

脱合金法制备纳米多孔镍材料研究进展

李亚宁, 汤慧萍, 王建永, 李广忠, 康新婷, 张文彦, 葛 渊, 杨保军

(西北有色金属研究院 金属多孔材料国家重点实验室, 陕西 西安 710016)



李亚宁

摘 要: 纳米多孔金属镍材料的研制成功, 开拓了多孔金属新的应用领域。综述了脱合金法从 Ni-Al 合金中制备纳米多孔镍材料的必要条件, 并分析了脱元素法和脱相法各自的特点。脱元素法获得的纳米多孔镍的结构是三维无序内部互连孔结构, 而脱相法会产生原有的 γ 相或 γ' 相与多孔结构互相交织的网状结构, 其中互连通道大多为几百纳米宽。脱相法是个电化学控制的过程, 脱元素法不需要加电压。同时, 指出了纳米多孔镍基材料的应用领域及今后的研究方向。

关键词: 纳米多孔材料; 镍及镍合金; 脱合金; 研究进展

中图分类号: TB 383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2011)10-0049-05

Research Progress of Nanoporous Nickel and Nickel Alloy by Dealloying

LI Yaning, TANG Huiping, WANG Jianyong, LI Guangzhong, KANG Xinting, ZHANG Wenyan, GE Yuan, YANG Baojun

(State Key Laboratory of Porous Metal Materials, Northwest Institute for Non-Ferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: The successful development of nanoporous nickel and nickel alloy materials has opened up new application fields of porous metal. Essential requirement of the nanoporous nickel materials prepared by dealloying from Ni-Al alloy was reviewed in this paper. The specialties of de-element and de-phase method were also pointed out respectively. Nanoporous structure of nickel material by de-element method is three-dimensional disordered structure via interconnect, while the de-phase method will produce the original γ phase (or γ' -phase) interconnected network structure containing porosity on the nanoscale, which mostly open channels have a few hundred nanometers wide. De-phase is the process of electrochemical control, de-element method does not require the applied voltage. These materials application fields and their development directions in future were also discussed.

Key words: nanoporous materials; nickel and nickel alloys; dealloying; research progress

1 前 言

纳米多孔金属是一种具有纳米尺寸孔和骨架的多孔材料。特殊的微观结构使其具有独特的物理化学性能, 并在催化、活化、传感、表面增强拉曼散射 (SERS) 等方面具有巨大的应用前景^[1-3]。纳米多孔金属镍结构由金属镍骨架及多孔所组成, 与致密块体镍相比, 内部大量的孔隙, 使其具有诸多优异的特性, 如密度小、比表面积大、光学性能以及电化学性能优异等。因而可用来制作过滤器、催化剂及催化剂载体、多孔电极等, 成为

新型多孔材料研究领域的热点之一。

脱合金法, 即选择性化学或电化学腐蚀, 是指合金组元间的电极电位相差较大, 合金中的电化学性质较活泼元素在电解质的作用下选择性溶解进入电解液而留下电化学性质较稳定元素的腐蚀过程。合金组元既可以是非晶合金中的某一元素, 亦可为单相固溶体合金中的一种元素, 又可以是多相合金中的某几种元素。因此分为脱元素法和脱相法。

目前用于制备纳米多孔金属材料的方法主要是脱合金法 (选择溶解法) 和模板法。脱合金法基本原理是通过选择性腐蚀的方法将合金的某些成分或相溶解, 剩余的成分形成多孔的微观结构。

脱合金法制备纳米多孔材料的过程受很多因素的影响, 主要包括: 合金体系和电解质。一个合金体系要能

收稿日期: 2011-02-15

基金项目: 科技部 863 重点项目 (2009AA032601)

通信作者: 李亚宁, 女, 1980 年生, 工程师

通过选择溶解形成互相交错的纳米孔骨架结构必须满足 2 个条件：一是合金中各元素构成的金属/金属离子标准平衡电势差别要大，即合金中一种元素在电解质中选择溶解，另外一种处于钝化状态，这种合金才能满足脱合金的要求；二是合金的成分，对于选择溶解而言，脱合金体系中惰性成分的含量有一临界值，超过这个临界值选择溶解不能发生。对于低于这一临界组分的合金，活泼金属元素将从离表面最近的前几个原子层上溶解，形成富不活泼元素的相以减慢或阻止溶解过程。很多研究者对脱合金法制备纳米多孔贵金属（如金、银、铂等）进行了大量的研究^[4-6]，而对于非贵金属研究的较少，本文主要针对脱合金法制备纳米多孔镍材料的必要条件及其应用进行总结和评述。

2 脱元素法

脱元素法是指从单相合金（即固溶体和金属间化合物）中脱出较活泼的元素。其原理是一种或者几种元素由于其高的活性而被选择溶解，使得合金处于不稳定状态，较惰性的金属原子重新排列成互相交错的多孔网状结构。脱元素法制备纳米多孔镍是利用镍合金通过选择溶解合金中比 Ni 活泼的元素，留下惰性的 Ni 元素自组装成开口的纳米多孔结构的过程。比如雷尼 Ni (Raney-Ni)，可通过碱性溶液从 Ni-68.5Al 合金（原子分数，下同）中脱除 Al 来制备。根据脱合金发生的 2 个条件，对于 Ni-Al 系合金，在碱性溶液中， Ni/Ni^{2+} 标准平衡电势为 -0.72 V ， Al/Al^{3+} 标准平衡电势为 -2.33 V ，Ni 和 Al 的标准电极电势差为 $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} - E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = 1.61\text{ V}$ ，这种电极电势的差别导致合金中元素阳极溶解速率不同。两者平衡电极电势的差别大，因此 Ni-Al 合金可以进行脱合金。

另外一个必要条件就是合金的临界成分。雷尼 Ni 的初始合金为 Ni-Al 合金，各种 Ni-Al 合金中存在 NiAl_3 ， Ni_2Al_3 ， NiAl ， $\alpha\text{-Al}$ ， Ni_3Al 相。这 5 相碱洗脱 Al 的难易程度是不同的。按容易程度依次排序为： $\alpha\text{-Al} > \text{NiAl}_3 > \text{NiAl} > \text{Ni}_2\text{Al}_3 > \text{Ni}_3\text{Al}$ 。Al 含量越少脱除 Al 越困难。典型的是 Ni-68.5Al 合金，包含 NiAl_3 ， Ni_2Al_3 ， Al-NiAl_3 共晶相。Ni-60Al，Ni-68.5Al 和 Ni-75Al 镍铝雾化合金中，Ni-60Al 合金只有 Ni_2Al_3 相；Ni-68.5Al 和 Ni-75Al 具有相同的三相 NiAl_3 ， Ni_2Al_3 ， Al-NiAl_3 共晶相；而 Ni-75Al 中 NiAl_3 的含量要高一些。共晶相和 NiAl_3 相中的 Al 含量比 Ni_2Al_3 相中的高，在 NaOH 溶液中其化学活性高，容易脱除 Al 形成 Ni 骨架。因此，Ni-60Al，Ni-68.5Al 和 Ni-75Al 3 种合金的脱合金驱动力依次增加。F. Devre^[7]通过实验证明：在 NaOH 溶液中浸泡 180 min 后，Ni-75Al 合金制备的雷尼 Ni 中的 Al 含量

不超过 10%；Ni-60Al 合金制备的雷尼 Ni 中的 Al 含量不超过 20%。催化试验证明：Ni-75Al 合金制备的催化剂孔隙率高、比表面积大、活性最高。Ni-19.4Al 合金是单相合金，以 Ni_3Al 形式存在，比 NiAl_3 ， Ni_2Al_3 ， Al-NiAl_3 共晶相这三相中的 Al 含量低的多， Ni_3Al 在 NaOH 溶液中化学活性低，因此脱除 Al 过程需要的驱动力更大， Ni_3Al 相中的 Al 比雷尼 Ni 的前驱体合金中的 Al 溶解速率缓慢。340 mol/L 的 NaOH 溶液 Ni_3Al 相中 Al 可以缓慢溶解^[8]。由于碱蚀过程很缓慢，经过 5 h 后没有形成大比表面积的骨架结构，而是很多超细 (4 nm) Ni 粒子均匀分布在 Ni_3Al 粒子的表面。可见合金的成分和相组成对最终的纳米多孔 Ni 及其合金的表面具有重要影响。

脱合金后雷尼 Ni 的结构是纳米 Ni 粒子 (5 ~ 10 nm) 聚集而成的多孔结构。聚集体的粒子尺寸大小与初始雾化合金粉末的粒径相同，如 Fig. 1^[9]。纳米孔的存在增加了 Ni 基材料的比表面积；其次脱合金后纳米孔表面粗糙，存在很多小台阶，台阶边缘位置金属原子结合力低，表面存在的悬键通过电子和原子吸附反应物，其催化活性远远高于常规骨架 Ni 催化剂；再次，均匀分布的纳米孔对反应分子产生高度的几何选择性。

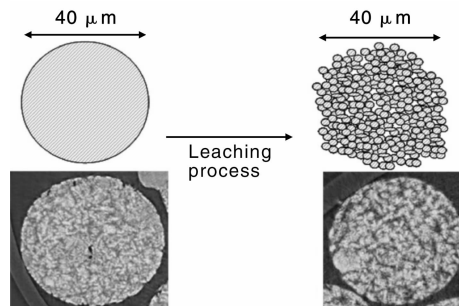


图 1 碱蚀前后雾化粉末照片及再沉积示意图

Fig. 1 Schematic representation and SEM micrograph of the atomised powder before and after leaching

雷尼 Ni 的多孔结构是不规整的^[9]，主要因为初始合金 Ni-Al 是由金属化合物等多相组成、组元的分布不均匀，且涉及不同相间的溶解过程，而多相间的溶解过程复杂，不易控制。这限制了纳米多孔雷尼 Ni 的广泛应用。纳米多孔 Ni 保留了初始合金的一些特性，因此初始合金的制备方法对脱合金后纳米多孔的形貌和结构等特性有很大影响。

Ni 基非晶合金具有成分均匀、各向同性、相结构简单等特点，因此以 Ni 基非晶为初始合金通过脱合金法可以获得孔分布均匀的纳米多孔 Ni 催化剂^[10]。采用急冷法在高频炉中将 Ni-68.5Al 合金加热至 1 573 K 熔融，使其合金化，再用惰性气体将合金液体从喷嘴处压喷到高

速旋转且通有冷却介质的铜辊上, 使其快速冷却(冷却速度 $10^6 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$), 并沿铜辊切线甩出, 形成宽 4.5 mm, 厚 10 ~ 25 μm 条带合金, 研磨条带合金, 并筛选出粒径为 218 μm 的粉末, 氢气气氛下高温预处理, 得到急冷初始合金。合金中 Ni_2Al_3 晶的含量增加, 使其形成中心为大量 Ni_2Al_3 , 外围为少量 NiAl_3 包裹的独特结构, 且其晶粒细小并出现部分非晶。这些特征有利于随后的碱蚀脱 Al 过程的进行, 且得到的纳米多孔具有更大的比表面积。急冷使初始合金的组织细小而均匀, 并改变了合金中各相的分布, 从而使活化过程发生改变^[11]。

叶金文等^[12]采用快速凝固技术制备了 NiAl 合金条带, 在 NaOH 和水摩尔比为 1:4 的溶液中, 溶解掉 Al 得到纳米多孔骨架 Ni, 随着快淬速度的增加, 合金中有效相含量增加, 晶粒变细, 甚至部分非晶化; 脱 Al 后的催化剂主要由疏松多孔的棉絮状结构和吸附在孔内的纳米级镍晶粒组成, 孔径大小及分布均匀, 晶粒尺寸在 80 nm 左右。将其用于呋喃加氢催化反应, 在用量相同的条件下, 原来在 Ni 催化下需 0.4 MPa 压力才能完成的加氢反应现在在 0.25 MPa 就可完成。这证明脱 Al 后的催化剂活性增大。

Hayes^[13]通过热处理和淬火获得了 Cu- γ Mn 单相固溶体, 对该合金进行脱合金后获得了均匀的纳米多孔 Cu。受此启发, Masataka^[14]等人分别对轧制的 Ni-Mn, Cu-Ni-Mn 和 Cu-Mn 合金箔材进行选择溶解后获得了具有骨架尺寸为 10 ~ 20 nm 的纳米多孔 Ni, Ni-Cu 和 Cu。上述原始合金具有良好的机械性能, 因此得到的多孔 Ni 材料不像雷尼 Ni 容易碎; 而且 Ni 和 Cu 原子在纳米多孔构造中形成了均匀的固溶体; 纳米多孔 Ni 和 Ni-Cu 的骨架尺寸小于纳米多孔 Cu, 反映出 Ni 和 Cu 表面扩散系数不同。

此外, Li Sun 等人^[15]采用电沉积法获得均匀的单相 $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ 二元合金, 然后在相同的溶液中电化学刻蚀 Cu 获得了纳米多孔 Ni 膜。Cu 和 Ni 都是 fcc 结构, 具有相似的晶格参数, 在二元合金全部组成范围内可以形成固溶体, 因此可以通过获得适当的 $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ 二元合金, 从而控制纳米多孔 Ni 的结构以及孔隙率。纳米多孔膜的形貌取决于合金的初始成分。 $\text{Ni}_{0.86}\text{Cu}_{0.14}$ 膜脱合金后得到骨架相尺寸为 100 nm。 $\text{Ni}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}$ 膜脱合金后得到骨架相尺寸为 100 ~ 200 nm。 $\text{Ni}_{0.62}\text{Cu}_{0.38}$ 膜脱合金后得到骨架相尺寸为 400 nm。 $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$ 膜脱合金后得到骨架相尺寸为 100 ~ 200 nm。这些不规则形貌表明这些结构由于 Ni 的钝化并未表现出粗化, 同时也表明 Ni 的活性相对较低。

脱合金法制备的纳米多孔金属具有连续的网络结

构, 在微观上具有纳米尺度的均匀性, 孔径尺寸和骨架相颗粒直径尺寸均为纳米级。开放性纳米多孔结构和连续三维网络赋予这种材料独特的物理化学性能, 使其具有极高的比表面积和孔隙率, 是极其理想的催化剂。孔径小于 5 nm 的多孔贵金属在电催化、传感器等领域具有显著优势, 高的表面积对电子及所有表面点的结合是非常有利的。纳米多孔金属是良好的催化剂载体, 可以在其表面镀覆贵金属(自组装单层 Pt^[16])或者直接作为催化剂使用^[17-20]。

总之, 通过脱元素法制备的金属纳米多孔 Ni 材料孔径和孔骨架的尺寸都在纳米级, 且通过控制合金的成分比例、碱液的浓度和时间等参数, 可实现孔结构形貌和孔隙率的控制。

3 脱相法

脱相法是指从两相或者多相合金中脱出较活泼的相来获得多孔材料的方法。其基本原理为纳米晶合金中各相的电化学活性不同, 在对材料进行阳极极化时, 活性高的相将优先溶解而活性低的相仍保留在基体中。甘阳等^[21]报道了利用脱相法对用非晶晶化法制备的 FeMoSiB 纳米晶进行恒电流极化, 使 α -Fe 相晶粒优先溶解, 制备出孔径小于 100 nm, 孔径分布比较窄的多孔结构。

Ni 基高温合金由高体积分数(70%)的立方体型 L1_2 结构的 γ' 相共格的镶嵌在 fcc γ 基体相中。这种高温合金 γ 相是 Ni 的固溶体相, γ' 相是 Ni_3Al 相。筏化会使原有的 γ 相和 γ' 相互交织的网状结构, 而一旦通过立方弥散相的自组装而形成这种结构, 借助电化学方法将其中一相进行选择溶解, 结果可得到多孔结构, 其中含有大多为几百纳米宽的互通孔道。比较典型的有 DD3 (Ni-10.8Al-3W-2.3Ta-5.1Cr-1.2Mo) 和 DD6 (Ni-12Al-5Cr-9.7Co-1.2Mo-2.3Ta-3W-0.78Re)。后者合金中 Al 含量 $\leq 16.44\%$, 在 NaOH 溶液中, 由于 Ta, W, Re 等元素的存在使其化学活性很低, 不能将 Al 脱除, 更不能脱除整个 γ' 相。因此, 在 NaOH 溶液体系中 γ 相和 γ' 相的活性都不大。脱相过程需要的驱动力更大, 必须借助外界电压才能驱动。以 Ni 基单晶为阳极, 以柠檬酸和硫酸铵混合溶液为电解质, 进行阳极极化。随着电压的增加, γ 相和 γ' 相表现出不同的阳极电流密度。 γ 相和 γ' 相表现出不同的阳极电流密度说明, 在这个电化学条件下 γ' 相和 γ 相的电化学活性不同。阳极电流密度大的相处于溶解状态, 而另外一相处于钝化状态。

杨英慧^[22]研究了选用拉伸蠕变法处理的 Ni 基高温合金, 拉伸应力 170 MPa, 温度 1 273 K, 测试时间 406 h, 结果产生塑性应变 2.41 %。以含有 1%

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 1% 柠檬酸 (质量分数) 的水溶液作电解质, 对薄板进行 4.5 h 的电化学腐蚀, 电流密度始终保持 200 A/m^2 。在这种条件下, γ 相被除去, 孔隙率约 35%, 孔道宽约 30 nm。微结构在整个样品厚度上是均匀的, 见图 2a。另一套电解液是乙醇 + 3% 醋酸 + 1% Et NBr (体积分数), 使样品保持 0.45 V 恒电位。这一方法溶掉的是 γ' 相, 孔洞的体积比率约为 65%, 孔道略宽, 见图 2b。这些结果表明, γ , γ' 两相均为自支撑、互相交织的结构。作者通过 H_2 和 CO_2 混合气体透过纳米多孔镍合金膜的试验, 证明其孔均为开口。气体分子在环境温度与常压下的平均自由程约为 100 nm, 这一数据大体与孔洞尺寸接近。因此, 这种孔结构材料可用于气体分离。用特征频率测量法研究 γ 相溶解后的多孔膜材料的弹性模量, 弹性模量是高度各向异性的。与筏排结构平行的方向的数值为 55 GPa, 而垂直方向该值要低的多, 只有 9 GPa。

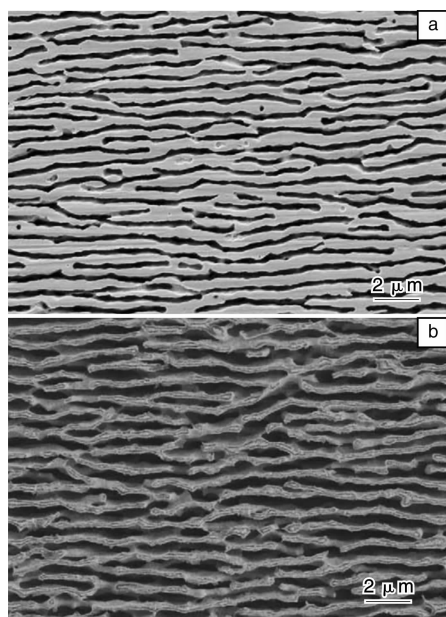


图 2 电化学溶解掉 γ 相的 SEM 照片 (a) 和溶解掉的 γ' 相 SEM 照片 (b)

Fig. 2 SEM micrographs of electrochemical dissolution of the γ -phase (a) and electrochemical dissolution of the γ' -phase (b)

作者等人^[23]以 Ni 基单晶超合金 DD3 和 DD6 为研究对象, 通过加热或热机械处理在块体合金中产生纳米结构, 即将选择好的 Ni 基单晶进行高温蠕变以获得晶粒较小的 L1_2 晶体结构的有序沉积 γ 或 γ' 相沿着 $\langle 100 \rangle$ 晶向规则排列。以柠檬酸和硫酸铵混合溶液为电解质, 寻找选择溶解基体 γ 相的临界电压 (阳极电流密度开始不同时相对应的电压为临界电压)。然后使用电化学方法进行相分离来制备纳米多孔结构材料和单晶 Ni 合金

粒子, 如图 3 所示。

脱相法的特点是通过 Ni 基高温合金“筏化”微结构形成过程的控制以及选择合适的电化学条件调控脱相过程以制备合适的纳米多孔 Ni 合金。纳米多孔 Ni 基合金薄膜由于金属特性优良 (力学强度、电导和热导性能等)、透气性、孔结构非常均匀等特性适用于相分离、热交换、光栅等过滤领域。亚微米颗粒用于柴油发动机废气处理和医用细菌过滤, 应用的另一个实例是其中纳米多孔 Ni 基材料可用作固体氧化物燃料电池的阳极或固体电解质的载体^[24]。

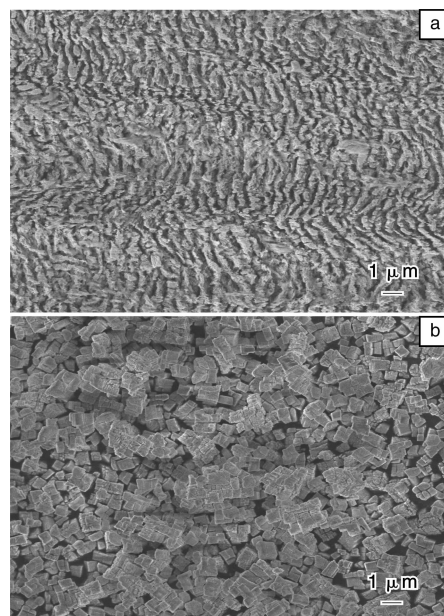


图 3 电化学溶解掉 γ 相后获得的纳米多孔 Ni 合金 (a) 和单晶 Ni 合金粒子 (b)

Fig. 3 SEM micrographs after electrochemical dissolution of the γ -phase: nanoporous nickel alloy (a) and nickel alloy particles (b)

4 结 语

脱元素法和脱相法由于初始合金的结构不同获得的纳米多孔材料的孔结构和孔形貌也不同。脱元素法获得的纳米多孔 Ni 的结构是三维无序内部互连通孔结构, 它的比表面积非常大, 在催化、燃料电池等领域中呈现出极为广阔的应用前景。脱相法会产生原有的 γ 相或 γ' 相与多孔结构互相交织的网状结构, 其中互通孔道大多为几百纳米宽。脱相法是电化学控制的过程, 脱元素法不需要加电压。今后, 相关的研究主要有以下方面:

(1) 脱合金法制备出更多种类的纳米多孔 Ni 及 Ni 合金以满足不同场合的实际应用; 通过实验及模拟的方法研究不同条件下纳米孔形成机制, 探索尺寸效应与材料宏观物性之间关系的理论问题;

(2) 不断探索精确控制金属纳米多孔结构的方法, 完善金属纳米多孔材料的工业化制备技术, 以获得高性能的金属纳米多孔材料, 并通过孔结构控制来开拓材料新功能并拓宽其工业应用领域。

参考文献 References

- [1] Erlebacher Jonah, Aziz Michael J, Karma Alain, *et al.* Evolution of Nanoporosity in Dealloying [J]. *Nature*, 2001, 410: 450–452.
- [2] Ding Yi, Kim Young Ju, Erlebacher Jonah. Nanoporous, Gold leaf: “Ancient Technology” [J]. *Advced Mater*, 2004, 16: 1 897–1 900.
- [3] Koczur Kallum, Yi Qingfeng, Chen Aicheng. Nanoporous Pt-Ru Networks and Their Ectrocatalytical properties [J]. *Adv Mater*, 2007, 19: 2 648-2 652.
- [4] Ding Yi, Erlebacher Jonah. Nanoporous Metals with Controlled Multimodal Pore Size Distribution [J]. *J AM Chem Soc*, 2003, 125: 7 772.
- [5] Zhang WY, Li Y N, Fang M, *et al.* Fabrication of Nanoporous Structure Silver Film by Dealloying of Ag-Al Alloy and Control of Pore Size [C]//*Proceedings of the fifth International conference on porous metals and metallic foams*. Montreal: DEStech Publications Inc, 2007: 325–328.
- [6] Jin Haijun, Kramer Dominik, Ivanisenko Yulia, *et al.* Macroscopically Strong Nanoporous Pt Prepared by Dealloying [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2007, 9(10): 849.
- [7] Devred F, Gieske A H, Adkins N *et al.* Influence of Phase Composition and Particle Size of atomised Ni-Al Alloy Samples on the Catalytic Performance of Raney-type Nickel Catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 356: 154-161.
- [8] Xu Ya, Demura Masahiko, Hirano Toshiyuki. Effect of Alkali Leaching on the Surface Structure of Ni₃Al Catalyst [J]. *Applied Surface Science* 2008, 254: 5 413-5 420.
- [9] Salt İnci, Gültekin Selahattin. An Experimental Study on the Kinetics of Leaching for the Preparation of a Raney-silver Catalyst [J]. *React Kinet Catal Lett*, 2004, 83 (2): 253–260.
- [10] Kukula Pavel, Červeny Libor. Preparation of Tartaric Acid Modified Raney Nickel Catalyst; Study of Modification Procedure [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 210, (1–2): 237–240.
- [11] Lei Hao, Song Zhen, Tan Dali, *et al.* Preparation of Novel Raney-Ni Catalysts and Characterization by XRD, SEM and XPS [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 214: 69-76.
- [12] Ye Jinwen(叶金文), Liu Ying(刘颖), Li Fang(李芳) *et al.* 纳米多孔镍基催化材料的结构与催化性能 [J]. *Fine Chemicals*(精细化工), 2005, 22(3): 192–194.
- [13] Hayes J R, Hodge A M, Biener J, *et al.* Monolithic Nanoporous Copper by Dealloying Mn-Cu [J]. *J Mater Res*, 2006, 21: 2 611–2 616.
- [14] Masataka Hakamadaa, Mamoru Mabuchib. Preparation of Nanoporous Ni and Ni-Cu by Dealloying of Rolled Ni-Mn and Ni-Cu-Mn Alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009 485: 583-587.
- [15] Sun Li, Chien Chialing, Searson Peter C. Fabrication of Nanoporous Nickel by Electrochemical Dealloying [J]. *Chem Mater*, 2004, 16: 3 125–3 129.
- [16] Zeis R, Mathur A, Fritz G, *et al.* Platinum-Plated Nanoporous Gold: An efficient, low Pt Loading Electrocatalyst for PEM Fuel Cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 165: 65.
- [17] Xu C, Su J, Xu X, *et al.* Low Temperature CO Oxidation over Unsupported Nanoporous Gold [J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 42.
- [18] Zielasek V, Jurgens B, Schulz C, *et al.* Gold Catalysts: Nanoporous Gold Foams Angew [J]. *Chem Int Ed*, 2006, 45: 8 241.
- [19] Zeis R, Lei T, Sieradzki K, *et al.* Catalytic Reduction of Oxygen and Hydrogen Peroxide by Nanoporous Gold [J]. *J Catal*, 2008, 253: 132.
- [20] Chen Luyang, Yu Jinshan, Fujita Takeshi, *et al.* Nanoporous Copper with Tunable Nanoporosity for SERS Applications [J]. *Advanced Function Material*, 2009, 19: 1 221-1 226
- [21] Gan Yang(甘阳). 一种制备纳米多孔材料的新方法—纳米晶合金的相优先溶解法 [J]. *Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报), 2001, 15(6): 708–710.
- [22] Yang Yinghui(杨英慧). 选择相溶解法制备多孔镍基高温合金膜片 [J]. *Modern Material Dynamics*(现代材料动态), 2005 (10): 1–3.
- [23] Li Y N, Xi Z P, Kang X. T. *et al* Nanostructured Intermetallics Prepared by Dealloying from Single Crystal Nickel-based Superalloys [J]. *Intermetallics*, 2009, 17(12): 1 065–1 069.
- [24] Rösler J, Mukherji D. Design of Nanoporous Superalloy Membranes for Functional Applications [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2003, 5(12): 916.