

液态金属脱合金反应及其应用的研究进展

余 圣¹, 郭 威^{1, 2, 3}, 黄润华¹, 吕书林¹, 吴树森¹

(1. 华中科技大学材料科学与工程学院, 材料成形与模具技术国家重点实验室, 湖北武汉 430074;
2. 西北工业大学, 凝固技术国家重点实验室, 陕西西安 710072; 3. 深圳华中科技大学研究院, 广东深圳 518057)

摘要: 液态金属脱合金反应 (Liquid Metal Dealloying, LMD) 是一种基于熔融金属液中合金各组分与金属液反应性不同 (混合焓正负关系) 而产生的一种选择性溶解反应, 是一种新型的多孔材料及复合材料的制备手段。本文首先从液态金属脱合金反应的概念和原理入手, 详细介绍了此反应应用于纳米多孔材料与金属基复合材料的制备案例。在多孔材料制备方面, 液态金属脱合金反应不仅可满足贱金属类纳米多孔材料的高效生产需求, 还可通过脱合金反应条件调控孔隙结构。在复合材料制备方面, 脱合金反应可使得析出相尺寸更加细小, 分布更加均匀弥散, 从而提高复合材料的综合力学性能。最后, 本文对液态金属脱合金反应的最新应用与机理研究进行了概述, 并对此类反应的未來应用进行了展望。

关键词: 液态金属脱合金; 多孔材料; 复合材料

作者简介:

余圣 (1998-), 硕士生, 研究方向为非晶合金及其复合材料。电话: 13476810286, E-mail: 13476810286@163.com

通讯作者:

郭威, 男, 副研究员。电话: 18627710273, E-mail: weiguo@hust.edu.cn

中图分类号: TG221

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977 (2024) 03-0321-16

基金项目:

国家自然科学基金 (No.52101138); 湖北省自然科学基金 (No.2023AFB798); 深圳市科技计划资助 (No. JCYJ20220530160813032)。

收稿日期:

2023-11-12 收到初稿,
2023-12-21 收到修订稿。

脱合金反应是一类普遍存在的选择性腐蚀现象。例如, 黄铜中由于锌元素的活性较强, 其在腐蚀性介质中会发生锌的选择性溶解, 从而形成层状或塞状脱锌现象, 使黄铜件强度降低, 缩短其使用寿命。同时, 这种选择性腐蚀也为多孔材料的制备提供了可能。脱合金反应已成为多孔材料制备的主要手段之一^[1-2]。例如, 银比金的电极电位更低, 当银-金合金浸入硝酸溶液时, 银会选择性地溶解进入溶液, 而剩余金元素则通过表面扩散形成纳米多孔结构。同样的原理还可制备纳米多孔Pt^[3]、Pd^[4]、Ag^[5]、Cu^[6-7]和Ni^[8]等。上述化学脱合金的基本动力学特征已被阐明, 通过孔隙度演化模型可预测纳米多孔结构的特征尺度 (韧带间平均距离)^[9-10]。在化学脱合金过程中, 未溶解元素会随着溶解元素的剥离而聚结成簇, 将未发生脱合金的内部区域暴露于化学介质中, 使得脱合金反应持续进行。同时, 反应过程中元素溶解与界面扩散是两种不同的竞争机制, 共同促进了稳定多孔结构的形成, 并决定了孔隙结构特征^[10]。

然而, 上述基于化学脱合金制备多孔金属具有应用局限性。由于其反应机理是基于元素的化学电位差异, 因此只适合于制备电极电位较高或化学性质较稳定的金属, 而不能制备诸如纳米多孔Fe、纳米多孔Ti等多孔材料。近年来, 一种液态金属脱合金反应被提出^[11], 其与化学脱合金法不同。液态金属脱合金法将液态金属作为反应载体, 利用浸入液态金属中合金元素与金属熔体间的混合焓差异 (正的混合焓代表二者不相溶或不反应; 负的混合焓代表二者可以相溶或反应), 选择性溶解合金中部分元素进入熔体, 而剩余元素形成连续多孔结构。例如, 1 000 °C时Cu在液态Ag中的溶解度为89% (原子百分比, at.%, 下同), 而Ni在液态Ag中的溶解度仅为0.5%, 将Cu含量为18%~87%的Cu-Ni合金浸入1 000 °C的液态Ag中时, 可明显观察到Cu会优先溶解。同理, Au-Cu合金浸入400 °C的液态Bi中, Au会优先溶解, 这是因为400 °C下Au在液态Bi中的溶解度约为39%, 而Cu的溶解度仅为2%左右。

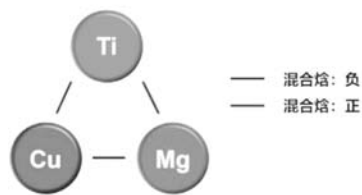
1 液态金属脱合金反应过程与原理

2011年, Wada等人重新引入液态金属脱合金 (Liquid Metal Dealloying, LMD)

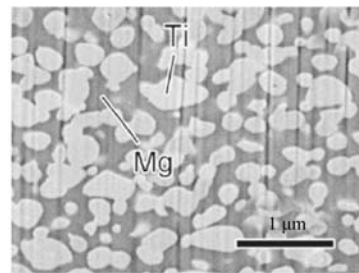
这一概念^[12-13]，其基本原理为：二元（A-B）合金中的元素B可溶于熔体C，但A不溶。当将A-B合金浸入熔体C中时，元素B会选择性溶解进入C中，并与A分离。原合金中由于体积变化而产生孔隙，反应后的C-B熔体进入孔隙内部，直至内部B元素完全溶解。反应完成后，会形成多孔状A，但孔隙内填充了C-B熔体（凝固后为C-B相组织）。后续利用酸碱腐蚀C-B相，便可获得多孔A。

Wada等人基于上述原理，利用液态Mg熔体选择

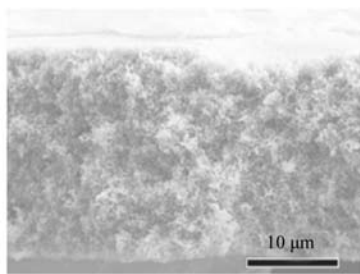
性溶解了Ti₃₀Cu₇₀合金中的Cu，成功制备了纳米多孔Ti^[13]。如图1a所示，由于Cu-Ti、Cu-Mg的混合焓为负（Cu与Ti、Mg之间可互溶或可反应），而Ti-Mg的混合焓为正（Ti与Mg之间难以混溶或难以反应）。当Ti-Cu合金浸入Mg熔体中时，Cu会从Ti-Cu合金中选择性溶解进入Mg熔体中，Ti-Cu合金中剩余Ti通过表面扩散逐渐形成三维连续结构，如图1b所示。最后使用硝酸溶液腐蚀掉Mg（Cu）相，便可制备得到孔隙率约为47%的纳米多孔α-Ti，如图1c-d所示。



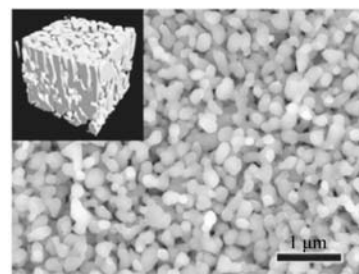
(a) Ti、Cu、Mg元素间的混合焓关系



(b) 脱合金反应完成后合金截面图像



(c) 经硝酸溶液腐蚀后得到的纳米多孔α-Ti



(d) 微观尺度下的纳米多孔α-Ti

图1 液态金属脱合金法制备纳米多孔Ti原理

Fig. 1 Principles of nanoporous Ti preparation by liquid metal dealloying

为进一步探究上述液态金属脱合金中多孔结构形成的动力学机理，Wada等人^[14]进行了系统性研究。他们将较厚Ti₅₀Cu₅₀合金浸入1 173 K的Mg熔体中进行脱合金反应30 s后，使用硝酸溶液进行腐蚀后发现样品横截面由三个不同的层组成，分别是TiCu（样品初始相）、Ti₂Cu和α-Ti。最外层的Cu浓度非常小，表明脱合金反应已经完成，而最内层的Cu浓度与初始浓度相当。上述结果从热力学上揭示了Ti₅₀Cu₅₀合金在Mg熔体中的脱合金反应过程，Cu浓度从样品内部到表面逐渐降低，并遵循Ti-Cu二元相图生成不同的Ti-Cu相^[15]。

与此同时，孔隙率也在随着Cu浓度的变化而改变：α-Ti层孔隙率最高，Ti₂Cu层孔隙率较低，而TiCu相是完全致密的，表明Cu浓度的降低是纳米多孔结构产生的基础。由于样品表面一侧与金属熔体接触反应时间最长，脱合金进行较为充分，在表面形成了约100 μm厚的α-Ti层。相比之下，样品内部与Mg熔体的接触时间较短，产生了Cu浓度较外层高的Ti₂Cu层。因此，Ti₅₀Cu₅₀合金在Mg熔体中的脱合金反应可分为两

步：致密TiCu相→多孔Ti₂Cu（第一次脱合金反应）与多孔Ti₂Cu→多孔α-Ti（第二次脱合金反应）。

为探究上述脱合金反应的动力学特征，Wada等人在不同温度下进行了一系列脱合金反应，并将反应层厚度（ l_x ）随反应时间 t 的变化进行了数据拟合，发现其满足下式：

$$l_x = k \left(\frac{t}{t_0} \right)^n \quad (1)$$

式中： t_0 为单位时间（1 s），用于使幂函数的参数 t/t_0 成为无量纲数， k 为速率常数， n 为反应指数。其中， n 值可作为脱合金速率关键控制因素的判断依据： n 约为0.5时，反应受扩散控制； n 约为1.0时，反应受界面反应控制。

Wada等人还通过下式拟合后计算了脱合金反应活化能：

$$k = k_0 \exp \left(- \frac{E}{RT} \right) \quad (2)$$

式中： k_0 是指（数）前因子， E 是反应活化能， R 是气体常数， T 为热力学温度（K）。计算后得到脱合金

反应产生 Ti_2Cu 层、 α -Ti层和总反应层的活化能约为35~45 kJ/mol。Katayama等人曾报道固体Cu在液态Mg中的溶解活化能约为32~40 kJ/mol^[16]，与上述脱合金反应活化能非常接近，表明影响多孔反应层形成的关键因素是Cu原子从Ti-Cu固体中溶解并扩散进入熔体。同时，还可发现脱合金反应活化能略高于Cu的溶解活化能，可能是由于脱合金反应过程中还存在不反应的Ti富集现象，阻碍了Cu原子的溶解扩散，提高了反应能垒。余圣等人^[17]验证了此机理，并发现通过外加超声的方式能够促进Cu原子的扩散，从而提高脱合金反应的进行。

2 基于液态金属脱合金反应制备多孔材料

纳米多孔金属在传感^[18]、储能^[19]和生物材料^[20]等领域具有广泛的应用前景。至今，研究学者已开发出多种纳米多孔金属的制备方法，如模板法^[21]、粉末烧结法^[22]、表面活性剂介导法^[23]和脱合金法^[24]。然而，化学脱合金法无法制备电极电位较低的多孔贱金属^[25-26]。相比之下，液态金属脱合金法则是利用合金组成元素与金属熔体间混合焓差异，可制备更多种类的多孔材料，且反应在熔体中进行，避免了合金氧化问题^[26]。下面就基于液态金属脱合金反应制备多孔材料的相关研究进行介绍。

2.1 多孔金属材料

2.1.1 多孔Fe及Fe合金

Wada等人^[27]利用液态金属脱合金法成功制备了纳

米多孔Fe。他们先将 $Fe_{30}Ni_{70}$ （原子比）预合金浸入Mg熔体中进行脱合金反应，生成Mg-Ni/Fe复合材料。反应完成冷却后，再于 3×10^{-3} Pa压力下将其加热到893 K并保温，使Mg-Ni相熔化脱离。制备得到的纳米多孔Fe组织如图2所示，韧带尺寸大小一致，孔隙分布均匀。与块状Fe相比，纳米多孔Fe表现出更加优异的甲烷化反应催化活性。

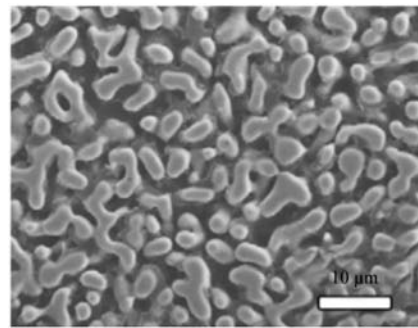
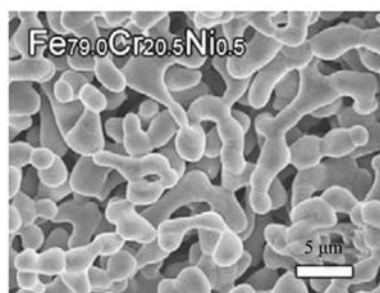


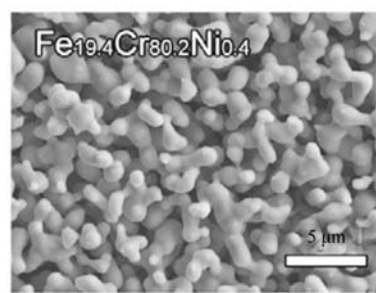
图2 $Fe_{30}Ni_{70}$ 合金与Mg熔体进行脱合金反应后制备得到的多孔Fe截面SEM图像

Fig. 2 SEM image of porous Fe prepared by dealloying $Fe_{30}Ni_{70}$ in Mg melt

此外，Wada等人还将 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{30}Ni_{70}$ 和 $(Fe_{0.2}Cr_{0.8})_{30}Ni_{70}$ 与Mg熔体进行脱合金反应，反应完成后将样品置于硝酸溶液中腐蚀，成功制备得到纳米多孔不锈钢，如图3所示。纳米多孔不锈钢具有连续的三维结构，由于二者成分不同，其韧带形态有所差异，因此可通过成分设计来控制其韧带尺寸。



(a) $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{30}Ni_{70}$ 合金



(b) $(Fe_{0.2}Cr_{0.8})_{30}Ni_{70}$ 合金

图3 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{30}Ni_{70}$ 合金与 $(Fe_{0.2}Cr_{0.8})_{30}Ni_{70}$ 合金分别与Mg熔体进行脱合金反应后制备得到的多孔不锈钢的表面SEM图像

Fig. 3 SEM images of porous stainless steels prepared by dealloying $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{30}Ni_{70}$ alloy and $(Fe_{0.2}Cr_{0.8})_{30}Ni_{70}$ in Mg melt

2.1.2 多孔Ti及Ti合金

纳米多孔钛作为气体/液体过滤器、气体存储/吸附介质、气体传感材料及生物医用材料，具有广泛的应用前景^[28]。Wada等人将 $Ti_{30}Cu_{70}$ 合金（原子比）浸入Mg熔体中进行脱合金反应后，制备得到Mg-Cu/Ti复合结构，再利用硝酸将Mg-Cu相腐蚀，成功制备得到多孔 α -Ti^[13]。同理，纳米多孔钛合金也可基于预合金与熔

体间的混合焓关系进行设计。例如，将Ti-Cr-Zr-Cu合金与Mg-Ca熔体进行脱合金反应可制备得到具有非平衡体心立方（BCC）相的纳米多孔钛合金^[12]。相较于 α -Ti，钛合金的机械强度、延展性和耐腐蚀性能均有所提高^[28]。图4展示了多孔钛合金（ β -Ti）与 α -Ti的微观组织，可以看出， β -Ti的韧带结构较厚且韧带间连接较好。相比之下， α -Ti韧带结构较薄，存在部分类

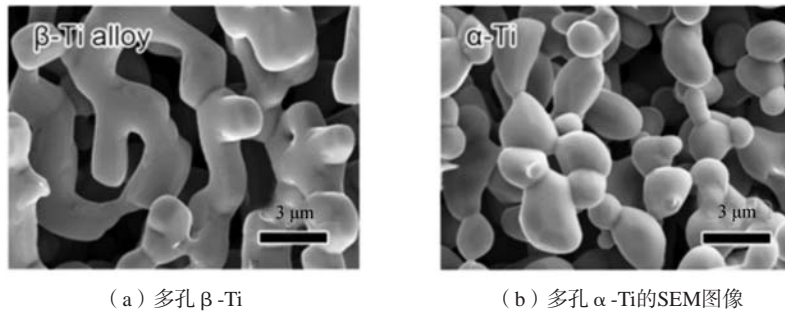


图4 利用液态金属脱合金反应制备得到的多孔 β -Ti与多孔 α -Ti的SEM图像
Fig. 4 SEM images of porous β -Ti and porous α -Ti prepared using liquid metal dealloying reaction

似缩颈的结构，可能是造成其力学性能低于 β -Ti的原因之一。

钛及钛合金具备良好的生物相容性、耐腐蚀性及耐磨性能，是一类极具前景的生物医用材料^[29]。然而，天然骨组织的弹性模量为10~30 GPa，而钛植入材料的弹性模量为110 GPa。这种弹性模量的不匹配会引发骨骼应力屏蔽效应，造成植入物松动^[30]。制备多孔钛合金可有效降低其杨氏模量，减少对种植体邻近骨组织的损伤，延长植入物的使用寿命^[31]。同时，具有纳米级表面的生物医学植入物可增加初始细胞附着概

率，具有更好的生物相容性，并可加速骨样结节形成的生物反应^[32]。

基于液态金属脱合金反应原理，Okulov等人^[33]将Ti-Zr-Cu合金与Mg熔体脱合金反应，经硝酸溶液腐蚀后，制备出具备三维连续结构的纳米多孔TiZr合金棒，如图5所示。样品由均匀分布的Ti和Zr元素组成，且相组成为单相 α -TiZr。

为研究通过液态金属脱合金制备的多孔TiZr细胞相容性，在HUCPV培养5天后进行LIVE/DEAD染色并与典型的生物材料Ti-6Al-4V合金进行对比。图6显示了

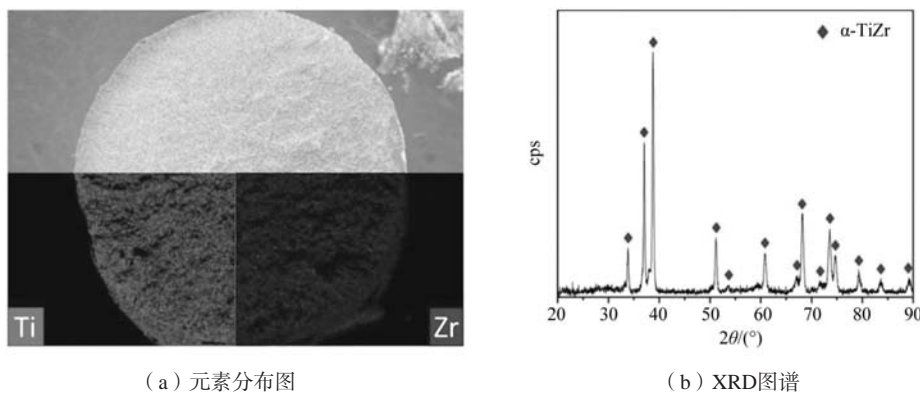


图5 多孔Ti₅₀Zr₅₀的元素分布图和XRD图谱
Fig. 5 Elemental distribution and XRD pattern of porous Ti₅₀Zr₅₀

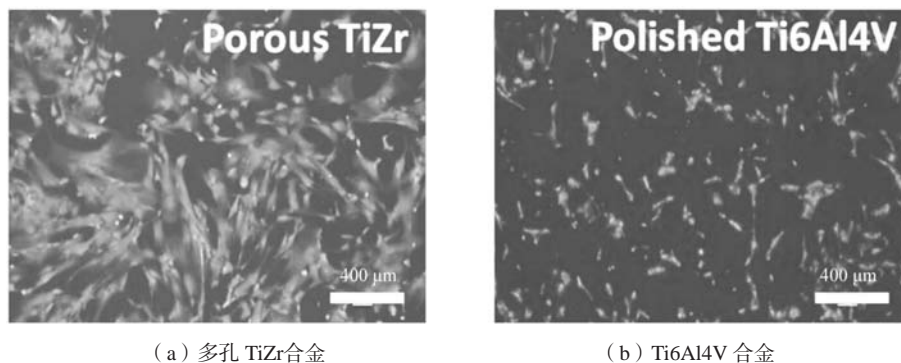


图6 多孔TiZr和Ti6Al4V合金上培养的HUCPV细胞的荧光图像。细胞培养5天后进行荧光LIVE（绿色）/DEAD（红色）染色。
Fig. 6 Fluorescence images of HUCPV cells cultured on porous TiZr and Ti6Al4V alloy. Fluorescence LIVE (green) /DEAD (red) staining was performed after 5 days of cell culture. Scale bar 400 μ m

多孔 TiZr 样品和 Ti-6Al-4V 合金的染色显微照片。每个样品上仅检测到少量红细胞（多孔 TiZr 上更少）。与 Ti-6Al-4V（对照）材料的抛光表面相比，在多孔 TiZr 材料的粗糙表面上可以发现更多存活（和扩散）的细胞。不同的细胞响应可能是由于不同表面粗糙度和不同化学成分造成的。与抛光表面相比，多孔材料的粗糙表面更有利于细胞粘附。

通过调整预合金成分，Okulov 等人制备出不同成分、不同孔隙率的纳米多孔 TiZr 合金，其杨氏模量为 7.3~15.1 GPa，屈服强度为 259~480 MPa，如图 7 所示^[33]。样品强度和刚度接近人类皮质骨，意味着该材料有机会应用于生物材料领域。

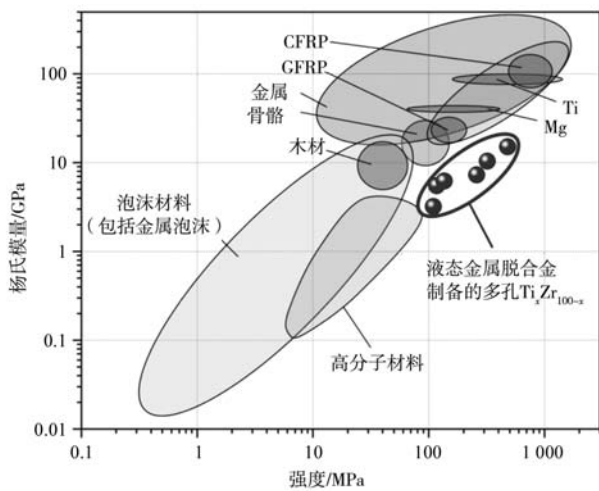


图7 杨氏模量-屈服强度的阿什比图

Fig. 7 Ashby plot of Young's modulus-yield strength

2.1.3 多孔Mg

多孔Mg是一种高阻尼材料，在被动阻尼及冲击防护领域有广泛应用前景^[34]。Okulov 等人^[35]将Ti₄₁Ta₉Cu₅₀（原子比）合金与Mg熔体进行脱合金反应后，利用氢氟酸溶液腐蚀后成功制备得到多孔Mg。其孔径尺寸范围为20 nm~9.4 μm，并且纳米多孔Mg的表面还被钝化形成了一层MgF₂，能够有效防止多孔Mg的快速氧化。此外，通过改变脱合金反应的时间和温度，或添加高熔点元素改变前体合金成分，能够调整多孔Mg的韧带形貌及孔径尺寸，使其满足不同条件下的应用。

2.1.4 多孔Nb

Nb₂O₅的相对介电常数高（ $\epsilon = 41$ ）^[36]，是一种应用前景广泛的新型电解电容器材料，其传统制备方法是通过高温烧结亚微米多孔钨粉得到，烧结过程中韧带尺寸会增大到微米级，使得比表面积急剧下降。因此，如何避免烧结来制备纳米多孔Nb成为了亟待解决的问题^[37]。

Kim 等人^[38]基于液态金属脱合金原理，将Ni₆₀Nb₄₀（原子比）与Mg熔体进行脱合金反应，反应完成后利用硝酸溶液进行选择性腐蚀，成功制备得到具有亚微米级孔隙结构的多孔Nb。图8为制备样品脱合金时间与单位质量的比电容和比表面积的关系图，其中性能最好的样品比表面积达到3.92 m²/g，其单位质量的比电容增加到500 000 μFV/g。为进一步提高比表面积，减小用作电容器的Nb韧带尺寸，将上述Mg熔体换为Mg-Ce熔体并优化脱合金反应条件后制备得到最小韧带尺寸为100 nm的多孔Nb，其比表面积增加到4.3 m²/g，单位质量的比电容增加到875 000 μFV/g。

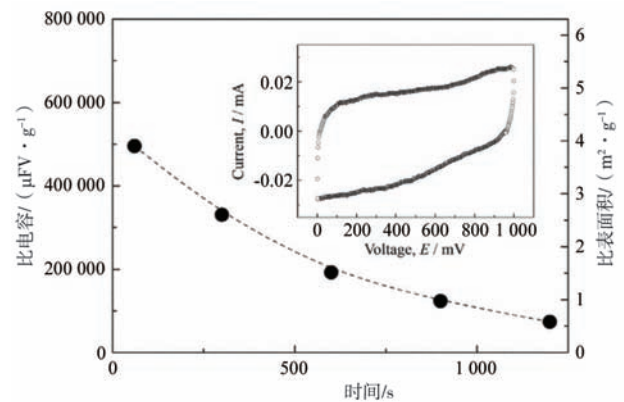


图8 Nb₂O₅的比电容CV/m和比表面积S/m与脱合金时间的关系图

Fig. 8 Dealloying time dependence of mass-specific capacitance CV/m, and specific surface S/m of dielectric Nb₂O₅

2.1.5 其他多孔金属

液态金属脱合金法除可制备上述具有代表性的标准电极电位较低的纳米多孔金属外，研究人员还将此反应的应用场景进行了拓展。例如，Wada 等人将CrNi合金与Mg熔体进行脱合金反应后经硝酸腐蚀制备得到了纳米多孔Cr^[27]；Okulov 等人将InPb与Ga熔体进行脱合金反应后用NaOH溶液腐蚀后制备得到纳米多孔Pb^[39]；Gaskey 等人将MoTi与Cu熔体反应后经CuCl₂+HCl溶液腐蚀后制备得到纳米多孔Mo^[40]，类似的，将MoTi改为NbTi或TaTi，也可成功制备纳米多孔Nb^[41]及纳米多孔Ta^[40]；Okulov 等人利用ZrCuAl合金与Mg熔体进行脱合金反应，经硝酸溶液腐蚀后制备得到纳米多孔Zr^[42]。上述纳米多孔金属在化学催化、生物医疗、电极储能方面具有广泛的应用前景。

2.2 多孔非金属材料

2.2.1 多孔Si

硅的理论锂容量约为4 200 mAh/g，为碳电极的10倍，是一种很有前途的锂离子电池（LIB）负极活性材料。然而，硅电极在嵌锂和脱锂过程中体积变化超过400%。嵌锂引起的较大体积变化使活性材料与集流

体之间的导电网络粉化, 循环性能迅速下降^[43]。伴随着Li嵌入的大弹性应变也显著减缓了锂化合物形成的动力学^[44]。为适应这种体积变化, 研究人员提出了如硅纳米复合材料^[45]、薄膜^[46]和纳米结构硅(包括纳米管^[47]、纳米线^[48]和纳米多孔结构)等优化策略。其中, 纳米多孔硅的孔隙内的开放通道能够充分缓冲材料的体积膨胀, 从而提升循环性能^[49-50]。然而, 传统的多孔硅电极制备方法(如模板法、薄膜沉积法)制备成本高、制备效率低且难以实现规模化, 限制了其发展。

2014年, Wada等人^[51]基于液态金属脱合金反应快速高效制备出纳米多孔Si材料。此工艺将Mg₂Si预合金浸入Bi熔体中, 进行脱合金反应, 制备了具有三维纳米多孔结构的Si(3DNP-Si)。上述3DNP-Si电极表现出极长的循环寿命和更高的库仑效率。3DNP-Si的容量(~1 000 mAh/g)约是目前锂离子电池碳质负极材料的三倍, 并且其可在此容量下保持超过1 500次的充放电循环, 远超传统的纳米硅颗粒。LMD反应可简易快速地制备大容量和高循环性的块状纳米多孔硅材料, 使得制造成本大幅降低, 有望运用于LIB大容量电极的规模化生产。

2.2.2 多孔石墨

多孔石墨是一种用途广泛的功能材料, 在氢气吸附^[52]、分子筛^[53]、过滤装置^[54]和锂离子电池^[55-56]、电容器^[57]等方面具有重要应用。传统的多孔石墨合成方法涉及高温催化、化学活化以及前驱体的碳化^[58-60], 包括卤化法、水热法和热分解法等。卤化法是将碳化物中的金属或类金属原子暴露在含卤素的气体中进行选择性腐蚀。在纯氯气中处理得到的碳虽然是高度无序和多孔的, 但通常含有残留的卤素或金属氯化物, 必须通过后续退火^[61-62]去除。水热分解法中前驱体与200~1 000 °C范围内的热高压水相互作用, 压力高达数百兆帕。该技术形成的碳结构因前驱体和加工条件而异, 难以控制。热分解法是利用碳的热稳定性, 使碳化物前驱体在真空或高温惰性气氛中转变为碳^[61]。尽管合成多孔碳材料的方法众多, 但制备具有可调孔径、窄特征尺寸分布且具有高石墨化程度的多孔碳材料仍是一个挑战。

约翰霍普金斯大学的Greenidge等人^[63]将陶瓷材料作为预合金, 运用液态金属脱合金法成功制备多孔石墨。他们通过将SiC样品浸入1 400 °C的Ge熔体中进行脱合金反应, 反应完成后使用硝酸溶液腐蚀去除固态Ge相后, 制备得到多孔石墨。图9为1 400 °C下通过液态金属脱合金法制备得到的多孔石墨SEM图像。基于上述方法制备的多孔石墨具有形态均匀、韧带尺寸可控、缺陷密度低等优点。

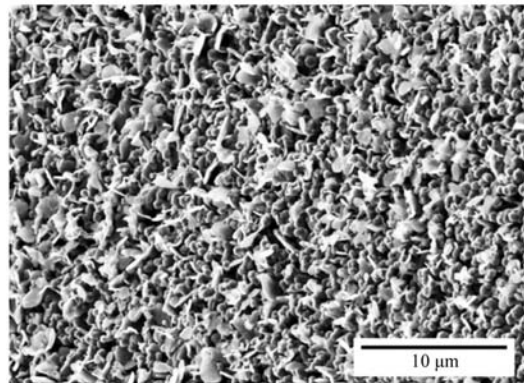


图9 利用LMD反应制备得到的多孔石墨SEM图像
Fig. 9 SEM image of porous graphite prepared using LMD reaction

2.3 孔隙结构的调控

多孔材料孔隙结构的关键参数包括韧带尺寸、孔隙率和孔径等, 这些参数影响着多孔材料的性能^[64]。研究表明, 利用液态金属脱合金反应制备多孔材料时, 其孔隙结构可通过预合金元素组成和脱合金条件(温度及时间)来调控^[65]。

2.3.1 孔隙率及孔隙尺寸

孔隙率是指孔隙体积与材料总体积的比值, 是材料渗透性的关键因素。孔隙率的大小决定了多孔结构中气体和液体的流动行为^[64]。利用液态金属脱合金制备得到的多孔材料孔隙率主要由预合金中的原子比例决定。Geslin等人^[66]对Ta-Ti合金在Cu熔体中的脱合金过程进行了模拟, 结果如图10所示。当Ti含量为95%(原子分数, 下同)时, 在Cu基体中会形成由随机分布的Ta团簇组成的球状结构。当Ti含量为85%时, Cu基体内部形成了由断开的Ta结构组成的丝状结构。当Ti含量低于75%时, 在Cu基体中形成了连续的Ta相网络。然而, 当预合金中可溶性元素含量过低时, 液态金属将很难渗透整个预合金, 导致无法形成必要的完整孔隙结构^[67]。因此, 预合金中的元素比例应控制在合适的范围内, 才能形成均匀且相互连通的多孔结构。在此前提下, 预合金中可混溶元素越多, 脱合金后产生的孔隙率越高。

脱合金温度和时间对孔隙率的影响有限。Zhao等人^[64]将Fe-Cr-Ni合金与Mg熔体进行脱合金反应时, 通过调整反应温度与反应时间建立了孔隙率与脱合金工艺参数间的数值关联, 如图11a所示。Joo等^[68]将Fe-Cr-Ni换为Fe-Co-Ni, 也做了同样的研究, 如图11b所示。通过上述结果可以看出, 孔隙率随预合金成分变化波动剧烈, 随脱合金温度的升高而略有增加, 但随脱合金时间的延长没有明显变化。

预合金中的组织均匀性也会影响最终孔隙率。

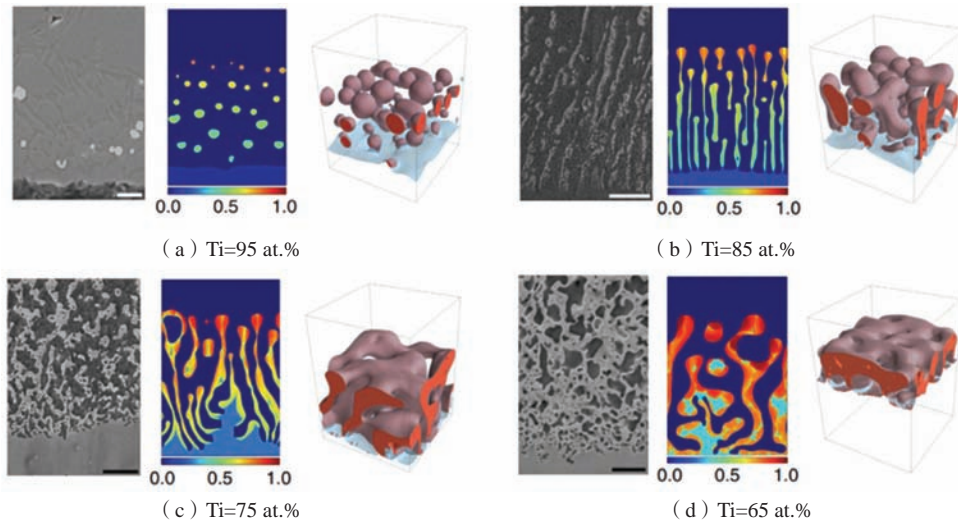
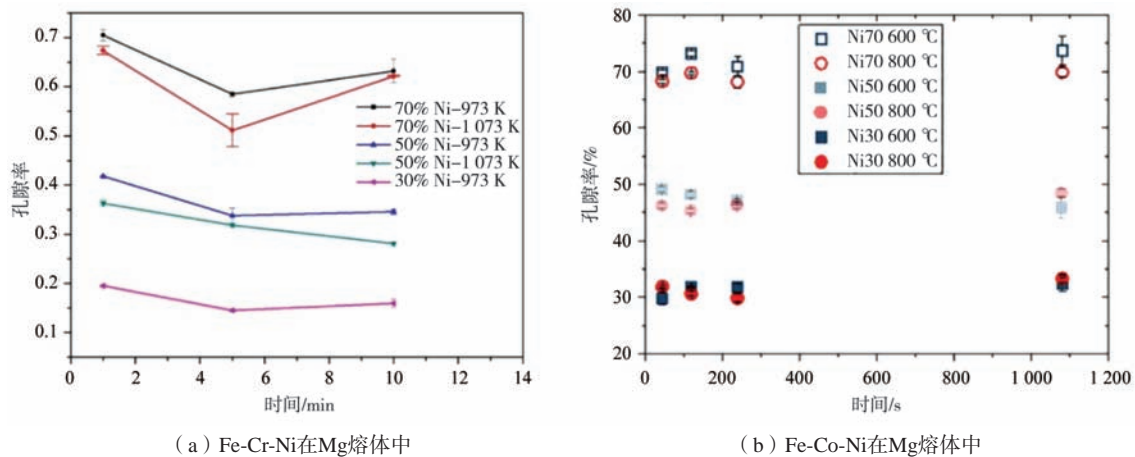


图10 不同Ti含量下Ta-Ti合金在Cu熔体中脱合金后的孔隙结构(试验及模拟结果)

Fig. 10 Pore structure of Ta-Ti alloys after dealloying in Cu melt at different Ti contents (experimental and simulation results)



(a) Fe-Cr-Ni在Mg熔体中

(b) Fe-Co-Ni在Mg熔体中

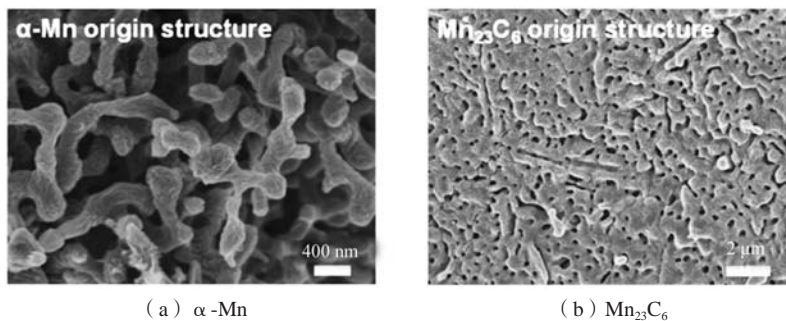
图11 脱合金反应后孔隙率与脱合金时间、温度和预合金成分的关系

Fig. 11 The relations between porosity and dealloying time, temperature and precursor composition

$Mn_{85}C_{15}$ 预合金是由 α -Mn和 $Mn_{23}C_6$ 组成,其在Bi熔体中脱合金后会形成两种不同形态的多孔C。孔隙率较高的部分(图12a)源自 α -Mn相,而孔隙率较低的部分(图12b)源自 $Mn_{23}C_6$ 相^[69]。

图13为Fe-Cr-Ni在Mg熔体中脱合金后孔隙率和平

均孔径与各项参数的关系。从图13a中可以看到,平均孔径随着孔隙率的增加而增加,同时也表明预合金的成分决定了平均孔径大小。与孔隙率不同,从图13b中可以看出,脱合金温度和时间对孔径也有很大影响,将在2.3.2节中详细讨论。



(a) α -Mn

(b) $Mn_{23}C_6$

图12 由 α -Mn和 $Mn_{23}C_6$ 相脱合金产生的多孔C的SEM图像

Fig. 12 SEM images of porous C produced by α -Mn and $Mn_{23}C_6$ phase via liquid metal dealloying

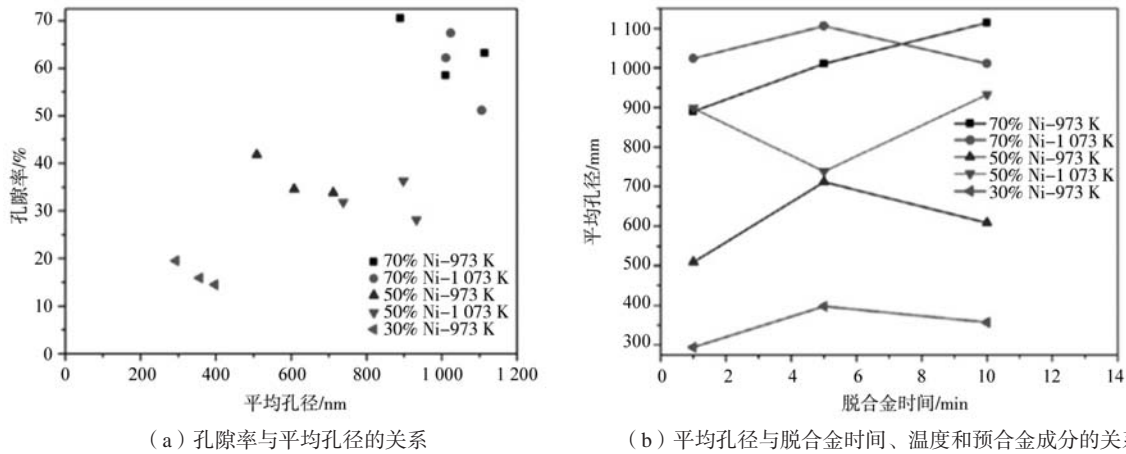


图13 Fe-Cr-Ni在Mg熔体中脱合金后孔隙率与平均孔径的关系, 平均孔径与脱合金时间、温度和预合金成分的关系

Fig. 13 The relation between porosity and average pore size and average pore size and dealloying time, temperature and precursor composition when Fe-Cr-Ni dealloyed in Mg melt

2.3.2 韧带尺寸

韧带尺寸会随着脱合金时间的延长与脱合金温度的升高而升高。例如, 随着脱合金温度和时间增加, 由TiZrCu预合金进行脱合金制得的多孔TiZr的组织如图14所示。相同脱合金温度下, 当脱合金时间从10 min增加到20 min时, 韧带尺寸从 $(1.34 \pm 0.27) \mu\text{m}$ 增加至 $(2.43 \pm 0.34) \mu\text{m}$ 。同样的, 当固定脱合金时间, 升高脱合金温度(1 073 K到1 173 K), 韧带尺寸从 $(1.34 \pm 0.27) \mu\text{m}$ 增加到 $(1.85 \pm 0.88) \mu\text{m}$ 。更进一步的, 韧带尺寸与脱合金反应时间之间可用公式(3)进行计算^[70-72]:

$$d^m = ktD_s \quad (3)$$

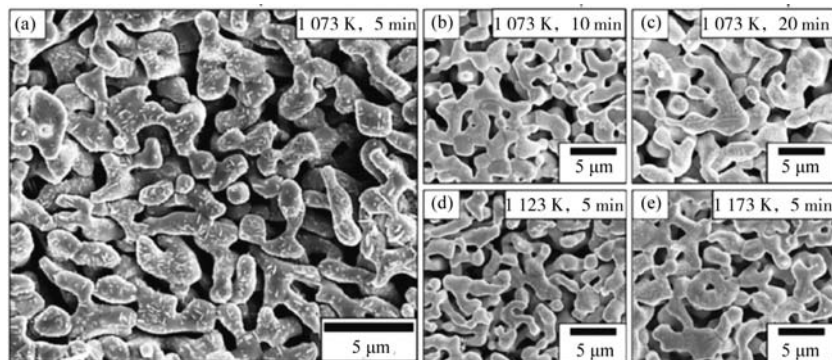
式中: d 是韧带尺寸, m 是粗化指数, k 是常数, t 是脱合金时间, D_s 是表面扩散系数。 D_s 和 T 之间可用Arrhenius方程, 即公式(4)表示:

$$D_s = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

式中: D_0 是指前因子。结合公式(3)与公式(4)可得公式(5)^[72]:

$$d^m = ktD_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (5)$$

可见, m 和 E 值对于分析粗化机制具有重要意义。表1总结了前期研究中不同脱合金体系的 m 和 E 。可以看



(a) $t=1\ 073\ \text{K}$, $T=5\ \text{min}$; (b) $t=1\ 073\ \text{K}$, $T=10\ \text{min}$; (c) $t=1\ 073\ \text{K}$, $T=20\ \text{min}$; (d) $t=1\ 123\ \text{K}$, $T=5\ \text{min}$; (e) $t=1\ 173\ \text{K}$, $T=10\ \text{min}$

图14 以 $(\text{TiZr})_{30}\text{Cu}_{70}$ 为前驱体, 采用液态金属脱合金法在不同工艺参数下制备多孔TiZr合金的SEM图像

Fig. 14 SEM images of porous TiZr prepared by liquid metal dealloying method using $(\text{TiZr})_{30}\text{Cu}_{70}$ as precursor under different process parameters

表1 不同脱合金体系的 m 和 E 值

Table 1 Values of m and E for different dealloying systems

脱合金反应体系	m	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	参考文献
Fe-Ni/Mg熔体	3.44	120	[75]
Ti-Cu/Mg熔体	4.04~4.84	157	[72]
Nb-Ni/Mg熔体	3.7~4.14	208	[76]
Ti-Nb-Ni、Ti-Mo-Ni、Ti-Ta-Ni/Mg熔体	3.44~3.61	301.8	[77]

到,几乎所有脱合金体系的 m 值都在4附近,说明脱合金介质中粗糙金属的表面松弛^[73-74],揭示了熔体中韧带粗化是通过不混溶元素的表面扩散发生的。

多孔Nb的粗化活化能计算为208 kJ/mol,非常接近真空中纯Nb的表面自扩散活化能(192 kJ/mol)^[78]。这两个值的差异可能是由于脱合金过程中,Nb周围的Mg原子阻碍了Nb原子的迁移。粗化活化能与不混溶元素表面自扩散的活化能密切相关。

韧带粗化导致的韧带颈部收缩降低了多孔结构的连通性,并破坏了样品的机械完整性^[67]。因此,应尽可能地抑制粗化。McCue等人^[67]将Ag($T_m=1\ 235\text{ K}$)和Bi($T_m=544\text{ K}$)添加到Cu($T_m=1\ 356\text{ K}$)熔体中以降低体系脱合金温度,抑制表面扩散并保持韧带在纳米尺寸。在 $\text{Cu}_{32}\text{Ag}_{68}$ ($T_m\approx 1\ 053\text{ K}$)熔体中获得了具有~100 nm韧带尺寸的多孔Ta。在 $\text{Cu}_{20}\text{Ag}_{40}\text{Bi}_{40}$ ($T_m\approx 873\text{ K}$)熔体中获得了具有~50 nm韧带尺寸的多孔Ta。此脱合金反应的活化能(能垒)较小,脱合金速率不会在较低熔体温度下发生明显降低。但是在Cu熔体中添加Ag和Bi会导致Ta的溶解度降低,需重新设计预合金各元素比例,避免不完全脱合金反应的发生。抑制韧带粗化的另一种手段是在预合金中添加高熔点金属。Mokhtari等人^[79]利用商业镍基高温合金Incoloy 825在镁熔体中的脱合金来制备纳米多孔FeCr。他们发现,在1 153 K的反应温度下保温1 h后样品的韧带尺寸约为0.7 μm ,小于早期报道^[65]中使用FeCrNi预合金,并在1 093 K下反应1 h后制备得到的多孔FeCr,韧带尺寸(~4.8 μm)。由于Incoloy 825含有1.6at.%~2.6at.%高熔点Mo元素,韧带表面的Mo原子可直接抑制韧带的生长。近期,基于高熵合金进行脱合金反应后的试验结果背离了等效温度与韧带尺寸的普遍关系^[77]。含75at.%可混溶Ni的TiVNbMoTa高熵合金在Mg熔体中进行脱合金反应时,只有Ni原子被选择性溶解,剩余五种不混溶元素原子重新排列成双连续结构。837 K下进行脱合金反应10 min后,形成的单峰

多孔结构中的平均韧带尺寸仅为10 nm。同时,此体系的 m 值在 3.44 ± 3.61 范围内,表明高熵合金的粗化也是由表面自扩散引起的,与纯金属和二元合金相同。但是,高熵合金的脱合金活化能约为302 kJ/mol,远高于其他体系。这可能是因为高熵合金中构成元素之间的原子尺寸差异增加了晶粒生长的活化能并减缓了扩散动力学^[80-81]。因此,纳米高熵多孔材料应具有很好的抗韧带粗化能力。

综上所述,基于合金组成元素与金属熔体间的混合焓差异可制备多种传统方法难以制备得到的多孔材料,如多孔Fe、Ti、Mg、Nb、Si和石墨等。多孔材料孔隙结构的关键参数(韧带尺寸、孔隙率和孔径)与材料元素组成、脱合金温度和时间有着紧密的联系。一般来说,预合金中的可溶元素含量必须控制在一定范围内才能形成连续的多孔结构,且其含量越高,脱合金后生成的多孔材料孔隙率越高。脱合金温度和时间对韧带尺寸影响更大,随着脱合金温度/时间的提高,韧带尺寸逐渐增大,而严重的韧带粗化将导致韧带颈部收缩,降低多孔结构的连续性,因此抑制韧带粗化是提高多孔材料性能的关键。

3 基于液态金属脱合金反应制备复合材料

Guo等人^[82]将LMD反应拓展到非晶复合材料的制备。他们通过将Zr-Ta二元预合金(固溶体)浸入Cu-Ag-Al熔体中,利用Zr与此熔体的混合焓为负,而Ta与其的混合焓为正的特点,使得Zr元素选择性地由预合金溶解进入熔体,得到Zr-Cu-Ag-Al熔体,同时Ta元素通过表面扩散,形成Ta颗粒分散其中^[56]。同时,通过预合金与熔体的配比设计,可使脱合金反应后的最终熔体(Zr-Cu-Ag-Al)成分恰好为目标非晶基体成分(具有高非晶形成能力),急冷后便可得到内生Ta相增强Zr基非晶复合材料。图15a为制备得到的非晶复合

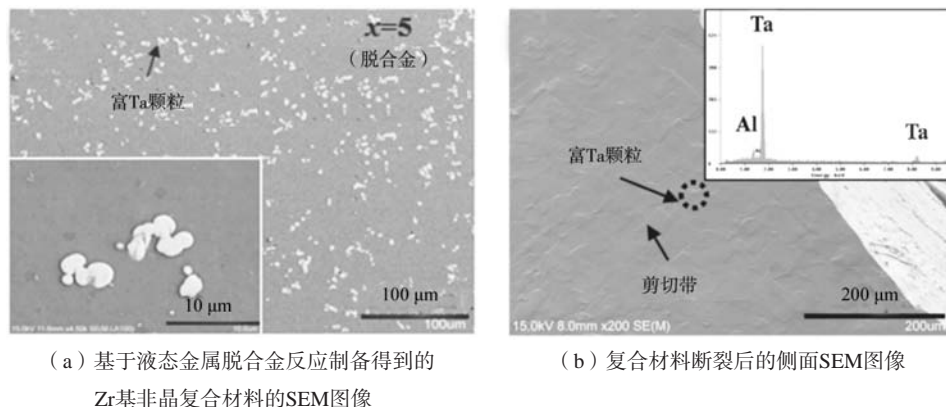


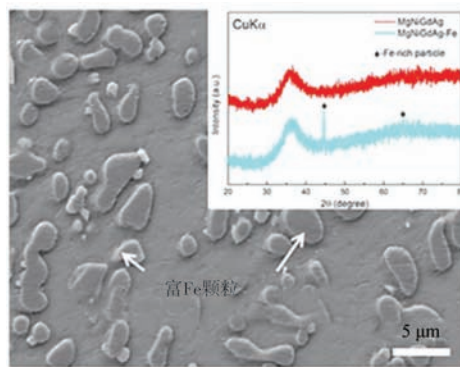
图15 基于液态金属脱合金反应制备得到的Zr基非晶复合材料的SEM图像和复合材料断裂后的侧面SEM图像

Fig. 15 SEM image of Zr-based amorphous alloy matrix composite prepared via liquid metal dealloying reaction and lateral surface of fractured composites

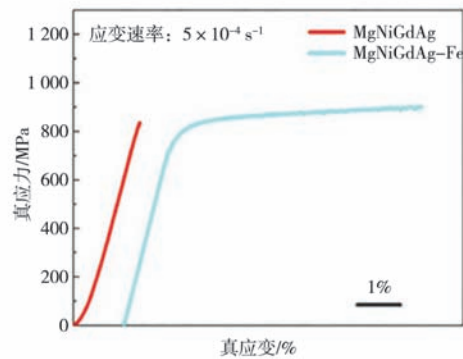
材料SEM图像，其中富Ta相均匀分散在非晶基体中。相较于基体合金而言，非晶复合材料的压缩断裂强度从1 794 MPa提高至2 180 MPa，塑性应变从0提高至7%。图15b为复合材料压缩断面的SEM图像，可以发现基体中的富Ta相会阻碍剪切带的迅速扩展，导致剪切带的分枝、偏转或增殖，形成多重剪切带。由于每条剪切带对应一定量的塑性形变量，多重剪切带的形成使得复合材料的室温塑性得到改善。

基于同样的设计理念，Shao等人^[83]利用液态金属脱合金将内生Fe颗粒引入到非晶基体中，成功制备得到具有较好塑性变形能力的镁基非晶复合材料。他们

将含有Fe-Ni相和Ni-Gd相的Ni-Fe-Gd预合金浸入Mg-Ag熔体中，由于脱合金反应，Fe-Ni相中的Ni会选择性溶解进入熔体，同时Ni-Gd相由于其反应活性而直接溶解到熔体中，共同形成Mg-Ni-Gd-Ag熔体（非晶基体）。Ni-Fe相中的Fe则通过扩散机制形成内生颗粒分布于金属熔体中，急冷后得到内生Fe颗粒增强MgNiGdAg非晶复合材料。如图16所示，富Fe颗粒均匀分布于非晶基体中。相较于纯非晶基体，复合材料具有更高的强度及塑性，强度由838 MPa提升至901 MPa，塑性由0提高至5.6%。



(a) 基于液态金属脱合金反应制备得到的镁基非晶复合材料SEM图像，插图为样品XRD图像



(b) 复合材料及对应基体合金的真应力-应变曲线

图16 基于液态金属脱合金反应制备得到的镁基非晶复合材料SEM图像，插图为样品XRD图像及复合材料及对应基体合金的真应力-应变曲线

Fig. 16 SEM images of Mg-based amorphous alloy matrix composites prepared via liquid metal dealloying reaction, inset shows XRD images of the samples and true stress-strain curves of the composites and corresponding matrix alloys

4 液态金属脱合金反应的近期发展

4.1 多级液态金属脱合金反应

Wada等人^[84]设计了一种两步液态金属脱合金技术，其原理如图17所示。首先，选用多组分A-（B₁，B₂）预合金和两种金属熔体，分别表示为C₁和C₂（A、B₁、B₂、C₁和C₂表示某种元素）。选择以上元素时需考虑满足以下条件：A与C₁和C₂均不混溶，B₁

与C₁混溶，B₂仅与C₂混溶。当将A-（B₁，B₂）预合金浸入C₁熔体中时，B₁将会选择性溶解进入熔体，形成具有单峰孔径分布的多孔A-B₂合金。在此基础上，继续将多孔A-B₂合金浸入C₂熔体中，此时B₂又会发生液态金属脱合金反应（第二步脱合金），B₂选择性溶解进入C₂熔体，在多孔A-B₂的韧带结构里再形成更加微观尺度的孔隙机构，即形成双级多尺度孔隙结构。由

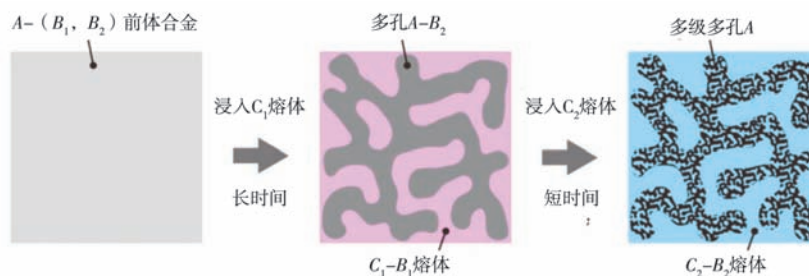
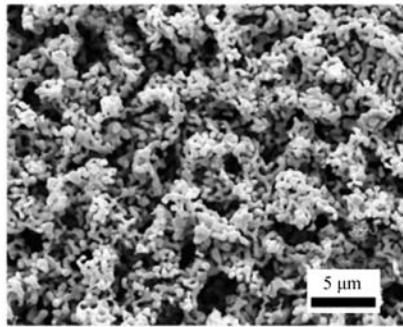


图17 两步液态金属脱合金过程示意图

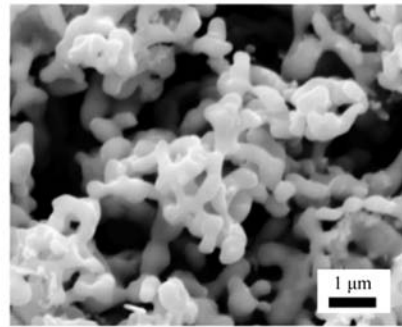
Fig. 17 Schematic illustration of the two-step liquid metal dealloying process

于韧带尺寸会随脱合金时间的延长而增加，因此第二步脱合金时间需进行控制，一般比第一步短得多，以便形成具有双峰孔分布的多级孔隙结构。

具体的，他们首先将Fe-Cr-Mn-Ni预合金浸入Mg熔体中20 min，然后再将反应后样品浸入Bi熔体中1 min，



(a) 低倍率



(b) 高倍率

图18 具有多级孔隙结构的纳米多孔Fe-Cr-Mn的SEM图像

Fig. 18 SEM images of nanoporous Fe-Cr-Mn with multi-level pore structure

4.2 液态金属脱合金与增材制造

Chuang等人^[85]提出将液态金属脱合金反应与增材制造相结合，其原理如图19所示。利用激光加热选择性地将脱合金介质金属粉末（“粘合剂”）和预合金粉末的混合物熔化到脱合金反应预定温度（高于粘合剂的熔点）。粘合剂粉末会熔化形成熔池，而预合金粉末则发生脱合金反应，部分元素溶解进入熔池中。留下多孔状颗粒分散在熔池中，冷却凝固后形成多孔颗粒增强的表面强化层。预合金颗粒尺寸控制在10 μm左右，可保证激光熔化过程中每个合金颗粒能够快速而充分地发生脱合金反应，最终形成多孔金属颗粒增强的金属基复合涂层。

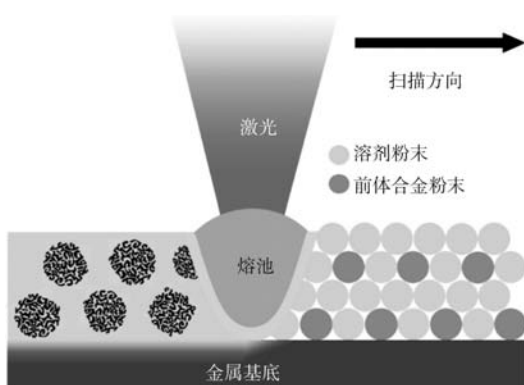


图19 液态金属脱合金反应与选择性激光熔化复合制备多孔颗粒增强金属基复合涂层的工艺示意图

Fig. 19 Schematic of the process for the preparation of porous particle-reinforced metal-based composite coatings by liquid metal dealloying reaction combined with selective laser melting

使得第一步脱合金后剩余组分Mn溶解入Bi熔体，并在第一步脱合金形成的较大尺度韧带结构内再形成分级细孔结构，如图18所示。所得分级多孔金属呈现出双峰孔分布特征，孔隙率和比表面积相较一步脱合金反应产物更高。

4.3 高熵合金的液态金属脱合金反应

Okulov等人^[87]将液态金属脱合金方法与高熵合金相结合，用于制备具有独特催化性能的多孔高熵合金。他们首先将 $(\text{TaMoNbV})_{25}\text{Ni}_{75}$ （原子分数）预合金与液态金属镁进行脱合金，利用硝酸水溶液腐蚀掉Mg相，制备了具有高比表面积的多孔 $\text{Ta}_{19.1}\text{Mo}_{20.5}\text{Nb}_{22.9}\text{V}_{30}\text{Ni}_{7.5}$ 高熵合金，其韧带尺寸约为 (69 ± 9) nm。同时，他们还探究了高熵合金在液态金属脱合金反应过程中的机制与结构演化^[88]。他们将TiVNbMoTa高熵合金与Mg熔体进行脱合金反应，发现在液态金属脱合金过程中，多组分高熵合金表现出两种不均匀的脱合金现象。首先，与整体脱合金相比，通过晶界的脱合金动力学（由红色箭头所示）明显更快（图20a）。其次，FCC相的脱合金速度比HCP相更快（图20a中白色箭头标记）。预合金的脱合金反应区内，FCC相完全脱合金，而HCP相几乎没有发生脱合金反应（图20a、b）。在预合金样品表面附近观察到了HCP相脱合金过程的一些痕迹（图20c）。可以看到，HCP相仍然保留部分形态，而FCC相已被Mg熔体完全渗透（图20b）。因此，HCP相对Mg熔体具有比FCC相更高的化学稳定性。

Joo等人^[89]探究了TiVNbMoTa高熵合金在液态金属脱合金反应中的相结构演化过程及反应机理。他们在脱合金反应层提取母晶粒的欧拉角，并使用相变晶体学实验室软件（PTCLab）预测潜在变体的晶体取向，最后将试验测量的极图（PF）与预测的极图进行比较来分析相变过程。图21为900 °C下脱合金反应2 min后，预合金样品反应前沿的EBSD图像，可以看到，在

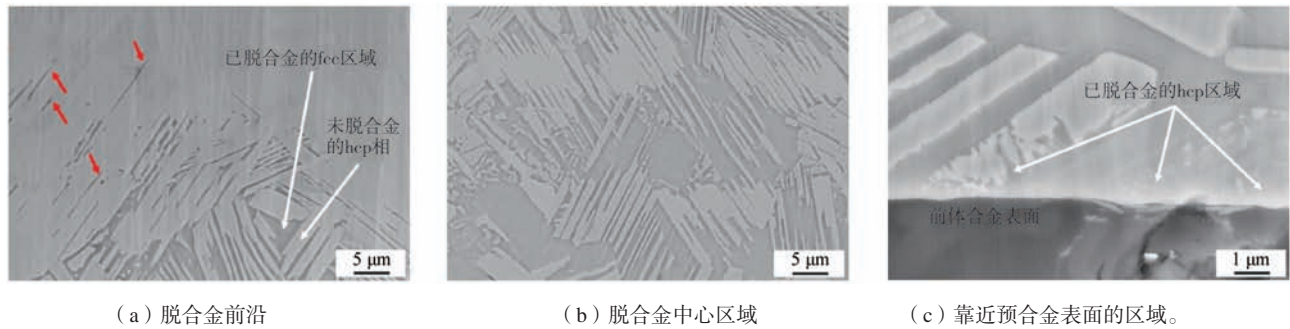


图20 在 600 °C 脱合金 10 min 后获得的 Mg/HEA 复合材料的 FE-SEM 图像 (红色和白色箭头分别表示通过界面和面心立方相的两种不同的不均匀脱合金现象)

Fig. 20 FE-SEM images of Mg/HEA composite obtained from the homogenized precursor dealloyed at 600 °C for 10 min

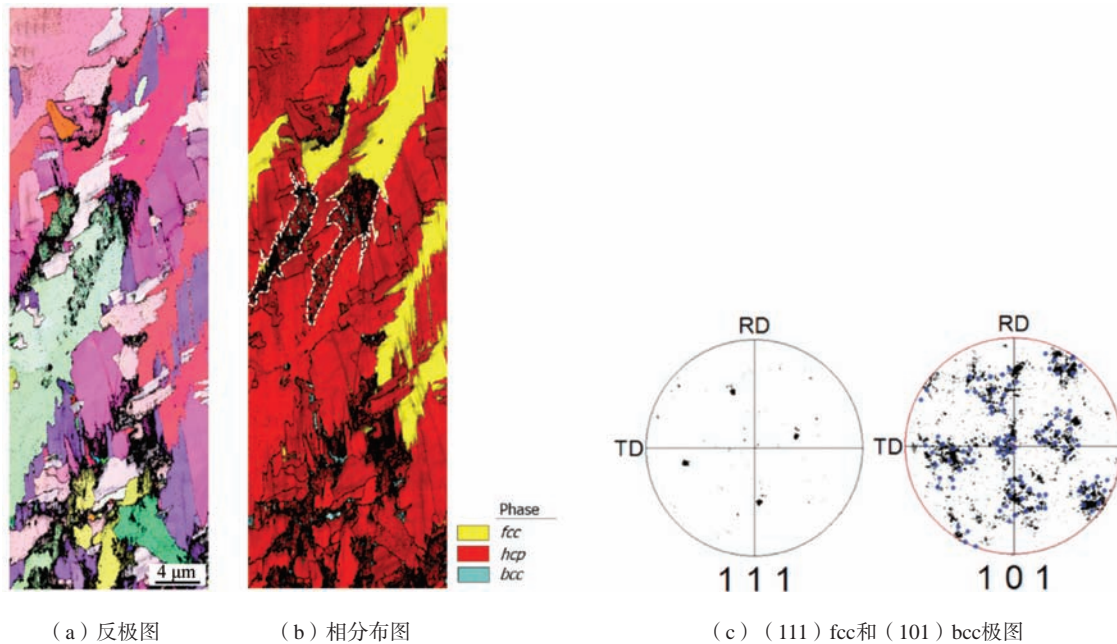


图21 900 °C 下脱合金反应 2 min 后, 预合金样品反应前沿的 EBSD 分析 [(101) bcc 极图中的蓝色圆圈代表使用 PTCLab 通过 Kurdjumov-Sachs 取向关系计算出的变体取向]

Fig. 21 EBSD analysis at the reaction front of 900 °C after 2 min precursor sample

脱合金速率较慢的反应前沿, 预合金的 FCC 相区域 (由图 21b 相图上的白色虚线表示) 演化为微小的 BCC 韧带和异常的 HCP 韧带。预合金中的 FCC 晶粒和 BCC 韧带的晶体关系由它们的极图证明 (图 21c), 可以看出, Kurdjumov-Sachs 取向关系 (K-S OR) 控制着溶解诱导转变。因此, 他们得出结论: 此条件脱合金反应中, 高熵合金中的 FCC 晶粒转变为异常大的 HCP 韧带和微小的 BCC 韧带。新形成的异常 HCP 韧带通过溶解现象进一步转变为更小的 BCC 韧带, 即存在 FCC → HCP → BCC 的多步脱合金机制。这种现象可归因于五种不混溶元素的组成复杂性和 HEA 的缓慢扩散效应。

6 总结与展望

本文主要介绍了液态金属脱合金 (LMD) 的发展

历史、热力学及动力学特征及其在制备纳米多孔金属及金属基复合材料方面的应用。本文的主要内容总结如下。

(1) 不同于传统电化学脱合金, LMD 将液态金属作为反应载体, 利用浸入液态金属中合金元素与金属熔体间的混合焓差异, 选择性溶解部分元素进入熔体, 而剩余元素形成连续多孔结构, 可制备电化学脱合金难以得到的易腐蚀多孔材料。

(2) 利用 LMD 制备的多孔材料的孔隙结构主要受预合金中元素含量、脱合金温度与时间等因素有关。在合适的成分范围内, 预合金中混溶元素越多, 脱合金反应后样品的孔隙率越高。同时, 韧带尺寸会随脱合金时间和温度的增加而增加。

(3) LMD 可应用于金属基复合材料的制备中,

引入的第二相与基体之间的结合强度相较于外加法更高。随着液态金属脱合金反应的研究不断深入, 近期还出现了多级LMD制备多级孔隙结构、LMD与增材制造相结合制备多孔金属颗粒增强的金属基复合涂层及LMD制备多孔高熵合金材料等研究动态。

基于LMD可实现低成本下制备得到具有优异物理

性能的多孔金属及金属基复合材料。然而, 在脱合金过程中晶界可能会发生分离^[86], 因此制备纳米多孔金属时如何保持多孔材料的机械完整性是亟需解决的问题。同时, 对于通过LMD制备得到的多孔金属及复合材料在多种不同应用背景下的性能表征等还需深入。

参考文献:

- [1] 许庆彦, 熊守美. 多孔金属的制备工艺方法综述 [J]. 铸造, 2005 (9): 840-843.
- [2] LIU X, LI Y, ZHANG H, et al. Pore structure analysis of directionally solidified porous copper [J]. China Foundry, 2020, 17: 325-331.
- [3] GUO W, CHENG L, GAO X, et al. Hierarchical porous Pt/ZrO₂ nanoframe work for efficient oxygen reduction reaction [J]. ACS Catalysis, 2023, 13 (8): 5397-5405.
- [4] 牛凤娟, 易清风, 刘云清. 金修饰纳米多孔Pd催化剂对甲酸氧化的电催化活性 [J]. 中国有色金属学报, 2011, 21 (8): 1974-1979.
- [5] PARK J Y, DONG W J, JUNG S M, et al. Oxygen reduction reaction of vertically-aligned nanoporous Ag nanowires [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 298: 120586.
- [6] SHI H, DAI T Y, WAN W B, et al. Mo/Co N C Hybrid nanosheets oriented on hierarchical nanoporous Cu as versatile electrocatalysts for efficient water splitting [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31 (28): 2102285.
- [7] 周琦, 周全, 臧树俊, 等. Mg-Cu 合金成分对去合金化制备纳米多孔铜结构的影响 [J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2015, 20 (4): 603-608.
- [8] SUN X, ZHENG D, PAN F, et al. 3D nanoporous Ni@ NiO/metallic glass sandwich electrodes without corrosion cracks for flexible supercapacitor application [J]. Applied Surface Science, 2021, 545: 149043.
- [9] NIAUZORAU S, SHARSTNIUO A, SAMPATH V K, et al. Electroless dealloying of thin-film nanocrystalline Au-Ag alloys: Mechanisms of ligament nucleation and sources of its synthesis variability [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14 (15): 17927-17939.
- [10] LI Y, NGO-DINH B N, MARKMANN J, et al. Evolution of length scales and of chemical heterogeneity during primary and secondary dealloying [J]. Acta Materialia, 2022, 222: 117424.
- [11] HARRISON J D, WAGNER C J A M. The attack of solid alloys by liquid metals and salt melts [J]. Acta Metallurgica, 1959, 7 (11): 722-735.
- [12] WADA T, SETYAWAN A D, YUBUTA K, et al. Nano- to submicro-porous beta-Ti alloy prepared from dealloying in a metallic melt [J]. Scripta Mater, 2011, 65 (6): 532-535.
- [13] WADA T, YUBUTA K, INOUE A, et al. Dealloying by metallic melt [J]. Mater Lett, 2011, 65 (7): 1076-1078.
- [14] TSUDA M, WADA T, KATO H. Kinetics of formation and coarsening of nanoporous α -titanium dealloyed with Mg melt [J]. Journal of Applied Physics, 2013, 114 (11): 113503.
- [15] TURCHANIN M, AGRAVAL P, ABDULOV A J P M, et al. Thermodynamic assessment of the Cu-Ti-Zr system. I. Cu-Ti system [J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2008, 47 (5): 344-360.
- [16] KATAYAMA H G, MOMONO T, DOE M, et al. Dissolution rate of stationary solid copper cylinder into molten Al-Cu and Mg-Cu alloys [J]. ISIJ international, 1994, 34 (2): 171-176.
- [17] 余圣, 张震, 赵觅, 等. 不同超声处理时间下Ti-Cu合金在镁熔体中的脱合金反应 [J]. 铸造, 2022, 71 (5): 592-597.
- [18] WITTSTOCK A, BIENER J, BÄUMER M J P C C P. Nanoporous gold: a new material for catalytic and sensor applications [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010, 12 (40): 12919-12930.
- [19] QIU H J, KANG J, LIU P, et al. Fabrication of large-scale nanoporous nickel with a tunable pore size for energy storage [J]. Journal of Power Sources, 2014, 247: 896-905.
- [20] 张中太, 林元华, 唐子龙, 等. 纳米材料及其技术的应用前景 [J]. 材料工程, 2000 (3): 42-48.
- [21] 杨雪娟, 刘颖, 李梦, 等. 多孔金属材料的制备及应用 [J]. 材料导报, 2007, 21 (F05): 380-383.
- [22] MALYUKOV S, SAYENKO A, KIRICHENKO I J S. Laser sintering of a TiO₂ nanoporous film on a flexible substrate for application in solar cells [J]. Semiconductors, 2016, 50 (9): 1198-1202.
- [23] WANG L, WANG H, NEMOTO Y, et al. Rapid and efficient synthesis of platinum nanodendrites with high surface area by chemical reduction with formic acid [J]. Chemistry of Materials, 2010, 22 (9): 2835-2841.
- [24] KERTIS F, SNYDER J, GOVADA L, et al. Structure/processing relationships in the fabrication of nanoporous gold [J]. Jom, 2010, 62 (6): 50-56.
- [25] ZHANG Q, WANG X, QI Z, et al. A benign route to fabricate nanoporous gold through electrochemical dealloying of Al-Au alloys in a

- neutral solution [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54 (26) : 6190–6198.
- [26] KOSMIDOU M, DETISCH M J, MAXWELL T L, et al. Vacuum thermal dealloying of magnesium-based alloys for fabrication of nanoporous refractory metals [J]. *MRS Communications*, 2019, 9 (1) : 144–149.
- [27] WADA T, KATO H. Three-dimensional open-cell macroporous iron, chromium and ferritic stainless steel [J]. *Scripta Materialia*, 2013, 68 (9) : 723–726.
- [28] 刘世锋, 宋玺, 薛彤, 等. 钛合金及钛基复合材料在航空航天的应用和发展 [J]. *航空材料学报*, 2020, 40 (3) : 77–94.
- [29] LONG M, RACK H J B. Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective [J]. *Biomaterials*, 1998, 19 (18) : 1621–1639.
- [30] WANG XH, LI JS, RUI H, et al. Mechanical properties and pore structure deformation behaviour of biomedical porous titanium [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25 (5) : 1543–1550.
- [31] XIE F, HE X, LU X, et al. Preparation and properties of porous Ti–10Mo alloy by selective laser sintering [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2013, 33 (3) : 1085–1090.
- [32] HEIDEN M, HUANG S, NAUMAN E, et al. Nanoporous metals for biodegradable implants: Initial bone mesenchymal stem cell adhesion and degradation behavior [J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2016, 104 (7) : 1747–1758.
- [33] OKULOV I, OKULOV A, SOLDATOV I, et al. Open porous dealloying-based biomaterials as a novel biomaterial platform [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2018, 88: 95–103.
- [34] 贾莉蓓, 郝刚领, 韩福生. 多孔Mg的低频阻尼行为 [J]. *铸造*, 2006 (3) : 242–244.
- [35] OKULOV I V, LAMAKA S V, WADA T, et al. Nanoporous magnesium [J]. *Nano Research*, 2018, 11: 6428–6435.
- [36] STÖRMER H, WEBER A, FISCHER V, et al. Anodically formed oxide films on niobium: microstructural and electrical properties [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29 (9) : 1743–1753.
- [37] LANG X, YUAN H, IWASA Y, et al. Three-dimensional nanoporous gold for electrochemical supercapacitors [J]. *Scripta Materialia*, 2011, 64 (9) : 923–926.
- [38] KIM J W, WADA T, KIM S G, et al. Sub-micron porous niobium solid electrolytic capacitor prepared by dealloying in a metallic melt [J]. *Materials Letters*, 2014, 116: 223–226.
- [39] SHAO J C, JIN H J. From liquid metal dealloying to liquid metal expulsion [J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55 (19) : 8337–8345.
- [40] GASKEY B, MCCUE I, CHUANG A, et al. Self-assembled porous metal-intermetallic nanocomposites via liquid metal dealloying [J]. *Acta Materialia*, 2019, 164: 293–300.
- [41] KIM J W, TSUDA M, WADA T, et al. Optimizing niobium dealloying with metallic melt to fabricate porous structure for electrolytic capacitors [J]. *Acta Materialia*, 2015, 84: 497–505.
- [42] OKULOV A V, VOLEGOV A S, WEISSMULLER J, et al. Dealloying-based metal-polymer composites for biomedical applications [J]. *Scripta Materialia*, 2018, 146: 290–294.
- [43] BOUKAMP B, LESH G, HUGGINS R J J O T E S. All-solid lithium electrodes with mixed-conductor matrix [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1981, 128 (4) : 725.
- [44] ICHITSUBOT, YUKITANI S, HIRAI K, et al. Mechanical-energy influences to electrochemical phenomena in lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21 (8) : 2701–2708.
- [45] KASAVAJJULA U, WANG C, APPLEBY A J J O P S. Nano-and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 163 (2) : 1003–1039.
- [46] GRAETZ J, AHN C, YAZAMI R, et al. Highly reversible lithium storage in nanostructured silicon [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2003, 6 (9) : A194.
- [47] PARK MH, KIM M G, JOO J, et al. Silicon nanotube battery anodes [J]. *Nano Letters*, 2009, 9 (11) : 3844–3847.
- [48] CHAN C K, PENG H, LIU G, et al. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3 (1) : 31–35.
- [49] ZHAO Y, LIU X, LI H, et al. Hierarchical micro/nano porous silicon Li-ion battery anodes [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48 (42) : 5079–5081.
- [50] KIM H, HAN B, CHOO J, et al. Three dimensional porous silicon particles for use in high-performance lithium secondary batteries [J]. *Angewandte Chemie*, 2008, 120 (52) : 10305–10308.
- [51] WADA T, ICHITSUBO T, YUBUTA K, et al. Bulk-nanoporous-silicon negative electrode with extremely high cyclability for lithium-ion batteries prepared using a top-down process [J]. *Nano Letters*, 2014, 14 (8) : 4505–4510.
- [52] ZHAO X, XIAO B, FLETCHER A, et al. Hydrogen adsorption on functionalized nanoporous activated carbons [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109 (18) : 8880–8888.
- [53] FOLEY H C J M M. Carbogenic molecular sieves: synthesis, properties and applications [J]. *Microporous Materials*, 1995, 4 (6) : 407–433.

- [54] SIEMER D, LECH J, WOODRIFF R J S A P B A S. Direct filtration through porous graphite for AA analysis of beryllium particulates in air [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1973, 28 (12) : 469–471.
- [55] DENG T, ZHOU X J J O S S E. The preparation of porous graphite and its application in lithium ion batteries as anode material [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2016, 20: 2613–2618.
- [56] HU Y S, ADELHELM P, SMARSLY B M, et al. Synthesis of hierarchically porous carbon monoliths with highly ordered microstructure and their application in rechargeable lithium batteries with high-rate capability [J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17 (12) : 1873–1878.
- [57] KORENBLIT Y, ROSE M, KOCKRICK E, et al. High-rate electrochemical capacitors based on ordered mesoporous silicon carbide-derived carbon [J]. *Acs Nano*, 2010, 4 (3) : 1337–1344.
- [58] FERRAZ M A J F. Preparation of activated carbon for air pollution control [J]. *Fuel*, 1988, 67 (9) : 1237–1241.
- [59] TAY T, UCAR S, KARAGÖZ S J J O H M. Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165 (1-3) : 481–485.
- [60] GIRGIS B S, YUNIS S S, SOLIMAN A M J M L. Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation [J]. *Materials Letters*, 2002, 57 (1) : 164–172.
- [61] PRESSER V, HEON M, GOGOTSI Y J A F M. Carbide-derived carbons—from porous networks to nanotubes and graphene [J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21 (5) : 810–833.
- [62] WELZ S, MCNALLAN M J, GOGOTSI Y J J O M P T. Carbon structures in silicon carbide derived carbon [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2006, 179 (1-3) : 11–22.
- [63] GREENIDGE G, ERLEBACHER J. Porous graphite fabricated by liquid metal dealloying of silicon carbide [J]. *Carbon*, 2020, 165: 45–54.
- [64] ZHAO C, WADA T, DE ANDRADE V, et al. Three-dimensional morphological and chemical evolution of nanoporous stainless steel by liquid metal dealloying [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9 (39) : 34172–34184.
- [65] MOKHTARI M, LE BOURLOT C, ADRIEN J, et al. Microstructure characterization by X-ray tomography and EBSD of porous FeCr produced by liquid metal dealloying [J]. *Materials Characterization*, 2018, 144: 166–172.
- [66] GESLIN PA, MCCUE I, GASKEY B, et al. Topology-generating interfacial pattern formation during liquid metal dealloying [J]. *Nature Communications*, 2015, 6 (1) : 8887.
- [67] MCCUE I, GASKEY B, GESLIN PA, et al. Kinetics and morphological evolution of liquid metal dealloying [J]. *Acta Materialia*, 2016, 115: 10–23.
- [68] JOO SH, WADA T, KATO H J M, et al. Development of porous FeCo by liquid metal dealloying: Evolution of porous morphology and effect of interaction between ligaments and melt [J]. *Materials & Design*, 2019, 180: 107908.
- [69] YU SG, YUBUTA K, WADA T, et al. Three-dimensional bicontinuous porous graphite generated in low temperature metallic liquid [J]. *Carbon*, 2016, 96: 403–410.
- [70] ERLEBACHER J J P R L. Mechanism of coarsening and bubble formation in high-genus nanoporous metals [J]. *Physical Review Letters*, 2011, 106 (22) : 225504.
- [71] WADA T, YAMADA J, KATO H J J O P S. Preparation of three-dimensional nanoporous Si using dealloying by metallic melt and application as a lithium-ion rechargeable battery negative electrode [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 306: 8–16.
- [72] TSUDA M, WADA T, KATO H J J O A P. Kinetics of formation and coarsening of nanoporous α -titanium dealloyed with Mg melt [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114 (11) : 113503.
- [73] DONA J, GONZALEZVJ J T J O P C. Mechanism of surface diffusion of gold adatoms in contact with an electrolytic solution [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97 (18) : 4714–4719.
- [74] WADA T, YAMADA J, KATO H. Preparation of three-dimensional nanoporous Si using dealloying by metallic melt and application as a lithium-ion rechargeable battery negative electrode [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 306: 8–16.
- [75] WADA T, KATO H J S M. Three-dimensional open-cell macroporous iron, chromium and ferritic stainless steel [J]. *Scripta Materialia*, 2013, 68 (9) : 723–726.
- [76] KIM J W, TSUDA M, WADA T, et al. Optimizing niobium dealloying with metallic melt to fabricate porous structure for electrolytic capacitors [J]. *Acta Materialia*, 2015, 84: 497–505.
- [77] JOO S H, BAE J W, PARK W Y, et al. Beating thermal coarsening in nanoporous materials via high-entropy design [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32 (6) : 1906160.
- [78] DU Y, CHANG Y, HUANG B, et al. Diffusion coefficients of some solutes in fcc and liquid Al: critical evaluation and correlation [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2003, 363 (1-2) : 140–151.
- [79] MOKHTARI M, WADA T, LE Bourlot C, et al. Low cost high specific surface architected nanoporous metal with corrosion resistance produced by liquid metal dealloying from commercial nickel superalloy [J]. *Scripta Materialia*, 2019, 163: 5–8.

- [80] WU CS, TSAI PH, KUO CM, et al. Effect of atomic size difference on the microstructure and mechanical properties of high-entropy alloys [J]. *Entropy*, 2018, 20 (12) : 967.
- [81] BHATTACHARJEE P, SATHIARAJ G, ZAID M, et al. Microstructure and texture evolution during annealing of equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 587: 544–552.
- [82] GUO W, YUBUTA K, KATO H. ZrCu-based metallic glass matrix composites with Ta dispersoid by in situ dealloying method [J]. *Materials Transactions*, 2013, 54 (8) : 1416–1422.
- [83] SHAO Y, ZHENG W, GUO W, et al. In situ Fe-rich particle reinforced Mg-based metallic glass matrix composites via dealloying in metallic melt [J]. *Materials Letters*, 2021, 285.
- [84] WADA T, GESLIN P A, KATO H. Preparation of hierarchical porous metals by two-step liquid metal dealloying [J]. *Scripta Materialia*, 2018, 142: 101–105.
- [85] CHUANG A, ERLEBACHER J. Challenges and opportunities for integrating dealloying methods into additive manufacturing [J]. *Materials (Basel)*, 2020, 13–17.
- [86] GASKEY B, MCCUE I, CHUANG A, et al. Self-assembled porous metal-intermetallic nanocomposites via liquid metal dealloying [J]. *Acta Materialia*, 2019, 164: 293–300.
- [87] OKULOV A V, JOO S H, KIM H S, et al. Nanoporous high-entropy alloy by liquid metal dealloying [J]. *Metals*, 2020, 10 (10) : 1396.
- [88] JOO S H, KATO H, OKULOV I V. Evolution of 3D interconnected composites of high-entropy TiVNbMoTa alloys and Mg during liquid metal dealloying [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 222: 109044.
- [89] JOO S H, OKULOV I V, KATO H. Unusual two-step dealloying mechanism of nanoporous TiVNbMoTa high-entropy alloy during liquid metal dealloying [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 14: 2945–2953.

Research Progress Based on Liquid Metal Dealloying and Its Application

YU Sheng¹, GUO Wei^{1,2,3}, HUANG Run-hua¹, LÜ Shu-lin¹, WU Shu-sen¹

(1. School of Materials Science and Engineering, State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan430074, Hubei, China; 2. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, Shaanxi, China; 3. Research Institute of Huazhong University of Science and Technology in Shenzhen, Shenzhen 518057, Guangdong, China)

Abstract:

Liquid metal dealloying (LMD) is a selective dissolution reaction based on the different reactivity of alloy components and liquid metal (positive or negative value in enthalpy of mixing). LMD can be used as a new preparation method of porous materials and composite materials. In this paper, starting from the concept and principle of liquid metal dealloying, the application of this reaction in the preparation of nanoporous materials and metal matrix composites is introduced in detail. In porous materials, LMD can not only meet the efficient production requirements of many nanoporous materials, but also available in controlling the pore structure with dealloying reaction conditions. In composite materials, LMD can make the size of the precipitated phase finer and the distribution more uniform, thereby improving the comprehensive mechanical properties of the composites. Finally, the latest applications and mechanism studies of liquid metal dealloying reactions and the future applications of such reactions are prospected.

Key words:

liquid metal dealloying; porous materials; composite materials