

# 纳米多孔银的制备及其对甲醛的高效检测

穆张岩, 周雪龙, 范 铮, 付超群, 淡振华, 常 辉

(南京工业大学, 江苏 南京 210009)

**摘 要:** 纳米多孔银因其比表面积大且活性位点密度高等特性, 在甲醛高效检测领域有潜在应用。本工作在  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸溶液中对  $\text{Ag}_{30}\text{Zn}_{70}$  合金通过化学脱合金和电化学脱合金两种方法制备纳米多孔银, 研究化学脱合金时间及电化学脱合金电压对纳米多孔银孔结构的影响以及多孔结构对甲醛的检测灵敏度和有效检测范围。结果表明, 在  $0.1 \text{ mol/L}$  盐酸溶液中自然浸泡 24 h 过程中, 金属间化合物  $\epsilon$  相中的 Zn 发生缓慢选择性溶解, 形成纳米多孔 Ag 及残存  $\epsilon$  相的共存结构, 通过化学脱合金难以制备出 Ag 相占比高的纳米多孔结构。通过电化学脱合金方式施加电压  $0.10 \text{ V}$  极化 6000 s 后, 可制备出孔径约 80 nm 的三维连续贯通的纳米多孔银结构。循环伏安测定结果表明, 在  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH 基液中, 甲醛氧化电流密度随着甲醛浓度的增加而增大, 氧化电流密度与甲醛浓度在  $10\sim 100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内成良好的线性关系, 甲醛的检测灵敏度为 0.10。纳米多孔银在甲醛浓度为  $50\sim 100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的高浓度范围表现出高效的甲醛检测性能。

**关键词:** 脱合金法; 纳米多孔银; 甲醛检测; 循环伏安法

**中图分类号:** TF125.6; TG146.3<sup>+2</sup>

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2019)10-3252-06

纳米多孔银 (NPS) 有着大的比表面积、高孔隙率以及双连续纳米孔洞/韧带结构, 在表面增强拉曼散射<sup>[1]</sup>, 催化<sup>[2]</sup>, 电容器<sup>[3]</sup>等领域都有着重要应用。纳米多孔银的常用制备方法有电化学沉积法<sup>[4]</sup>, 模板法<sup>[5]</sup>, 脱合金法<sup>[1-3]</sup>。其中脱合金法 (Dealloying) 可利用合金中不同组分之间电化学稳定性不同的特点, 将合金中较活泼的一个或多个组分通过化学或电化学方法选择性溶解, 剩余的组分通过扩散、重组等方式在反应界面自发形成三维双连续的多孔网状结构。其有着简单易行、效率高、操作温度低等特点<sup>[1-3]</sup>。研究表明, 在脱合金的过程中, 起始合金成分、脱合金酸溶液浓度、施加电压都会对纳米孔径尺寸及纳米孔径分布造成影响<sup>[1-3,6,7]</sup>。Li 等人<sup>[7]</sup>在  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中对热处理后的 Ag-Zn 合金进行脱合金, 成功获得了纳米多孔银结构。

甲醛是一种对人体以及环境都有害的物质, 且挥发性强, 易扩散。常用的甲醛检测手段有滴定法<sup>[8]</sup>, 气相色谱法<sup>[9]</sup>, 分光光度法<sup>[10,11]</sup>等。这些手段通常需要昂贵设备或者测量不准确。Ag 可作为修饰材料改变物质微观形貌和性能<sup>[12]</sup>, 银电极也可作为一种高效催化材料, 纳米多孔银<sup>[13]</sup>和树枝状纳米银<sup>[14]</sup>在碱性条件下对甲醛有着良好催化活性和检测灵敏度, 但在高浓

度区间均显示出测定的数据偏离检定线。

本实验通过对  $\text{Ag}_{30}\text{Zn}_{70}$  合金进行化学脱合金和电化学脱合金制备纳米多孔银, 比较两种脱合金过程的差别, 研究金属间化合物、脱合金时间和施加电压对于纳米多孔结构的影响。利用 XRD、SEM 等设备和方法研究多孔结构的成分、形貌和特征孔径等。通过线性循环伏安法 (CV) 评价在  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH 基液中纳米多孔银电极上对甲醛的电流响应和高效检测性能。

## 1 实 验

以纯度为 99.99% 的 Zn 和 Ag 为原料, 使用高频感应炉熔炼获得成分均匀的  $\text{Ag}_{30}\text{Zn}_{70}$  前驱体母合金。将  $\text{Ag}_{30}\text{Zn}_{70}$  合金高频感应加热重熔, 使用单铜辊带装置, 在 4000 r/min 转速下制备厚度为  $20\sim 50 \mu\text{m}$ 、宽度为 5 mm 的条带样品。25 °C 水浴下, 在  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸中对  $\text{Ag}_{30}\text{Zn}_{70}$  合金分别进行化学脱合金处理 4、8、12 和 24 h, 得到不同程度脱合金化的纳米多孔金属。采用传统的三电极体系, 其中, Ag/AgCl (饱和  $3.33 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KCl) 电极为参比电极, 面积为  $2 \text{ cm}^2$  的铂电极为辅助电极, 工作面积为  $1 \text{ cm}^2$  的合金条带作为工作电极, 在电化学工作站 (CS350, 武汉科思特仪器公司) 中以  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  扫描速度测量  $\text{Ag}_{30}\text{Zn}_{70}$  合金在 0.1

收稿日期: 2018-10-08

基金项目: 江苏省大学生创新创业训练计划 (201710291048Z); 江苏省自然科学基金 (BK20151536); 江苏高校品牌专业建设工程项目 (PPZY2015B128)

作者简介: 穆张岩, 男, 1996 年生, 南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009, 电话: 025-83587270, E-mail: chemmuzy@163.com

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸中的极化曲线。在极化曲线阳极极化区域选择 0.1、0.2、0.35 V 电压对合金进行恒电位电化学脱合金 6000 s，制备纳米多孔银。对甲醛的检测是通过循环伏安 (CV) 法测试合金在含有 10、30、50、80 和  $100\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCHO 的  $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH 溶液中的响应电流变化，循环伏安扫描速度为  $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。脱合金化处理前后样品的晶体结构及其形貌是利用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku, Geigerflex)、扫描电子显微镜 (SEM, FEI Quanta 200) 进行分析表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 化学脱合金行为特征

图 1 为  $\text{Ag}_{30}\text{Zn}_{70}$  合金在  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 溶液中化学脱合金过程的开路电位图。由图可知， $\text{Ag}_{30}\text{Zn}_{70}$  合金在 HCl 溶液中前 8 h 浸泡的过程中电位持续下降，表明较活泼的相选择性溶解正在持续发生。10 h 后的开路电位开始趋于稳定，活泼相溶解趋于完成。 $\text{Ag}_{30}\text{Zn}_{70}$  合金在浸泡 24 h 后的开路电位稳定于约 0.04 V，选择性溶解过程以较为缓慢的速度进行。 $\text{Ag}_{30}\text{Zn}_{70}$  合金化学脱合金 4、8、12 和 24 h 后的 XRD 图谱如图 2 所示。 $\text{Ag}_{30}\text{Zn}_{70}$  前驱体合金中存在晶态  $\epsilon$  相，主要成分为  $\text{Ag}_{3.05}\text{Zn}_{6.95}$  相。当脱合金 4 h 后，在  $2\theta=40^\circ$  和  $2\theta=41^\circ$  处出现典型的晶态  $\epsilon$  相衍射峰。随脱合金时间增长， $40^\circ$  和  $41^\circ$  衍射峰逐渐减弱， $41^\circ$  衍射峰最终消失。同时， $2\theta=37^\circ$  处 Ag 的衍射峰随脱合金时间增长而出现，并逐渐增强。化学脱合金过程中，Ag 的所占比例在增加，而 Zn 的在降低，但  $\text{Ag}_{3.05}\text{Zn}_{6.95}$  相的峰却始终存在。综合图 1 和图 2 可知， $\text{Ag}_{3.05}\text{Zn}_{6.95}$  相中 Zn 原子选择性溶解，经过 24 h 化学脱合金处理后，生成了晶态 Ag 和残存晶态  $\epsilon$  相共存结构。由 Al-Cu<sup>[15,16]</sup> 二元合金体

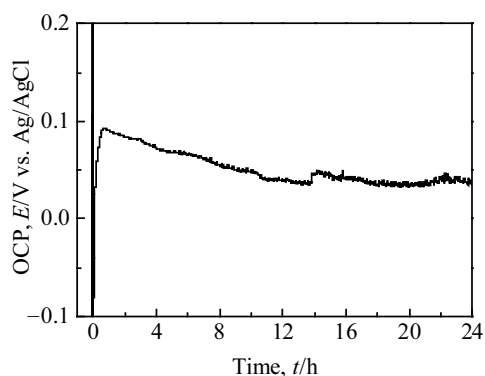


图 1  $\text{Ag}_{30}\text{Zn}_{70}$  合金在  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 溶液中化学脱合金过程的开路电位随时间变化图

Fig.1 Transient change of open circuit potential of  $\text{Ag}_{30}\text{Zn}_{70}$  alloy in  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl solution

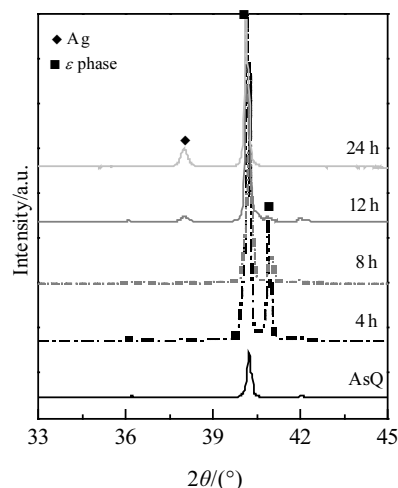


图 2  $\text{Ag}_{30}\text{Zn}_{70}$  合金及其化学脱合金 4、8、12 和 24 h 后的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of  $\text{Ag}_{30}\text{Zn}_{70}$  alloys after chemical dealloying in  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl solution for 4, 8, 12 and 24 h

系的脱合金研究可知， $\text{Al}_2\text{Cu}$  金属间化合物中 Al 原子可在 NaOH 碱性溶液中选择性溶解。 $\text{Ag}_{30}\text{Zn}_{70}$  合金中存在  $\epsilon$  相以及少量  $\beta$  Zn 相，在脱合金处理前期， $\beta$  Zn 相发生优先溶解直至溶解完成，Zn 原子逐渐溶解，在 HCl 溶液中 24 h 化学脱合金后仍有大量  $\epsilon$  相存在，且  $\epsilon$  相中 Zn 选择性溶解速度缓慢。如图 1 所示，在  $\text{Ag}_{30}\text{Zn}_{70}$  合金脱合金 24 h 时，开路电位稳定，合金中  $\epsilon$  相大量存在，大幅度增加脱合金时间可以获得纳米多孔银结构。

$\text{Ag}_{30}\text{Zn}_{70}$  合金经 4、8、12 和 24 h 化学脱合金后纳米多孔形貌的演变过程的 SEM 形貌如图 3 所示。在  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 溶液中化学脱合金 4 h 时，样品表面出现深度较浅的韧带，且不连续，不均匀，表明合金表面的 Zn 原子正在快速溶解；脱合金 8 h 后，合金表面已形成明显的韧带；脱合金 12 h 后，合金表面形成了较均匀的韧带和孔洞，且孔洞更深，但纳米多孔结构未完全形成，脱合金化仍在进行。结合图 1 和图 2， $\text{Ag}_{30}\text{Zn}_{70}$  合金脱合金 12 h 过程中，开路电位逐渐降低， $\text{Ag}_{3.05}\text{Zn}_{6.95}$  相逐渐减少，表明合金中进行着 Zn 原子溶解和纳米多孔形成过程，随着脱合金时间的延长，孔洞逐渐向合金内部延伸；脱合金 24 h 后，金属表面形成尺寸不均匀的韧带和孔洞，孔洞较深。在 12 h 至 24 h 脱合金阶段，开路电位稳定， $\epsilon$  相大量存在，合金相基本不变，这段脱合金时间内主要进行纳米结构粗化过程。粗化过程由表面能驱动，上坡扩散过程<sup>[17,18]</sup>使表面粗化，合金局部细小韧带在扩散过程坍塌，导致

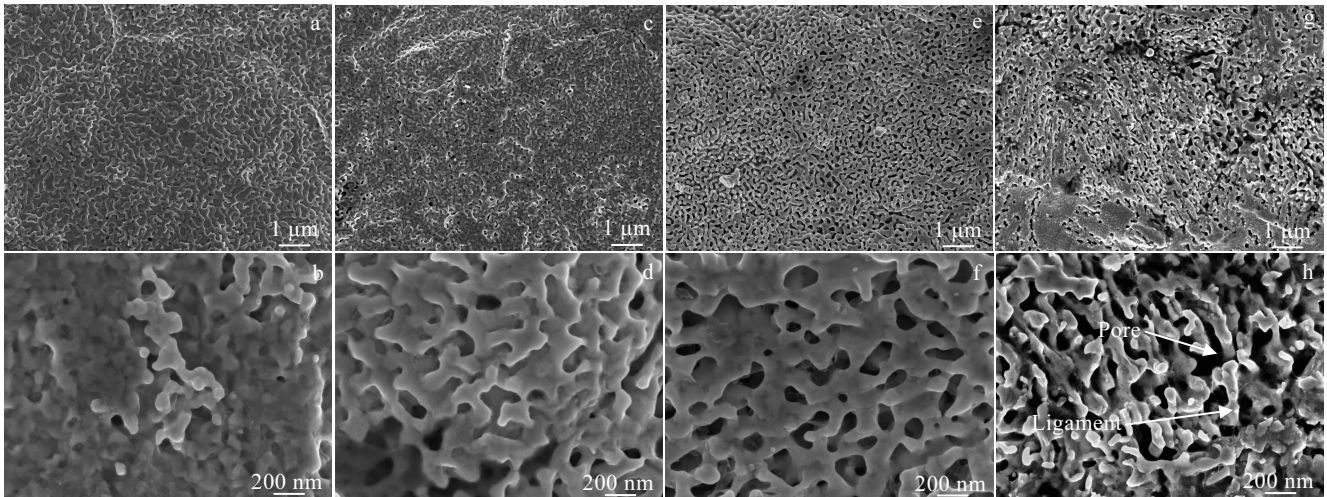


图 3 Ag<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub> 合金在 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HCl 溶液中化学脱合金 4、8、12 和 24 h 后的 SEM 形貌

Fig.3 SEM morphologies of Ag<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub> alloys after chemical dealloying in 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HCl solution for 4 h (a, b), 8 h (c, d), 12 h (e, f) and 24 h (g, h)

如图 3g 和 3h 所示不均匀韧带和孔洞的形成。Ag-Zn 二元合金化学脱合金过程中韧带的形成是通过 Zn 原子脱溶和 Ag 原子的扩散重组进行的<sup>[19]</sup>。在化学脱合金开始后, Zn 原子由于电位较负而溶解, 部分合金元素的脱溶导致溶液和非晶态金属之间的银原子数增加, Ag 原子会扩散重组, 从而降低表面积和表面自由能, 形成韧带。本研究通过化学脱合金无法在 24 h 内完全溶解 Ag<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub> 合金中 Zn 元素得到纯 Ag 相的纳米多孔银, 因而继续对合金采用电化学脱合金方法强制 ε 相发生 Zn 元素的完全快速选择性溶解, 进而制备 Ag 含量高的纳米多孔结构。

### 2.2 电化学脱合金行为特征

电化学脱合金法通过施加电压对 ε 相进行强制性选择性溶解。为了探究 Ag<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub> 合金的活性溶解过程, 确定恒电位脱合金法的极化电位, 测定 Ag<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub> 合金在 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HCl 溶液中的极化曲线 (图 4)。极化曲线 (图 4a) 表明, Ag<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub> 合金条带表现为活性溶解状态, 自腐蚀电位  $E_{corr}$  为 -0.25 V。如图 4b 所示, 根据 Sieradzki<sup>[20]</sup> 理论, 临界电位  $E_{crit}$  约为 0.05 V, 施加电压超过临界电压时, 电流密度快速增大, 所以在 0.1~0.4 V 电位区间选择 0.10、0.20 和 0.35 V 3 个电位对 Ag<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub> 合金条带进行恒电位极化的电化学脱合金处理。Ag<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub> 合金在 0.10、0.20 和 0.35 V 电压下进行恒电位脱合金处理后的 XRD 图谱如图 5 所示。经过恒电压电化学脱合金后, 在  $2\theta=38.10^\circ$ ,  $44.60^\circ$ ,  $64.68^\circ$  处均出现典型的 Ag 的衍射峰, 分别表示纯银晶体的(111)、(200)、(220)晶面。0.10 V 恒电位电化学脱

合金处理得到的样品中只有 Ag 的衍射峰和微弱 ε 相的衍射峰 ( $2\theta=41^\circ$ ) 出现, 证明绝大多数 ε 相已发生

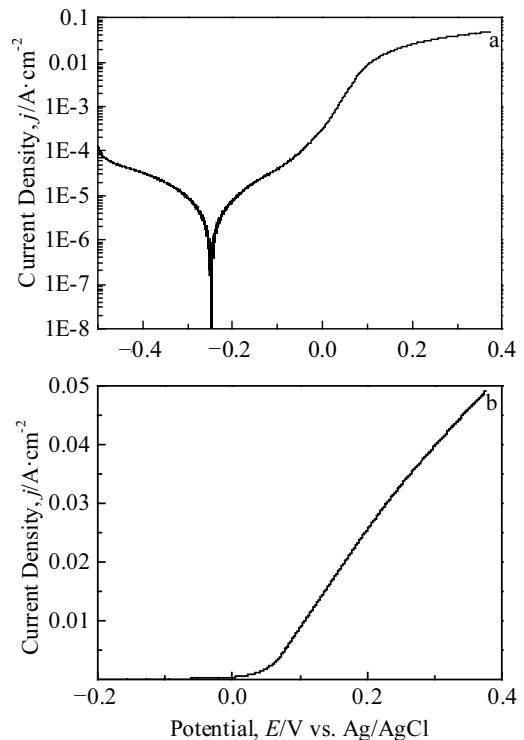


图 4 Ag<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub> 合金在 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HCl 溶液中的极化曲线及其阳极极化区域

Fig.4 Polarization curve (a) and its anodic polarization region (b) of Ag<sub>30</sub>Zn<sub>70</sub> alloy in 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HCl solution (scan rate: 1 mV·s<sup>-1</sup>)

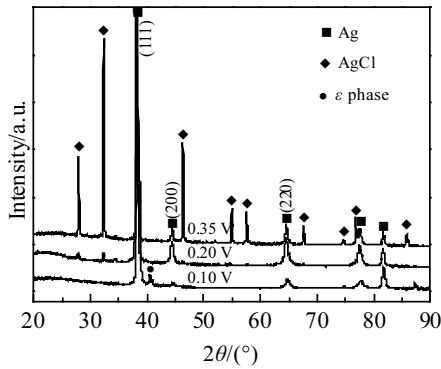


图 5  $Ag_{30}Zn_{70}$  合金分别在 0.10、0.20 和 0.35 V 电压下进行恒电位极化 6000 s 后的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of  $Ag_{30}Zn_{70}$  alloys after electrochemical dealloying in  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl solution for 6000 s with applied potential of 0.10, 0.20 and 0.35 V

选择性溶解，得到 Ag 为主要成分的纳米多孔结构；0.20 和 0.35 V 恒电位极化后，XRD 图谱上出现多个 AgCl 衍射峰，且 AgCl 的量随施加电压的升高而增加。在电化学脱合金过程中，同一电压下脱合金时间足够长后会发生贵金属氧化现象<sup>[21,22]</sup>。考虑到 0.20 和 0.35 V 恒电压极化时电压较高，且 6000 s 的脱合金时间够长，

可能得到的纯 Ag 组织已被部分氧化生成 AgCl。

$Ag_{30}Zn_{70}$  合金分别在 0.10、0.20 和 0.35 V 电压下恒电位极化 6000 s 后微观形貌如图 6 所示。经过 0.10 V 恒电位极化后，样品表面呈现出均匀的纳米孔隙，截面多孔结构三维连续贯通，经 Nanomeasurer<sup>®</sup>统计，其特征孔径约为 80 nm；图 6c 和 6d 中纳米孔隙被完全破坏，表面呈现出颗粒状。研究表明，Ag-Zn 二元合金电化学脱合金过程包括活泼元素 Zn 快速溶解的点蚀<sup>[21]</sup>、贵金属 Ag 的氧化<sup>[21,22]</sup>、Ag 原子表面扩散<sup>[23]</sup>和表面粗化<sup>[21]</sup>。如图 6a 和 6b 所示，0.10 V 恒电位极化脱合金后纳米多孔银孔洞均匀且三维连续贯通，这主要依靠 Zn 元素溶解过程和 Ag 原子表面扩散过程的进行，与化学脱合金的形成机理相似。EDS 数据表明，经 0.10 V 恒电位极化脱合金后纳米多孔银的韧带结构由 96.74 at% 的 Ag 和 3.26 at% 的残余 Zn 构成。图 6c 和 6e 中韧带结构完全被破坏是由于发生 AgCl 的氧化生成反应。电化学脱合金是一种强制性脱溶过程，在电化学脱合金过程中，粗化过程中局部细小韧带在 Ag 原子扩散过程中更易坍塌，且脱合金电压越大，氧化反应造成粗化坍塌过程更明显。与图 3h 相比，化学脱合金 24 h 后粗化程度低于电化学脱合金，合金表面形成不均匀孔洞，但仍然有明显韧带形成。

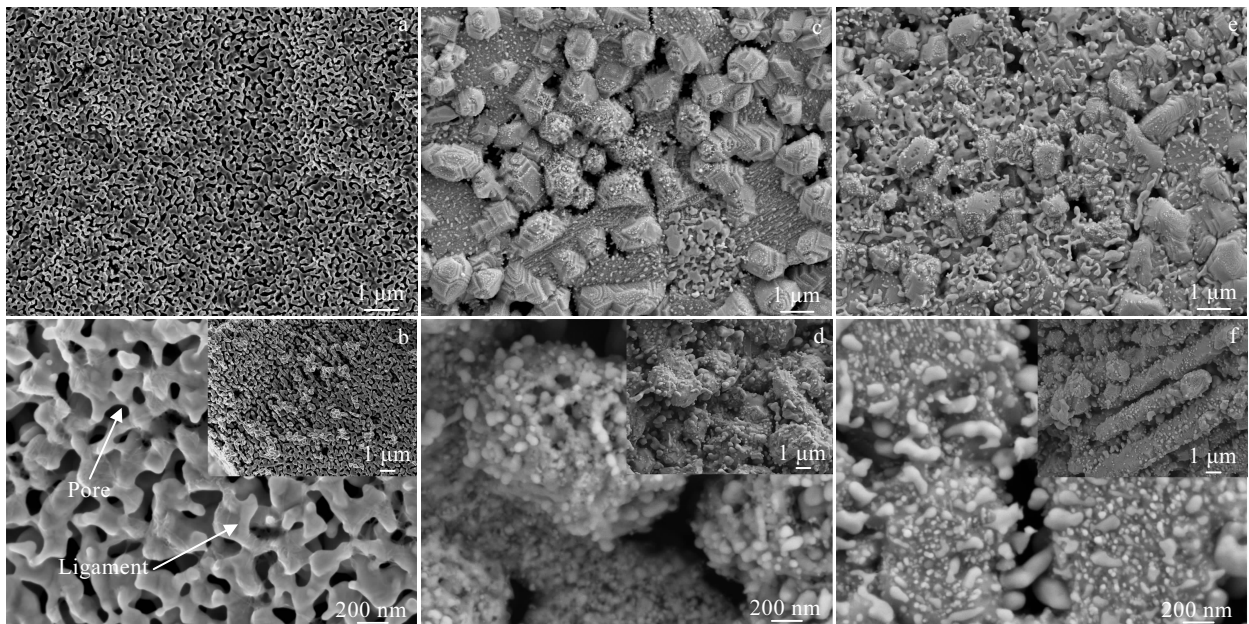


图 6  $Ag_{30}Zn_{70}$  合金分别在 0.10、0.20 和 0.35 V 电压下恒电位极化 6000 s 后的 SEM 图（图 6b、6d、6f 中的插图为纳米多孔银条带截面 SEM 形貌）

Fig.6 SEM morphologies of  $Ag_{30}Zn_{70}$  alloys after electrochemical dealloying in  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl solution for 6000 s with applied potential of 0.1 V (a, b), 0.2 V (c, d) and 0.35 V (e, f) (insets in Fig.6b, 6d and 6f showing the section-view SEM images of NPS ribbons)

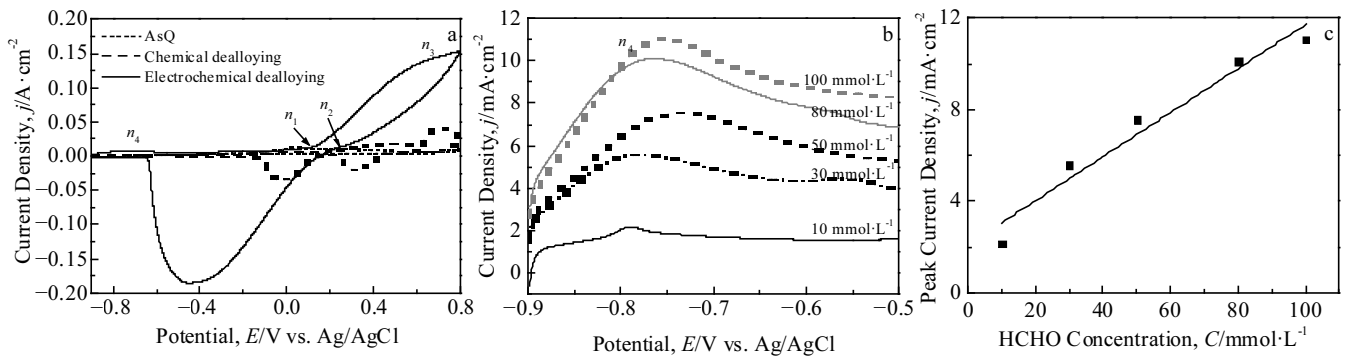


图 7 纳米多孔银和  $\text{Ag}_{30}\text{Zn}_{70}$  合金在  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH 和  $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCHO 溶液中的 CV 图; 纳米多孔银在  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH 和 10、30、50、80、100  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCHO 溶液中的 CV 图 ( $-0.9\sim-0.5 \text{ V}$ ), 扫描速度为  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; 甲醛的峰电流值与浓度的线性关系  
Fig.7 Cyclic voltammogram of NPS and  $\text{Ag}_{30}\text{Zn}_{70}$  alloy in  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH containing  $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCHO solution (a); cyclic voltammogram of NPS in  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH containing 10, 30, 50, 80 and  $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCHO solution at  $50 \text{ mV/s}$  ( $-0.9 \text{ V}\sim-0.5 \text{ V}$ ) (b); the linear relationship between peak current value and concentration of formaldehyde (scan rate:  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) (c)

### 2.3 纳米多孔银电极对甲醛的催化和检测性能

为了探究纳米多孔银对甲醛的检测性能, 测定前驱体合金  $\text{Ag}_{30}\text{Zn}_{70}$ 、化学脱合金和  $0.10 \text{ V}$  电压下电化学脱合金所得纳米多孔结构在  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH+ $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCHO 溶液中的循环伏安 CV 图 (图 7)。如图 7a 所示, 在  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH 溶液中, 电化学脱合金所得纳米多孔结构的氧化电流密度峰值为  $153 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , 还原峰电流密度峰值达到  $186 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , 均远大于化学脱合金处理多孔材料和前驱体合金  $\text{Ag}_{30}\text{Zn}_{70}$  的氧化还原电流密度峰值, 这是由于纳米多孔结构比表面积大, 活性位点分布比高所致。CV 图中  $-0.9\sim-0.5 \text{ V}$  电势区间内存在狭长的甲醛氧化峰  $n_4$ , 前驱体合金  $\text{Ag}_{30}\text{Zn}_{70}$ 、化学脱合金以及  $0.1 \text{ V}$  电压下电化学脱合金所得纳米多孔结构表面甲醛氧化电流密度峰值分别为  $0.08$ 、 $0.77$  和  $7.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 对比之下, Ag 为主要成分的纳米多孔结构表现出良好的催化活性,  $\epsilon$  相和  $\beta\text{Zn}$  相均表现出微弱的甲醛催化能力。纯银在碱性条件下进行电势扫描时, 在  $0.0\sim0.6 \text{ V}$  电势区间内, 会出现 2 个连续的银氧化峰<sup>[24]</sup>, 分别代表合金表面银的氧化反应和合金基体内部第 2 层氧化反应, 在对  $\text{Ag}_{30}\text{Zn}_{70}$  进行电势扫描时出现类似的氧化峰  $n_1$  和  $n_2$ 。然而, 对电化学脱合金处理的纳米多孔结构进行电势扫描时, 仅出现 1 个大的氧化峰  $n_3$ , 这是因为纳米多孔结构使得电解液渗入基体内部, 电极反应同时在表面和基体内部发生, 第 1 层和第 2 层氧化反应峰合并成 1 个峰。纳米多孔银在不同浓度 HCHO 溶液中  $-0.9\sim-0.5 \text{ V}$  电势区间的 CV 曲线如图 7b 所示。随着甲醛浓度增加, 更多的甲醛分子占据多孔结构的活性位点, 甲醛氧化电流密度明显逐渐递增。对合金在不同浓度甲醛溶液

中氧化电流密度进行拟合 (图 7c), 得到直线的斜率为  $0.10$ , 预示着在甲醛浓度  $10\sim100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内, 电流密度与甲醛浓度有着良好的线性关系, 反应灵敏度为  $0.10$ , 相关系数  $R^2$  为  $0.9446$ , 检测范围较树枝状纳米银<sup>[14]</sup>更广。在高浓度  $50\sim100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  范围仍有良好的线性依存关系和高灵敏度, 表现出高效甲醛检测效果。

### 3 结 论

1) 化学脱合金过程中, 随着脱合金时间延长, 多孔结构逐渐形成。脱合金 4、8、12 h 后, 孔洞逐渐由表层向合金内部延伸。24 h 脱合金后, 韧带粗化, 形成不均匀多孔结构。由于前驱体  $\text{Ag}_{30}\text{Zn}_{70}$  合金中 Zn 原子缓慢溶解,  $\epsilon$  相仍大量存在, 化学脱合金法无法高效制得纯 Ag 相的纳米多孔银结构。

2) 通过在  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 溶液中进行  $0.10 \text{ V}$  恒电位电化学脱合金化处理, 可得到孔径约为  $80 \text{ nm}$ , 三维连续贯通纳米多孔银。恒电位极化电压对多孔结构有重要影响,  $0.20$  和  $0.35 \text{ V}$  恒电位极化会造成韧带结构的粗化和坍塌, 表面氧化形成 AgCl 相。

3) 纳米多孔银表现出良好的甲醛催化活性。甲醛氧化峰电流密度与甲醛浓度在  $10\sim100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内存在线性依存关系, 反应灵敏度为  $0.10$ , 纳米多孔银有望成为甲醛高效检测材料。

#### 参考文献 References

[1] Li G J, Song X P, Sun Z B *et al.* *Solid State Sciences*[J], 2011, 13(7): 1379  
[2] Jin Y, Li R, Zhang T. *Intermetallics*[J], 2015, 67: 166

- [3] Li R, Liu X J, Wang H *et al. Acta Materialia*[J], 2016,105: 367
- [4] Luo Y H, Guo L, Jiang H Y *et al. Nonferrous Metals*[J], 2002(5): 43
- [5] He J, Kunitake T, Watanabe T. *Chemical Communications*[J], 2005, 6(6): 795
- [6] Zhang Z H, Wang Y, Qi Z *et al. Journal of Physical Chemistry C*[J], 2009, 113(29): 12 629
- [7] Li Z Q, Li B Q, Qin Z X *et al. Journal of Materials Science*[J], 2010, 45(23): 6494
- [8] Cui Yongle(崔永乐). *Chemical Engineering Design Communications*(化工设计通讯)[J], 2014(3): 51
- [9] Dai Ziru(戴梓茹), Lin Meifang(林美芳), Zhang Chenxiao(张晨晓). *Food Research and Development*(食品研究与开发)[J], 2015, 36(24): 154
- [10] Yao Jiedan(姚洁丹), Sun Dan(孙丹), Zhong Canhong(钟灿红) *et al. Chemical Analysis and Meterage*(化学分析计量)[J], 2017, 26(1): 85
- [11] Gao Minghui(高明慧), Zhou Shilin(周仕林), Liu Fang(刘芳) *et al. Physical Testing and Chemical Analysis, Chemical Analysis*(理化检验, 化学分册)[J], 2014, 50(1): 50
- [12] Yu L Q, Zhang Y P, Zhi Q Q *et al. Sensors & Actuators B Chemical*[J], 2015, 211: 111
- [13] Chen Ying(陈颖). *Dissertation for Master*(硕士学位论文)[D]. Guilin: Guangxi Normal University, 2012
- [14] Song Lihong(宋李红), Yi Qingfeng(易清风), Tang Meixiang(唐梅香) *et al. Environmental Chemistry*(环境化学)[J], 2013, 32(1): 15
- [15] Yao Yanfei(姚彦菲), Lian Lixian(连利仙), Liu Ying(刘颖) *et al. Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2016, 47(5): 180
- [16] Zhang Q, Wang X G, Zhen Q *et al. Electrochimica Acta*[J], 2009, 54(26): 6190
- [17] Yang Chunlei(杨春雷), Xiang Hua(项桦), Yang Shengchen(杨圣晨) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(S1): 230
- [18] Sun Y, Ye J, Shan Z W *et al. JOM*[J], 2007, 59(9): 54
- [19] Li R, Liu X J, Wang H *et al. Acta Materialia*[J], 2016,105: 367
- [20] Sieradzki K, Dimitrov N, Movrin D *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2002,149(8): 370
- [21] Zang Q, Zhang Z H. *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2010, 12(7): 1453
- [22] Dursun A, Pugh D V, Corcoran S G. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2003, 150(7): 355
- [23] Erlebacher J. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2004, 151(10): 614
- [24] Bai Lu(白璐). *Dissertation for Master*(硕士学位论文)[D]. Dalian: Dalian Jiaotong University, 2015

## Fabrication of Nanoporous Silver and Its Superior Sensitivity to Formaldehyde

Mu Zhangyan, Zhou Xuelong, Fan Zheng, Fu Chaoqun, Dan Zhenhua, Chang Hui  
(Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** Nanoporous silver (NPS) owing to large specific surface area and high densities of active sites, has a great potential for superior formaldehyde detection. Both chemical dealloying and electrochemical dealloying of  $\text{Ag}_{30}\text{Zn}_{70}$  precursor alloy in  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  hydrochloric acid solution were employed to fabricate NPS. The effects of duration time of chemical dealloying and applied potential of electrochemical dealloying on the formation of nanoporous structure and the current response of formaldehyde have been investigated. The results show that slow selective dissolution of Zn elements in intermetallic  $\epsilon$  phase takes place during chemical dealloying of 24 h, which leads to the formation of nanoporous structure consisting of Ag and residual  $\epsilon$  phase. Through electrochemical dealloying with applied potential of 0.10 V for 6000 s, 3D bi-continuous NPS with characteristic pore size of 80 nm is achieved. The results of cyclic voltammetry show that the oxidation current density of formaldehyde increases with the increasing of formaldehyde concentration in  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH solution. The response oxidation current density linearly depends on formaldehyde concentrations between 10~100 mmol/L, and the sensitivity of formaldehyde detection is 0.10. The present reagents of nanoporous silver has superior formaldehyde detection abilities at high concentrations of 50~100  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**Key words:** dealloying; nanoporous silver; formaldehyde detection; cyclic voltammetry

Corresponding author: Dan Zhenhua, Ph. D., Professor, College of Materials Sciences and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, P. R. China, Tel: 0086-25-83587270, E-mail: zhenhuadan@njtech.edu.cn