

氢气泡模板电沉积多孔金属镍薄膜

牛振江* 孙雅峰 陈 蝶 李则林 岑树琼

(浙江师范大学物理化学研究所, 浙江省固体表面反应化学重点实验室, 金华 321004)

关键词: 电沉积; 多孔镍; 氢气泡模板

中图分类号: O614.81³; O646.54

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)09-0930-05

Electrodeposition of Porous Nickel Films Using Hydrogen Bubbles as a Template

NIU Zhen-Jiang* SUN Ya-Feng CHEN Die LI Ze-Lin CEN Shu-Qiong

(Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Key Laboratory for Reactive Chemistry on Solid Surfaces,

Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004)

Abstract: Porous nickel films have been successfully electrodeposited using cathodic hydrogen bubbles as a template. The influence of deposition parameters including concentration, temperature and current density on the films morphologies has been systematically studied. SEM results showed that increase in current density resulted in the deposits with higher pore density and smaller pore size. Both the pore size and thickness of the pore walls increased with the electrolyte temperature range from 20 to 60 °C when the other deposition parameters were fixed. Increasing the concentration of NiCl_2 or NH_4Cl in the electrolyte led to the thicker of the pore walls and declined pore size and density. The deposits displayed a dendritic morphology in cross-sectional SEM image. Electrochemical characterization of the porous nickel films after surface oxidation in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH solution showed that specific capacitance as high as $7.2 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ could be reached.

Key words: electrodeposition; porous nickel; hydrogen bubble template

高孔隙率的多孔材料具有特殊的表面物理、化学特性,可广泛应用于许多电化学领域,如电解析氢或析氧、废水处理、电池、电化学电容器和传感器等^[1,2]。目前国内外用模板辅助电沉积的方法,已成功制备出高孔隙率多孔金属薄膜电极材料,用作模板的主要有液晶^[3]、高内相乳液(HIPE)^[4]、胶粒^[5]、光子晶体^[6]、氧化铝^[7]和阴极析氢的气泡^[8,9]。利用阴极析出的氢气泡作为模板直接电沉积多孔金属材料的方法具有可以相当简便地生成和除去模板,以及制备过程十分简单等特点。

以阴极析氢的气泡为模板电沉积制备多孔金属

电极,通常在高度阴极极化的条件下进行,此过程中金属离子和氢离子的还原反应同时在电极上发生。氢还原反应产生的氢气泡作为动态模板,使金属离子只能在气泡之间的空隙中还原并形成沉积层,从而使沉积层具有多孔的特性。显然,氢气泡在电极表面的形成、长大和最终脱附过程,对获得高孔隙率的多孔沉积层有重要的影响。已有的研究表明,电流密度、电解液的组成和温度等能显著影响电极表面气泡的生成速度和大小^[10],但只涉及气体本身的析出过程。因此,研究高度阴极极化条件下以氢气泡作为模板电沉积多孔金属薄膜的条件和规律,对直接电

收稿日期:2005-11-21。收修稿日期:2006-03-07。

国家自然科学基金(No.20373063)和浙江省自然科学基金(No.Y404028)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: nzjiang@zjnu.cn; Tel: 0579-2282074

第一作者: 牛振江,男,46岁,博士,副教授;研究方向:应用电化学。

沉积制备高性能的多孔金属材料有较大的意义。基于多孔镍薄膜的应用前景^[3,4],本文研究了电流密度、镀液温度和组成对析氢条件下电沉积多孔镍薄膜的影响和规律,并测试了经氧化处理后的多孔薄膜电极在碱性溶液中的循环伏安(CV)行为,初步探讨了多孔镍薄膜的电化学电容性能。

1 实验部分

1.1 电化学实验

多孔镍薄膜的电沉积液组成为 $0.05\sim 0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NiCl}_2$ 和 $0.5\sim 6.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{pH}=4.0\pm 0.5$, 在适当的电流密度($1.0\sim 8.0\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$)下进行电沉积。通过调节电流密度、温度、镀液组成等沉积参数来调控沉积层的形貌和电化学性能。以纯镍片(99.99%)作阳极,预先沉积致密的金属镍层(约 $3\text{ }\mu\text{m}$)的紫铜片(99.99%,面积为 0.25 cm^2)为阴极。实验前紫铜片经过除油、稀盐酸浸蚀和水清洗。根据不同电流下的电流效率,通过调节沉积时间($5\sim 60\text{ s}$ 之间)的方法来控制多孔金属镍的沉积量为 $10\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。电沉积结束后沉积层用二次水反复清洗后干燥。

多孔 Ni 薄膜的循环伏安测试采用三电极体系。经过 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 空气气氛中加热氧化 30 min 的多孔薄膜(表观面积 0.25 cm^2)作为工作电极,大面积的铂片和饱和甘汞电极(SCE)分别作为对电极和参比电极。电解液为 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液,溶液温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$,电位扫描范围 $-0.2\sim 0.35\text{ V}(\text{vs SCE})$,扫描速率 $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

电化学实验在 CHI 1140 或 CHI 660 B 电化学工作站(上海辰华仪器公司)上进行。实验所用溶液均由分析纯以上试剂用二次水配制。

1.2 沉积层的形貌和结构分析

沉积层的表面形貌用扫描电子显微镜(SEM)(KYKY 2800B SEM,中科科仪公司)观察,加速电压

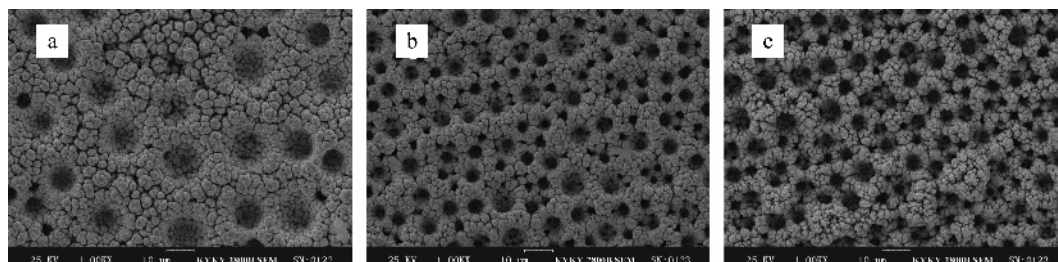
20 kV 。沉积层的结构用 X-射线衍射(XRD)(X' Pert PW 3040/60, 荷兰飞利浦公司)进行分析,采用 Cu K α 靶,管电压 40 kV ,管电流 40 mA 。

2 结果与讨论

在高度阴极极化条件下电沉积金属时,在金属离子还原的同时,阴极表面将有大量氢气析出。电极表面形成并吸附的氢气泡将阻碍溶液与电极表面的接触,氢气泡脱离电极表面后朝溶液方向扩散,也会形成气流通道,因此镍离子只能在气泡或气流之间的液膜中发生还原,使沉积层中形成大量类圆柱形的孔洞。阴极电流密度、镀液温度和组成等因素不仅影响镍离子和氢离子的电还原过程,也影响氢气泡形成、聚集和脱附的过程,进而影响到多孔薄膜的形貌和电化学性能。

2.1 电流密度和温度的影响

图 1 为 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时,在 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NiCl}_2 + 2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{pH}=4.0$ 的溶液中,不同电流密度下沉积得到的多孔 Ni 薄膜的表面形貌。从图上可以看出沉积层表面均有大量的圆柱形孔洞存在。当电解液、电流密度和温度固定时,在本文实验的沉积时间周期($10\sim 60\text{ s}$)内,孔径大小和表面形貌特征无明显的变化,原因可能是在很短的沉积时间范围内,析氢速率和电结晶过程没有发生明显改变。但随着电流密度由 $1.0\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增大到 $3.0\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$,沉积层上主要孔洞的孔径由约 $10\text{ }\mu\text{m}$ 减小为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 左右,孔壁的厚度明显减小且镍晶粒细化,主要孔的密度由约 2000 mm^{-2} 增加到约 10000 mm^{-2} 。在其他沉积条件不变时,增大电流密度将同时加速析氢反应和镍沉积,使电极表面附近溶液层的氢气泡密度增加,而且由于金属镍在气泡之间的沉积速度加快,使得气泡较小时即被沉积的镍所包围,导致镍沉积层的孔径减小而孔隙率增大。另外,在大电流密度的沉积条件下,



The films were electrodeposited from an electrolyte of $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NiCl}_2 + 2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{pH}=4.0$, at $20\text{ }^\circ\text{C}$ and current densities of $1.0\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a), $3.0\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b), $8.0\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (c)

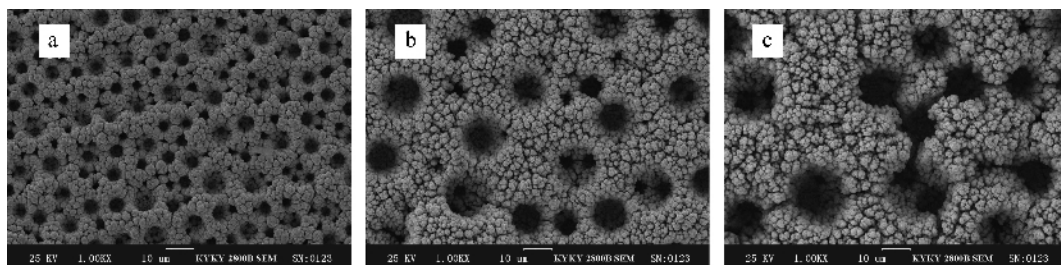
图 1 电流密度对沉积层形貌的影响

Fig.1 Effect of the current density on the morphologies of the porous nickel films

镍在电极表面的成核速率和成核密度都加大,使得沉积层的晶粒随电流密度的增大而逐渐细化。当电流密度由 3.0 增加到 $8.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,薄膜的孔径大小、孔壁厚度和主孔密度均无本质的变化,但对薄膜的电化学性能仍有很大的影响(见 2.3 节)。

在与图 1 相同的镀液中,固定电流密度为 $3.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,考察了溶液温度($20 \sim 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$)对多孔 Ni 电沉积薄膜表面形貌的影响(图 2)。从图中可以看出,随

着温度的升高,镀层的孔径逐渐增大,即由 $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 $5 \mu\text{m}$ 左右增大为 $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 $20 \mu\text{m}$ 左右,并且沉积层的孔壁明显增厚,薄膜的比表面变小。这里,虽然温度升高同时提高了镍沉积和氢析出的速度,但更重要的是随着温度的升高,溶液的粘度降低,气/液界面上液膜的表面张力减小,加速了相邻氢气泡之间的聚集^[11],更容易形成大直径的氢气泡,因此镍沉积层表面的孔径便相应增大。



The films were electrodeposited from a solution of $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NiCl}_2 + 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$, $\text{pH}=4.0$, at $3.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ and temperatures of $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (a), $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (b), $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (c)

图 2 沉积温度对沉积层形貌的影响

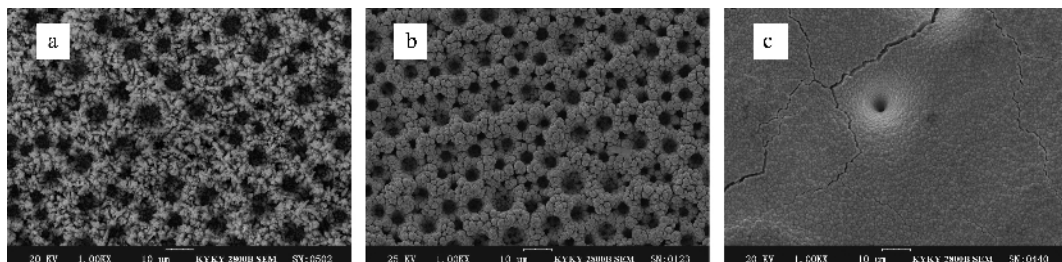
Fig.2 Effect of the temperature on the morphologies of the porous nickel films

2.2 NiCl_2 和 NH_4Cl 浓度的影响

固定溶液的温度 $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 NH_4Cl 的浓度为 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、沉积电流为 $3.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,在镍离子浓度分别为 0.05 、 0.2 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时所制备的多孔薄膜的形貌如图 3 所示。结果显示,在所选择的浓度范围内,随着 NiCl_2 浓度的增加,薄膜的孔径减小而孔壁更加致密。其原因是随着溶液中 Ni^{2+} 浓度的增加,电沉积过程中镍的电沉积速度加快,而析氢速率相对减小,阴极上镍的沉积速度与析氢速率的相对比值增大,导致沉积层孔径减小和孔壁变得致密,孔隙率降低^[12]。但溶液中的 Ni^{2+} 离子浓度太低,则析氢反应占主导地位,镍沉积完全处于扩散控制,沉积层的孔壁结构极为疏松,机械性能很差。为了获得孔径和孔壁结构合适并有较好机械性能的多孔薄膜, NiCl_2 的

浓度应控制在 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右。

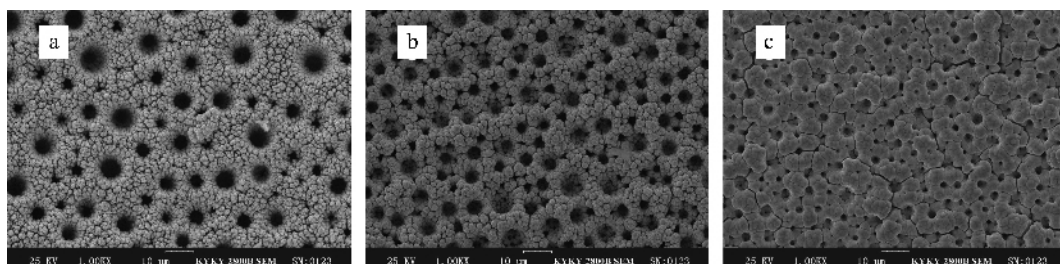
一定浓度的 NH_4Cl 可缓冲溶液的 pH 值,防止因阴极析氢反应导致电极界面的 pH 值升高和产生不溶性的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 而影响阴极电沉积过程,酸性溶液中的 NH_4^+ 离子还可改善镍沉积层的机械性能^[9]。我们固定溶液中 NiCl_2 浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,探讨了 NH_4Cl 浓度对所得多孔镍薄膜形貌的影响。从图 4 可以看到随着 NH_4Cl 浓度的增加,薄膜的孔径逐渐减小,但孔壁的厚度和结构也发生了很大的变化。在 NH_4Cl 浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,镀层孔壁较厚但较为疏松; NH_4Cl 浓度为 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,孔径大小和孔壁厚度基本相同,孔壁上的晶粒较大;当 NH_4Cl 浓度为 $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,孔径显著减小且孔壁更加致密,孔壁厚度比孔径大很多,沉积层的比表面积降低。这



The films were electrodeposited from solutions containing $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$ and $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (a), $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (b), and $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (c) NiCl_2 , $\text{pH}=4.0$, at $3.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ and $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$

图 3 NiCl_2 浓度对沉积层形貌的影响

Fig.3 Effect of the concentration of NiCl_2 on the morphologies of the porous nickel films



The films were electrodeposited from solutions containing $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NiCl}_2$ and $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (a), $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (b), or $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (c) NH_4Cl , $\text{pH}=4.0$, at $3.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ and 20°C

图4 NH_4Cl 浓度对沉积层形貌的影响

Fig.4 Effect of the concentration of NH_4Cl on the surface morphologies of the porous nickel films

可能与 NH_4Cl 既影响镍的阴极还原过程^[8], 同时还能稳定小气泡、降低气泡相互聚合的速度有关^[13]。

图5给出了在 20°C 时, 从含 NiCl_2 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 NH_4Cl $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=4.0$ 的镀液中, 用 $6.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度较长时间电沉积所得的多孔沉积层的截面形貌图(a)和镀层结构的 XRD 图(b)。其他条件下得到的多孔镍薄膜也都显示出相似的形貌和结构特征。从图5(a)可以清楚地看到孔壁是由枝晶状的镍所构成。这是由于在高度阴极极化的条件下, 金属离

子的电极过程处于扩散控制, 导致金属镍以枝晶的方式生长, 显示出较明显的分形结构; 同时也可看出, 在孔壁上存在大量的孔隙, 这将使多孔薄膜具有更大的比表面积。沉积层的 XRD 结果(图5b)表明多孔薄膜主要由金属态的立方面心多晶镍构成。

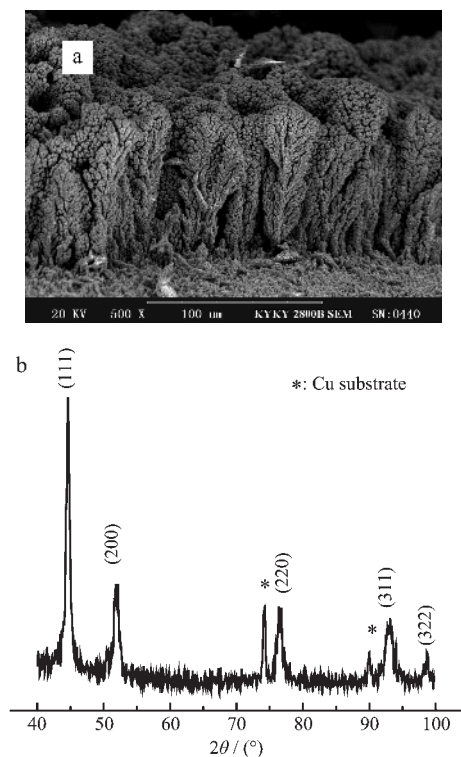
以上结果说明, 通过控制电流密度、镀液的温度和组成等电沉积参数, 可以有效地调控多孔镍薄膜的孔径大小和孔壁的结构。

2.3 多孔镍电极的循环伏安(CV)行为

电化学电容器利用电极/电解液界面上的双电层, 或界面上发生的氧化还原反应进行能量的储存。具有较高比表面积的多孔 Ni 、 NiO 或 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极材料在电化学电容器领域有良好的应用前景, 通过各种方法制备的高比表面积的镍或镍氧化物电极材料, 显示出较优越的电化学电容性能^[3,14-16]。

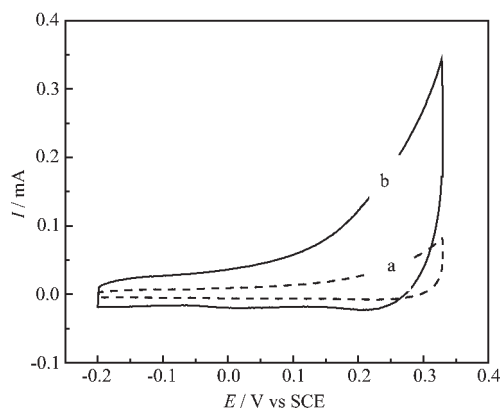
我们在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液中, 测试了多孔镍薄膜(经过空气中加热氧化处理)的循环伏安(CV)曲线, 典型的 CV 曲线见图6。参照文献^[17]由 CV 曲线计算的电极比电容量(C)显示, 以电流密度 $3.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 沉积所得的多孔电极的比电容量为 $26 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$, 按镀层质量($10 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)换算得 $2.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。当沉积电流密度为 $8.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 电极的比电容量可达 $72 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 即 $7.2 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。表明电沉积时的电流密度越高, 所得多孔薄膜的电化学电容值也越大。比较图1的形貌分析结果, 虽然在这两种电流密度下所得 Ni 薄膜的表面形貌在数十微米的层次上差别不大, 但在更小的结构层次上如晶粒大小、枝晶结构等方面仍可能存在许多不同, 还需进一步探讨。

初步的 CV 曲线研究结果表明, 用阴极析氢气泡作为模板, 电沉积制备的多孔镍薄膜经表面热处理后, 显示出一定的电化学电容值, 通过优化沉积条件和多孔镍薄膜的后处理过程, 可望进一步提高其



Electrodeposited in 120 s from an electrolyte of $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NiCl}_2 + 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$, $\text{pH}=4.0$, at $6.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ and 20°C

图5 多孔镍薄膜的截面 SEM 形貌(a)和 XRD 特征(b)
Fig.5 Cross-sectional SEM image (a) and XRD (b) of the porous nickel film



Deposited from a solution of $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiCl}_2$, $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$, pH 4.0, at 20°C and $3.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (a) and $8.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (b), in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ at a scanning rate of $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

图 6 多孔镍电极在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中的循环伏安曲线

Fig.6 Cyclic voltammetry curves (CV) of the porous nickel films

机械和电化学性能,相关的研究正在进行之中。

3 结 论

利用阴极析氢气泡为模板成功电沉积制备了具有圆柱状孔洞的多孔镍薄膜,通过控制电流密度、镀液温度和镀液的组成等参数可有效地调控多孔沉积层的孔径大小、孔密度以及孔壁结构。氢气泡模板电沉积的多孔镍薄膜是一种有希望的电极材料。

致谢: 作者感谢浙江师范大学数学和物理学院的方允樟教授和吴文慧同学在扫描电镜分析中给予的诸多指导和帮助。

参考文献:

- [1] Banhart J. *Prog. Mater. Sci.*, **2001**,**46**:559~632
- [2] Song Y Y, Zhang D, Gao W, et al. *J. Chem. Eur.*, **2005**,**11**: 2177~2182
- [3] Ganesh V, Lakshminarayanan V. *Electrochim. Acta*, **2004**,**49**: 3561~3572
- [4] Brown I J, Sotiropoulos S. *Electrochim. Acta*, **2001**,**46**:2711~2720
- [5] Luo Q, Liu Z J, Li L, et al. *Adv. Mater.*, **2001**,**13**:286~289
- [6] Kiluchi T, Sakairi M, Takahashi H. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**,**150**:C567~C572
- [7] Yuan J H, Wang K, Xia X H. *Adv. Func. Mater.*, **2005**,**15**: 803~809
- [8] Marozzi C A, Chialvo A C. *Electrochim. Acta*, **2000**,**45**:2111~2120
- [9] Shin H C, Dong J, Liu M L. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**:1610~1613
- [10] Kellermann H, Jüttner K, Kreysa G. *J. Appl. Electrochem.*, **1998**,**28**:311~319
- [11] Acharya A, Ulbrech J J. *AIChE J.*, **1978**,**24**:348~351
- [12] Takei T. *Electrochim. Acta*, **1978**,**23**:1321~1324
- [13] Craig V S J, Ninham B W, Pashley R M. *Nature*, **1993**,**364**: 317~319
- [14] ZHANG Xiao-Gang(张校刚), LIU Xian-Ming(刘献明), BAO Shu-Juan(包淑娟), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**:94~98
- [15] Ganesh V, Lakshminarayanan V, Pitchumani S. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2004**,**8**:A308~A312
- [16] Zhang F B, Zhou Y K, Li H L. *Mater. Chem. Phys.*, **2004**, **83**:260~264
- [17] Jayalakshmi M, Rao M M, Choudary B M. *Electrochem. Commun.*, **2004**,**6**:1119~1122