传感等功能应用领域的性能潜力。

Zhang等^[33]利用Cu₉₉Au₁前驱体合金制备出具有超高孔隙率和分级多孔结构的自支撑纳米多孔Au(nanoporous gold,NPG)薄膜,形成了超细纳米多孔纳米线、阵列纳米间隙和多种微米间隙组成的多尺度结构,在脱合金过程中发生了约87%的体积收缩(图5)。块状样品与薄膜样品相似,前驱体合金立方体在脱合金过程中同样发生显著体积收缩,其中纳米多孔薄膜的密度仅为2.43 g/cm³,而块状立方体的密度低至2.0 g/cm³,这与其超高的孔隙率密切相关。NPG薄膜和NPG立方体的孔隙率分别达到86.2%和89.5%(图5f)。Yu等^[34]基于稀固溶体Al₉₈Cu₂前驱体合金采用类似的方法得到了自支撑的纳米多孔Cu(nanoporous Cu,NP-Cu)薄膜(图6)。与先前提到的NPG薄膜不同,NP-Cu薄膜展现出高达94.8%的超高孔隙率,这归因于稀固溶体脱合金过程中形成的大量微米级通道和纳米级孔隙,以及相对较小的

体 积 收 缩 率 (约 59.4%)。 相 比 于 纯 Cu 的 密 度 (8.96 g/cm³),NP-Cu薄膜的密度仅为0.4679 g/cm³,甚至轻到可被蒲公英绒毛支撑(图6f)。

3.3 嵌套式分级纳米多孔金属

纳米多孔金属凭借其高比表面积可提供丰富的活性位点,但该特性通常伴随微小孔径的形成,从而对传质过程构成限制。为调和比表面积与传质效率之间的矛盾,嵌套式分级结构展现出其优势^[35-37]。在该结构中,大孔道与小孔道共存,且小孔道内嵌于大孔骨架内部。大孔道发挥着快速传质的作用,为分子或离子提供低阻力的高速传输路径;而内嵌的小孔道则显著增加了材料的比表面积,从而提供更多的活性位点^[35,38]。嵌套式分级纳米多孔金属的制备,典型策略涉及多步脱合金工艺。首先,对前驱体合金进行初次脱合金并辅以退火处理,实现韧带的粗化,从而形成微米/亚微米尺度的一级骨架结构。随后,在粗化的骨架上进行二次脱合金,最终构建出具有纳米尺度的二级孔道结构。研究表明,选用稀固溶体合金作为前驱体更有利于该过程。这类合金中极低的情性元素含量为第二次脱合金提供了更大的调控空间,从而实现更有效的孔结构分级化控制。

Qi等^[39]提出了一种创新的两步电化学脱合金法用于制备块体分级纳米多孔Au。该方法选用稀Ag₉₅Au₅合金,首先通过临界电位控制(300 mV vs. Ag/AgCl)脱合

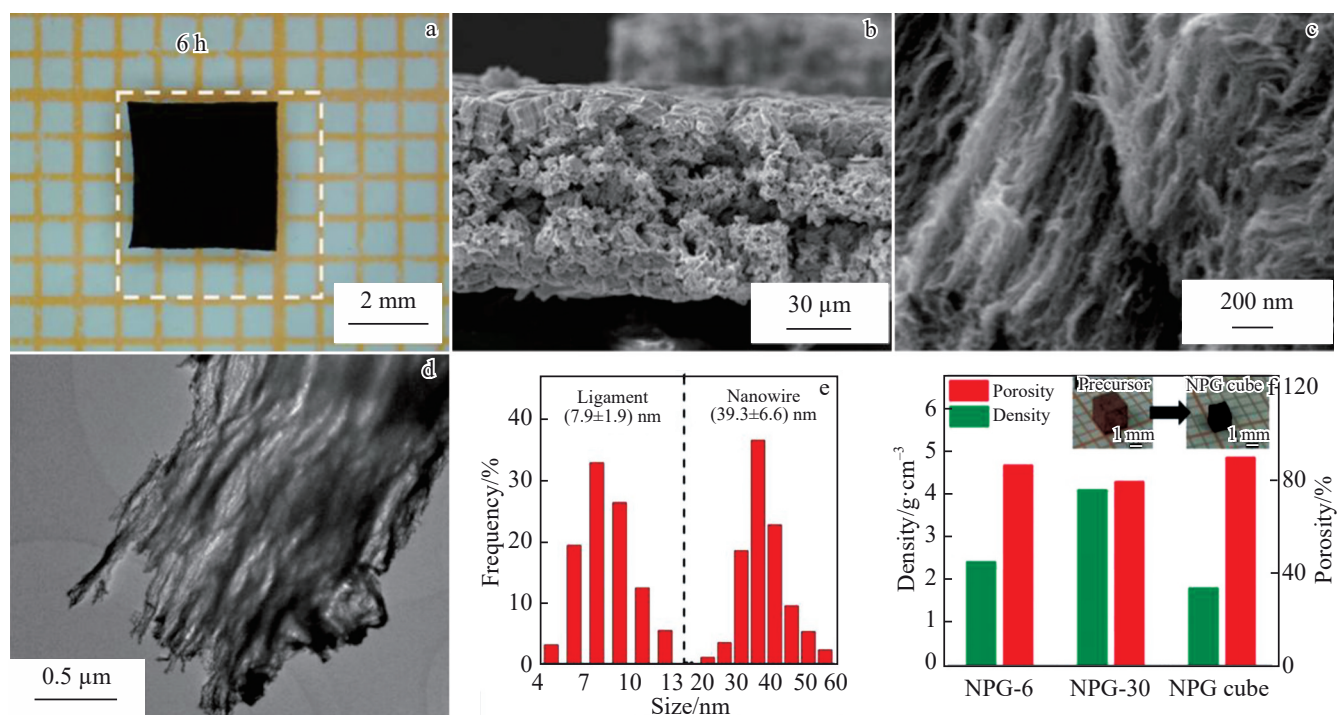


图5 纳米多孔Au薄膜的宏观、SEM、TEM照片, 韧带、纳米线尺寸及孔隙率、密度

Fig.5 Macrophotograph (a), SEM (b–c) and TEM (d) images of nanoporous Au; size distributions of ligaments and nanowires (e) and density and porosity of NPG (f)^[33]

金过程, 得到Ag残留较高(约48at%)的纳米多孔Au-Ag中间体, 其韧带尺寸约为16 nm; 随后经退火粗化处理, 形成第一级大孔网络结构, 韧带尺寸增大至约200 nm; 最后通过二次脱合金, 在粗化韧带的内部构筑嵌套式第2级纳米网络, 韧带尺寸约为15 nm。这种独特的双尺度、嵌套网络结构结合了高比表面积(3.0 m²/g)与快速传质特性: 其双电层充电速率相比传统单尺度纳米多孔Au提升近2个数量级, 这主要归因于第1级大孔通道显著降低了离子向材料体相内部高比表面积区域(第2级纳米网络)扩散的传输阻力。虽然该方法成功制备了块体分级纳米多孔Au, 但在脱合金过程中产生了显著收缩, 导致了宏观裂纹的产生, 严重影响材料的结构完整性。为了解决这一问题, 通过在前驱体合金中引入微量Pt元素^[40], 不仅显著细化了第2级韧带尺寸(约6 nm), 还将体积收缩率有效抑制至约20%。该策略成功缓解了宏观裂纹的生成, 显著提升了多孔金属的结构完整性, 使材料在毫米级宏观尺度上同时实现了第1级微米级孔道与第2级纳米网络的双级结构。

通常, 传统纳米多孔材料在低密度下力学性能会显著衰减, Shi等^[41]通过两步脱合金法实现了兼具超低固相分数(ϕ 低至0.12)与显著提升刚度和强度的嵌套式分级纳米网络结构(图7)。利用在H₂SO₄溶液中特有的高Au表面扩散效应, 有效抑制脆性断裂并维持 $\phi \approx 0.31$ 的固相分数, 形成韧带直径约7 nm的初级网络; 随后在300~

500 °C 真空退火阶段实现韧带粗化(可控范围45~180 nm), 并促使残留Ag富集, 同时将体积收缩率优化至48%; 最终在1.0 mol/L HClO₄溶液中进行二次脱合金, 通过分步脱合金策略选择性溶解残留Ag并原位嵌套生成15 nm的次级纳米多孔Au, 成功突破纳米网络渗流阈值($\phi_{\text{per}} \approx 0.16$)的限制, 构建出第1级韧带110 nm/第2级韧带15 nm的分级拓扑结构, 实现超低固相分数下的力学稳定性。这种双级纳米多孔Au(N³PG)在低固相分数($\phi \approx 0.12 \sim 0.17$)下突破传统力学性能极限, 其杨氏模量(E)与屈服强度(σ)显著高于单级纳米多孔Au(图8)。最近, Tan等^[42]利用稀固溶体Cu₉₅Ag_{4.65}Au_{0.35}合金, 通过精确的电位控制和电化学脱合金-粗化-二次电化学脱合金-粗化-化学脱合金的工艺, 成功制备得到三级嵌套的纳米多孔Au(韧带尺寸为482±84.5、97.5±16.3、20.7±3.2 nm)。

4 功能应用与构效关系

利用稀固溶体作为脱合金前驱体, 可制备具有超高孔隙率的纳米多孔金属。这种高孔隙率结构显著提升了材料的比表面积, 为电催化反应提供丰富的活性位点; 同时, 其固有的三维双连续韧带-孔道结构为电子、离子及分子的高效传输提供了快速通道。凭借这些结构优势, 纳米多孔金属在电催化、太阳能水蒸发及电化学能量转换等前沿领域展现出广阔的应用前景。

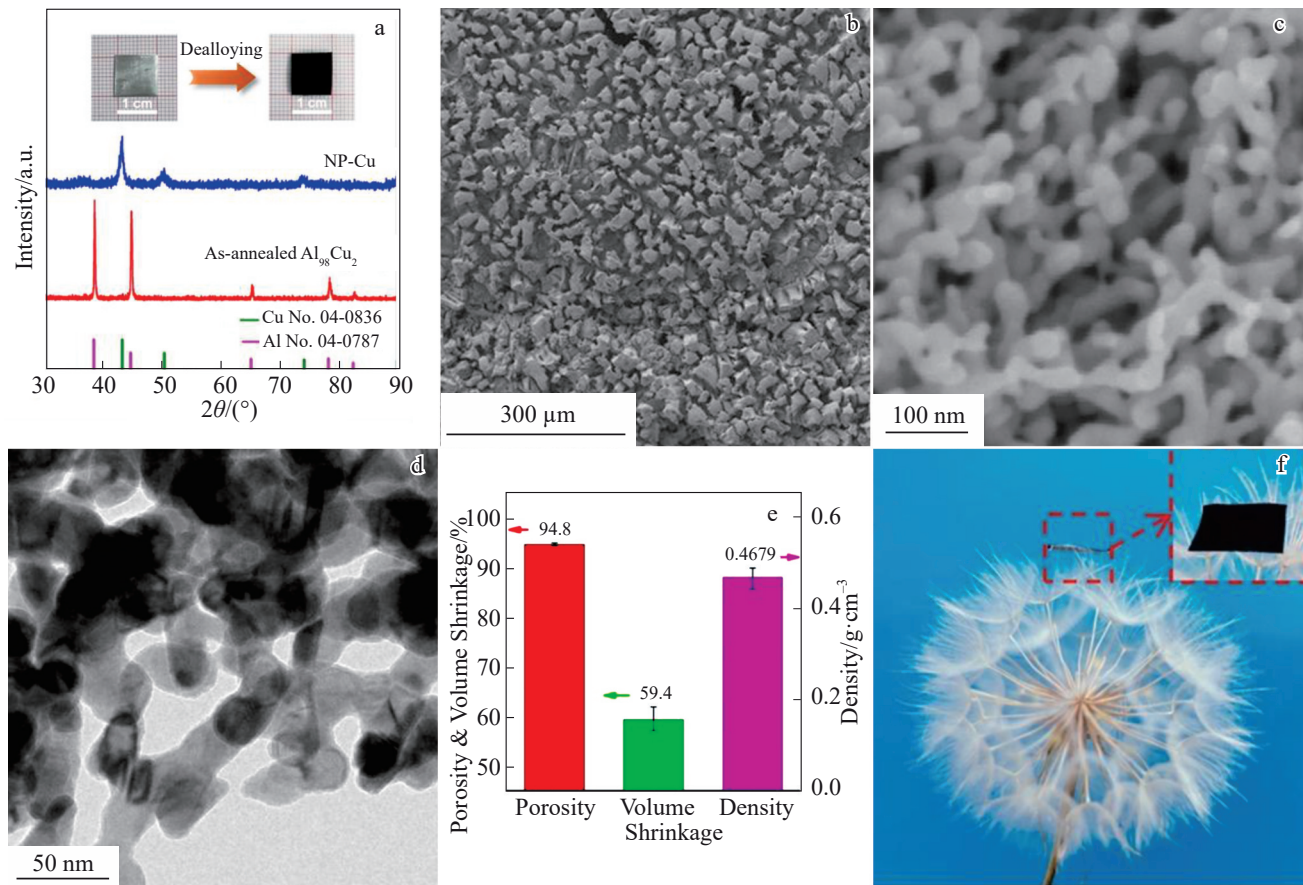


图 6 $\text{Al}_{98}\text{Cu}_2$ 前驱体与纳米多孔 Cu 薄膜的 XRD 图谱, 纳米多孔 Cu 薄膜的 SEM 照片及 TEM 照片, 孔隙率、体积收缩率、密度和宏观图像
Fig.6 XRD patterns of the as-annealed $\text{Al}_{98}\text{Cu}_2$ precursor and the NP-Cu film (a); SEM (b-c) and TEM (d) images of the NP-Cu film; porosity & volume shrinkage and density (e) and photograph (f) of the NP-Cu film^[34]

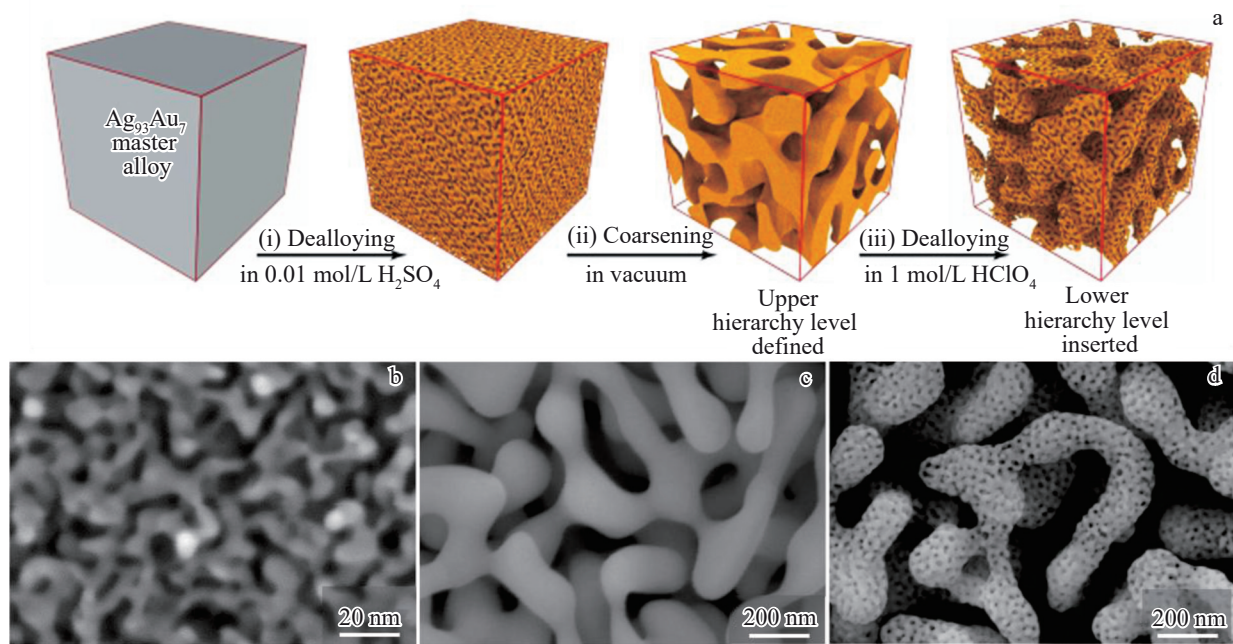


图 7 嵌套式分级纳米多孔 Au 的合成示意图和 SEM 照片
Fig.7 Synthesis schematic diagram (a) and SEM images (b-d) of nested hierarchical nanoporous Au: (b) as-dealloyed nanoporous $\text{Ag}_{76}\text{Au}_{24}$; (c) coarsened nanoporous $\text{Ag}_{76}\text{Au}_{24}$; (d) as-prepared N³PG^[41]

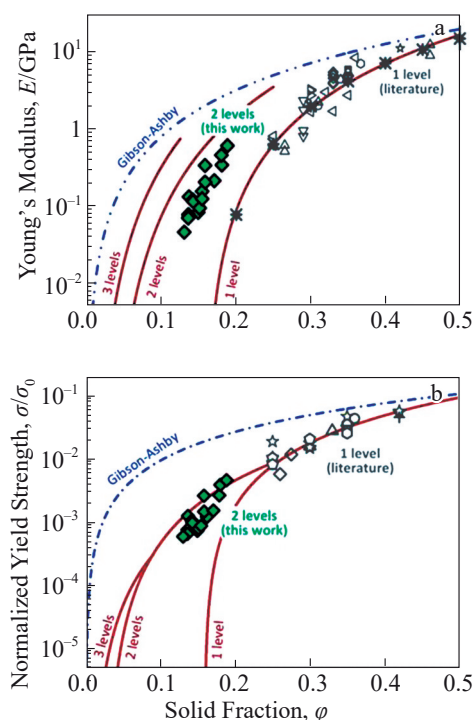


图8 不同层级数纳米多孔Au的力学性能与固相分数的关系

Fig.8 Mechanical properties and solid fraction of nanoporous Au with different numbers of hierarchy levels: (a) E vs. ϕ and (b) σ/σ_0 vs. ϕ [41]

4.1 电催化

稀固溶体前驱体的脱合金为构筑高性能电催化剂提供了一种有效的策略,所生成的纳米多孔金属具有多重协同优势。首先,其独特的三维双连续韧带/孔道结构形成了高度互联的电子传输网络,确保了催化反应过程中高效的电荷传输[43-47]。更为关键的是,稀固溶体中活性组分的选择性溶解过程不仅使制得的纳米多孔金属具有超高孔隙率和超大比表面积,还诱导韧带表面产生显著曲率,并暴露多种非平衡与高指数晶面,从而为各种反应物分子提供了高活性催化位点。

Yu等[28]利用稀固溶体 $\text{Ni}_{97}\text{Ir}_3$ 提出了一种基于自激活策略的 $\text{Ni}/\text{np-Ir}$ 。该材料通过循环伏安法处理 $\text{Ir}_{70}\text{Ni}_{30}$ 纳米多孔微线选择性溶出Ni,从而形成原子Ni分散的Ir多孔骨架。其三维双连续纳米多孔结构显著增大电化学活性面积,而原子Ni与Ir载体产生协同催化效应:在碱性条件下Ni位点加速电解水的决速步,Ir位点优化氢吸附能;在酸性介质中Ni修饰调控Ir的电子结构并强化氢脱附。这种独特的纳米多孔金属载体使催化剂在酸/碱性环境中均实现优异性能:酸性环境下过电位为20 mV@10 mA·cm⁻²,Tafel斜率为26 mV·dec⁻¹;碱性条件下过电位为17 mV@10 mA·cm⁻²,Tafel斜率为24 mV·dec⁻¹,其催化性能优于商业Pt/C及Ir/C,并维持360 h的高稳定性(图9)。

Shen等[25]利用脱合金温度与熔点的比值($T_{\text{H}}=T_{\text{dealloy}}/T_{\text{m}}$)调控稀固溶体 $\text{Ni}_3\text{Mn}_7\text{Zn}_{90}$ 的脱合金过程,通过多步协同策略构筑分级纳米多孔Ni材料。以Ni基前驱体为模板,首先通过高温气相脱合金形成500 nm~1 μm的大孔骨架,随后采用低温化学脱合金在骨架上原位刻蚀出10 nm介孔,实现双级孔隙协同。这种嵌套式分级结构优化了传质效率与活性比表面积,显著提升电催化析氢性能(图10):在1 mol/L KOH溶液中100 mV过电位下的电流密度达90 mA·cm⁻²,较单峰结构提升50%,且保持45~50 mV·dec⁻¹的低Tafel斜率,并展现出60 h仅7 mV过电位增幅的优异稳定性,而Pt/C催化剂在100 mV过电位下电流密度仅达到48 mA·cm⁻²。

4.2 太阳能水蒸发

全球水资源短缺日益严峻,推动了对绿色清洁技术——太阳能水蒸发(solar steam generation, SSG)的深入研究。在此背景下,高性能光热材料的开发被普遍视为提升SSG效率的关键。等离子体金属纳米材料[48-49],凭借其由局域表面等离子体共振(localized surface plasmon resonance, LSPR)效应赋予的优异宽带光吸收及光热转换能力,已成为该领域的重要研究方向。然而,将此类纳米尺度的贵金属构筑成具有良好力学性能的自支撑薄膜仍具挑战性。研究证明,采用稀固溶体作为前驱体并结合优化的脱合金条件,可制备具有超高孔隙率、超低密度及超细韧带特征的自支撑纳米多孔金属薄膜[33-34, 50-51]。

Zhang等[33]基于稀固溶体 $\text{Cu}_{99}\text{Au}_1$ 制备了一种具有超高孔隙率的NPG薄膜。该薄膜在300~2500 nm波长范围内展现出75.0%~91.4%的宽带光吸收,这归因于其独特的分级多孔结构(纳米级孔道与微米级间隙)促进光捕获,加上其基于LSPR的光热转换效应,其表面升温迅速且平衡温度较高。此外,NPG薄膜具有优异的SSG性能,在1 kW·m⁻²光照下水蒸发速率达1.51 kg·m⁻²·h⁻¹,光热转换效率高达94.5%,同等条件下远远超过溅射的Au膜(水蒸发速率:0.86 kg·m⁻²·h⁻¹,光热转换效率:54.3%),其在18次循环测试中保持稳定蒸发性能,经其淡化后的海水中离子浓度降低2~3个数量级,符合WHO饮用水标准(图11)。Yu等[34]利用稀固溶体 $\text{Al}_{98}\text{Cu}_2$ 制备了孔隙率更高且成本低廉的NP-Cu薄膜。在受到光照后,该薄膜均可快速升温并保持稳定,最高表面温度可达71.6 °C(5 kW·cm⁻²光强下),且红外成像显示其表面温度分布均匀。在不同光强下,其光热转换效率始终稳定在92.9%~93.7%的优异水平,甚至超过已报道的贵金属基光热材料[52-53](88.7%或91.0%),与500 °C热处理后韧带粗化的Cu薄膜相比,原始NP-Cu薄膜的更细的韧带结构增强了其LSPR效应,从而展现出更优的蒸发性能。此外,该薄膜在连续30次的循环测试中保持稳定的蒸发速率和效

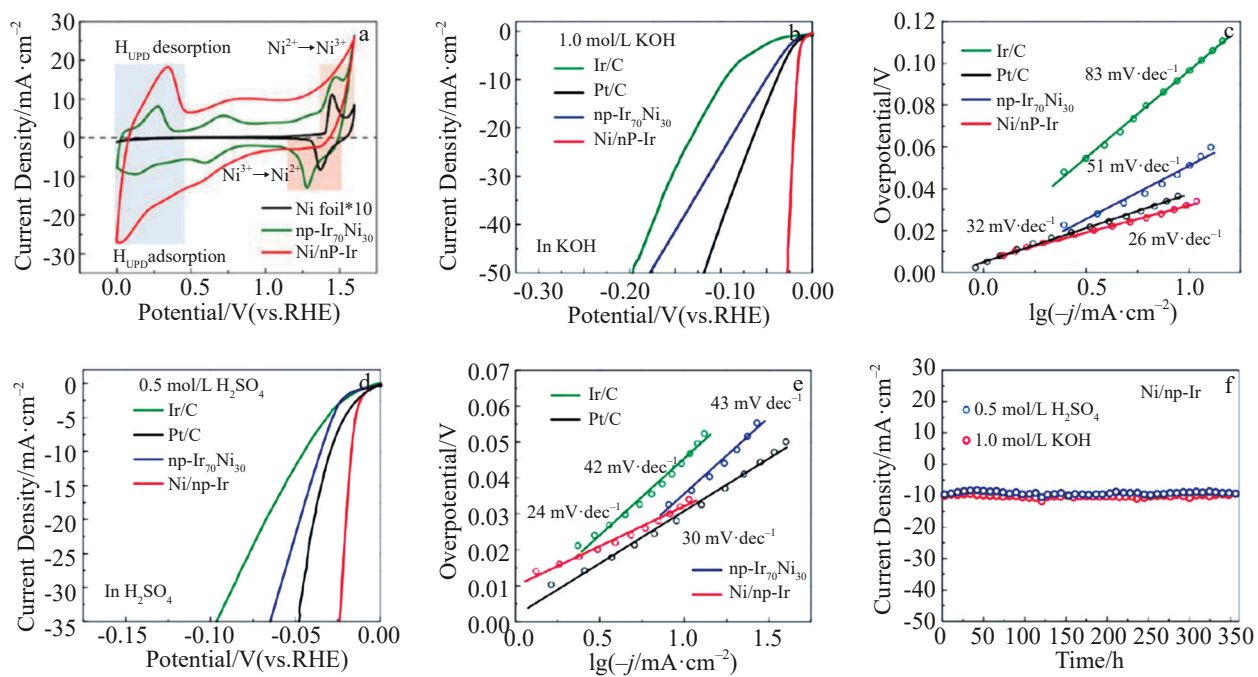


图9 Ni 修饰的纳米多孔 Ir-Ni 微线的电催化析氢性能

Fig.9 Electrochemical properties for electrocatalytic hydrogen production: (a) CV curves; (b) HER polarization curves; (c) corresponding Tafel plots of Fig.9b; (d) HER polarization curves; (e) corresponding Tafel plots of Fig.9d; (f) chronoamperometry curves of Ni/nP-Ir^[28]

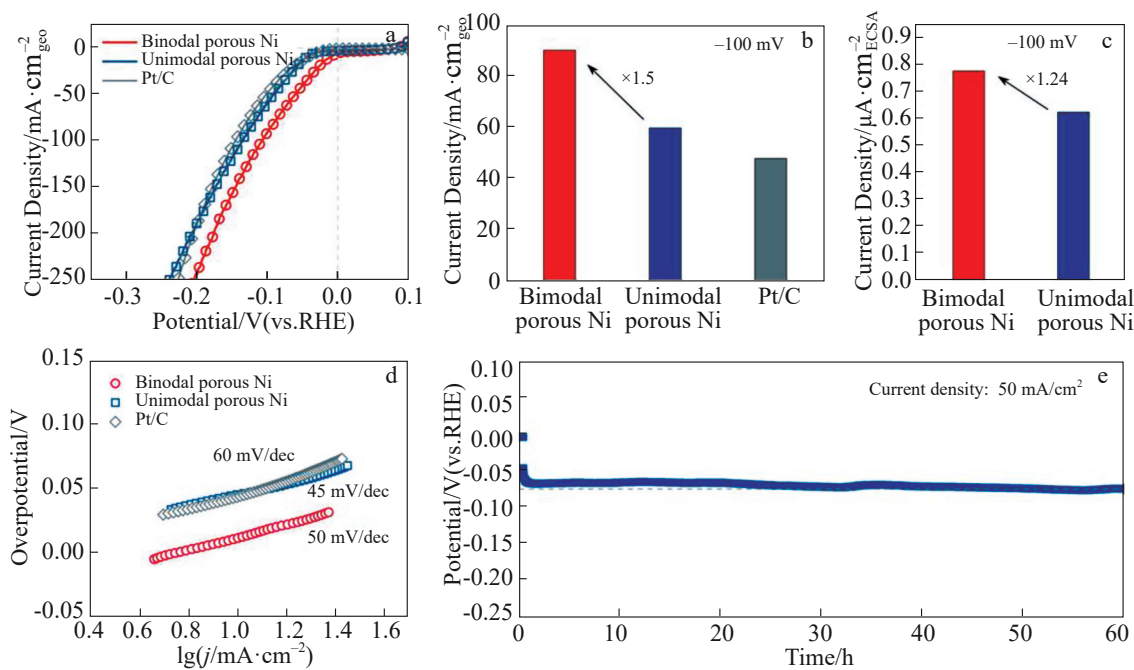


图 10 双峰结构多孔 Ni 的电催化析氢性能

Fig.10 Electrochemical properties of the bimodal porous Ni for electrocatalytic hydrogen production: (a) iR-corrected HER polarization curves; (b) Tafel plots; (c) comparison of current density at -100 mV ; (d) comparison of ECSA-normalized current density at -100 mV ; (e) long-term stability measurements of the bimodal porous Ni at the current density of $50\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ^[25]

率,具有良好的运行耐久性。

4.3 电驱动

驱动材料能够将电能、化学能或生物能等能量形式

转化为力学响应,例如应变。然而,常见驱动材料如压电陶瓷^[54]、形状记忆合金^[55]、导电聚合物^[56]通常存在局限性,需要在较高驱动电压下才能产生相对较低的应变。

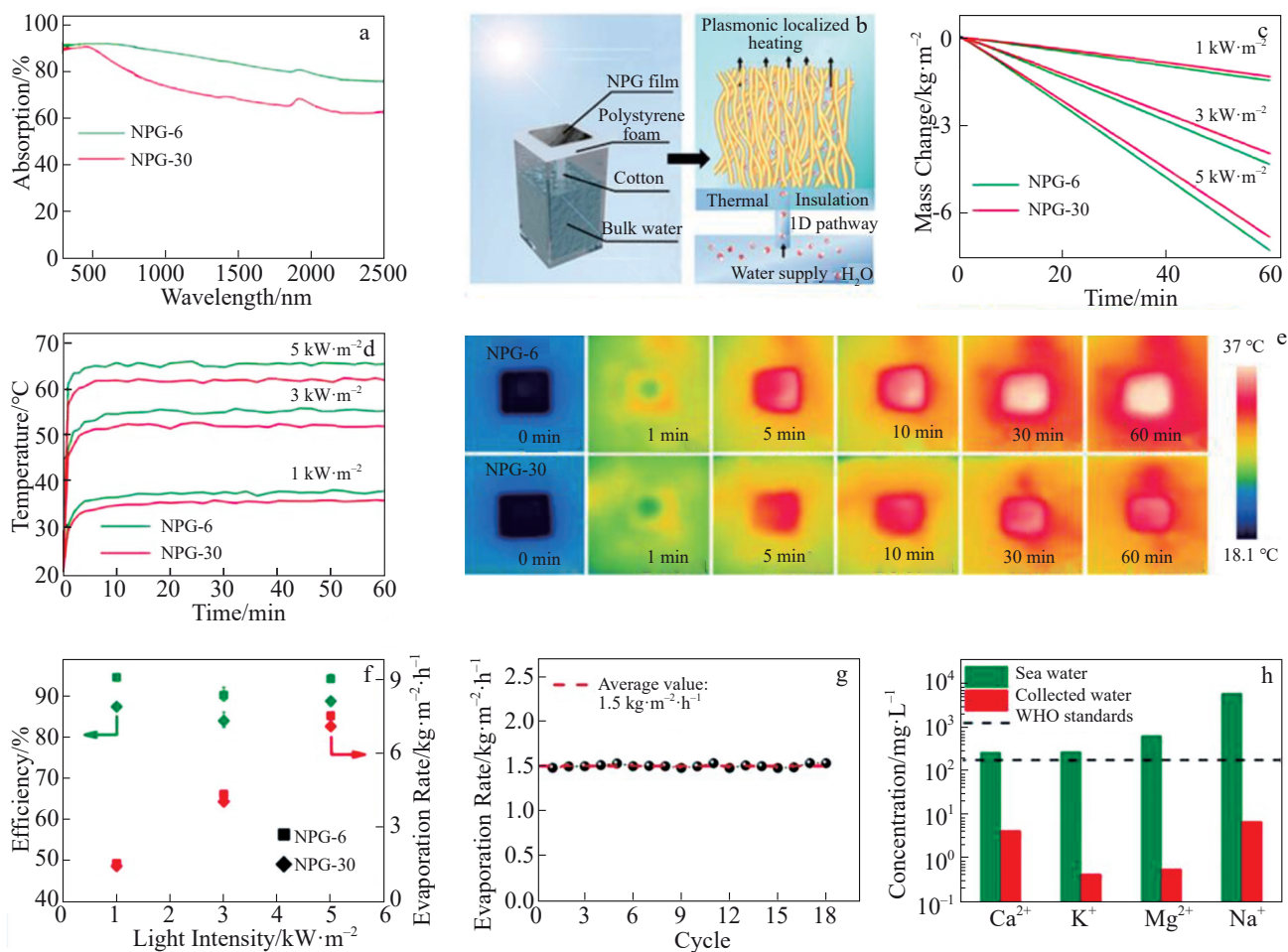


图 11 纳米多孔 Au 薄膜的太阳能水蒸发及海水淡化性能

Fig.11 Solar steam generation performances of the NPG film: (a) UV-vis-NIR absorption spectra; (b) schematic diagrams of the experimental setup for SSG studies; (c) mass change vs. time; (d) temperature vs. time; (e) infrared images under light intensity of $1 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$; (f) efficiency and evaporation rate vs. light intensity; (g) evaporation rate vs. cycle; (h) inductively coupled plasma mass spectroscopy result^[33]

相比之下,利用稀固溶体作为前驱体合金,并通过调控脱合金工艺参数制备的块状纳米多孔金属,不仅表现出良好的力学性能,在电驱动应用中也展现出显著优势,包括快速响应性、大应变输出、低能耗需求以及优异的结构稳定性。

Tan 等^[57]通过电荷调控电化学脱合金策略,利用稀固溶体 $\text{Ni}_{95}\text{Pd}_5$ 合金为前驱体,采用脱合金-粗化-脱合金流程,实现了块体纳米多孔 Ni-Pd 合金的成分与多级结构的精准协同调控。研究证实,均匀非分级结构的纳米多孔 $\text{Ni}_{70}\text{Pd}_{30}$ 凭借高比表面积和优异的网络连通性,展现出良好的电化学驱动性能。其最大应变幅度达 1.17%,与先进无铅压电陶瓷性能相当,同时兼具超快应变响应速率和优异循环稳定性。经历 700 次循环测试后,应变保持率仍超过 72%,同时揭示了网络连通性对实现大应变幅度与快速响应的关键作用,基于此,通过脱合金共晶 Al-Pd 前驱体制备的微片阵列分级纳米多孔 $\text{Pd}(\text{MAHNP-Pd})$ ^[58]。该材料具有独特的层次结构,由有序的微米级通

道/薄片和无序的纳米级网络组成。研究表明,该分级结构通过有序通道显著提升离子传输效率,同时纳米韧带提供巨大的有效表面积,使得 MAHNP-Pd 在电化学驱动中表现出优异的综合性能:其应变幅度高达 4.68%,同时实现接近 10^{-4} s^{-1} 的最大应变速率(图 12),应变幅度相较于 NP-Ni ^[59] 的 2% 提升了 134%,也优于已报道的不同层级结构 NP-Pd 的应变值^[60-61](3.28% 或 4%)。

基于稀固溶体前驱体的脱合金技术要实现规模化应用,仍需应对多方面的挑战。前驱体的规模化制备需要克服成分均匀性控制的困难,且部分体系对贵金属元素的依赖也增加了制备成本。同时,所得纳米多孔材料在力学性能和长期结构稳定性方面仍有提升空间,其服役过程中的性能保持能力需要进一步验证。此外,该领域在标准化质量评估体系建立方面尚待完善,这对实现从材料设计到产品制造的全流程控制提出了更高的要求。

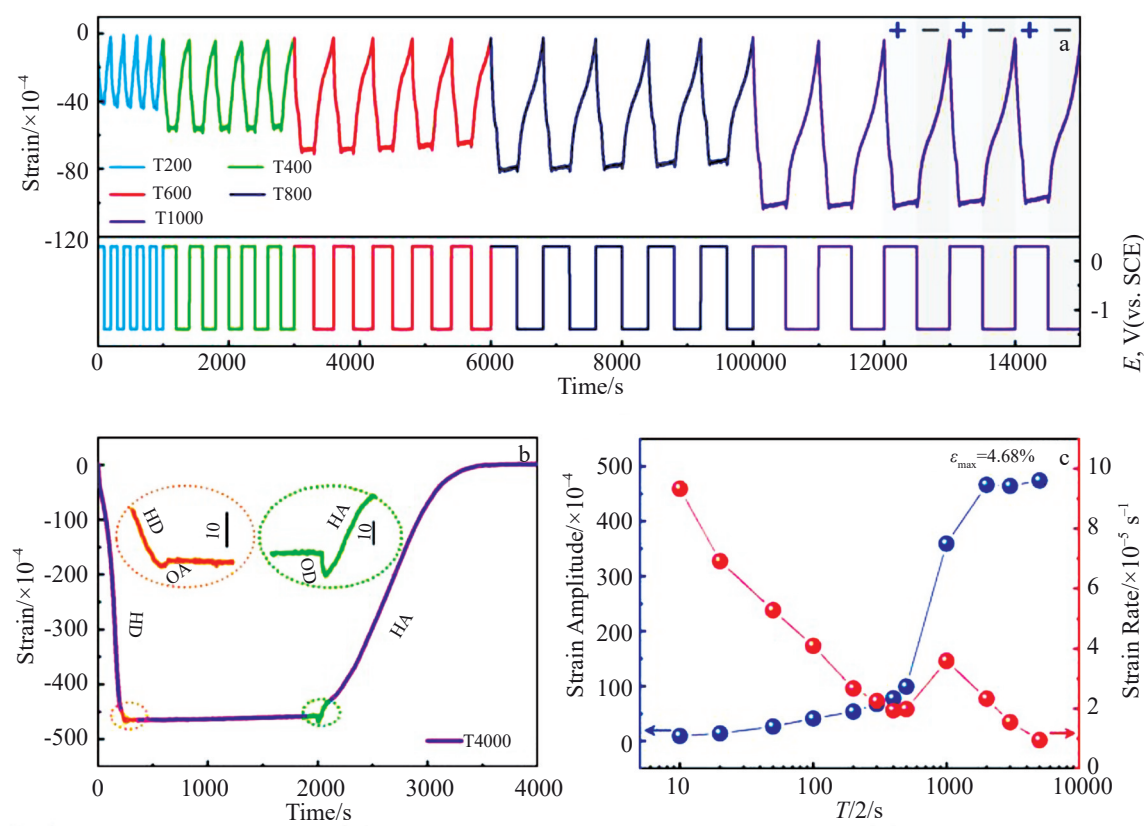


图 12 块状分级纳米多孔Pd的电化学驱动性能

Fig.12 Electrochemical actuation behaviors of MAHNP-Pd: (a) SWV-induced successive actuation responses; (b) strain-time curve at $T=4000$ s; (c) strain amplitude and strain rate vs. $T/2$ ^[58]

5 结果与展望

本文系统综述了稀固溶体合金前驱体在推动脱合金技术方面的重要进展。该方法通过拓展传统二元合金的组分空间,在结构调控方面实现显著提升,具体体现在纳米多孔微线的可控制备、超高孔隙率薄膜的轻量化集成及跨尺度嵌套分级结构的精密构筑,从而有效地协调了高比表面积与传质效率及力学稳定性之间的平衡。在功能应用层面,该策略在提升电催化本征活性、优化光热转换效率及突破电驱动性能瓶颈方面展现出巨大潜力,为多孔金属材料在能源与环境领域的创新应用提供新的研究思路和方向。

然而,尽管取得了诸多进展,稀固溶体脱合金技术的未来发展仍面临一些亟待解决的问题:

1)阐明原子尺度演化机制。目前对纳米多孔金属结构形成过程中的原子尺度演化解理解不足。亟需整合原位显微技术(如原位TEM)与原子尺度模拟方法(如分子动力学计算),深入揭示纳米多孔结构的形成动力学。

2)实现精准结构调控与性能优化。在深化孔隙形成机理认识的基础上,需着力发展对多维孔隙结构要素(如孔径分布、韧带尺寸及层级性)的精确调控策略,以满足

多样化应用需求。

3)发展规模化制备工艺。为加速推动其从实验室研发向工业应用的转化,迫切需要开发简便高效、环境友好且可实现大规模生产的制备技术。例如,建立关键稀固溶体体系的成分-工艺-结构关联图谱,指导前驱体的理性设计;进一步发展快速凝固、铸造-轧制(挤压)等适用于大规模生产的制备技术,实现带材、粉末等前驱体的标准化与稳定批量化供给。在此基础上,设计连续式电化学或化学脱合金系统(如卷对卷装置),实现从前驱体处理到多孔结构形成的一体化集成与流程自动化。此外,通过引入原位监测技术与过程控制模型,对脱合金过程进行实时反馈与动态调控,以保障宏观尺度下纳米多孔结构(如韧带尺寸、孔隙率等)的均匀性、一致性及工艺重现性。系统理解结构-性能关系并突破制备工艺瓶颈,将是稀固溶体脱合金技术迈向实际应用的关键方向。

参考文献 References

[1] Jin H J, Wang X L, Parida S et al. *Nano Letters*[J], 2009, 10(1): 187
[2] Wittstock A, Zielasek V, Biener J et al. *Science*[J], 2010, 327 (5963): 319

- [3] Ye X L, Jin H J. *Nanotechnology*[J], 2017, 28(38): 385501
- [4] Şeker E, Shih W C, Stine K J. *MRS Bulletin*[J], 2018, 43(1): 49
- [5] Park H, Ahn C, Jo H *et al. Materials Letters*[J], 2014, 129: 174
- [6] Kazanskiy N L, Murzin S P, Osetrov Y L *et al. Optics and Lasers in Engineering*[J], 2011, 49(11): 1264
- [7] Zhang Z Y, Tang P P, Wen H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 906: 164370
- [8] Zhuo K, Jeong M G, Chung C H. *Journal of Power Sources*[J], 2013, 244: 601
- [9] Cheng C, Lühns L. *Advanced Functional Materials*[J], 2021, 31(48): 2107241
- [10] Li Y Y, Zhang Q W, Zhao X R *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2023, 33(17): 2214124
- [11] Erlebacher J, Sieradzki K. *Scripta Materialia*[J], 2003, 49(10): 991
- [12] Erlebacher J, Aziz M J, Karma A *et al. Nature*[J], 2001, 410(6827): 450
- [13] Sieradzki K, Dimitrov N, Movrin D *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2002, 149(8): B370
- [14] Erlebacher J. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2004, 151(10): C614
- [15] Ding Y, Zhang Z H. *Nanoporous Metals for Advanced Energy Technologies*[M]. Zürich, Switzerland: Springer, 2016
- [16] Ji H, Wang X G, Zhao C C *et al. Cryst Eng Comm*[J], 2011, 13(7): 2617
- [17] Zhang Z H, Wang Y, Qi Z *et al. The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2009, 113(29): 12629
- [18] Hsieh S R, Lu N H, Chen C H *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2022, 857: 144131
- [19] Han J H, Li C, Lu Z *et al. Acta Materialia*[J], 2019, 163: 161
- [20] Shi Y J, Zhang Y, Qin J Y *et al. Science China Materials*[J], 2021, 64: 1521
- [21] Yang Y, Liu L F, Güder F *et al. Angewandte Chemie International Edition*[J], 2011, 50(46): 10855
- [22] Liu L F, Scholz R, Pippel E *et al. Journal of Materials Chemistry*[J], 2010, 20(27): 5621
- [23] Qiu H J, Shen X, Wang J Q *et al. ACS Catalysis*[J], 2015, 5(6): 3779
- [24] Gao J J, Zhou G P, Qiu H J *et al. Corrosion Science*[J], 2016, 108: 194
- [25] Shen H Y, Jiang J, Zhang M *et al. Small Methods*[J], 2024, 9(1): 2400729
- [26] Liu L F, Pippel E, Scholz R *et al. Nano Letters*[J], 2009, 9(12): 4352
- [27] Liu L F, Pippel E. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2011, 50(12): 2729
- [28] Yu Y Q, Jiang K, Luo M *et al. ACS Nano*[J], 2021, 15(3): 5333
- [29] Lu X L, Yu T S, Wang H L *et al. ACS Catalysis*[J], 2020, 10(15): 8860
- [30] Chen X, Tan F Q, Ma W S *et al. ACS Applied Nano Materials*[J], 2025, 8(25): 12877
- [31] Yuan W, Tang Y, Yang X J *et al. Applied Energy*[J], 2012, 94: 309
- [32] Qin J H, Chen Q, Yang C Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 654: 39
- [33] Zhang Y, Wang Y, Yu B *et al. Advanced Materials*[J], 2022, 34(21): 2200108
- [34] Yu B, Wang Y, Zhang Y *et al. Nano-Micro Letters*[J], 2023, 15(1): 94
- [35] Sattayasamitsathit S, Gu Y, Kaufmann K *et al. Nanoscale*[J], 2013, 5(17): 7849
- [36] Wada T, Geslin P A, Kato H. *Scripta Materialia*[J], 2018, 142: 101
- [37] Wang L, Xie H, Shao J C *et al. Scripta Materialia*[J], 2021, 203: 114114
- [38] Ding Y, Erlebacher J. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2003, 125(26): 7772
- [39] Qi Z, Weissmüller J. *ACS Nano*[J], 2013, 7(7): 5948
- [40] Qi Z, Vainio U, Kornowski A *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2015, 25(17): 2530
- [41] Shi S, Li Y, Ngo-Dinh B N *et al. Science*[J], 2021, 371(6533): 1026
- [42] Tan F Q, Liu Y L, Yu B *et al. Transactions of Materials Research*[J], 2025, 1(5): 100095
- [43] Li X, Qiu H J, Wang J Q *et al. Corrosion Science*[J], 2016, 106: 55
- [44] Meng L H, Kao C W, Wang Z *et al. Nature Communications*[J], 2024, 15(1): 5999
- [45] Qiao L, Xi C, Li C *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2024, 34(37): 2402286
- [46] Chen Xiangping(陈相平), Zhao Panchao(赵盘巢), Pi Hemu(皮和木) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2025, 54(11): 2817
- [47] Li Hongpeng(李鸿鹏), Pi Xiaolin(皮晓琳), Ni Wenruo(倪文若) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(10): 2988
- [48] Liu Y M, Yu S T, Feng R *et al. Advanced Materials*[J], 2015, 27(17): 2768
- [49] Chen J X, Feng J, Li Z W *et al. Nano Letters*[J], 2018, 19(1): 400
- [50] Yu B, Wang Y, Zhang Y *et al. Nano Research*[J], 2022, 16(4): 5610
- [51] Zhang Y, Yu B, Shi Y J *et al. Small*[J], 2023, 20(24): 2310725
- [52] Xiao C H, Liang W D, Hasi Q M *et al. Materials Today Energy*[J], 2020, 16: 100417
- [53] Liu C K, Cai C J, Ma F Q *et al. Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2020, 560: 103
- [54] Gao X Y, Yang J K, Wu J G *et al. Advanced Materials Technologies*[J], 2020, 5(1): 1900716
- [55] Rodrigue H, Wang W, Han M W *et al. Soft Robotics*[J], 2017, 4(1): 3
- [56] Melling D, Martinez J G, Jager E W H. *Advanced Materials*[J], 2019, 31(22): 1808210
- [57] Tan F Q, Bai Q G, Yu B *et al. Rare Metals*[J], 2024, 43(10): 5305

- [58] Tan F Q, Yu B, Wang Y *et al.* *Nano Letters*[J], 2023, 23(2): 505
- [59] Bai Q G, Wang Y, Zhang J *et al.* *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2016, 4(1): 45
- [60] Zhang J, Bai Q G, Zhang Z H. *Nanoscale*[J], 2016, 8(13): 7287
- [61] Shi S, Markmann J, Weissmüller J. *Philosophical Magazine*[J], 2017, 97(19): 1571

Dealloying Fabrication, Structural Regulation and Applications of Nanoporous Metals: Insights from Dilute Solid Solution Precursors

Liu Yalong¹, Yu Bin¹, Yan Xuejiao², Cheng Guanhua¹, Zhang Zhonghua¹

(1. School of Materials Science & Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

(2. Taian Quality Technical Inspection and Testing Institute, Taian 271000, China)

Abstract: The dealloying strategy based on dilute solid solution precursor holds significant importance in nanoporous metal fabrication. While conventional dealloying is constrained by the narrow compositional range of binary alloys, the dilute solid solution precursors achieve precise control over porous architectures by substantially expanding the tunable compositional range and optimizing kinetic pathways. Results show that structures such as high-aspect-ratio nanoporous microwires, ultra-high porosity freestanding thin films, and nested hierarchical nanoporous metals are fabricated, demonstrating significant advantages in functional applications: electrocatalytic materials achieve enhanced hydrogen evolution performance by optimizing surface electronic structures; solar steam generation devices leverage hierarchical porosity and localized surface plasmon resonance effects to attain broadband light absorption and efficient evaporation; and electroactuator materials overcome the limits of strain amplitude and strain rate by hierarchical network design. Critically, this strategy reveals a novel mechanism for synergistically resolving the fundamental compromise between high specific surface area/mass transfer efficiency and mechanical stability through the coordinated design of precursor composition and dealloying parameters.

Key words: dilute solid solution precursor; nanoporous metals; dealloying; structural regulation; functional applications

Corresponding author: Zhang Zhonghua, Ph. D., Professor, School of Materials Science & Engineering, Shandong University, Jinan 250061, P. R. China, E-mail: zh_zhang@sdu.edu.cn; Cheng Guanhua, Ph. D., Professor, School of Materials Science & Engineering, Shandong University, Jinan 250061, P. R. China, E-mail: guanhua.cheng@sdu.edu.cn