

去合金化制备纳米片阵列和纳米球颗粒多孔锡

赵旭¹, 梁丹莹¹, 张聪惠^{1,2}, 宋国栋¹, 王言眸¹

(1. 西安建筑科技大学 冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

(2. 陕西省冶金工程技术研究中心, 陕西 西安 710055)

摘要: 以 $Mg_{89}Sn_{11}$ (二元合金) 为前驱体合金, 在腐蚀介质中通过去合金化方法制备了纳米片阵列和纳米颗粒形貌的多孔锡。通过调整腐蚀介质和腐蚀时间, 研究了纳米多孔锡的形貌结构以及去合金化程度的影响因素。结果表明, 在酸性腐蚀介质中去合金化, 能够获得双连续结构的纳米多孔锡结构。其中, 在质量分数 0.1% H_3PO_4 溶液中, 孔壁由不连续的纳米球颗粒堆积而成, 而在 0.1 mol/L HCl 溶液中, 孔壁为纳米片结构, 形成了纳米片阵列的多孔锡; 而在中性的 NaCl 溶液中, 同样成功制备出了均匀的纳米片状阵列多孔锡。在质量分数 5% 的 NaCl 中, 随着去合金化时间的延长, 多孔锡形貌从均匀的纳米片阵列多孔结构转变为团簇状的纳米多孔结构。去合金化 1 h 时, 表面形成了均匀的纳米片阵列多孔结构, 6 h 后表面开始形成不连续的团簇状多孔形貌, 并最终演化为连续起伏的片状纳米锡多孔结构, 其孔径平均尺寸保持在 50 nm。通过对去合金化工艺进行调整, 制备了不同形貌的纳米多孔锡结构。

关键词: 纳米多孔锡; 去合金化; 双连续多孔结构; 纳米片阵列

中图分类号: TG146.1⁺4; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)10-3670-07

纳米多孔金属材料不同于传统意义上的块状金属材料, 它拥有独特的网状结构, 兼具功能和结构的双重属性, 如较高的比表面积、较低的密度、高的孔隙率以及结构稳定性等, 因而备受人们关注。近年来更是被广泛应用于生物、催化、储能以及吸附过滤^[1-10]等领域。

随着纳米多孔金属的深入研究, 去合金化已经成为制备纳米多孔金属的重要方法和极具潜力的技术。去合金化是利用合金材料中不同组元之间电极电位和化学活性的差异, 使得活泼的组元在腐蚀介质的作用下选择性溶解, 剩余稳定的组元团聚在一起, 从而形成纳米多孔结构。目前, 以各种合金, 包括固溶体、金属间化合物、非晶态合金等为前驱体^[11,12], 已经成功在 Au^[13,14]、Pt^[15]、Pd^[16]、Cu^[17,18]、Ni^[19]、Ag^[20]等多种类型金属中制备出了均匀连续的纳米多孔材料。这些研究中, 制备出的纳米多孔金属组元通常不与腐蚀介质发生反应, 稳定组元只发生表面的聚集而不发生溶解, 形成的通常也是连续纳米韧带的多孔结构。

金属锡作为一种很有前景的锂离子电池负极材料, 有着很高的比容量, 约为 994 mAh/g, 是目前商用石墨负极的 3 倍^[21], 因而在锂离子电池的研究中受到广泛的关注。但是, 由于在嵌锂和脱锂的过程中, Sn 负极会产

生巨大的体积膨胀和收缩, 最大膨胀率可达 300%^[22]。这种体积膨胀在 Sn 负极内部产生很大的内应力, 导致在循环充放电的过程中发生破坏, 并最终粉化^[23]。而具有三维多孔结构的锡负极能够显著改善锂离子电池的循环充放电性能, 因为多孔结构能够为体积膨胀提供通道, 从而有效避免材料发生破坏, 纳米尺度多孔锡的改善效果更加显著^[24]。

由于 Sn 是活泼性金属, 其电极电位低于析氢电位, 同时, Sn 是两性金属, 因而能够与酸性和碱性腐蚀介质发生反应。目前, 通过去合金化制备纳米多孔锡的研究尚不多见。Song 等人^[25]采用一系列不同成分的 Al-Sn 前驱体合金, 在质量分数 5% 的 HCl 溶液中去合金化, 成功制备出了多孔锡结构, 但得到的孔隙度均在微米尺度。Cook 等人^[26]通过在硫酸铵溶液中将前驱体 $Sn_{15}Mg_{85}$ 合金进行去合金化, 最终成功得到了含有纳米尺寸韧带的纳米多孔锡结构。他们还比较了 $Sn_{15}Mg_{85}$ 前驱体合金在硫酸铵溶液和乙酸溶液中的去合金化行为, 结果表明多孔锡的形貌显著依赖腐蚀介质^[27]。这些研究尽管成功制备出了多孔锡结构, 但对于揭示纳米多孔锡的形成规律和形貌控制的影响因素仍不是很清楚。纳米多孔结构的形貌由去合金化工艺决定, 其影响因素主要有前驱体合金

收稿日期: 2020-10-14

基金项目: 国家自然科学基金 (51504178)

作者简介: 赵旭, 男, 1985 年生, 博士, 讲师, 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055, 电话: 029-82202547, E-mail: 287612548@qq.com

成分、腐蚀液的种类和浓度、去合金化的时间和温度等。

本工作采用 Mg-Sn 二元前驱体合金，在不同的腐蚀介质中进行去合金化，制备出不同形貌特征的纳米多孔锡，通过调整去合金化工艺中的腐蚀介质以及腐蚀时间，研究去合金化工艺对纳米多孔锡形貌的影响，优化纳米多孔锡的去合金化工艺参数，并探讨纳米多孔锡的形成规律和机理。

1 实验

以纯度 99.99% 的纯镁和纯度 99.99% 的纯锡为原材料，采用电阻熔炼方法制备 $Mg_{89}Sn_{11}$ (at%) 合金。整个熔炼过程采用 $CO_2+SF_6+N_2$ 混合气体进行保护。首先将预热好的纯 Mg 放入坩埚中熔化，待完全熔化后加入纯 Sn 搅拌直至溶解。放入精炼剂进行精炼，并升温至 750 °C，保温静置 30 min 后浇注成型，从而得到 $Mg_{89}Sn_{11}$ 前驱体合金。对前驱体合金进行线切割，切成直径 20 mm，厚度 300 μm 的薄片，经砂纸打磨后得到厚度约 100 μm 的试样。腐蚀介质分别采用 0.1 mol/L HCl、质量分数 0.1% H_3PO_4 的酸性溶液以及质量分数 5% 的 NaCl 中性腐蚀介质。酸性溶液中，当气泡不再生成时，将样品取出，NaCl 溶液中反应时间为 1、6 和 24 h，然后将样品取出。反应结束的样品用去离子水和无水乙醇进行反复冲洗，真空干燥后得到最终试样。

采用 ZEISS Gemini SEM 300 扫描电镜和分辨率为

137 eV 的 OxfordINCA7500 能谱仪对合金微观组织形貌和合金显微组织中元素的分布和含量进行测定。采用型号为 D8 ADVANCE A25 的 X 射线衍射仪对合金进行物相测定。

2 结果与讨论

2.1 前驱体合金

由于 Mg 和 Sn 标准电极电位相差较大，镁组元在腐蚀介质中很容易发生析氢反应，且两者共存时，Mg 的选择性溶解更容易发生。同时，尽管 Sn 在 Mg 中的固溶度有限，不能形成 Sn 含量较高的单相固溶体，但是，两者之间存在 Mg_2Sn 中间化合物，既能够得到 Mg_2Sn 单相化合物，也可以得到 α -Mg 和 Mg_2Sn 的双相组织，因而，在去合金化法制备纳米多孔锡中，是一种较为理想的前驱体合金。本实验选择相图中近共晶点的 $Mg_{89}Sn_{11}$ 合金，来分析在 α -Mg 和 Mg_2Sn 两相共存时的去合金化行为。图 1 为铸态 $Mg_{89}Sn_{11}$ 合金的组织形貌及不同区域的 EDS 能谱分析。可以看到，图中呈现出 2 种不同的衬度和形貌特征，衬度较暗的不连续的块状相分布在衬度较亮的连续基体中。可以看出，块状相为典型的树枝晶形貌，而连续基体为明暗交替的片层组织。通过对此 2 个区域进行 EDS 能谱分析(如图 1d 和 1e 所示)，并结合该合金的 XRD 图谱(如图 2 所示)，可以看出，合金中存在有 α -Mg 和 Mg_2Sn 两种相。分析 Mg-Sn

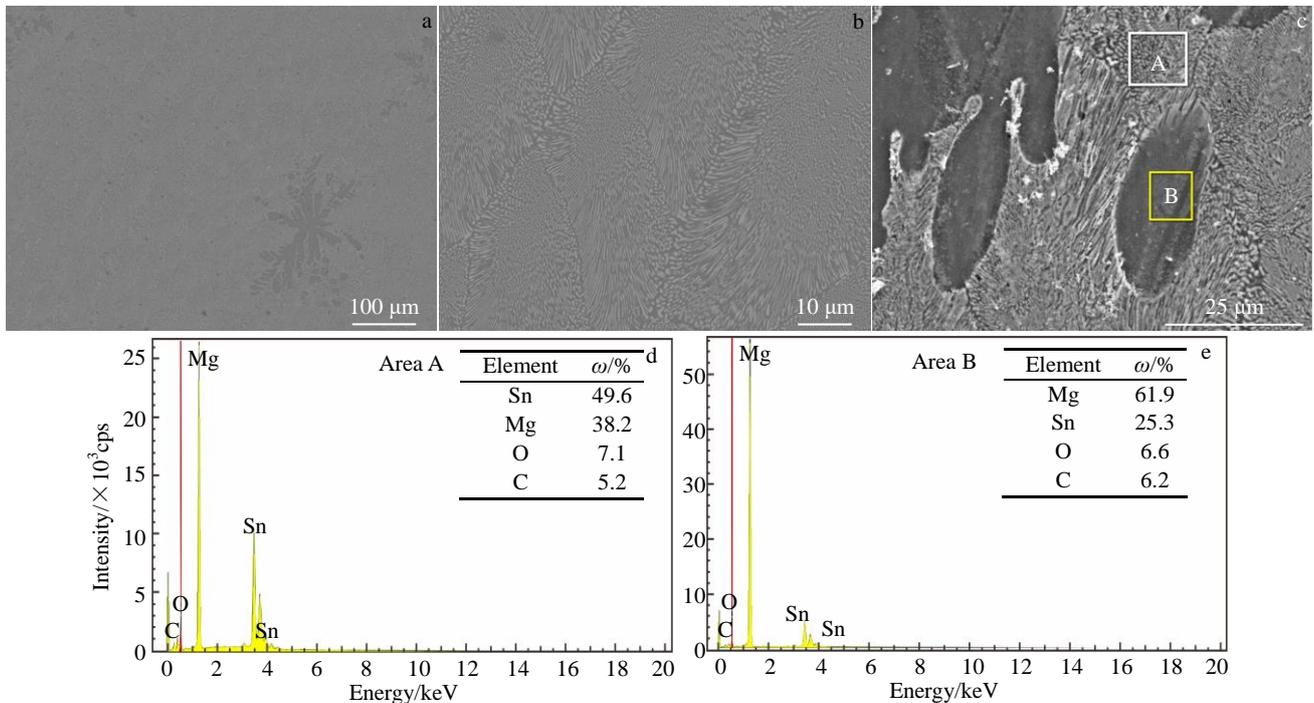


图 1 前驱体 $Mg_{89}Sn_{11}$ 合金的 SEM 组织形貌及区域 A 和 B 的 EDS 能谱

Fig.1 SEM morphologies of precursor $Mg_{89}Sn_{11}$ alloy (a~c) and EDS spectra of area A (d) and area B (e) marked in Fig.1c

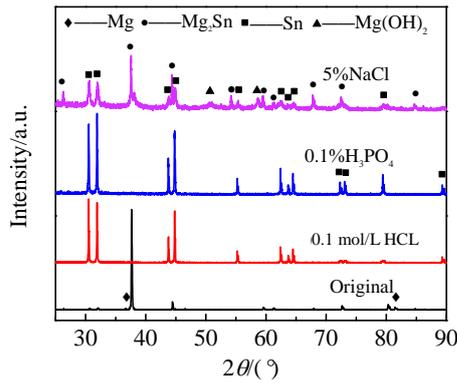


图 2 前驱体 Mg₈₉Sn₁₁ 合金及去合金化之后试样的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of the precursor Mg₈₉Sn₁₁ alloy and the samples after dealloying

合金相图，众所周知，Mg₈₉Sn₁₁ 合金属于共晶合金，由于合金的实际成分偏离名义成分，因此有少量树枝晶 α -Mg 相生成。因此，可以推断出图 1 中前驱体合金的组织为 α -Mg 组织和共晶组织，不连续的树枝晶为 α -Mg，片层组织为 α -Mg 和 Mg₂Sn 的两相共晶组织。

2.2 不同腐蚀介质对去合金化形貌的影响

为了研究不同腐蚀介质对 Mg-Sn 合金去合金化后形貌的影响，选用了中性的 NaCl 溶液以及酸性的 H₃PO₄ 溶液和 HCl 溶液，其中 H₃PO₄ 属于弱氧化性的中强酸，而 HCl 属于还原性的强酸。图 3 所示为 Mg-Sn 合金分别在 5%NaCl 溶液、0.1%H₃PO₄ 溶液和 0.1 mol/L HCl 溶液

中去合金化的形貌。其中图 3a 和 3b 为试样在 5%NaCl 溶液中去合金化反应 6 h 时表面形貌的扫描电镜照片。从图 3a 中可以看到，去合金化后试样表面形貌整体比较均匀，而由图 3b 中可以看到，试样表面生成了纳米片阵列，纳米片厚度约 10 nm，直径 100~200 nm。纳米片阵列之间形成了纳米多孔结构，孔的大小在 50~200 nm 之间，没有观察到微米孔的生成。同时，图 3a 中，沿共晶片层方向存在颗粒状的附着物，图 3b 中能看到颗粒为附在表面的纳米花状团簇，而团簇中同样为纳米片阵列的多孔结构。图 3c 和图 3d 为试样在 0.1%H₃PO₄ 溶液中去合金化后表面形貌的扫描电镜照片。从图 3c 中可以看到，在 H₃PO₄ 中去合金化后，试样表面呈现由木炭状的条状物和较长的微米孔道构成的皴裂状形貌，从图 3d 可以看到，条状产物是由很多纳米颗粒团聚在一起形成的，呈现出纳米颗粒状孔壁的多孔结构，纳米颗粒的直径为 10~40 nm，在这种多孔结构中，既有尺寸在 2~10 μ m 的微米孔，又包含有尺寸在 40~60 nm 的纳米孔。图 3e 和图 3f 为试样在 0.1 mol/L HCl 溶液中去合金化后表面形貌的扫描电镜照片。从图 3e 中可以看到，试样表面呈现规则的条纹状，且在不同位置处条纹的排列方向不同。结合前驱体合金，可以看到，试样表面的条纹与前驱体合金中的共晶片层结构接近。说明试样在 HCl 溶液中去合金化后，仍然保留了前驱体合金的基本形貌特征。规则的条纹对应了前驱体合金中的一个共晶团，不同的方向是由共晶团之间的取向差异导致的。从图 3f 中可以看到，长条状产物之间为长度为 10~50 μ m 的孔隙，而内

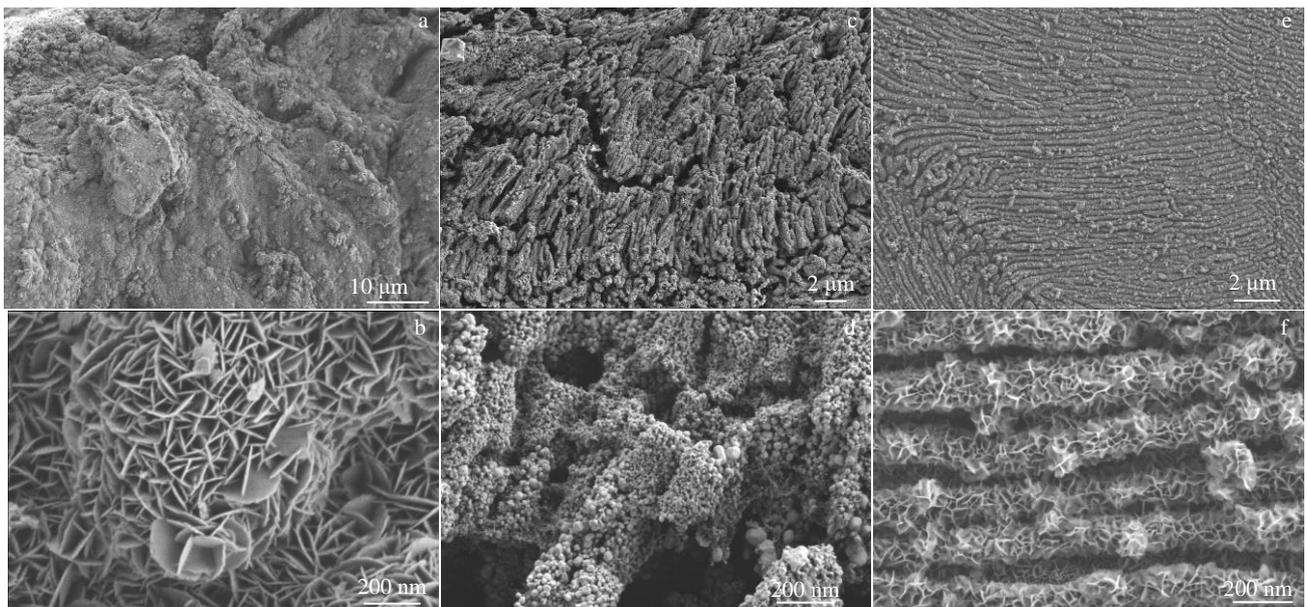


图 3 Mg₈₉Sn₁₁ 合金在不同腐蚀液中去合金化的 SEM 形貌

Fig.3 SEM morphologies of Mg₈₉Sn₁₁ alloy dealloyed in different corrosion solutions: (a, b) 5% NaCl; (c, d) 0.1% H₃PO₄; (e, f) 0.1 mol/L HCl

部为均匀的纳米孔形貌, 孔的尺寸为 40~50 nm。孔壁与 NaCl 中去合金化的形貌一致, 均为纳米片阵列结构, 而纳米片更薄并且不是很规则。

根据去合金化基本理论^[28], 当 2 种组元有一定的电位差时, 活性组元在腐蚀介质中发生选择性溶解, 留下惰性组元。在酸性腐蚀介质中, 由于镁组元的选择性溶解速度较快, 因而在 α -Mg 和 Mg_2Sn 的共晶组织中, α -Mg 相先发生溶解。这在经 HCl 去合金化后试样的形貌中可以看到, 与前驱体合金组织形貌相似, 试样中明显保留了共晶的片层特征。片层中 α -Mg 首先被腐蚀溶解形成微米孔, 而 Mg_2Sn 的骨架形成微米孔壁。当 α -Mg 溶解完全后, Mg_2Sn 相中的 2 个组元间由于电位差, Mg 组元继续发生溶解, Sn 原子逐渐形成孤岛, 并聚集在一起, 由于表面力的作用最终形成了纳米片, 而在每个纳米片之间形成了三维连续的纳米孔。这种双连续的多孔结构在其它体系的去合金化中也有报道, Song 等人^[29]综述了产生微米-纳米双连续孔的前驱合金, 单相固溶体和中间相形成的两相混合组织是其中一种重要的方式。在去合金化过程中, 单相固溶体首先被选择性腐蚀, 留下相同尺寸的孔, 而中间相的去合金化则产生了均匀的三维纳米孔。事实上, 在本工作中, 单相固溶体腐蚀后产生的微米孔要小于固溶体原本的尺寸, 如图 3f 中所示。这与 Sn 本身的性质有关, 由于 Sn 在酸性介质中同样会发生一定的溶解反应, 因而溶液中会有一定浓度的 Sn 离子存在, 在 Sn 原子聚集的时候会同时间伴有离子的沉积。NaCl 溶液由于腐蚀性较低, 镁组元的溶解较为缓慢, Sn

原子的生成也较为缓慢, 并能够在表面发生扩散, 从而在整个表面均匀地生成了纳米片阵列多孔结构, 没有微米孔生成。纳米片的直径为 HCl 去合金化后的 3~5 倍, 纳米孔的直径也明显大于 HCl 试样。在 H_3PO_4 中去合金化尽管与 HCl 一样, 均产生了微米-纳米双连续孔, 但是由于 Sn 在不同溶液中的活性不同, 导致 Sn 聚集在一起的形貌有显著的差异。考虑到纳米颗粒的形成与组元在溶液环境中的晶面形成能有关, 推测 Sn 在磷酸中各晶面形成能的差别较小, 使 Sn 原子在聚集的过程中, 各晶面生长速度一致, 最终形成球状纳米颗粒。而 Sn 在 HCl 溶液中各晶面的形成能不同, 因而在纳米颗粒形成的过程中, 形成能小的晶面优先长大, 最终形成纳米片结构。

本工作中制备的纳米片阵列多孔结构和纳米球颗粒多孔结构 2 种形貌在去合金化制备的纳米多孔金属中均未见报道, 其具体的形成机理还有待进一步深入研究。对这 2 种形貌多孔锡的研究也有助于更全面地了解去合金化制备纳米多孔金属的形成规律。

2.3 纳米片阵列多孔结构在去合金化过程中的演化

为了分析纳米片阵列多孔结构的形成过程, 以及去合金化过程中随着腐蚀时间的增加纳米多孔结构的演化规律, 进一步研究了前驱体合金在 5%NaCl 溶液中的去合金化行为。由于合金在 NaCl 中腐蚀较为缓慢, 因此可以在更长时间尺度上观察去合金化的过程。图 4 所示为 Mg-Sn 合金在 5%NaCl 溶液中进行不同腐蚀时长的形貌扫描电镜照片, 可以看到, 在不同去合金化时间下,

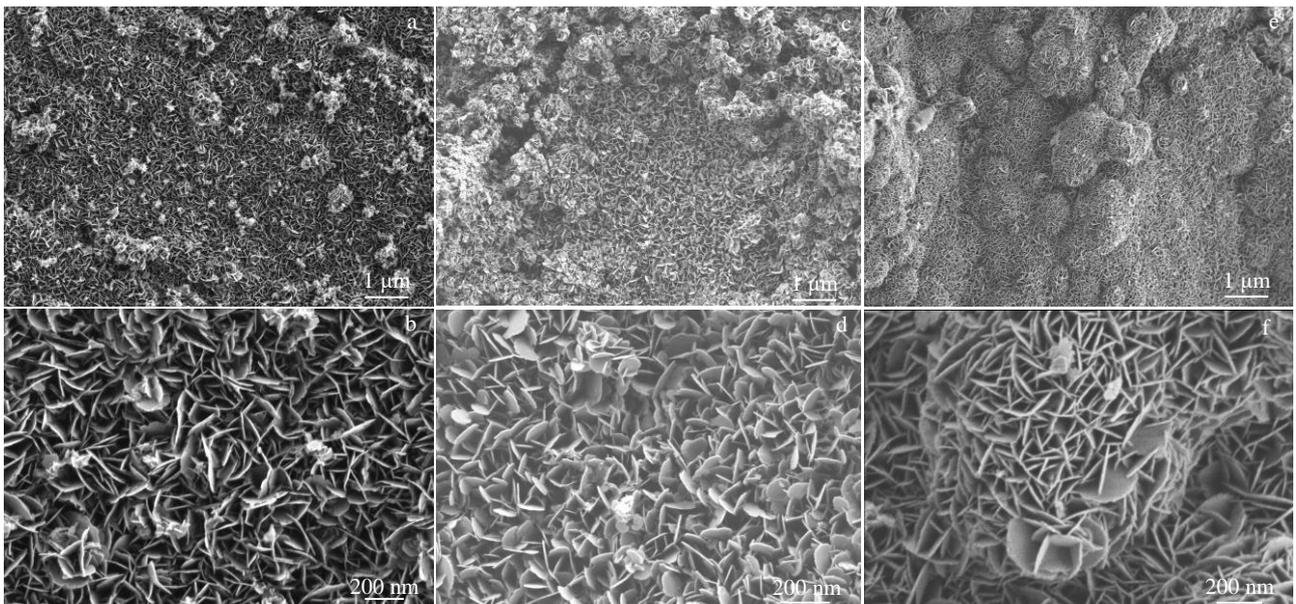


图 4 $Mg_{89}Sn_{11}$ 合金在 5%NaCl 溶液中进行不同时长去合金化的 SEM 形貌

Fig.4 SEM morphologies of $Mg_{89}Sn_{11}$ alloy dealloyed in 5%NaCl solution for different durations: (a, b) 1 h; (c, d) 6 h; (e, f) 24 h

纳米孔的形貌均有差异。去合金化 1 h 试样的 SEM 照片如图 4a 和 4b 所示。从图 4a 可以看出, 试样表面的形貌较为均匀, 放大之后能够看出明显的纳米片阵列结构(图 4b), 直径 200 nm 的纳米片沿垂直方向随机堆积, 形成了片与片之间的纳米多孔结构。随着去合金化时间的延长, 试样表面逐渐出现了团簇状的附着物, 不同团簇之间形成了微米尺寸的多孔形貌。腐蚀 6 h 试样的 SEM 照片如图 4c 和 4d 所示。从图 4c 可以看到, 表面有很多团簇堆积在一起, 团簇经放大后能够看到, 团簇同样为纳米片阵列式堆积而成, 团簇内部为较均匀的纳米多孔结构, 而在团簇之间形成微米孔(图 4d)。随着去合金化时间的继续延长, 团簇之间的微米孔逐渐被填充, 形成了连续但高低起伏的土丘状形貌, 如图 4e 和 4f 所示为去合金化 24 h 的 SEM 照片。可以看出, 孔径分布均匀, 微米孔消失, 团簇内部的纳米片结构非常致密, 孔壁结构有一定的粗化, 平均孔径约 50 nm, 团簇底部与基体有很好的结合。

对不同去合金化时间的试样进行相组成分析, 如图 5 所示为 $Mg_{89}Sn_{11}$ 合金在 5%NaCl 溶液中不同时长去合金化的 XRD 图谱。可以看到, 去合金化 1 h 后, 逐渐生成了 Sn 的谱峰, 但 Mg_2Sn 相和 $\alpha-Mg$ 相的谱峰仍然较强, 说明去合金化 1 h 时, 合金在溶液中的反应程度还很微弱, 只有少量的 $\alpha-Mg$ 溶解, $\alpha-Mg$ 中固溶的 Sn 原子在表面聚集, 形成纳米阵列。随着去合金化时间的延长, Mg_2Sn 相和 $\alpha-Mg$ 相强度逐渐降低, 直至消失。去合金化 6 h 时, $\alpha-Mg$ 相完全消失, 但还存在一定量 Mg_2Sn 相的谱峰。去合金化 24 h 后, Mg_2Sn 相和 $\alpha-Mg$ 相都消失, 试样主要由 $\beta-Sn$ 相组成。但是除了 $\beta-Sn$ 谱峰之外, XRD 图谱中同时出现了 $Mg(OH)_2$ 相。说明大量镁组元溶解后有氢氧化物沉淀在多孔 Sn 表面。

根据 Erlebacher 等人^[30]研究结果, 在去合金化过程

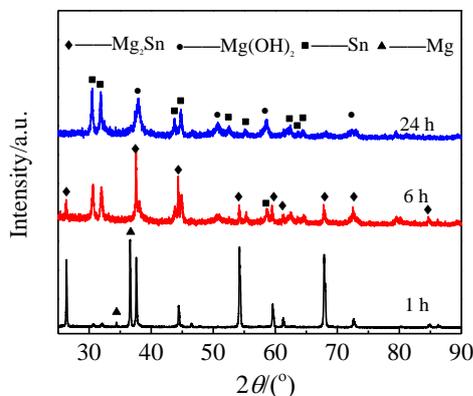


图 5 $Mg_{89}Sn_{11}$ 合金在 5%NaCl 溶液中腐蚀不同时间的 XRD 图谱
Fig.5 XRD patterns of $Mg_{89}Sn_{11}$ alloy corroded in 5%NaCl solution for different durations

中包含了溶解动力学、表面扩散以及通过合金与腐蚀液间的质量传输 3 部分。而质量传输是一个稳定的影响因素, 故其建立的表面扩散动力模型可以很好地解释纳米多孔金属结构形貌演变过程, 尤其是惰性金属。根据该理论, 活性组元在腐蚀介质中溶解之后, 惰性组元原子维持不住原有的结构, 并在合金表面聚集, 形成孔壁为连续韧带的三维纳米多孔结构。然而, 在本工作中, $Mg_{89}Sn_{11}$ 去合金化之后, 并没有形成连续的韧带, 而是形成了纳米颗粒或纳米片阵列的韧带结构, 这与 Detsi 等^[27]制备的颗粒状纳米多孔 Sn 的结果一致。这些工作表明, 对于有一定活性的纳米多孔金属, 原有的去合金化理论并不完全适用。作者认为, 在 Mg-Sn 合金的去合金化过程中, 并不是仅仅发生了镁组元的溶解, 同时 Sn 组元也在溶液中发生了析氢反应而转变成了 Sn 离子。这在实验中也可以证实, 当采用相对较高浓度 HCl 溶液时, 反应剧烈, 伴随着大量气泡产生, 反应结束时, 溶液也变得均匀, 而试样消失, 发生了完全溶解。而随着去合金化的进行, 镁组元持续溶解, 溶液中的 Sn 离子被置换, 产生的原子聚集在一起, 发生了形核长大过程。由于表面能的作用, 不同溶液中的长大方式不一致, 在含氯离子的溶液中, Sn 在不同晶面的形成能差别较大, 厚度方向的晶面生长较快, 而平面方向的晶面生长缓慢, 最终形成了纳米片结构。由于大量的 Sn 原子同时析出, 因而形核率很高, 生成了很多纳米片。Sn 在不同溶液中晶面的生长情况在作者后续工作中将进一步探讨。

由于在 0.1 mol/L 的 HCl 溶液中, 组元的反应速率相对较快, Sn 原子的溶解和在溶液中析出的速度均显著增加, 不能发生长距离扩散, 只能沉淀在前驱试样的对应位置, 因而呈现出微米-纳米的层级状多孔形貌。而在 NaCl 溶液中, 反应速度缓慢, 溶解的 Sn 离子能够在溶液中存在较长时间, 并发生扩散, 均匀分散在试样周围。随着镁的溶解, Sn 原子的析出也发生在整个试样表面, 因而, 去合金化后纳米片在试样表面均匀分布, 如图 4a 和 4b 所示, 与酸溶液中显著不同。随着在 NaCl 中反应时间的增加, 共晶团之间由于缺陷的存在, 反应强度增加, 镁的溶解速度较快, 因而在这些位置纳米片层 Sn 的沉淀不均匀, 形成了团簇形貌, 如图 4c 和 4d 所示, 团簇之间的微米通道主要是镁组元的溶解通道。而随着去合金化的进一步进行, 镁组元基本完全溶解, 微米多孔通道逐渐被 Sn 原子团簇沉积填满, 因而微米形貌消失。同时, 由于析氢反应, 溶液中氢氧根离子浓度增加, 而大量镁组元的溶解使得溶液中镁离子含量过饱和, 最终以 $Mg(OH)_2$ 的形式析出, 并依附在 Sn 的纳米片上, 因而去合金化 24 h 后, 试样表面纳米片较为致密, 并形

成表面起伏的连续多孔形貌。

综上可知, 当溶解反应减弱时, 表面能降低, 在表面扩散驱动力的作用下, 随着反应时间的增加, 多孔锡的孔径和孔壁发生变化, 且孔的结构形貌也发生变化。

3 结 论

1) $\text{Mg}_{89}\text{Sn}_{11}$ 合金在 5%NaCl 溶液、0.1% H_3PO_4 溶液和 0.1 mol/L HCl 溶液中均可发生 Mg 组元的选择性溶解, 且在 H_3PO_4 溶液和 HCl 溶液中成功制备了微米-纳米双连续多孔锡结构。

2) 在含氯离子的腐蚀介质中, 制备出了孔径 40~200 nm 的纳米片阵列多孔锡, 纳米片厚度 1~10 nm, 直径 100~200 nm。而在 H_3PO_4 溶液中获得了纳米球颗粒形貌的多孔锡, 纳米颗粒的直径为 10~40 nm, 纳米孔尺寸为 40~60 nm。

3) 在 5%NaCl 溶液中, 随着去合金化时间的延长, 试样从均匀的多孔结构转变为不连续的团簇状的多孔结构, 最终转变为起伏的连续团簇多孔状。去合金化时间到 24 h 后, 纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 均匀沉淀在纳米 Sn 片上, 形成致密的多孔结构。

参考文献 References

- [1] Xu C X, Su J X, Xu X H *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2016, 129(1): 42
- [2] Haruta Masatake. *Nature*[J], 2005, 437(7062): 1098
- [3] Han Xinchen(韩昕宸). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2020
- [4] Li Jingjing(李静静), Rong Zeming(荣泽明), Liu Jiaxu(刘家旭) *et al.* *Fine Chemicals*(精细化工)[J], 2020,37(12): 2510
- [5] Xu C X, Liu A H, Qiu H J *et al.* *Electrochemistry Communications*[J], 2011, 13(8): 766
- [6] Ye J J, Chen Z Z, Hao Q *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2019, 536: 171
- [7] Hao Q, Liu Q, Zhang Y Y *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2019, 539: 665
- [8] Chen Jing, Lian Lixian, Liu Ying *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2019, 48(10): 3088
- [9] Ye J J, Hao Q, Liu B B *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2017, 315: 115
- [10] Ding D Y, Chen Z. *Advanced Materials*[J], 2007, 19(15): 1996
- [11] Lang X Y, Chen L Y, Guan P F *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2009, 94(21): 494
- [12] Lang X Y, Guo H, Chen L Y *et al.* *Journal of Physical Chemistry C*[J], 2010, 114(6): 980
- [13] Hakamada M, Mabuchi M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 479(1-2): 326
- [14] Tan Xiulan(谭秀兰), Niu Gao(牛 高), Li Kai(李 恺) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(1): 162
- [15] Pugh D V, Dursun A, Corcoran S G. *Journal of Materials Research*[J], 2003, 18(1): 216
- [16] Chen L Y, Yu J S, Fujita T *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2010, 19(8): 1221
- [17] Yu J S, Ding Y, Xu C X *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2008, 20(14): 4548
- [18] Tan Xiulan(谭秀兰), Li Kai(李 恺), Liu Ying(刘 颖) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(11): 2011
- [19] Hakamada M, Mabuchi M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 485(1-2): 583
- [20] Li Zhiqiang(李志强), Li Boqiong(李伯琼), Qin Zuoxiang(覃作祥) *et al.* *Chinese Materials Research Society*(中国材料研讨会)[C]. Changsha: C-MRS, 2010: 1
- [21] Kepler K D, Vaughey J T, Thackeray M M. *Journal of Power Sources*[J], 1999, 81-82: 383
- [22] Huang J Y, Zhong L, Wang C M *et al.* *Science*[J], 2011, 330(10): 1515
- [23] Hirai K, Ichitsubo T, Uda T *et al.* *Acta Materialia*[J], 2008, 56(7): 1539
- [24] Zhang Shichao, Xing Yalan, Jiang Tao *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2011, 196(16): 6915
- [25] Song T T, Yan M, Qian M. *Journal of Porous Materials*[J], 2015, 22(3): 713
- [26] Cook J B, Detsi E, Liu Y *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2017, 9(1): 293
- [27] Detsi E, Petrissans X, Yan Y *et al.* *Physical Review Materials*[J], 2018, 2(5): 55 404
- [28] Bhushan B, Jahan K, Katiyar P K *et al.* *Advanced Powder Technology*[J], 2020, 31(8): 3093
- [29] Song T, Yan M, Qian M. *Corrosion Science*[J], 2018, 134: 78
- [30] Erlebacher J, Aziz M J, Karma A *et al.* *Nature*[J], 2001, 410(6827): 450

Dealloying Preparation of Nano-Sheet Arrays and Nano-Spherical Particles of Porous Tin

Zhao Xu¹, Liang Danying¹, Zhang Conghui^{1,2}, Song Guodong¹, Wang Yanmou¹

(1. School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(2. Metallurgical Engineering Technology Research Center of Shaanxi Province, Xi'an 710055, China)

Abstract: Nanoporous tin with nanosheet arrays and nanoparticle were prepared by dealloying in corrosion medium using $Mg_{89}Sn_{11}$ as precursor alloy. The morphology and structure of nanoporous tin and the effect factors of dealloying were investigated by adjusting the corrosion medium and corrosion time. The results show that in acidic corrosive medium, a bicontinuous nanoporous tin structure can be obtained. Among them, the pore walls are constituted by discontinuous nano-spherical particles in the 0.1% H_3PO_4 solution, while in the 0.1 mol/L HCl and neutral NaCl solution the pore walls are the nanosheet structure, forming a nanosheet array of porous tin. With the extension of the dealloying time, the porous morphology changes from a uniform nanosheet array porous structure to a cluster-like nanoporous structure in 5% NaCl solution. The porous structure on the surface grows from uniform nanosheet array to discontinuous clusters with the corrosion time from 1 h to 6 h, and finally evolves into a continuous undulating sheet-like nanoporous structure with the average pore size of 50 nm. Nano-porous tin structures with different morphologies were prepared by adjusting the dealloying process.

Key words: nanoporous tin; dealloying; bicontinuous porous structure; nanosheet arrays

Corresponding author: Zhang Conghui, Ph. D., Professor, School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China, Tel: 0086-29-82202547, E-mail: jiandazhang2010@hotmail.com