

# 氢气泡动态模板电沉积和电势脉冲氧化还原法制备多孔铋膜

Fabrication of Porous Bismuth Films by Electrodeposition with Hydrogen Bubble Dynamic Templates and Redox Potential Pulses

陈欣<sup>1</sup>, 陈述<sup>2</sup>, 黄炜<sup>2</sup>, 李则林<sup>2</sup>

(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 湖南师范大学 化学化工学院, 长沙 410081)

CHEN Xin<sup>1</sup>, CHEN Shu<sup>2</sup>, HUANG Wei<sup>2</sup>, LI Ze-lin<sup>2</sup>

(1 Zhejiang Key Laboratory for Reactive Chemistry on Solid Surfaces, Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, Zhejiang, China; 2 College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

**摘要:** 分别用氢气泡动态模板电沉积法和电势脉冲氧化还原法制备了三维微/纳米多孔铋薄膜和纳米多孔铋膜。利用扫描电子显微镜(SEM)和X射线粉末衍射(XRD)对其表面形貌和结构组成进行了表征。两种多孔铋膜对4-硝基酚的电还原有较高活性。

**关键词:** 氢气泡动态模板; 电势脉冲; 三维多孔; 铋膜; 4-硝基酚

中图分类号: O614.53<sup>+</sup> 2; O646.54 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)10-0243-04

**Abstract:** Micro/ nano-porous bismuth films and nano-porous bismuth films have been prepared by electrodeposition with hydrogen bubble dynamic templates and by redox potential pulses, respectively. The morphology, structure and component of the two kinds of films were characterized by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD), respectively. These films demonstrated high activity to the electrochemical reduction of 4-nitrophenol (4-NP).

**Key words:** hydrogen bubble dynamic template; potential pulse; three-dimensional pore; bismuth film; 4-nitrophenol

铋原子序数为83,其费米能级表面各向异性的倾向很强、载流子浓度低并且移动速度快、有效电子质量小、自由程长,在所有金属中,抗磁性最强,热导最小(汞除外),电阻较大,并且具有最大的霍尔效应等<sup>[1-4]</sup>,在环境检测、超导、催化、热电、压电、固体电池等方面有着广泛的应用前景<sup>[5-7]</sup>。铋纳米材料的制备已有较多报道,如真空熔化压力灌注法<sup>[8]</sup>,气相沉积法<sup>[9]</sup>,水热法<sup>[10]</sup>,溶剂热法<sup>[11]</sup>等。电化学制备以电沉积为主。Chien小组以聚碳酸酯薄膜为模板电沉积制备了铋等金属纳米线<sup>[2,12]</sup>,张立德等以多孔氧化铝为模板电沉积得到铋纳米线<sup>[13]</sup>。

本工作采用氢气泡动态模板电沉积<sup>[14,15]</sup>、电势脉冲氧化还原两种电化学方法制备不同结构的微/纳米多孔金属铋膜。用扫描电子显微镜和X射线粉末衍射,电化学循环伏安等表征手段比较考察了这两种不

同制备方法得到的金属铋膜的结构与电还原4-硝基酚的性能。

## 1 实验

### 1.1 电化学实验

电化学实验在CHI660C电化学工作站(上海辰华)上进行(根据需要可连接电流放大器CHI680),通过微机接口采集和分析数据。工作电极为金属铋电极(直径2mm,纯度 $\geq 98\%$ ),每次实验前用4,6#砂纸(梅山砂纸厂)打磨抛光,再在超纯水中用超声波清洗2~3min;辅助电极为铂环电极;参比电极为饱和硫酸亚汞电极(SMSE)。溶液均用超纯水配制(Millipore Corp, USA,电阻率 $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ )。实验在室温下进行。

## 1.2 微/纳米多孔金属铋薄膜的制备

电沉积三维微/纳米多孔铋膜: 镀液<sup>[13]</sup>由 40g/dm<sup>3</sup> BiCl<sub>3</sub> (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶在浓盐酸中配置而成), 50g/dm<sup>3</sup> 草酸, 100g/dm<sup>3</sup> 丙三醇, 70g/dm<sup>3</sup> NaCl 和 1 mol/dm<sup>3</sup> HCl 组成, 用 5mol/dm<sup>3</sup> 氨水调节 pH = 0.9 (镀液中除氨水是化学纯, 其他试剂均为分析纯)。以大面积纯铂片 (≥ 99.9%) 为阳极, 304 型不锈钢片为阴极 (实验前不锈钢片经过除油, 0.1 mol/dm<sup>3</sup> 稀盐酸侵蚀和超声清洗预处理, 面积 0.25cm<sup>2</sup>)。室温下, 恒定阴极电势 -5V, 调节沉积时间, 考察镀层变化, 用于扫描电镜和 X 射线粉末衍射分析。以光滑的铋电极 (2mm 直径) 代替不锈钢片, 电沉积 15s, 制成三维微/纳米多孔铋薄膜电极, 用于电化学检测。

铋纳米多孔薄膜电极的制备: 光滑的铋电极 (2mm 直径盘或 0.25cm<sup>2</sup> 块状) 置于 2mol/dm<sup>3</sup> NaOH 溶液 (分析纯) 中, 采用电势脉冲技术 (电势上限 1V, 下限 -3V, 频率 50Hz) 处理电极, 调变不同处理时间。

## 1.3 形貌与成分和结构分析

实验样品表面形貌由扫描电子显微镜 (SEM, S-4800, 日本 Hitachi 公司) 表征 (加速电压 5 kV 或 10 kV); 表面成分用 X 射线粉末衍射仪进行分析 (PW3040/60, X'pert PRO, 荷兰 Philips 公司, Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA)。

## 1.4 电还原 4-硝基酚

分别测试 2 mm 直径铋盘上电沉积制备的三维微/纳米多孔铋薄膜电极、电势脉冲制备的铋纳米多孔薄膜电极和光滑的铋电极在 10mmol/dm<sup>3</sup> 的 4-硝基酚 (上海辰华, 纯度 ≥ 99.9%) + 50 mmol/dm<sup>3</sup> 的磷酸缓冲溶液 (pH = 6.0, 由化学纯的磷酸二氢钠, 磷酸氢二钠配置) 中电还原过程的循环伏安曲线, 比较电极活性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铋的电化学行为

图 1 是光滑的铋电极在 2 mol/dm<sup>3</sup> NaOH 溶液中的循环伏安曲线。电势正扫时, 出现 A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> 两个氧化峰, 尖峰 A<sub>1</sub> 对应于 Bi 的氧化, 宽峰 A<sub>2</sub> 对应于 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的生长<sup>[16, 17]</sup>。当电势负扫时, 出现 C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> 两个还原峰, 分别与 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的还原及 BiH<sub>x</sub> 的生成有关<sup>[16, 18]</sup>, 接近 -2.4 V 左右开始析出氢气。图 2 为不锈钢在镀液中的线性伏安曲线。电势扫描到 -0.6 V 左右, 开始有三价铋的还原, 不锈钢片上出现沉积的铋。电势接近 -2.5 V 左右开始有氢气冒出。控制在较强析氢的电势 -5 V (图 2 小插图), 不锈钢片上在短时间内可沉

积出多孔铋膜。

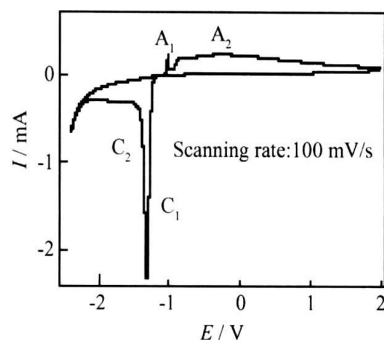


图 1 光滑的 Bi 电极 (2mm 直径) 在 2 mol/dm<sup>3</sup> NaOH 溶液中的循环伏安曲线  
Fig. 1 A typical cyclic voltammogram for the bare bismuth electrode (2 mm diameter) in 2 mol/dm<sup>3</sup> NaOH

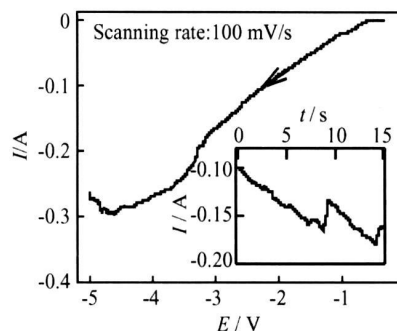


图 2 不锈钢片 (0.25 cm<sup>2</sup>) 在电沉积镀液中的线性伏安曲线 (插图为一 5 V 下电沉积的电流-时间关系曲线)  
Fig. 2 Linear sweep voltammetric curve for the stainless steel (0.25 cm<sup>2</sup>) in the electroplating bath (The inset is the current-time curve under -5V)

## 2.2 三维微/纳米多孔铋薄膜

图 3 为电沉积不同时间得到的三维微/纳米多孔铋薄膜的表面电镜形貌。电沉积 2s 时, 沉积层出现 10μm 左右的均匀孔隙和枝晶状结构。10s 时, 孔隙分级, 大的为 25μm 左右, 三维孔壁由形状不规则的纳米片组成。15s 时, 三维微/纳米分级多孔进一步发展, 大孔隙达到 40 μm 左右, 孔壁由不规则的纳米颗粒组成, 平均粒径大约 50nm。图 4b 的主峰与 XRD 标准卡 JCPDS 05-0519 一致, 表明是斜方六面体结构的金属铋。高度阴极极化 (-5V) 下, 电沉积在氢气泡动态模板中进行, 沉积时间增长, 铋膜厚度增加, 孔隙增大, 孔壁增厚。

根据铋在 NaOH 溶液中的电化学行为, 控制合适电势脉冲条件: 1V ~ -3V, 可使金属铋电极反复进行氧化和还原过程 (伴随弱析氢) 得到纳米多孔薄膜。图 5 是电势脉冲处理后的 2mm 直径铋电极表面的电镜形貌。脉冲达 50s 时, 电极表面以腐蚀为主, 出现规则

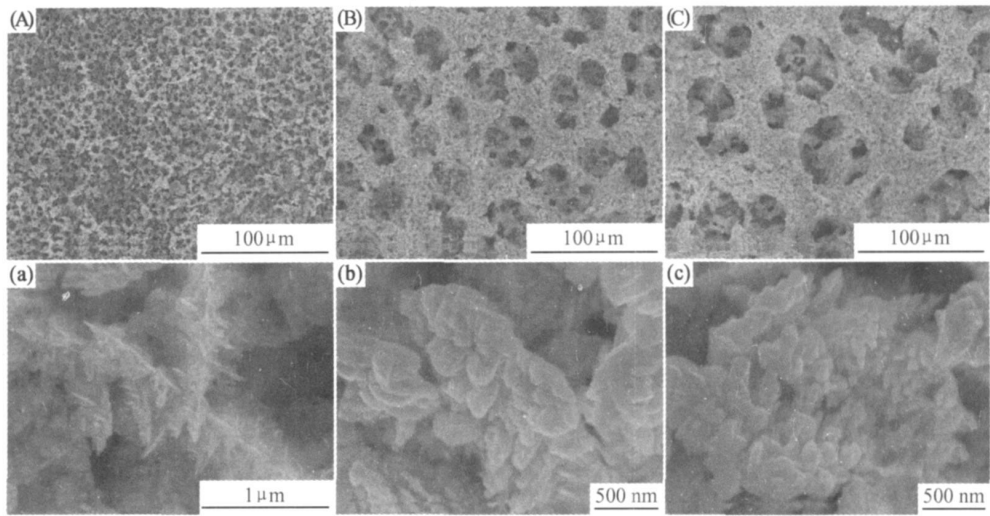


图 3 在不锈钢基底上,控制电势为- 5V,沉积不同时间获得的  
三维微/纳米多孔 Bi 薄膜的表面的电镜图 (A), (a) 2 s; (B), (b) 10 s; (C), (c) 15 s  
Fig 3 The surface SEM images of electrodeposited Bi 3D micro/ nano- porous films on the stainless steel  
substrate under - 5V with different deposition time (A), (a) 2 s; (B), (b) 10 s; (C), (c) 15 s

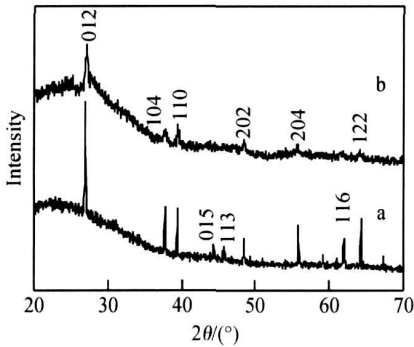


图 4 多孔 Bi 的 XRD 特征 (a)大块铋(面积 0.25cm<sup>2</sup>)  
电势脉冲 400s 制备的纳米多孔表面膜;(b)不锈钢基底  
(0.25cm<sup>2</sup>)- 5V 电沉积 15s 后制备的三维微/纳米多孔铋薄膜  
Fig 4 XRD patterns of (a) the nanoporous film by  
the potential pulse for 400 s with bulk bismuth (ca. 0.25 cm<sup>2</sup>),  
and (b) the electrodeposited Bi 3D micro/ nano- porous film  
on the stainless steel substrate (0.25 cm<sup>2</sup>) unde r- 5 V for 15 s

的条纹及微/纳米孔隙,分布比较均匀。100s 时,表面覆盖了一层疏松堆积的纳米粒子,平均粒径大约 100nm,分布相当均匀,形成一灰黑色薄层的纳米多孔膜。300s 时,表面覆盖有一层疏松的纳米粒子,分布不均匀,平均粒径大约 50nm。由于较长时间的析氢,薄层纳米多孔膜被氢气泡和溶液对流冲击破坏,故形成不规则分布的表面纳米结构。但采用较大面积的铋块(面积约 0.25cm<sup>2</sup>)时,析氢引起的溶液对流强度减弱,较长时间的电势脉冲仍可得到图 5B 所示的均匀纳米结构。图 4a 即为大块铋经电势脉冲 400s 制备的灰黑色纳米多孔表面膜的 XRD 结果,表明此膜由斜

方六面体结构的纳米金属铋堆积而成。

2 3 电还原 4-硝基酚

硝基酚毒性大且难以生物降解,不断积累会造成环境污染,因此寻找经济合理的硝基酚检测技术备受关注。图 6 是不同铋电极上(2mm 直径)电还原硝基酚的循环伏安曲线。(A)是硝基酚在光滑的铋电极上的电还原<sup>[19]</sup>,电势负扫时,硝基酚首先被还原成羟胺基苯酚,对应于第一个还原峰;随着电势的降低,羟胺基苯酚进一步被还原成胺基苯酚,对应于第二个还原峰。将光滑的铋电极经电势脉冲处理 100s 成为铋纳米多孔薄膜电极(B)之后,硝基酚的还原电流明显增大,反应机理发生变化,两个还原峰转变成一个大的还原峰。而在光滑的铋电极上直接电沉积微/纳米三维多孔铋膜(C)后,反应过程与光滑的铋电极上相似,出现两个还原峰,但出峰电势都正移,且还原电流约增大 3 倍。这些结果说明,铋纳米多孔薄膜电极,三维微/纳米多孔铋膜具有高比表面积,对硝基酚的还原具有良好的促进作用。

3 结论

- (1) 采用氢气泡动态模板电沉积法可在酸性镀液中快速简便电沉积制备三维微/纳米分级多孔铋薄膜。
- (2) 采用电势脉冲氧化还原法可在碱性介质中直接在铋电极表面制备出铋纳米多孔薄膜。
- (3) 这两种电化学方法制备的多孔金属铋膜,对硝基酚的电还原有较高的活性,可望用于其分析检测。

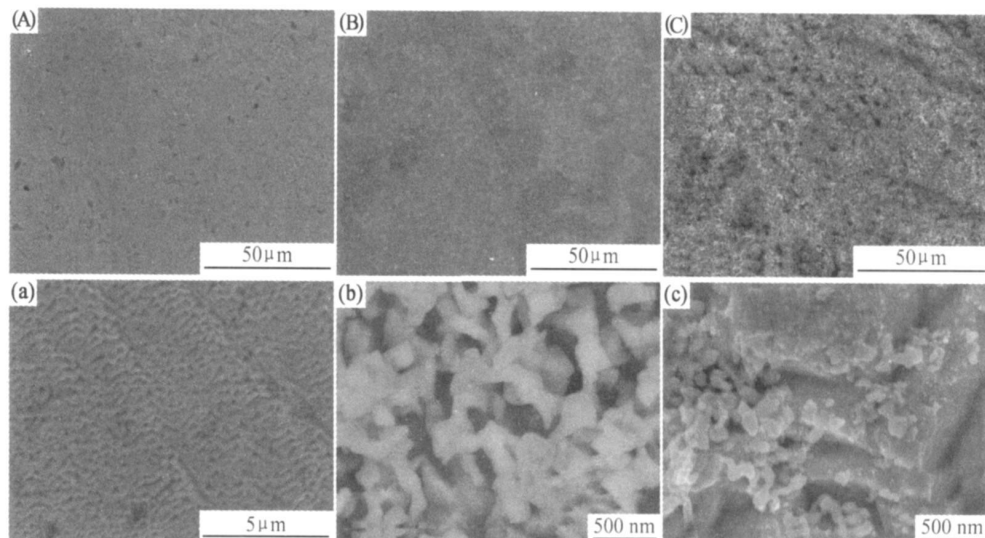


图 5 采用电势脉冲氧化还原技术控制不同时间获得的 Bi 纳米多孔薄膜电极(2 mm 直径)表面电镜图

(A), (a) 50 s; (B), (b) 100 s; (C), (c) 300 s

Fig 5 Surface SEM images of Bi nanoporous film electrode (2 mm diameter) by the redox potential pulse for (A), (a) 50 s, (B), (b) 100 s, (C), (c) 300 s

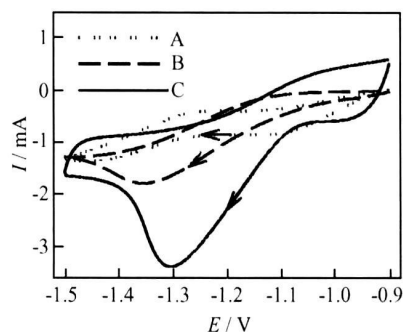


图 6 不同电极(2 mm 直径)在 50 mmol/ dm<sup>3</sup> 磷酸缓冲溶液+ 10 mmol/ dm<sup>3</sup> 的 4 硝基酚的溶液 (pH = 6.0) 中扫描速率为 100 mV/ s 时的循环伏安图

(A) 光滑的 Bi 电极; (B) 电势脉冲制备(100 s) 的 Bi 纳米多孔薄膜电极; (C) 电沉积制备的三维微/ 纳米多孔 Bi 薄膜电极(-5 V, 15 s) 电极

Fig 6 Cyclic voltammograms obtained at the 2 mm diameter (A) bare bismuth electrode, (B) Bi nanoporous film electrode by potential pulses for 100 s, and (C) electrodeposited Bi 3D micro/nanoporous film electrode in the 10 mmol/ dm<sup>3</sup> 4-nitrophenol solution with 50 mmol/ dm<sup>3</sup> phosphate buffer system pH 6.0) as the supporting electrolyte. Scanning rate: 100 mV/s

## 参考文献

[1] LU M, ZIEVER J, RADELAAR S, et al. Low-temperature electrical-transport properties of single-crystal bismuth films under pressure[J]. *Physical Review B*, 1996, 53 (3): 1609– 1615.  
[2] YANG F Y, LIU K, CHIEN C L, et al. Large magnetoresistance of electrodeposited single-crystal bismuth thin films[J]. *Sci-*

*ence*, 1999, 284 (5418): 1335– 1337.

[3] DU X, TSAI S W, HEBARD A F, et al. Metal-insulator-like behavior in semimetallic bismuth and graphite[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94 (16): 166601– 166604.  
[4] 王军伟. 低维铋系纳米材料的合成、结构与性能研究[D]. 北京: 清华大学, 2003.  
[5] HUTTON E A, OGOREVC B, SMYTH B M R. Cathodic electrochemical detection of nitrophenols at a bismuth film electrode for use in flow analysis[J]. *Electroanalysis*, 2004, 16 (19): 1616 – 1621.  
[6] LEE G J, LEE H M, RHEE C K. Bismuth nanopowder electrode for trace analysis of heavy metals using anodic stripping voltammetry[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9 (10): 2514– 2518.  
[7] CHUNG D Y, HOGAN T, BRAZIS P, et al. CsBi<sub>4</sub>T<sub>6</sub>: a high-performance thermoelectric material for low-temperature applications[J]. *Science*, 2000, 287 (5455): 1024– 1027.  
[8] ZHANG Z B, YING J Y, DRESSELHAUS M S. Bismuth quantum-wire arrays fabricated by a vacuum melting and pressure injection process[J]. *Journal of Materials Research*, 1998, 13 (7): 1745– 1748.  
[9] ZHANG Z B, GEKHTMAN D, DRESSELHAUS M S, et al. Processing and characterization of single-crystalline ultrafine bismuth nanowires[J]. *Chemistry of Materials*, 1999, 11 (7): 1659 – 1665.  
[10] LI Y D, WANG J W, YANG P D, et al. Bismuth nanotubes: a rational low-temperature synthetic route[J]. *Journal of the American Chemistry Society*, 2001, 123 (40): 9904– 9905.  
[11] LIU X Y, ZENG J H, QIAN Y T, et al. Novel bismuth nanotube arrays synthesized by solvothermal method[J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 374 (3): 348– 352.

(下转第 250 页)

处晶粒尺寸达到最大值。

### 3 结论

(1) 在参数相同的情况下, 采用 PLA 技术, 分别在 He、Ne、Ar 三种环境气体下制备了纳米 Si 薄膜。

(2) 采用 Raman, XRD, SEM 技术对所制备的样品的晶态成分以及表面形貌进行了系统的表征, 并对 SEM 图像进行了统计分析。

(3) 三种环境气体下制备的纳米 Si 晶粒的平均尺寸随与靶距离的增加先增大后减小, 且均在距靶 1.2cm 处达到最大值。与 He 气、Ar 气相比, 原子量更接近 Si 原子的 Ne 作环境气体所制备的纳米 Si 晶粒尺寸最小。

(4) 所得结果为实现晶粒尺寸均匀可控的纳米 Si 薄膜材料的制备提供了重要依据。

#### 参考文献

- [1] CANHAM L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers [J]. Appl Phys Lett, 1990, 57: 1046–1048.
- [2] SHIBA K, NAKAGAWA K, IKEDA M, et al. Optical absorption and photoluminescence of self-assembled silicon quantum dots [J]. J Appl Phys, 1997, 36: 1279–1282.
- [3] YU W, WANG B Z, LU W B et al. Growth of nanocrystalline

Silicon films by Helicon wave plasma Chemical vapour deposition [J]. Chin Phys Lett, 2004, 21: 1320–1322.

- [4] RATTO F, LOCATELLI A, FONTANA S, et al. Diffusion dynamics during the nucleation and growth of Si nanostructures on Si(111) [J]. Phys Rev Lett, 2006, 96: 1031–1034.
- [5] AMORUSO S, AUSANIO G, BARONE A C, et al. Nanoparticles size modification during femtosecond laser ablation of nickel in vacuum [J]. Appl Surf Sci, 2007, 254: 1012–1016.
- [6] WANG Y L, XU W, ZHOU Y, et al. Influence of pulse repetition rate on the average size of silicon nanoparticles deposited by laser ablation [J]. Laser Part Beams, 2007, 25: 9–13.
- [7] MURAMOTO J, INMARU T, NAKATA Y, et al. Influence of ambient gas on formation process of Si nanoparticles by laser ablation [J]. Appl Phys A, 1999, 69: S239–S241.
- [8] FU G S, WANG Y L, CHU L Z, et al. The size distribution of Si nanoparticles prepared by pulsed laser ablation in pure He, Ar or Ne gas [J]. Europhys Lett, 2005, 69: 758–762.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10774036); 河北省自然科学基金资助项目(E2005000129, E2008000631); 河北省教育厅自然科学基金资助项目(Z2007222)

收稿日期: 2008-06-20; 修订日期: 2008-08-27

作者简介: 王英龙(1965—), 男, 博士, 教授, 从事专业: 光与物质相互作用, 联系地址: 河北保定河北大学物理科学与技术学院(071002)。E-mail: hdwangyl@mail.hbu.edu.cn

(上接第 246 页)

- [12] LIU K, CHIEN C L, SEARSON P C. Finite-size effects in bismuth nanowires [J]. Physical Review B, 1998, 58 (22): R14681–R14684.
- [13] WANG X F, ZHANG J, ZANG L D, et al. Fabrication and temperature dependence of the resistance of single-crystalline Bi nanowires [J]. Journal of Applied Physics, 2001, 89 (7): 3847–3851.
- [14] SHIN H C, DONG J, LIU M L. Nanoporous structures prepared by an electrochemical deposition process [J]. Advanced Materials, 2003, 15 (19): 1610–1614.
- [15] LI Y, JIA W Z, XIA X H, et al. Superhydrophobicity of 3D porous copper films prepared using the hydrogen bubble dynamic template [J]. Chemistry of Materials, 2007, 19 (23): 5758–5764.
- [16] WILLIAMS D E, WRIGHT G A. Nucleation and growth of anodic oxide films on bismuth. I. Cyclic voltammetry [J]. Electrochimica Acta, 1976, 21 (11): 1009–1019.

- [17] WILLIAMS D E, WRIGHT G A. Nucleation and growth of anodic oxide films on bismuth. II [J]. Electrochimica Acta, 1977, 22 (5): 505–508.
- [18] PEREZ M A, LINAREZ P, REZ O E, LPEZ TEIJELO M. Cathodic behavior of bismuth. II. Electrochemical and ellipsometric study of the hydrogen insertion into bulk bismuth [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2006, 596 (1): 149–156.
- [19] SMYTH M R, FRANKLIN SMYTH F. Voltammetric methods for the determination of foreign organic compounds of biological significance [J]. The Analyst, 1978, 103 (1227): 529–567.

基金项目: 国家自然科学基金 (20673103)

收稿日期: 2008-06-28; 修订日期: 2008-08-18

作者简介: 陈欣(1982—), 男, 硕士研究生, 研究方向为纳米电化学, 联系地址: 浙江师范大学物理化学研究所(321004)。E-mail: cx-zs@163.com; lizelin@zjnu.cn