

三维多孔锡薄膜的电沉积制备^{*}

周颖华^{1,2}, 岑树琼¹, 邵玉田¹, 牛振江¹, 李则林¹

(1.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,浙江 金华 321004;2.金华教育学院 生化系,浙江 金华 321000)

摘 要:应用阴极析氢气泡模板法在酸性硫酸亚锡溶液中电沉积制备三维多孔锡薄膜,并研究了电流密度、锡离子浓度、沉积时间以及添加剂苯甲醛和聚乙二醇辛基苯基醚(OP)等对薄膜孔径大小和孔壁结构的影响.结果表明,在电流密度为 $1.0 \sim 8.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时薄膜的孔径和孔壁结构无明显变化,提高锡离子浓度可使薄膜的孔径和孔壁厚度增加,苯甲醛和 OP 可显著改变薄膜的孔径和孔壁结构.

关键词:气泡模板法;电沉积;多孔锡;孔径;孔壁结构

中图分类号:O646.54

文献标识码:A

Electrodeposition of three-dimensional porous tin films

ZHOU Yinghua^{1,2}, CEN Shuqiong¹, SHAO Yutian¹, NIU Zhenjiang¹, LI Zelin¹

(1. *Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Key Laboratory for Reactive Chemistry on Solid Surfaces, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang 321004, China*; 2. *Department of Chemistry & Biology, Jinhua Education College, Jinhua Zhejiang 321000, China*)

Abstract: Using cathodic hydrogen bubbles as templates, three dimensional (3-D) porous tin films had been successfully electrodeposited from a bath of $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ SnSO}_4$, $1.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ and the influence of deposition parameters including the concentration of Sn^{2+} , current density, additives phenyl aldehyde, *p*-octyl polyethylene phenyl ether(OP) on the structure and morphologies of the deposits had been systematically investigated. The results showed that the concentration of Sn^{2+} can influence the morphologies of the foam deposits, whereas current density in region of $1.0 \sim 8.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ had little effect. The additives can profoundly change the pore size and structure of the wall of the 3-D tin films.

Key words: hydrogen bubble template; electrodeposition; porous tin; pore size; structure of the wall

三维多孔电极材料具有较大的比表面积和贯通的结构,有利于电极与气相或液相介质的充分接触和电子传递,在燃料电池、电化学电容器、电化学传感器等领域有广泛的应用^[1].国内外对利用各种模板^[2-5]和合金的选择性电化学溶出^[6]等电化学方法制备高孔隙率多孔金属电极已有了较多的研究.但这

* 收文日期:2006-12-26;修订日期:2007-05-30

基金项目:浙江省自然科学基金资助项目(Y404028)

作者简介:周颖华(1974—),女,浙江金华人,金华教育学院讲师,浙江师范大学在职硕士研究生.研究方向:电化学.

通讯作者:牛振江

些方法制备过程复杂,成本较高.而在高度阴极极化的条件下,以阴极析出的氢气泡为“模板”,能快速简单地电沉积得到三维多孔金属薄膜^[7-10].

利用阴极析氢气泡为模板电沉积多孔金属电极的过程是在高度阴极极化条件下进行的,因此电沉积的过程中除金属离子的还原反应外,还包含十分剧烈的析氢反应,金属离子只能在气泡之间的空隙中沉积生长,氢气泡在电沉积过程中扮演了一个动态阴极模板的角色,因此可以获得高孔隙率的多孔电极表面.但如何有效地控制沉积层孔径的大小和改善孔壁结构,仍是需要解决的问题.研究表明,氢气泡的大小主要与电解液的粘密度、温度和析氢反应速率等有关^[11-12].沉积层的孔壁结构主要与金属电结晶的过程有关,由于高度阴极极化条件下金属的电沉积过程一般为扩散控制,沉积层往往以枝晶的形式生长,导致镀层的机械性能较差.在电镀实践中,通过选择适当的添加剂,可有效地影响电结晶过程,获得所需的沉积层.笔者重点考察了电流密度、 SnSO_4 浓度和添加剂聚乙二醇辛基苯基醚(OP)和苯甲醛对电沉积制备多孔锡薄膜的孔径和孔壁结构的影响.

1 实验部分

1.1 电沉积实验

根据文献[6-8]及前期探索,本实验选择含 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 和 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ SnSO}_4$ 的溶液作为基础溶液,研究了不同的电流密度($0.5 \sim 8.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$), SnSO_4 浓度($0.01 \sim 0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)、沉积时间($10 \sim 60 \text{ s}$)和添加剂(苯甲醛和 OP)对三维多孔金属锡薄膜形貌和孔壁结构的影响.电沉积实验采用两电极体系,阴极为 0.25 cm^2 的紫铜片(99.9%),大面积的锡块(99.9%)为阳极.实验前紫铜片经过除油、稀盐酸浸蚀和水清洗.为便于比较,根据不同沉积条件时的电流效率调节沉积时间使沉积层的质量相等(研究电沉积时间的影响时除外).电沉积结束后,沉积层以纯水反复冲洗后干燥.实验溶液均用分析纯以上试剂、超纯水配制.

1.2 沉积层的表征

沉积层的形貌用扫描电子显微镜(SEM)(S-4800,日本 Hitachi 公司)观察,加速电压为 1 kV .沉积层的结构用 X-射线衍射(XRD)仪(PW 3040/60,荷兰 Phillips 公司)分析,采用 $\text{CuK}\alpha$ 靶,管电压为 40 kV ,管电流为 40 mA .

2 结果与讨论

在高度阴极极化条件下,利用同时产生的氢气泡作为模板,能够非常简单地电沉积产生三维多孔锡薄膜.图 1 为在含 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 和 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ SnSO}_4$ 的基础溶液中,以 $6.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度电沉积 30 s 得到的三维多孔锡薄膜的 SEM 表面形貌和 XRD 图.

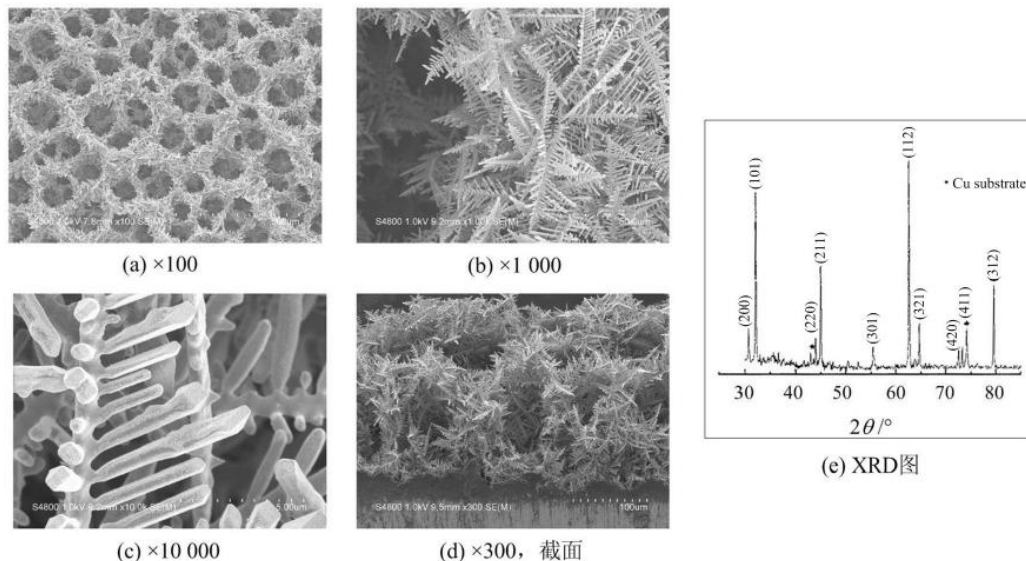
图 1 表明,电极表面沉积层呈较均匀的三维多孔形貌,表面的主孔径约为 $30 \mu\text{m}$,孔壁由直径为亚微米的枝晶组成,具有大量的孔隙.镀层截面的 SEM 图揭示锡薄膜具有相互连通的分级的三维孔隙.XRD 分析表明该多孔薄膜主要由单质态的金属锡构成.

2.1 孔径大小的调控

2.1.1 电流密度的影响

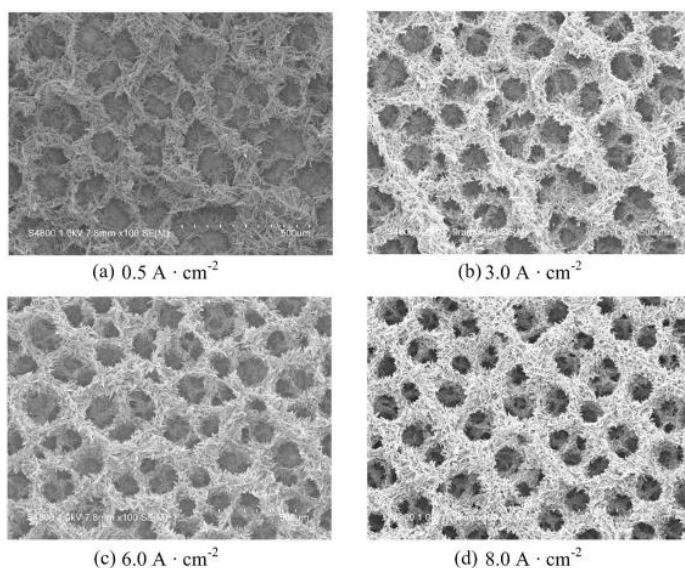
改变电流密度将同时改变锡沉积和氢析出的速率,影响沉积层的形貌.图 2 为在与图 1 相同的基础镀液中,在不同的电流密度($0.5 \sim 8.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)下电沉积获得的多孔锡(镀层质量相同)的表面形貌.本实验结果表明,除了电流密度很低(小于 $0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)时由于阴极析氢量不足而无法形成三维多孔的结构外,在 $1.0 \sim 8.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下均可获得多孔的锡镀层,而且镀层表面的孔径大小和孔密度基本相同,表明在一定范围内改变电流密度对锡沉积层的形貌无明显的影响.这一结果与文献[10]一致.Nikolic'等^[13-14]对高过电位下电沉积铜的研究显示,由于析氢气流引起的溶液对流增强了金属离子的传质过程,导致金属的沉积速率相应增加,因而电流密度对沉积层的表面形貌基本上没有影响.但

在 $6.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下得到的沉积层在孔径均匀程度和与基底的结合力方面都较好.因此,在以后的实验中固定电流密度为 $6.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.



镀液组成: $1.5\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\ \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.05\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\ \text{SnSO}_4$, 温度: $20\ ^\circ\text{C}$, 电流密度: $6.0\ \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 沉积时间: $30\ \text{s}$.

图 1 三维多孔锡电沉积层的 SEM 形貌和 XRD 特征图



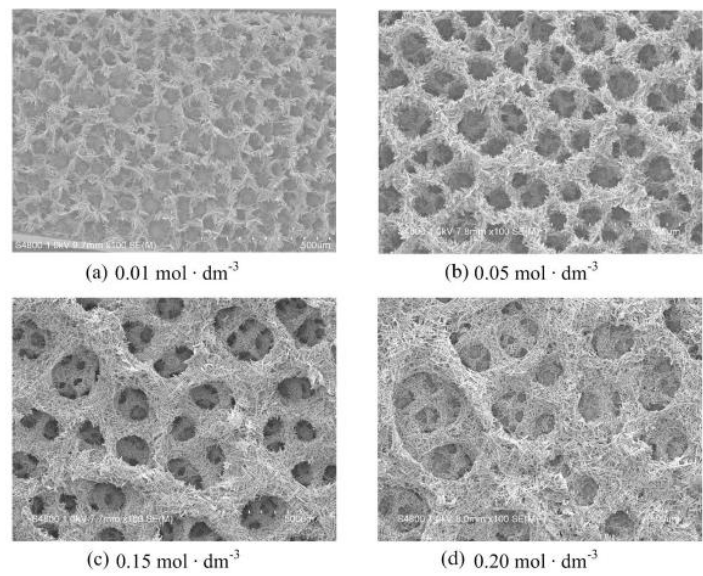
镀液组成: $1.5\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\ \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.05\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\ \text{SnSO}_4$, 温度: $20\ ^\circ\text{C}$; 放大倍率: $\times 100$.

图 2 电流密度对多孔锡薄膜 SEM 表面形貌的影响

2.1.2 SnSO_4 浓度的影响

镀液中锡离子浓度对沉积层的形貌也有较大的影响. 图 3 为不同的锡离子浓度条件下电沉积所得多孔锡薄膜的 SEM 形貌, 此处各实验条件下锡的沉积量均相同. 实验结果表明, 随着锡离子浓度的增大, 多孔锡薄膜的孔壁变得越来越厚, 而且最表层的孔径变大. 当锡离子浓度大于 $0.5\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 薄膜的三维多孔结构完全消失, 这与 Shin 等^[7]研究电沉积铜的结果是一致的. 但 Shin 等^[7]的研究表明, 在电流密度和沉积层厚度均相同的条件下, 镀液中的铜离子浓度在一定范围内改变时不影响孔径的大小. 本文的结果显示多孔锡薄膜的孔径与锡离子的浓度有关, 这可能是当有显著的析氢引起溶液对流时, 增加锡离子浓度将显著增加锡离子的传质过程, 锡的沉积加快, 因而孔壁增厚. 但锡离子浓度太低

时,析氢反应占主导地位,锡沉积慢,也难以得到三维的孔结构.根据实验结果,锡离子浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时所得薄膜的孔径大小较为均匀.所以,在以后的研究中固定镀液中锡离子的浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

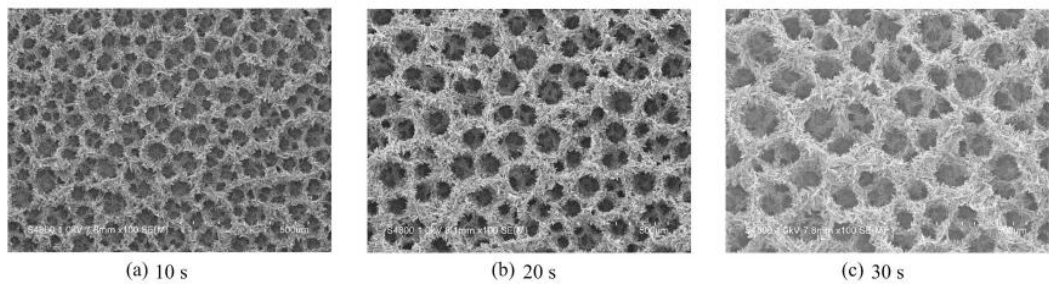


H_2SO_4 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 温度: 20°C , 电流密度: $6.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$; 放大倍率: $\times 100$.

图3 SnSO_4 浓度对多孔锡沉积层形貌的影响

2.1.3 沉积时间的影响

图4为在基础镀液中,以 $6.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度分别电沉积 10、20、30 s 后得到的三维多孔锡薄膜的形貌图.可见,随着沉积时间的延长,沉积层的厚度增加,表面的主孔径也逐渐增大.这是由于沉积初期在电极表面形成的气泡体积较小,随着极化时间的增加,生成的小气泡不断地向远离电极表面的方向运动,并容易与相邻的气泡凝聚形成较大体积的气泡,气泡的直径越大,沉积层表面的孔径也越大.同时,在本实验条件下,长时间沉积的膜层太厚而且相当疏松.因此,本实验沉积时间一般控制在 30 s 以内.



基础镀液中, 温度: 20°C , 电流密度: $6.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 放大倍率: $\times 100$.

图4 沉积时间对多孔锡薄膜 SEM 形貌的影响

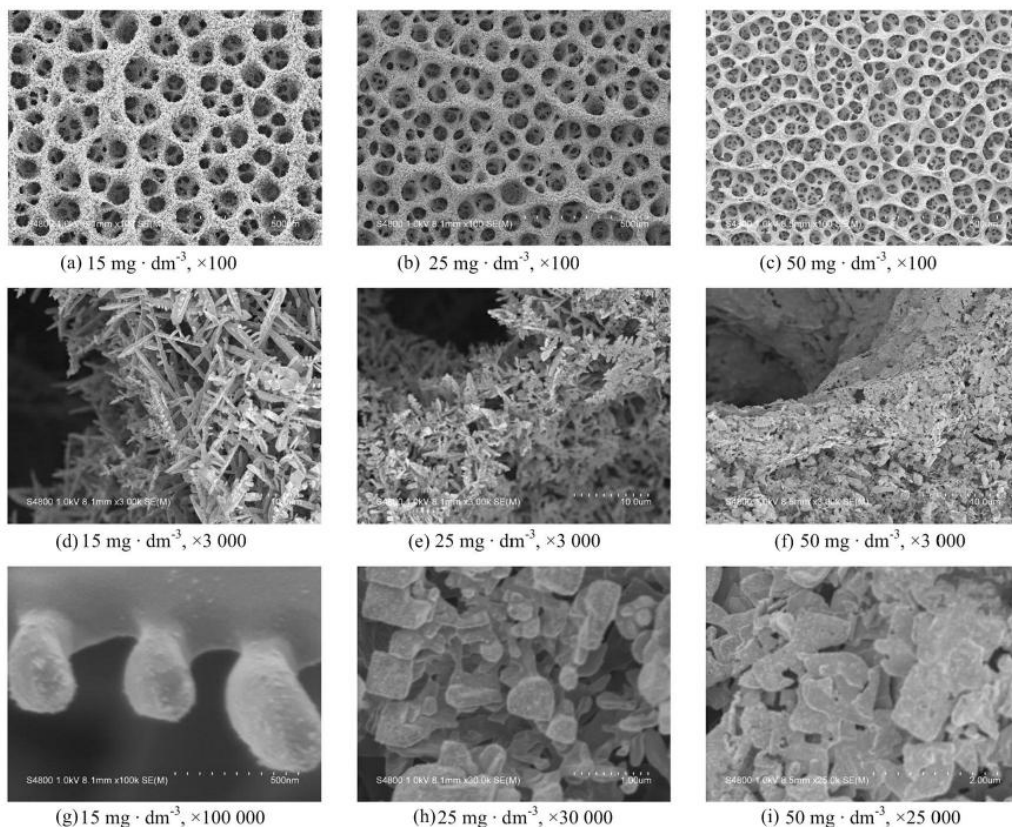
2.2 孔壁结构的调控

2.2.1 苯甲醛或 OP 的影响

在常规酸性电镀锡工艺中,需要添加剂来改善镀层性能.少量添加剂的加入,会影响锡沉积的电极过程,因而影响锡镀层的形貌和结构特征.这方面的影响已有许多报道^[15-16].但在高度阴极极化条件下,

添加剂的作用将与普通电沉积时有所不同.本文对苯甲醛和 OP 影响多孔锡镀层形貌尤其是孔壁结构的情况进行了初步的探讨.

图 5 是加入不同浓度的苯甲醛后所得多孔锡薄膜的 SEM 形貌图.可以看出,与无添加剂时得到的薄膜相比,加入苯甲醛后薄膜的孔径变小,更重要的是孔壁上的枝晶明显减少,孔壁更加致密.但若苯甲醛的加入量大于 $50 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$,由于苯甲醛对锡离子和氢离子还原反应的阻碍作用太强,会导致不能得到三维多孔的结构.从高倍数的 SEM 图还可看出,加入苯甲醛后沉积得到的多孔锡薄膜的孔壁结构由枝晶逐渐转变为亚微米的片状结构.说明在高电流密度下,苯甲醛仍能够在阴极表面或新形成的金属锡表面上吸附,改变了锡晶粒成长的方式,从而显著改变了薄膜孔壁的结构.但其详细的影响规律还需进一步研究.本实验的结果揭示,在高度阴极极化条件下,可以通过添加剂的作用获得亚微米或纳米结构的三维多孔金属锡薄膜.

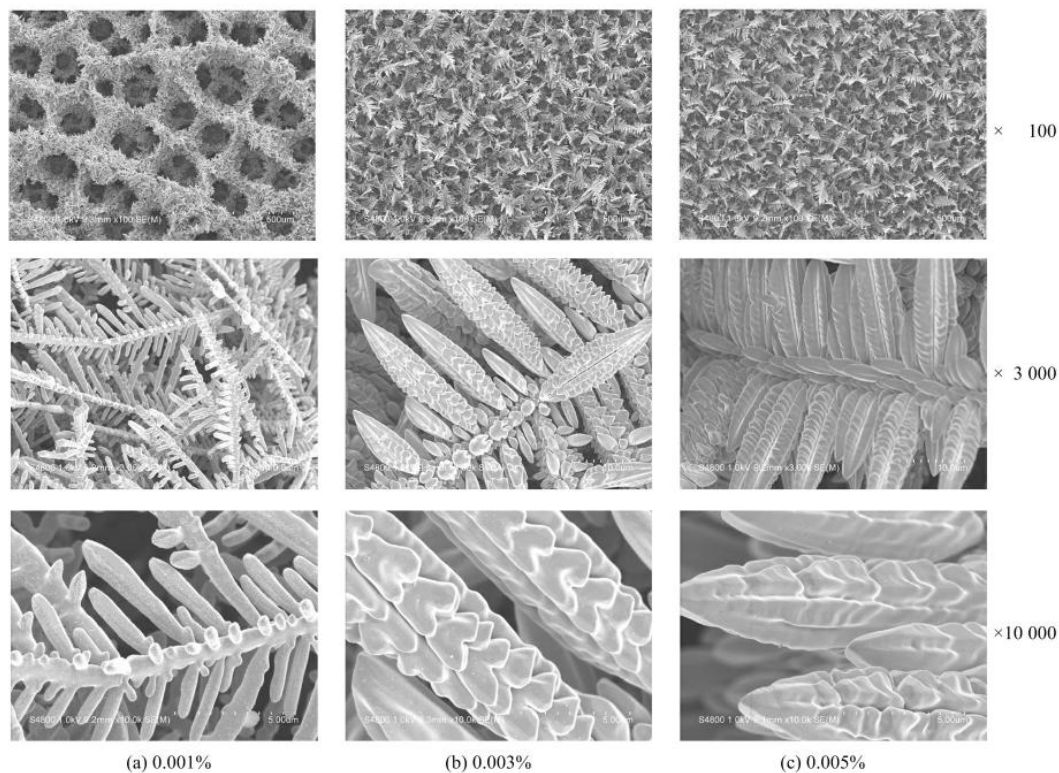


基础镀液中,温度: 20°C , 电流密度: $6.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

图 5 苯甲醛加入量对多孔锡薄膜形貌和结构的影响

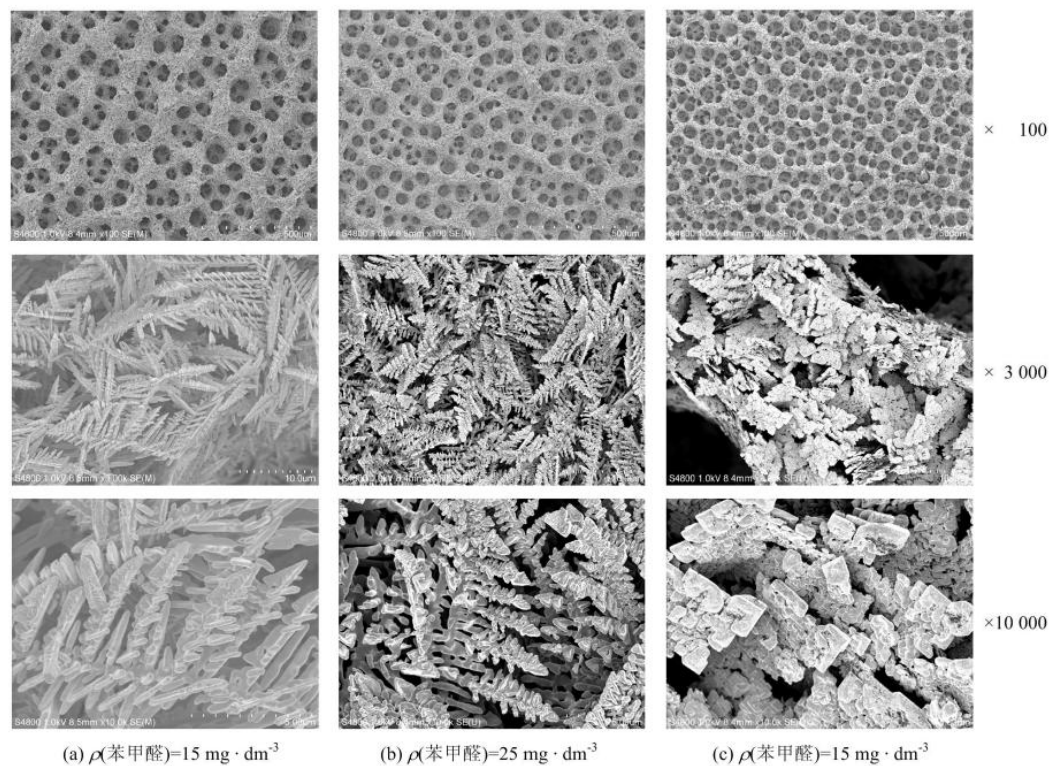
图 6 反映了加入不同浓度的表面活性剂 OP 对多孔锡薄膜形貌和结构的影响.从图 6 可以看出,随着溶液中 OP 浓度的增大,锡薄膜的孔径变小甚至消失,而沉积层的枝晶变得更加粗大,并有类似苦瓜的复杂的表面结构.镀层的孔径变小与表面活性剂 OP 抑制氢气泡间的凝聚有关^[13].OP 还能降低界面张力,改善基底的润湿性,促进阴极表面的氢气泡尽快脱离,当 OP 浓度增加到一定程度时最终会导致三维孔结构的消失.同时,氢气泡的快速脱离,还对溶液起到搅拌的作用,增强了传质过程,导致 Sn^{2+} 的还原加快,因此镀层的枝晶尺寸变大.一般酸性镀锡工艺中 OP 类非离子型表面活性剂的用量较大而电流密度较低,能够有效地消除针孔和降低枝晶的生长.本实验结果表明,在高电流密度下,微量的 OP 同样能促使氢气泡迅速脱离电极表面,减小了沉积层的孔隙,增大了枝晶的尺寸.

2.2.2 苯甲醛和 OP 的协同作用



基础镀液中,温度:20℃,电流密度: $6.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

图6 OP加入量对多孔锡薄膜形貌和结构的影响



基础镀液中, $\rho(\text{OP})=0.001\%$,温度:20℃,电流密度: $6.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

图7 OP和苯甲醛对多孔锡薄膜形貌和结构的协同作用

图 7 为固定镀液中 OP 的含量为 0.001% 并加入不同浓度的苯甲醛后所得多孔锡沉积层的形貌图。从图 7 可以看出,在有 OP 的条件下,随着苯甲醛浓度的增大,沉积层表面的孔径变小、孔壁变薄。与单独加入苯甲醛或 OP 时的情况相比,孔径的大小随苯甲醛浓度的增加而变小,孔径更加均匀;孔壁的结构有很大的变化,形成了由亚微米晶粒连接的多孔结构。表明在本实验条件下 OP 和苯甲醛有协同作用,导致薄膜的孔径和晶粒尺寸减小。本实验结果表明,在高度阴极极化条件下,通过不同添加剂的协同作用,可以简便地电沉积制备出由亚微米颗粒构成的分级多孔的锡薄膜。这种分级多孔的金属薄膜可望在催化电极、电化学传感器电极材料等方面获得应用,相关的研究正在进行当中。

3 结 论

在 $1.0 \sim 8.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高电流密度下,可以非常简便地电沉积制备三维多孔的金属锡薄膜,其孔径大小和孔壁结构能够由电沉积参数和添加剂的作用实现有效调控。

参考文献:

- [1] Banhart J. Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams[J]. Prog Mater Sci, 2001, 46(6): 559-632.
- [2] Brown I J, Sotiropoulos S. Electroplating and electroless plating of Ni though/onto a porous polymer in a flow cell[J]. J Appl Electrochem, 2001, 31(11): 1203-1212.
- [3] Brown I J, Sotiropoulos S. Electrodeposition of Ni from a high internal phase emulsion (HIPE) template[J]. Electrochim Acta, 2001, 46(17): 2711-2720.
- [4] Nelson P A, Owen J R. A high-performance supercapacitor/battery hybrid incorporating templated mesoporous electrodes[J]. J Electrochem Soc, 2003, 150(10): A1313-A1317.
- [5] Attard G S, Bartlett P N, Coleman N R B, et al. Mesoporous platinum film from lyotropic liquid crystalline phase[J]. Science, 1997, 278(5339): 838-840.
- [6] Sheela G, Pushpavanam M, Pushpavanam S. Zinc-nickel alloy electrodeposits for water electrolysis[J]. Int J Hydrogen Energy, 2002, 27(6): 627-633.
- [7] Shin H C, Dong J, Liu M L. Nanoporous structures prepared by an electrochemical deposition process[J]. Adv Mater, 2003, 15(19): 1610-1613.
- [8] Shin H C, Liu M L. Copper Foam Structures with Highly Porous Nanostructured Walls[J]. Chem Mater, 2004, 16(25): 5460-5464.
- [9] Shin H C, Liu M L. Three-dimensional porous copper-tin alloy electrodes for rechargeable lithium batteries[J]. Adv Funct Mater, 2005, 15(4): 582-586.
- [10] 孙雅峰, 牛振江, 岑树琼, 等. 氢气泡模板法电沉积制备三维多孔铜薄膜[J]. 电化学, 2006, 12(2): 177-182.
- [11] Kristof P, Pritzker M. Effect of electrolyte composition on the dynamics of hydrogen gas bubble evolution at copper microelectrodes[J]. J Appl Electrochem, 1997, 27(3): 255-265.
- [12] Kellermann H, Jüttner K, Kreysa G. Dynamic modelling of gas hold-up in different electrolyte systems[J]. J Appl Electrochem, 1998, 28(3): 311-319.
- [13] Nikolić N D, Popov K I, Pavlović Lj J, et al. Morphologies of copper deposits obtained by the electrodeposition at high overpotentials[J]. Surf Coat Technol, 2006, 201(3/4): 560-566.
- [14] Nikolić N D, Popov K I, Pavlović Lj J, et al. The effect of hydrogen codeposition on the morphology of copper electrodeposits: I. The concept of effective overpotential[J]. J Electroanal Chem, 2006, 588(1): 88-98.
- [15] 马忠信, 朱志强. 通用电镀添加剂及其应用[J]. 电镀与涂饰, 2003, 22(2): 25-26.
- [16] 贺岩峰, 孙江燕, 赵会然, 等. 无铅纯锡电镀晶须产生的原因和控制对策[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(3): 44-46.