选择相溶解技术制备微/纳结构的研究进展

韦路锋[1,2]，黄艳芳[3]，赵志龙[2]，刘 林[4]

(1. 天津航海仪器研究所，天津 300131)

(2. 西北工业大学 机电学院，陕西 西安 710072)

(3. 芜湖通潮精密机械股份有限公司，安徽 芜湖 241000)

(4. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室，陕西 西安 710072)

摘 要：选择相溶解技术是一种简单、经济、有效的微/纳结构制备方法，尤其是在超长径比、超深宽比和单晶微/纳结构制备方面具有独特的优势。其原理是提取两相或多相合金中的微/纳结构，尺寸调控主要在预制合金形成的过程中进行。本文在明确区分选择相溶解技术和去合金化的基础上，首次详细综述了选择相溶解技术在纳米颗粒、微/纳丝、微/纳米孔和微/纳通道制备方面的研究进展，并结合本课题组研究工作完善了其工艺流程，拓宽了其应用范围，丰富了微/纳结构种类，为该技术在微/纳结构制备领域的广泛应用奠定了基础。

关键词：选择相溶解技术；微/纳结构；纳米丝；微通道

中图法分类号：TB383 **文献标识码**：A **文章编号**：1002-185X(2020)07-2539-10

微/纳结构一直是近年来研究的热点和前沿领域，其所特有的催化、吸附、光、热、电、磁等特性使其在生物、医学、环境、能源等领域具有广阔的应用前景[1-3]。微/纳结构的种类层出不穷，相应的制备方法也多种多样，然而却很少有人注意到选择相溶解技术（selective phase dissolution）在微/纳结构制备领域的应用，该技术可在常温溶液中进行，是一种简单、经济、有效、易规模化的微/纳结构制备方法[4]。所使用的设备主要为电化学工作站及三电极体系。先前，这种技术主要充当一种材料分析手段。为了准确分析镍基高温合金中 γ'相的晶体结构、成分和体积分数，Kriege[5]利用选择相溶解技术从 γ 基体中分离出 γ'相。Michalcová 等人[6]利用选择相溶解技术在 10 g/L 的 $FeCl_3$ 溶液中将快速凝固的 Al-Fe-Ti-Ce 合金中的 Al 基体选择性溶解掉，获得纳米晶中间金属相 $Al_{80}(Cr, Fe)_{20}$、$Al_{13}Cr_2$、$Al_{13}Cr_4$ 和 $Al_{20}CeCr_2$，并进行了 XRD 和 TEM 分析。Milenkovic[7]等人为了清楚展示 Al-Si 合金 Sr 变质处理过程中共晶 Si 丝的形貌演变规律，也采用该方法在高氯酸和甲醇（10:90）的混合液中完全溶解 Al 基体，获取完整的 Si 丝形貌（如图 1a）。对于两相或多相合金的形貌分析，也可以采用选择相溶解技术进行预处理，以便获取更加清晰的微观形貌。为此，本课题组[8]采用电化学选择相溶解技术在 Ni-Ni_3Si 共晶合金中选择性溶解 α-Ni 相以便清楚地展示共晶合金的层片特征，如图 1b 所示。直到近年来，部分科研者才开始将选择相溶解技术应用到微/纳结构制备领域，但研究成果相对零散，尚未形成体系，并存在技术概念不清，使用不规范等问题。本研究在综合国内外研究现状的基础上，结合本课题组的研究成果详细地综述了选择相溶解技术在纳米颗粒、微/纳米丝、微/纳米孔和微/纳通道结构制备过程中的应用，并阐明了技术概念，完善了其工艺流程，为推动选择相溶解技术在微/纳领域的进一步发展和应用注入新的动力，使该技术能为人类提供更多性能优异的微/纳结构。

1 选择相溶解技术与去合金化的区别

选择相溶解技术和去合金化同属选择性溶解过程，均是制备微/纳结构的方法，但二者的机理和针对的溶解对象却不同。选择相溶解技术是通过选择性溶解两相或多相合金中的活性相来获取微/纳结构[2]。在溶解前，微/纳结构已经存在于预制合金中，选择相溶解技术的实质就是将预制合金中的微/纳结构提取出来，微观结构的尺度调控主要发生在预制合金的形成过程。而去合金化则是选择性溶解掉合金中一种或多种活性元素，是一种通过表面扩散的自组装过程[9, 10]。

收稿日期：2019-07-25

基金项目：国家自然科学基金 (51374173)；陕西省自然科学基金 (2018JM5082)

作者简介：韦路锋，男，1992年生，博士，天津航海仪器研究所，天津 300131，E-mail: weilfeng@mail.nwpu.edu.cn.

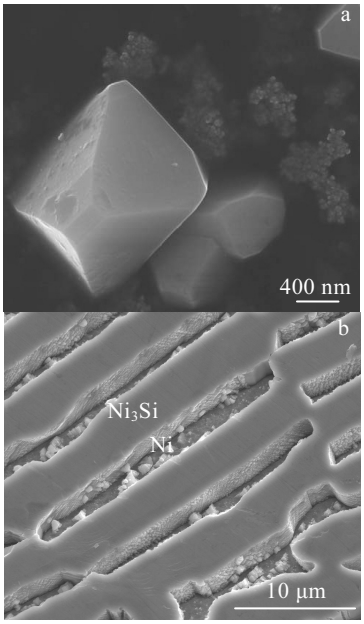


图 1　选择相溶解技术在微观形貌分析中的应用

Fig.1　Application of selective phase dissolution in microstructure analysis: (a) Si fire morphology formed by selective phase dissolution of Al matrix on Al-Si alloy[7]; (b) lamellar morphology formed by selective dissolved partial α-Ni phases on Ni-Ni_3Si eutectic alloy[8]

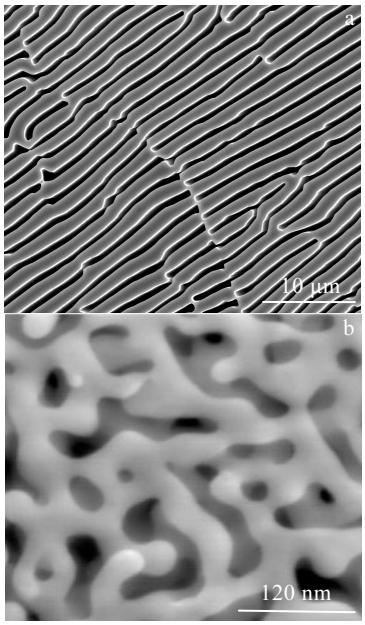


图 2　对比选择相溶解技术和去合金化制备的微/纳结构

Fig.2　Comparison of micro/nanostructures formed by selective phase dissolution and dealloying: (a) NiAl nanochannels formed by selective dissolution of Cr(Mo) phase on NiAl-Cr(Mo) eutectic alloy[14]; (b) Au nanopores formed by dealloying on Au-Ag alloy[9]

去合金化产生的纳米多孔结构在去合金化前并不存在于合金中，而是形成于去合金化过程中[10]。纳米孔的尺寸主要由去合金化过程和合金成分控制，在去合金化发生前很难预知纳米孔的结构形貌和尺寸，预制合金主要为单相固溶体，例如 Ag-Au[9]，Al-Au[11]，Zn-Ag[12]，Mg-Cu[13]等。选择相溶解技术所制备的微/纳结构往往具有一定的规则性，如图 2a 所示，选择相溶解 NiAl-Cr(Mo)共晶合金中的 Cr(Mo)相形成规则的 NiAl 纳米通道[14]；而去合金化所形成的微/纳结构往往具有图 2b 的纳米多孔特征[9]。

2　选择相溶解条件确定

选择相溶解技术分为化学选择相溶解和电化学选择相溶解，化学选择相溶解的最佳条件由电解质确定，而电化学选择相溶解的最佳条件由电解质和施加电位确定。相比于化学选择相溶解，电化学选择相溶解具有较强的可控性，且应用广泛。目前确定选择相溶解条件的方法分为 2 类：一类是依据电位-pH 图；另一类是依据组成相的极化曲线，但极化曲线往往在实验中获得，因而在实验前需制备组成相的单相合金以获取极化曲线。

对于 NiAl-Mo 伪共晶合金系，合金形貌为 NiAl 相和 Mo 相组成的纤维状共晶形貌。Frankel[15]等人将 Ni-H_2O 系、Al-H_2O 系和 Mo-H_2O 系电位-pH 图叠加获得 Ni-Al-Mo 系的电位-pH 图，如图 3a 所示。选择相溶解 Mo 相而钝化 NiAl 相的条件为：pH = 6 的醋酸盐缓冲液，施加 0.5 V_{SHE} 恒电位，在此条件下，NiAl 相中的 Al 原子被氧化为 Al_2O_3 覆盖在 NiAl 相表层形成钝化膜，阻止 NiAl 相进一步溶解，而 Mo 相直接发生腐蚀，以 $HmoO_4$ 形式进入溶液；选择相溶解 NiAl 相而 Mo 相免蚀的条件为：pH = 1 的盐酸（1 mol/L）溶液，施加 0.2 V_{SHE} 恒电位，在此条件下，Mo 相表层生成 MoO_2 氧化膜阻止其溶解，而 NiAl 相发生腐蚀。并依次确定了 NiAl-Re、NiAl-W 伪共晶合金的选择相溶解条件[16-18]。电位-pH 图能大致确定合金发生选择相溶解的条件参数范围和电化学反应机理，但仅仅通过电位-pH 图确定选择相溶解的条件参数存在一定局限性：第 1，目前的电位-pH 图主要是 Metal-H_2O 系，并未考虑中间相的特性，仅适用于 2 组成相为单质相的合金，且两相电化学性质差异较大；第 2，只简单考虑 pH 的影响（H^+离子），并未考虑强酸碱、弱酸碱及电解质中阴离子的作用（如络合和吸附作用）；

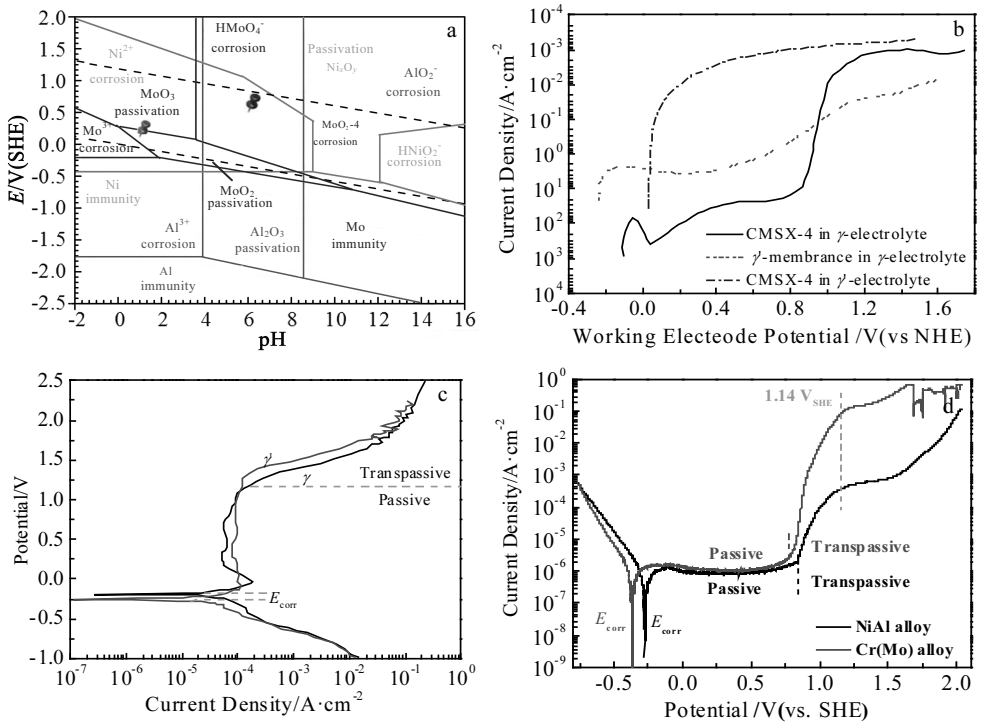


图 3　电位-pH 图和极化曲线

Fig.3　Curves of Pourbaix diagram and polarization: (a) combined Pourbaix diagram for the Ni-Al-Mo system[15]; (b) polarization curves of the CMSX-4 superalloy and γ′-membrane[19]; (c) polarization curves of the γ and γ′ single-phase alloys[20]; (d) polarization curves of the NiAl and Cr(Mo) single-phase alloys[14]

第 3，只能确定选择相溶解区域，并不能准确到某个点，无法确定最优值。

Ni-基高温合金主要由 Ni (γ)和 Ni_3Al (γ′)组成，德国学者 Rosler[19]等人研究了 Ni-基高温合金的选择相溶解过程，并在实验中分别测试了 Ni-基高温合金和 γ′模板的极化曲线，如图 3b 所示，初步想用极化曲线确定最佳腐蚀条件，却没有测试 γ 和 γ′单相合金的极化曲线，相关结果仅用来验证所选用的选择相溶解条件是合适的。后来，Lee[20]为了研究 Ni(γ)/Ni_3Al (γ′)两相合金中 γ 相的选择相溶解特性，测试了 Ni (γ)和 Ni_3Al (γ′)单相合金在 1%$(NH_4)_2SO_4$+1%$C_6H_8O_7$(质量分数)混合溶液中的极化曲线，如图 3c 所示，确定出选择相溶解 γ 相的最佳电位为 1.75 V_{SCE}。在此条件下，Ni 相发生溶解，而 Ni_3Al 相表层优先形成一层 AlO_x 钝化膜阻止其发生溶解，最终产生一种具有特殊表面的 Ni_3Al 微结构，这种结构提高了 Ni_3Al 的催化活性。最近，本课题组[14]在 NiAl-Cr(Mo)层片合金上实现了 Cr(Mo)相的选择性溶解，首先在醋酸盐缓冲液（pH=6）中分别测试 NiAl 和 Cr(Mo)单相合金的极化曲线，如图 3d 所示，确定出最佳腐蚀电位为 1.14 V_{SHE}。此外，结合上述 2 类方法分别确定了 NiAl-W[21]、Ni-Ni_3Si[22]两相合金的选择相溶解的条件，为成功提取微/纳结构确定了关键性参数。

3　微/纳结构的提取

选择相溶解技术应用的前提是合金中包含所需要的微/纳结构，很多工程材料本身或者经过特殊处理后内嵌多种微/纳结构，这就为选择相溶解技术制备微/纳结构提供了一个丰富的材料库。在实验前，可根据所需的微/纳结构选择合适的工程材料即可进行微/纳结构的提取。

3.1　纳米颗粒

纳米颗粒是一种常见的纳米结构，一些研究者利用选择相溶解技术从包含颗粒状析出相的两相合金中提取纳米颗粒。析出相的形貌和尺寸由基体与析出相的晶格参数失配控制，主要通过变换热处理工艺、调

节合金成分实现[23]。

对于 Ni-14.5% Si(原子分数)合金，当时效温度为 800 ℃，水淬形成的析出相为尺寸>100 nm 的立方形颗粒，当时效温度为 600 ℃时，析出相为<50 nm 的球形颗粒[24]。除了热处理，快淬和塑性变形也能在合金中产生纳米颗粒。Pigozzi[25, 26]利用选择相溶解技术在 Ni-Si 和 Ni-Al-Si 合金中提取出核-壳型 Ni_3Si 纳米颗粒，如图 4a 和 4b 所示，其内核为 Ni_3Si，外面包裹一层 SiO_2 膜，保护内核 Ni_3Si 免受腐蚀，SiO_2 膜形成于选择相溶解过程。这种核-壳型 Ni_3Si 纳米颗粒具有磁性，非常适合应用在磁共振成像、热疗和药物输送等领域。Mukherji[27]从 Ni-基高温合金中提取出尺寸<100 nm 的 Ni_3Al 纳米颗粒，如图 4c 和 4d 所示，颗粒边缘并不存在氧化膜，表明 Ni_3Al 纳米颗粒不具有核-壳型结构。

3.2　微/纳米丝、纳米片

一维金属纳米结构（包括纳米丝、纳米棒、纳米管和纳米片）一直被视为未来纳米器件的核心部件[28]。尽管其制备方法多种多样，但对于单晶金属纳米结构却很难实现，在此方面，选择相溶解技术却具有独特的优势。目前，利用选择相溶解技术制备微/纳米丝的研究主要集中在 Hassel 课题组，他们在定向凝固的棒状合金上选择相溶解基体相，释放出基体中镶嵌的超长纳米丝，该纳米丝属于单晶结构，完全不同于其他方法获得的多晶纳米丝，具有优良的光电特性[29-31]。

图 5a 为在定向凝固的棒状 Ag-Cu 共晶合金上选择相溶解 Ag 基体获得的 Cu 纳米丝，其直径 550 nm，合金的凝固生长速率为 25 μm/s，选择相溶解条件为：硼酸盐缓冲液(pH=9.2)+0.7 V_{SHE}。在此条件下，Ag 基体发生溶解，Cu 纳米丝表面先形成一层 Cu_2O 氧化膜，部分 Cu_2O 会进一步氧化形成 CuO 和 $Cu(OH)_2$ 氧化层，这种复合氧化层阻止了 Cu 纳米丝的溶解。调节凝固过程中的定向生长条件可使 Cu 纳米丝的直径分布在 300~650 nm 之间，延长溶解时间可使纳米丝的长度达到几微米[32]。图 5b 是在定向凝固的 Fe-2.3% Au (原子分数)共析合金选择相溶解 α-Fe 基体，获得的厚度在 25~30 nm，宽度在 200~250 nm，长度在 20~25 μm 的 Au 纳米带[31]。选择相溶解条件为：20 mL 高氯酸+180 mL 2-丁氧基乙醇组成的电解液，反应温度在 0 ℃，电位在 1.8~8 V_{SCE} 之间。并利用这种纳米丝，在 500~700 ℃范围内对比了其自由直立与躺在基板上 2 种状态的热稳定性，验证了最小表面自由能的驱动机理。图 5c、5d、5e 是在定向凝固的 NiAl-X(X=Re，Mo，W)伪共晶合金上选择相溶解掉基体相获得的 Re、Mo、W 纳米丝，其直径在几百纳米，而长度可达毫米级，长径比>1000[16-18]。NiAl 基体的溶解均是在 HCl/H_2O_2 (pH=1)溶液中进行，纳米丝的直径可以通过改变合金的定向生长速率来控制，例如，当生长速率从 1.4 μm/s 增加到 55.5 μm/s，W 纳米丝的直径则从 560 nm 减小到 290 nm。Fenster[30]已将 W 纳米丝制作为纳米丝 pH 探针，可用于超小孔、腐蚀坑和生物细胞内的 pH 测量。同时，超长的 Re、Mo、W 纳米丝具有良好的弹性模量和耐高温特性也可用于制作纳米级高温测试电极[17]、润湿性研究模型系统、纳米线机械测试系统和纳米盘电极阵列等[29]。

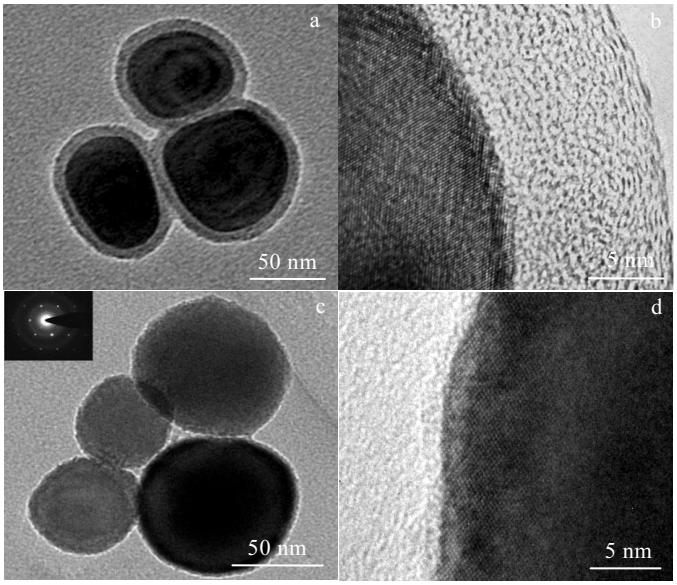


图 4　选择相溶解技术制备的纳米颗粒

Fig.4　Nanoparticles prepared by selective phase dissolution: (a, b) Ni_3Si nanoparticles[25, 26] and (c, d) Ni_3Al nanoparticles[27]

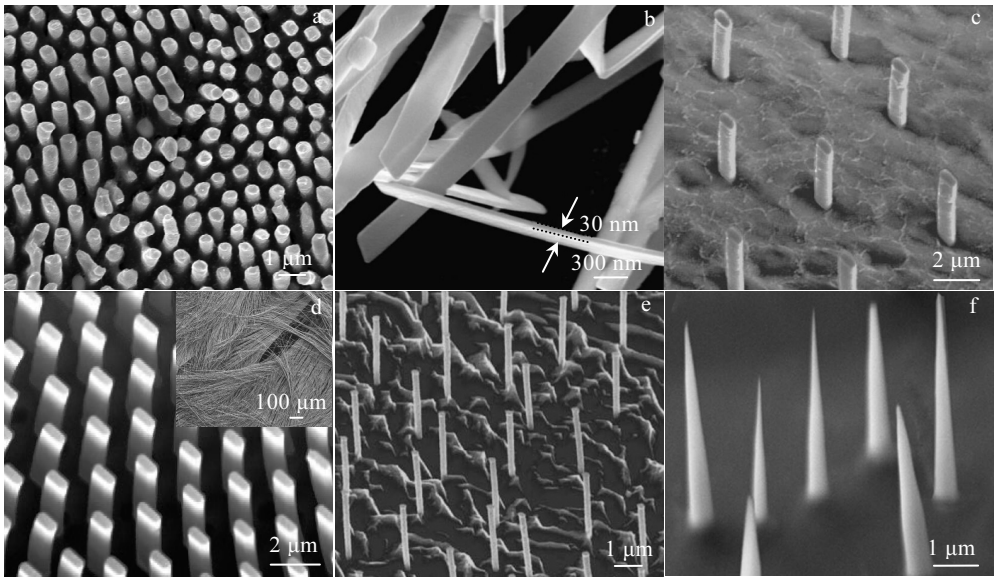


图 5　选择相溶解技术制备的纳米丝和纳米片

Fig.5　Nanowires and nanobelts prepared by selective phase dissolution: (a) Cu nanowires[32], (b) Au nanobelts[31], (c) Re nanowires[16], (d) Mo nanowires[18], (e) W nanowires[17], and (f) $TaSi_2$ tip arrays[36]

在国内，胡勤[33]等人也在定向凝固的 NiAl-Re 合金上提取出直径在 450~500 nm、长度不一的 Re 纳米丝。本课题组[34, 35]不仅利用选择相溶解技术在 NiAl-W 伪共晶合金上提取出 W 纳米丝，如图 6 所示，还发现纳米丝的形状并不是规则圆形，生长速率在 2~6 μm/s 范围产生的纳米丝为六角形，在 8~25 μm/s 为椭圆形，并且存在分支形态。Yang[36]和 Cui[37]分别利用 Bridgman 定向凝固技术和高梯度激光悬浮区熔技术制备出 Si-$TaSi_2$ 棒状共晶合金，随后在 HNO_3/HF=4 溶液中选择相溶解 Si 基体，最终形成多种尺寸的 $TaSi_2$ 尖锥结构如图 5f，并探究了其场发射性能，最大场发射电流密度 J_{max}=840 μA/cm^2，开启电场 E_{to}=4.9 V/μm。

3.3　微/纳孔和微/纳通道

多孔结构（微/纳孔和微/纳通道）作为一种新型功能材料，已被应用在催化剂，传感器，燃料电池，微流动控制等领域[38, 39]。最近，纳米孔已被引入到基因检测技术中，单个 DNA 链的序列特异性检测可以通过测量 DNA 穿过纳米孔产生的传输离子电流来反映[40]。但是，目前多采用去合金化制备纳米孔，这种纳米孔往往是无取向性的多孔结构[41]。随着选择相溶解技术在微/纳结构制备方面的应用，相继开拓出单向超深微/纳孔和微/纳通道，为微/纳结构制备和应用开辟了新方向。

Hassel[16-18]等人在选择相溶解 NiAl-*X*(*X*=Mo, W, Re)伪共晶合金系中 NiAl 基体获得纳米丝的过程中，也研究了将纳米丝溶解掉产生 NiAl 纳米孔阵列的过程，电解质为 pH=6 的醋酸盐缓冲液（室温），产生的纳米孔的直径与纳米丝直径相同，在几百纳米之间，孔深是沿着定向凝固过程的热流方向，如图 7a 所示。Cao 等[21]在 NiAl-W 合金上选择相溶解 W 丝形成直径为 220

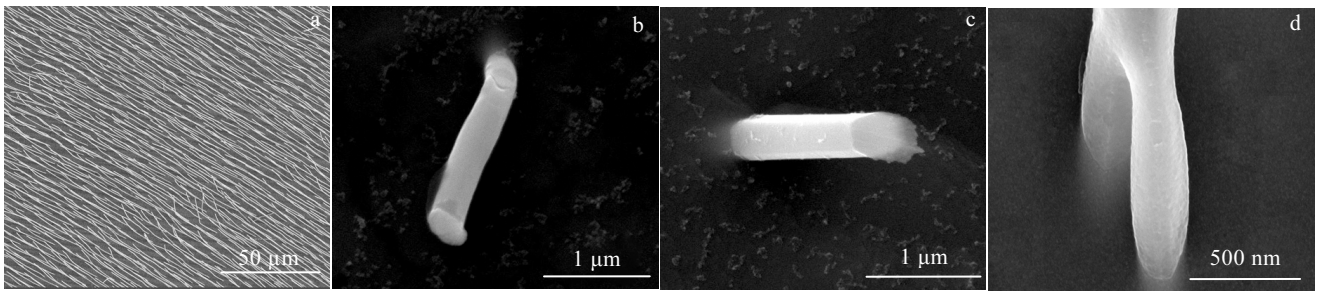


图 6　W 纳米丝及其形态

Fig.6　W nanowires and their morphologies[34]: (a) W nanowires, (b) elliptical, (c) hexagonal, and (d) branch

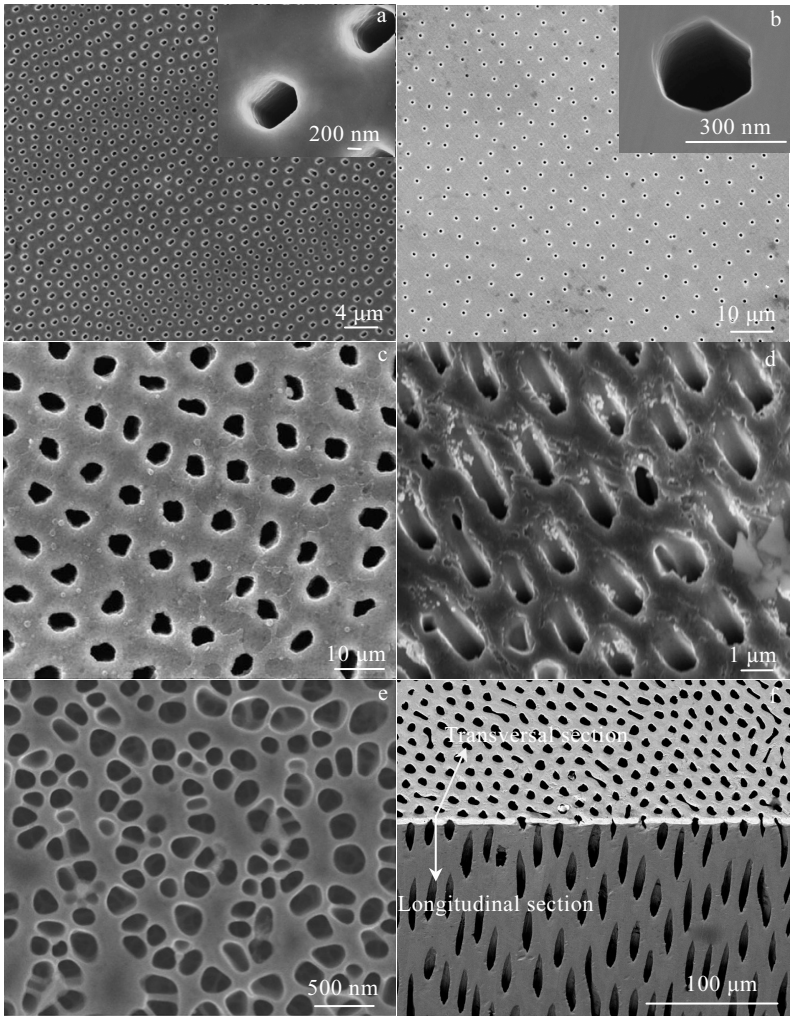


图 7　选择相溶解技术制备的微/纳孔

Fig.7　Micropores/nanopores fabricated by selective phase dissolution: (a, b) NiAl nanopores[18, 21], (c) Al micropores[42], (d) Ag nanopores[32], (e) nanoporous Fe-based metallic glass[38], and (f) Ni_3Si micropores[43]

nm，孔深可达 19.88 μm NiAl 纳米孔阵列，深径比可达 87，如图 7b 所示。Yasuda[42]在 10% HNO_3 溶液中将 Al-10% In(原子分数)单晶合金中的 In 丝溶解掉，形成了 Al 微孔，如图 7c 所示，微孔的直径在 1~20 μm 之间调控，深径比超过 50。Brittman[32]在 Ag-Cu 合金上选择相溶解 Cu 纳米丝形成 Ag 纳米孔，如图 7d 所示，纳米孔的直径在 300~700 nm 之间，溶解条件为：1 mol/L 醋酸盐缓冲液（pH=6），0.5 V_{SHE} 恒电压。Jin[38]等人在 Fe-Nb-B 复合材料上选择相溶解掉 α-Fe 纳米晶形成纳米多孔 Fe-基金属玻璃，如图 7e，电解质为 0.3 mol/L 的 H_3PO_4 溶液，纳米孔的形貌可以通过变换快速凝固条件进行调整，随着冷却速率从 15 m/s 增加到 30 m/s，纳米孔的尺寸从 200 nm 减小到 70 nm，孔深可达 300 nm。本课题组[43]在 Ni-Ni_3Si 棒状过共晶合金中选择相溶解 Ni 棒，使得 Ni_3Si 基体钝化，形成了超深径比可达 1000 的 Ni_3Si 微孔结构，如图 7f 所示，整个溶解过程在 pH=2 的弱酸盐混合溶液（质量分数为 2%柠檬酸+2%硫酸铵+1%酒石酸+体积分数为 2%丙三醇）中进行，施加 1.34 V_{SHE} 恒电位，并且随着溶解时间延长，孔的深度可进一步增加。

当合金中微/纳结构不是棒状而是层片时，利用选择相溶解技术便可提取出层片微通道结构。Ni-基高温合金（CMSX-4）是一种包含大量有序的析出强化 γ'相的高温结构材料，Rosler[19, 44]将这种合金进行热压处理，使得立方形的 γ'相发生滑移和变形呈现层片分布，然后采用电化学选择相溶解技术在 1%$(NH_4)_2SO_4$ 和 1% $C_6H_8O_7$ 混合溶液中溶解 γ 相，施加 1.3 V_{SHE} 的恒电位，形成 γ'微通道模板，如图 8a 所示，微通道的宽度在 250

nm 左右；或者在盐酸甲醇溶液中选择相溶解 γ'相形成 γ 模板，施加的电位为 0.3 V_{SHE}，但是 γ 模板腐蚀相对严重，如图 8b 所示，微通道的宽度在 500 nm 左右。Li [45]将高温合金 DD6 先经过高温蠕变+单向拉伸处理，使得立方形的 γ'相发生变形，获得一种类层片组织，然后选择相溶解 γ 相，获得如图 8c 所示的 γ'纳米通道结构。后来 Rosler 等人采用退火方法代替热压变形使 CMSX-4 产生类层片结构，然后溶解 γ 相制备出具有优良机械性能的 γ'模板[46, 47]。Ti-41%Al(原子分数)单晶合金具有 α_2-Ti_3Al/γ-TiAl 层片结构，Koizumi[48]采用不同的热处理工艺制备出 3 种层片厚度的 Ti-41%Al(原子分数)单晶合金，分别定义为 C（α_2 层片厚度为 1244 nm，γ 层片厚度为 438 nm，γ 相体积分数 26%），F（α_2 层片厚度为 107 nm，γ 层片厚度为 49 nm，γ 相体积分数 31.4%），VF（α_2 层片厚度为 42 nm，γ 层片厚度为 23 nm，γ 相体积分数 35.4%）试样，然后施加 0.4 V_{SCE} 电压，在 0.5 mol/L 的 NaCl 溶液选择相溶解层片 γ-TiAl 相，形成不同尺度的 α_2 层片纳米通道。为了提高层片的规则度，Wei[49]在 Ti-40%Al(原子分数)合金中适当引入位错，在对合金时效处理前先进行热锻处理，选择相溶解 γ-TiAl 层片后，获得规则的 α_2 层片纳米通道，如图 8d 所示，纳米通道宽度为 500 nm。

本课题组在层片 Ni-Ni_3Si 共晶合金上选择性溶解 Ni 相形成多种尺寸的 Ni_3Si 微通道，如图 8e 所示，微通道的宽度为几个微米，深度可达 1 mm[22]。并采用相同的方法在 NiAl-Cr(Mo)层片合金上获取具有纳米尺寸的 NiAl 微通道，如图 8f 所示，纳米通道的宽度为 620 nm，深度可达几百微米，具有超大深宽比[14]。这种层片微通道结构可用于发展具有金属/陶瓷或金属/聚合物层片结构的装置或器件。不难想象，利用选择相

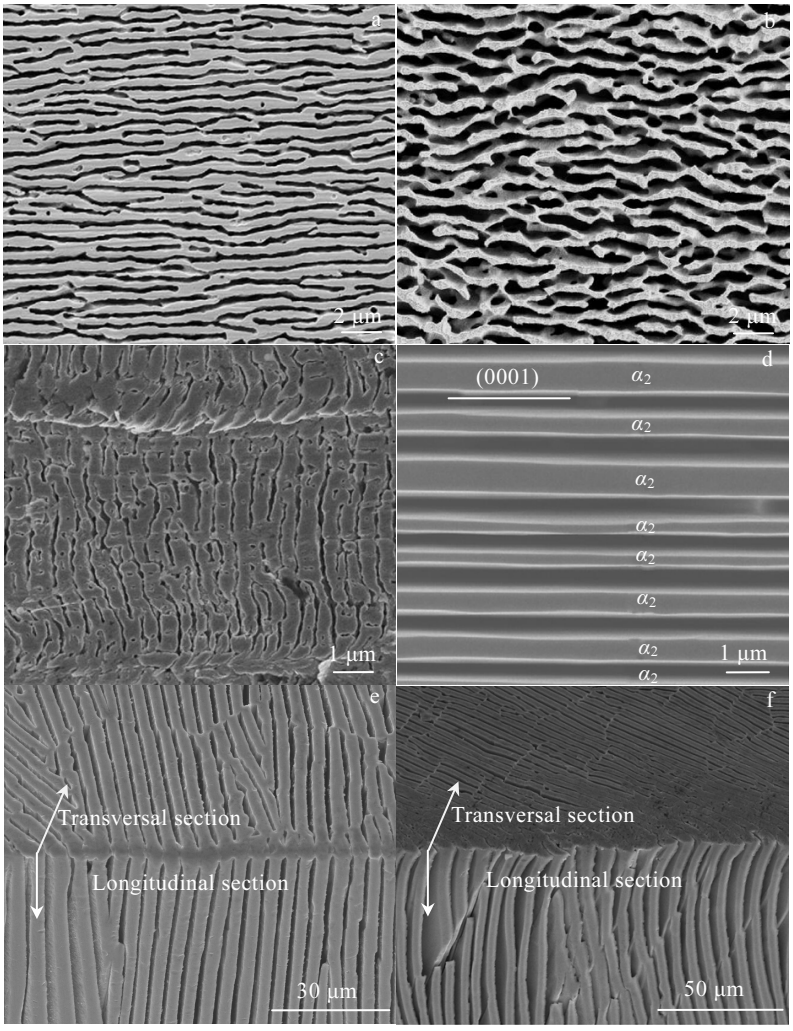


图 8　选择相溶解技术制备的微/纳通道

Fig.8　Micro/nanochannel fabricated by selective phase dissolution: (a, c) γ'-Ni_3Al nanochannel[19, 44, 45]; (b) γ-Ni nanochannel[19]; (d) Ti_3Al nanochannel[49]; (e) Ni_3Si microchannel[22]; (f) NiAl nanochannel[14]

溶解技术同样可以在层片二元 Al-Cu（Al 相和 Al_2Cu 相组成）[50]、Cr-Si(Cr 相和 Cr_3Si 相组成)[51]、Nb-Si(Nb 相和 Nb_3Si 相组成)[52]、Ti-Fe[53]和三元 Sn-40.5%Pb-2.6%Sb[54]共晶或过共晶合金上制备出微/纳通道。

将选择相溶解技术和去合金化结合可制备双级微/纳结构，利用选择相溶解技术形成微通道，去合金化技术形成纳米多孔结构，最终获得一种具有 2 种纳米尺寸多孔结构。Lu[55]首先利用熔融纺丝技术制备出 Al-19% Cu-(1-9)%Ti(原子分数)多相合金，如图 9a 所示，合金呈两相层片分布，主要由 α-Al 相和 Al_2Cu+Al_3Ti 相组成。随后，选择相溶解 α-Al 相，并使 Al_2Cu 和 Al_3Ti 相发生去合金化，形成层状纳米多孔 CuTi 双金属电催化剂，如图 9b 所示，这种材料具有优越的析氢活性，其从 H_2O 中产生 H_2 的速率比最先进的碳载铂催化剂快 2 倍。Zhang[56]等人在 5% HCl (质量分数)溶液中将快速凝固的 Al-30% Au(原子分数)合金（α-Al 相和 Al_2Au 相组成）中 α-Al 相选择性溶解，形成宽度几十到上百纳米的纳米通道，并使 Al_2Au 相发生去合金化形成直径在 60~80 nm 的多孔，最终制备出一种具有 2 种纳米尺寸的双级多孔 Au，如图 9c 所示。这种双级纳米结构可显著提高纳米过滤效率，使微流动传感器获得更快的响应时间和更高的灵敏度。

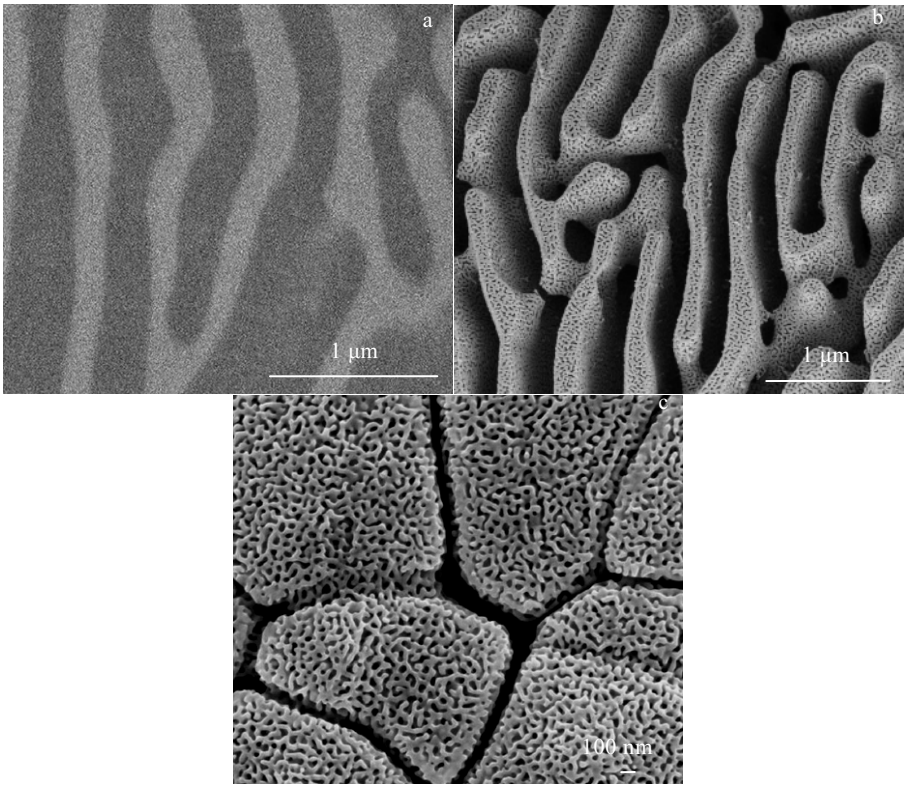


图 9　Al-Cu-Ti 合金及双级微/纳结构

Fig.9　Micro/nanostructures of Al-Cu-Ti alloy and bimodal: (a) Al-Cu-Ti alloy[55], (b) bimodal nanoporous CuTi[55], and (c) Au[56]

4　结束语

选择相溶解技术为微/纳结构制备开辟了新天地，制备出多种新型微/纳结构材料，尤其是在超长径比、超深宽比和单晶微/纳米结构方面具有独特的优势，是其他微/纳米技术所无法比拟的，理应得到重视和进一步发展。该方法将两相或多相合金作为模板库，结合材料处理方法调控微/纳结构尺寸，进而提取出不同形式和尺寸的微/纳结构，应用在不同微/纳结构需求场合。微/纳结构形成和调控都是在预制合金形成的过程中进行，方便实现微/纳结构的超大尺寸、批量化生产。目前，该方法可进一步推广到更多的两相或者多相合金体系，以制备出更多新型结构形式或材料的微/纳结构，但是调控微/纳结构形式的方法相对单一，并未开展过系统的研究，有待进一步发展。

参考文献　References

[1] Zhang J, Li C M. *Chem Soc Rev*[J], 2012, 41: 7016

[2] Kim D H, Kim W T, Park E S *et al*. *Prog Mater Sci*[J], 2013, 58(8): 1103

[3] Kuchibhatla S, Karakoti A, Bera D *et al*. *Prog Mater Sci*[J], 2007, 52: 699

[4] Mukherji D, Pigozzi G, Schmitz F *et al*. *Nanotechnology*[J], 2005, 16(10): 2176

[5] Kriege O H. *Trans ASM*[J], 1974: 220

[6] Michalcová A, Vojtěch D, Novák P. *Micron*[J], 2013, 45(2): 55

[7] Milenkovic S, Dalbert V, Marinkovic R *et al*. *Corros Sci*[J], 2009, 51(7): 1490

[8] Wei L F, Zhao Z L, Wang S Y *et al*. *Mater Lett*[J], 2016, 186: 375

[9] Erlebacher J, Aziz M J, Karma A *et al*. *Nature*[J], 2001, 410 (22): 450

[10] Erlebaeher J. *J Electrochem Soc*[J], 2004, 151(10): C614

[11] Zhang Q, Wang X, Qi Z *et al*. *Electrochim Acta*[J], 2009, 54: 6190

[12] Zhang C, Sun J, Xu J *et al*. *Electrochim Acta*[J], 2012, 63: 302

[13] Zhao C, Wang X, Qi Z *et al*. *Corros Sci*[J], 2010, 52: 3962

[14] Wei L F, Zhao Z L. *Corros Sci*[J], 2018, 138: 142

[15] Frankel D, Milenkovic S, Smith A J *et al*. *Electrochim Acta*[J], 2009, 54: 6015

[16] Hassel A W, Rodriguez B B, Milenkovic S *et al*. *Electrochim Acta*[J], 2006, 51(5): 795

[17] Hassel A W, Smith A J, Milenkovic S. *Electrochim Acta*[J], 2006, 52: 1799

[18] Hassel A W, Rodriguez B B, Milenkovic S *et al*. *Electrochim Acta*[J], 2005, 50: 3033

[19] Rosler J, Näth O, Jäger S *et al*. *Acta Mater*[J], 2005, 53: 1397

[20] Lee H, Demura M, Xu Y *et al*. *Corros Sci*[J], 2010, 52: 3820

[21] Gao J J, Zhao Z L, Wei L F *et al*. *J Electrochem Soc*[J], 2017, 164(9): C474

[22] Wei L F, Zhao Z L, Gao J J *et al*. *J Electrochem Soc*[J], 2017, 164(12): E332

[23] Doi M. *Prog Mater Sci*[J], 1996, 40(2): 79

[24] Pigozzi G, Mukherji D, Elerman Y *et al*. *J Alloy Compd*[J], 2014, 584: 119

[25] Pigozzi G, Mukherji D, Gilles R *et al*. *Nanotechnology*[J], 2006, 17(16): 4195

[26] Strunz P, Mukherji D, Pigozzi G *et al*. *Appl Phys A*[J], 2007, 88(2): 277

[27] Mukherji D, Müller R, Gilles R *et al*. *Nanotechnology*[J], 2004, 15(5): 648

[28] Tan Y W, Gu J J, Xu L H *et al*. *Adv Funct Mater*[J], 2012, 22: 1578

[29] Hassel A W, Rodriguez B B, Smith A J *et al*. *Phys Status Solidi B*[J], 2010, 247(10): 2380

[30] Fenster C, Smith A J, Abts A *et al*. *Electrochem Commun*[J], 2008, 10(8): 1125

[31] Milenkovic S, Nakayama T, Rohwerder M *et al*. *J Cryst Growth*[J], 2008, 311(1): 194

[32] Brittman S, Smith A J, Milenkovic S *et al*. *Electrochim Acta*[J], 2007, 53(2): 324

[33] Hu Qin(胡 勤), Liu Lin(刘 林), Zhao Zhilong(赵志龙) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(10): 1862

[34] Gao J, Zhao Z, Wei L *et al*. *J Mater Sci*[J], 2018, 53: 12 523

[35] Zhao Z, Gao J, Wei L *et al*. *Materials Manufacturing Processes*[J], 2017, 32(16): 1817

[36] Yang X Y, Zhang J, Su H J *et al*. *Corros Sci*[J], 2013, 75: 287

[37] Cui C J, Zhang J, Bo L *et al*. *J Cryst Growth*[J], 2007, 299(2): 248

[38] Jin Y, Li R, Xu H *et al*. *Scripta Mater*[J], 2017, 133: 14

[39] Sun F, Cai W, Li Y *et al*. *Adr Mater*[J], 2005, 17: 2872

[40] Wei R S, Pedone D, Zurner A *et al*. *Small*[J], 2010, 6: 1406

[41] Qiu H J, Peng L, Li X *et al*. *Corros Sci*[J], 2015, 92: 16

[42] Yasuda H, Ohnaka I, Fujimoto S *et al*. *Scripta Mater*[J], 2006, 54: 527

[43] Wei L F, Zhao Z L, Gao J J *et al*. *J Electrochem Soc*[J], 2018, 165(2): E45

[44] Rosler J, Mukherji D. *Adv Eng Mater*[J], 2003, 5(12): 916

[45] Li Y N, Xi Z P, Kang H P *et al. Intermetallics*[J], 2009, 17: 1065

[46] Hinze B, Rosler J, Schmitz F. *Acta Mater*[J], 2011, 59(8): 3049

[47] Rosler J, Näth O. *Acta Mater*[J], 2010, 58(5): 1815

[48] Koizumi Y, Sugihara A, Tsuchiya H *et al*. *Acta Mater*[J], 2010, 58: 2876

[49] Wei D X, Koizumi Y, Li Y *et al*. *Mater Design*[J], 2016, 98: 1

[50] Walker H, Liu S, Lee J *et al*. *Metal Mater Trans A*[J], 2007, 38: 1417

[51] Bei H, George E P, Kenik E A *et al*. *Acta Mater*[J], 2003, 51: 6241

[52] Ma Bole, Li Shuangming, Liu Lin *et al*. *Mater Sci Tech*[J], 2006, 14: 381

[53] Yang C, Kang L, Li X *et al*. *Acta Mater*[J], 2017, 132: 491

[54] Hu X W, Li S M, Gao S F *et al. J Alloy Compd*[J], 2010, 493: 116

[55] Lu Q, Hutchings G S, Yu W *et al*. *Nat Commun*[J], 2015, 6: 6567

[56] Zhang Z, Wang Y, Qi Z *et al*. *J Phys Chem C*[J], 2009, 113: 1308

Review on Preparation of Micro/nanostructures by Selective Phase Dissolution

Wei Lufeng[1, 2], Huang Yanfang[3], Zhao Zhilong[2], Liu Lin[4]

(1. Tianjin Navigation Instrument Research Institute, Tianjin 300131, China)

(2. School of Mechanical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(3. Wuhu Tongchao Precision Machinery Co., Ltd, Wuhu 241000, China)

(4. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Selective phase dissolution technology is a simple, economical and effective method for preparing micro/nanostructures, especially in the aspect of ultra-long-diameter ratio, ultra-deep-width ratio and single crystal micro/nanostructures. The principle is to extract micro/nanostructures in two-phase or multiphase alloys, and size control is mainly carried out during the formation of prealloys. Based on a clear distinction between selective phase dissolution and dealloying, the research progress of selective phase dissolution in the preparation of nanoparticles, micro/nanowires, micro/nanopores and micro/nanochannel structures were reviewed for the first time. Combined with the research work of our group, the technological process is improved, the application scope is broadened, and the types of micro/nanostructures are enriched, which lays a foundation for the wide application of selective phase dissolution in the preparation of micro/nanostructures.

Key words: selective phase dissolution; micro/nanostructures; nanowires; microchannel

---

Corresponding author: Wei Lufeng, Ph. D., Tianjin Navigation Instrument Research Institute, Tianjin 300131, P. R. China, E-mail: weilfeng@mail.nwpu.edu.cn