氢气泡动态模板法构筑多孔金属的研究进展与生物模板启示

杨孝浩 郜汝森 李未伟 李继坤 沈帅振 商子超 刘树敏 *
北华航天工业学院材料工程学院，中国 · 河北 廊坊 065000

摘要：氢气泡动态模板法（DHBT）利用电沉积过程中原位析出的 H_2 气泡作为动态负模板，可快速制备层级多孔金属。本文综述金属离子还原、析氢、气泡演化与电结晶耦合的成孔机制，归纳电流密度、沉积时间、电解液、添加剂、基底及后处理对孔结构的调控，并总结典型材料体系及其应用进展。在此基础上，引入木材、纤维素、病毒和 DNA 等生物模板，比较 DHBT 动态自组织与生物模板预组织结构继承的差异，讨论其对 DHBT 孔结构可控化的启示。最后，对气泡行为调控、三维定量表征、结构稳定性及规模化制备等方向进行展望。

关键词：氢气泡动态模板法；电沉积；多孔金属；孔结构调控；生物模板

Research Progress on Porous Metals Fabricated by Dynamic Hydrogen Bubble Templating and Insights from Biotemplating

Yang Xiaohao, Gao Rusen, Li Weiwei, Li Jikun, Shen Shuaizhen, Shang Zichao, Liu Shumin*
College of Materials Engineering, North China Institute of Aerospace Engineering, China Hebei Langfang 065000

Abstract: Dynamic hydrogen bubble templating (DHBT) utilizes H_2 bubbles generated in situ during electrodeposition as dynamic negative templates for the rapid fabrication of hierarchical porous metals. This review summarizes the coupled mechanisms involving metal-ion reduction, hydrogen evolution, bubble evolution, and electrocrystallization, and discusses the effects of current density, deposition time, electrolyte composition, additives, substrates, and post-treatment on pore-structure regulation. Representative material systems and their application progress are also reviewed. On this basis, biotemplates such as wood, cellulose, viruses, and DNA are introduced to compare the dynamic self-organization of DHBT with the preorganized structural inheritance of biotemplating, thereby highlighting their implications for improving the controllability of pore structures in DHBT. Finally, future research directions are discussed, including bubble-behavior regulation, quantitative three-dimensional characterization, structural stability, and scalable fabrication.

Keywords: Dynamic hydrogen bubble template; Electrodeposition; Porous metals; Pore-structure regulation; Biotemplate

0 引言

多孔金属兼具金属材料的高导电性、可加工性与多孔结构的高比表面积、低密度和开放传质通道，在电催化、能源储存、传感、润湿调控及界面连接等领域具有重要应用价值。传统硬 / 软模板法具有较强的结构导向能力，但通常涉及模板制备和后续去除；相比之下，氢气泡动态模板法（dynamic hydrogen bubble template，DHBT）利用电沉积过程中原位析出的 H_2 气泡作为动态负模板，金属在气泡周围沉积并在气泡脱附后形成开放孔道，可快速获得宏孔与纳米粗糙孔壁共存的层级结构[1-4]。

DHBT 研究已由 Cu 等单金属体系逐步拓展至 NiCu、Ni-W、Ni-Cu-Mn 和 Ni-Cu-Co-P 等多金属体系，并从单纯制孔向兼顾表面化学、气泡行为调控和界面传质的结构设计扩展[5-9]。气泡成核、聚并和脱附具有一定随机性，孔径分布、孔密度及样品重复性会随基底、沉积条件和电解液体系变化[2-3,9]。另一方面，木材、纤维素、病毒和 DNA 等生物模板具有预先形成的多尺度结构，可通过结构继承实现较高的空间可控性[10]。因此，本文在总结 DHBT 成孔机制、关键参数、典型材料体系和应用进展的基础上，引入生物模板策略进行比较，讨论两类路线在结构调控上的互补启示。

1 DHBT 法的成孔机理与结构形成

1.1 金属沉积与析氢反应的耦合

DHBT 的本质是金属离子还原与析氢反应在阴极界面

的竞争与耦合基础上。高阴极电流密度或高过电位下，金属离子获得电子形成沉积层，与此同时，阴极界面发生析氢反应并生成 H_2。随着阴极附近溶解氢不断累积并达到局部过饱和，H_2 气泡可在电极表面发生异质成核，金属则主要在气泡之间及未被气泡覆盖的电极区域持续沉积；随着气泡长大、聚并和脱附，其占据的位置转化为宏孔[2−3,11]。Nikolić 等发现，Cu 在扩散极限电流平台附近以枝晶形貌为主，而在更高过电位和更强析氢条件下会转变为多孔、高度分散的沉积形貌，并指出沉积形貌与析氢过程密切相关[11]。

1.2 气泡演化与层级孔结构形成

气泡行为直接决定孔径和孔密度。一般而言，成核密度、气泡停留时间、聚并程度和脱附尺度共同影响宏孔数量和尺寸。Zhang 等通过 Cu 泡沫演化研究指出，小孔主要与未聚并气泡有关，大孔则更多来源于气泡聚并，并提出连续沉积形成层状堆叠三维框架的解释[12]。后续三维网络研究进一步指出，真正参与模板作用的是锚定在电极表面并充分长大的气泡，而已脱离沉积界面的气泡对最终孔结构贡献有限[13]。孔壁尺度还受到金属离子扩散、沉积条件和添加剂影响；CTAB、BTA 及 $(NH_4)_2SO_4$ 等添加剂可通过改变孔径、纳米枝晶形貌以及 Cu 沉积 / 析氢过程调节孔壁结构[14−15]。此外，同步辐射 X 射线成像已用于原位观察液 / 固界面氢气泡的形核、长大、聚并及运动过程，为 DHBT 气泡动力学研究提供了可借鉴的原位表征思路[16]。

2 工艺参数对多孔结构的调控

2.1 电流密度与沉积时间

电流密度和沉积时间是 DHBT 中最常用、最直接的调控参数。提高阴极电流密度通常会增强析氢并改变气泡成核和金属沉积行为，但其具体结构效应取决于材料体系与电解液条件[3,6,9,11]。Ag 泡沫的微 / 纳结构对沉积电位十分敏感[17]；Ni−W 体系形成明显多孔结构需要较高电流密度，报道指出电流密度超过 300 mA · cm^{-2} 是形成多孔 Ni−W 的关键条件[6]；纳米多孔 Ni 膜研究则表明，在 0.5 ~ 2.0 A · cm^{-2} 和 50 ~ 300 s 范围内，提高电流密度并延长沉积时间可促进孔成核与网络生长[9]。沉积时间同样会影响孔网络的形成与演化，因此通常需要结合孔结构完整性、粗化程度及目标性能进行优化[12−13]。

2.2 电解液组成与添加剂

电解液组成会影响金属离子供应、溶液电导率、pH、析氢强度及气泡界面性质。Cu 体系中，$CuSO_4/H_2SO_4$ 浓度、Cl^- 及表面活性剂会影响孔径和孔壁枝晶尺度[3−4,14−15]；Ag、Au 和 Pd 体系中，NH_4^+、NH_4Cl 等电解液组分会影响沉积过程及最终孔结构[17−19]；此外，利用 DHBT 制得多孔 Cu 牺牲模板后再进行置换，也可获得形貌继承的多孔 Au[20]。添加剂既可改变气泡聚并，也可影响金属成核和晶体生长。Li 等发现，在一定范围内增加 CTAB 可显著减小多孔 Cu 孔径，并形成微 / 纳双重粗糙结构[14]；Nam 等表明，$(NH_4)_2SO_4$ 可促进针状纳米枝晶形成，而 BTA 会改变 Cu 沉积形貌并影响材料的强度和延展性[15]。因此，添加剂对 DHBT 结构调控的作用应从气泡界面行为与金属电结晶过程两个方面综合理解。

2.3 基底、外部物理场与后处理

基底及外部物理场可通过影响初始成核和气泡演化调控孔结构。Borges 等发现，Ti 与 Ni 基底会影响 Ni 多孔网络的形成及电化学行为[9]；提高体系压力则可抑制 H_2 气泡聚并调节 Cu 泡沫孔径[21]。此外，磷化、共沉积及表面预处理可进一步调节多孔金属的组成和界面状态，从而改善其电化学或界面性能[5,8,22]。

3 典型材料体系及生物模板策略启示

3.1 典型 DHBT 多孔金属体系

DHBT 已由 Cu 单金属体系拓展至 Ag、Au、Pd、Ni、Co 及多组元金属体系。Cu 体系研究较为成熟，主要用于成孔机理、孔径及枝晶结构调控，并拓展至电催化和界面连接等领域[12−15,22−24]。Ag、Au、Pd 等贵金属体系主要利用层级多孔结构提高活性位点暴露和材料利用率[17−20,25−26]；Ni 及 NiCu−P、Ni−W、Ni−Cu−Mn 和 Ni−Cu−Co−P 等体系主要面向 HER、UOR 及整体水分解等电化学应用[5−9]，Co 体系则还用于孔结构演化与力学性能研究[27]。不同体系的典型结构及应用见表 1。

表 1 典型 DHBT 多孔金属体系及其应用

体系	典型结构 / 制备特点	主要应用	代表文献
Cu / Cu 基	宏孔与纳米枝晶孔壁并存，调控窗口宽	CO_2RR、超疏水、界面连接、硝酸盐还原	[3−4,12−15,22−24]
Ag / Au / Pd 及贵金属复合体系	高粗糙度多孔膜或层级孔	CO_2RR、葡萄糖传感、醇氧化	[17−20,25−26,28]
Ni / Co	连通多孔泡沫，形貌可调	HER、孔结构与力学性能研究	[9,27]
NiCu−P	多孔 NiCu 骨架经磷化形成 NiCu−P	宽 pH 范围 HER	[5]
Ni−W	多孔合金与多元素电子结构协同	碱性 HER	[6]
Ni−Cu−Mn / Ni−Cu−Co−P	微纳枝晶与多元素 /P 协同	UOR 辅助制氢、整体水分解	[7−8]

3.2 生物模板法及其对 DHBT 的启示

与 DHBT 依赖气泡原位演化不同，生物模板法利用预先存在的天然孔道、纤维网络或分子级有序结构对金属成核与生长进行空间约束，体现预组织结构继承的构筑思路[10]。木材和纤维素可提供宏观至微纳尺度的层级骨架[29-30]；烟草花叶病毒（TMV）和 DNA 则可在纳米尺度限制金属生长及空间排列，其中 TMV 中心通道可将 Ni、Co 纳米线直径限制至约 3 nm[31]，DNA 可通过分子梳理实现线性 DNA 的平行或交叉排列，并经化学镀 Pd 形成一维平行或二维交叉金属纳米线阵列[32]。

相较于 DHBT，生物模板的突出特点在于利用预先存在的层级结构实现较强的空间约束和结构继承能力，但天然模板差异、预处理、金属浸润及去模板等过程仍可能影响最终结构。因此，其较高的结构可控性主要来源于预组织几何框架的约束，并不意味着所得结构具有绝对一致性[10]。

两类路线的差异如图 1 和表 2 所示。DHBT 突出快速、原位和无需固态模板去除，而生物模板则具有较强的预组织结构继承能力，二者在制备效率与结构可控性方面具有一定互补性。上述预组织结构约束思路为 DHBT 孔结构调控提供了启示：可探索利用预设微纳结构的导电基底影响气泡成核位置和空间分布，并与 DHBT 动态成孔过程结合，以提高孔结构的重复性和可控性。该思路目前仍需要进一步实验验证。

4 结构 – 性能关系

DHBT 多孔金属的性能不能简单归因于“比表面积增大”。以 Ag 和 Cu 泡沫为例，宏观孔隙特征、纳米孔壁结构、电化学活性面积及局部传质状态均可能影响其电化学行为[23,33]。Hoffmann 等对层级 Ag 泡沫的多尺度表征表明，仅依赖表面 SEM 难以完整描述整体孔结构，需要结合激光共聚焦显微、聚焦离子束（FIB）断层成像以及电化学表面积分析等方法[33]。Klingan 等对 Cu 泡沫 CO_2 还原的研究进一步表明，宏观扩散限制会降低质子供应并引起电极表面明显的局部碱化，从而影响不同反应产物的生成行为[23]。因此，评价 DHBT 结构—性能关系时，应同时关注外表面形貌、内部孔连通性与反应界面状态，而不能只比较单一表面面积指标。

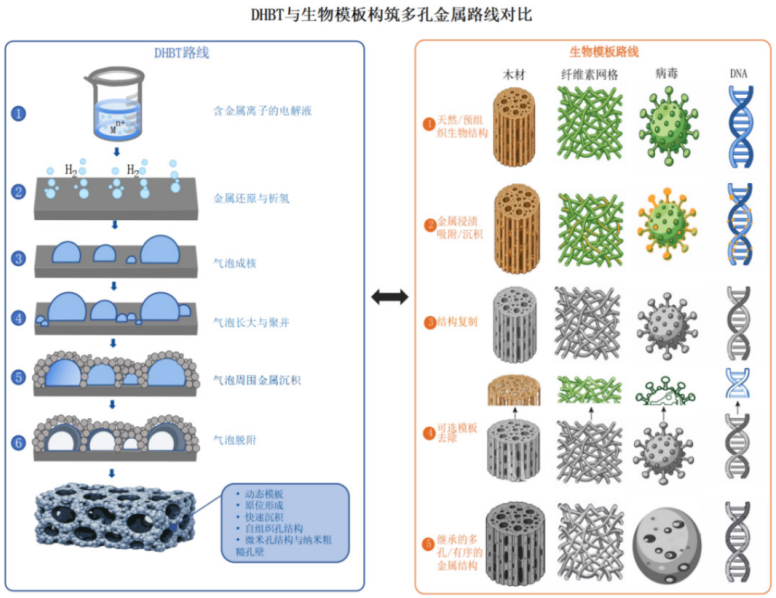


图 1 DHBT 与生物模板法构筑多孔金属的结构形成路线对比示意图

表 2 DHBT 与生物模板法构筑多孔金属的特点比较

特征	DHBT	生物模板法
模板来源	原位析出 H_2 气泡	木材、纤维素、病毒、DNA 等
模板状态	动态、持续更新	预组织、相对固定
结构形成机制	气泡占位 – 电结晶耦合	沿生物结构沉积 / 复制
主要调控尺度	微米宏孔 + 纳米粗糙孔壁	宏观孔道至纳米 / 分子尺度
孔结构确定性	中等，受气泡随机性影响	较高，可继承模板几何
模板去除	通常无需额外去除	部分需热 / 化学去除
制备复杂度	流程简单、原位快速生长	常需导电化、浸渍、还原 / 去模板
突出优势	低成本、易形成层级孔 / 自支撑结构	层级丰富、空间约束强
主要不足	孔径 / 空间分布随机性较强	模板差异、收缩、填充 / 去模板问题
潜在互补方向	预组织纹理调节气泡异质成核	作为 DHBT 导向基底 / 仿生纹理

5 存在问题与发展趋势

DHBT进一步发展主要面临四方面问题。其一，气泡成核、生长和脱附具有随机性，并受基底、电流密度、沉积时间及电解液等条件影响，导致样品间孔结构存在一定离散性[2-3,9]。其二，现有研究仍较多依赖二维形貌及沉积后表征，对孔深、孔隙率、曲折度、连通性以及气泡动态行为的三维和原位定量描述仍显不足[16,33]。其三，孔结构、电化学活性面积与局部传质对性能的贡献仍需进一步区分，以建立更加明确的结构—性能关系。其四，大面积沉积均匀性、基底结合强度和长期稳定性仍是工程化应用需要解决的问题。

未来研究应进一步建立沉积参数—气泡行为—孔结构之间的定量关联，并加强对气泡成核、长大、聚并和脱附过程的可控调节。在现有工艺参数优化基础上，基底界面状态对气泡演化及孔结构形成的作用也值得进一步研究。基于前述生物模板比较，还可探索将预组织微纳结构作为DHBT的结构导向基础，使生物模板的空间约束特点与DHBT快速自组织成孔优势相结合，以提高孔结构的可控性。此外，应逐步规范沉积面积、电流密度、电解液条件、孔径统计及稳定性测试等关键参数的报告方式，为不同研究的横向比较及规模化工艺设计提供基础。

6 结语

DHBT通过析氢气泡演化与金属电沉积耦合形成层级多孔结构，具有制备快速、无需固态模板去除等优势，但气泡行为的随机性仍限制孔结构的重复性和空间可控性。生物模板的预组织结构和结构继承特征为DHBT定向调控提供了可借鉴思路，未来应加强气泡动力学定量表征，并探索预组织界面与动态成孔过程的协同设计。

参考文献：

[1] 张霄，贾爱忠，赵新强等. 气泡模板法合成无机多孔材料的研究进展[J]. 高校化学工程学报，2018, 32(5): 983-993.

[2] PLOWMAN B J, JONES L A, BHARGAVA S K. Building with bubbles: the formation of high surface area honeycomb-like films via hydrogen bubble templated electrodeposition[J]. Chemical Communications, 2015, 51: 4331-4346.

[3] 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.

[4] SHIN H C, LIU M. Copper foam structures with highly porous nanostructured walls[J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(25): 5460-5464.

[5] ASNAVANDI M, SURYANTO B H R, YANG W, et al. Dynamic hydrogen bubble templated NiCu phosphide electrodes for pH-insensitive hydrogen evolution reactions[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6: 2866-2871.

[6] LI Y F, LI L H, LI W Z, et al. Preparation of porous Ni-W alloys electrodeposited by dynamic hydrogen bubble template and their alkaline HER properties[J]. Coatings, 2024, 14(8): 957.

[7] LOTFI N, BARATI DARBAND G. Energy-saving electrochemical hydrogen production on dynamic hydrogen bubble-template electrodeposited Ni-Cu-Mn nano-micro dendrite[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2022, 169: 096508.

[8] TALEBI A, BARATI DARBAND G, MIRJALILI M, et al. Synergistic engineering of a dendritic Ni-Cu-Co-P electrocatalyst via a dynamic hydrogen bubble template for efficient and durable bifunctional water splitting[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2026, 14: 8895-8912.

[9] BORGES G G, MEDINA M, DOS SANTOS R M, et al. Tailoring nickel porous structure via dynamic hydrogen bubble template for efficient alkaline hydrogen evolution[J]. ACS Omega, 2026, 11(8): 13865-13875.

[10] ROOSTAEI T, RAHIMPOUR M R, ZHAO H, et al. Recent advances and progress in biotemplate catalysts for electrochemical energy storage and conversion[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2023, 318: 102958.

[11] NIKOLIĆ N D, POPOV K I, PAVLOVIĆ L J, et al. The effect of hydrogen codeposition on the morphology of copper electrodeposits. I. The concept of effective overpotential[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2006, 588: 88-98.

[12] ZHANG H B, YE Y H, SHEN R Q, et al. Effect of bubble behavior on the morphology of foamed porous copper prepared via electrodeposition[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2013, 160(10): D441-D445.

[13] ZHANG W B, DING C, WANG A J, et al. 3-D network pore structures in copper foams by electrodeposition and hydrogen bubble templating mechanism[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2015, 162(8): D365-D370.

[14] LI Y, JIA W Z, SONG Y Y, et al. Superhydrophobicity of 3D porous copper films prepared using the hydrogen bubble dynamic template[J]. Chemistry of Materials, 2007, 19: 5758-5764.

[15] NAM D H, KIM R H, HAN D W, et al. Effects of $(NH_4)_2SO_4$ and BTA on the nanostructure of copper foam prepared by electrodeposition[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56: 9397-9405.

[16] 丁宗业，胡侨丹，卢温泉等. 基于同步辐射 X 射线成像液 / 固复层界面氢气泡的形核、生长演变与运动行为的原位研究[J]. 金属学报，2022, 58(4): 567-580.

[17] CHEREVKO S, CHUNG C H. Impact of key deposition parameters on the morphology of silver foams prepared by dynamic hydrogen template deposition[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55: 6383-6390.

[18] CHEREVKO S, CHUNG C H. Direct electrodeposition of nanoporous gold with controlled multimodal pore size distribution[J]. Electrochemistry Communications, 2011, 13: 16-19.

[19] XING X L, CHEREVKO S, CHUNG C H. Porous Pd films as effective ethanol oxidation electrocatalysts in alkaline medium[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 126: 36-40.

[20] LI Y, SONG Y Y, YANG C, et al. Hydrogen bubble dynamic template synthesis of porous gold for nonenzymatic electrochemical detection of glucose[J]. Electrochemistry Communications, 2007, 9: 981-988.

[21] PANG K, HOU Y C, WU W Z, et al. Control of the morphology of electrodeposited three-dimensional copper foam by tuning the pressure[J]. Science China Chemistry, 2012, 55(7): 1325-1329.

[22] KIM J H, TATSUMI H, NISHIKAWA H. Direct formation of Cu nano-dendritic structure on substrate by dynamic hydrogen bubble template for organic-free sintered Cu-to-Cu bonding[J]. Surfaces and Interfaces, 2025, 62: 106268.

[23] KLINGAN K, KOTTAKKAT T, JOVANOV Z P, et al. Reactivity determinants in electrodeposited Cu foams for electrochemical CO_2 reduction[J]. ChemSusChem, 2018, 11: 3449-3459.

[24] 周锐，陈思敏，张恩薇等. 自支撑枝晶铜电极的控制制备及其电还原硝酸盐产氨性能[J]. 材料工程，2025, 53(5): 179-188.

[25] RUDNEV A V, KIRAN K, LÓPEZ A C, et al. Enhanced electrocatalytic CO formation from CO_2 on nanostructured silver foam electrodes in ionic liquid/water mixtures[J]. Electrochimica Acta, 2019, 306: 245-253.

[26] 陈莹莹，刘欢，程彦等. 动态氢气泡 / 牺牲铜模板法制备蜂窝 AuPtCu 电催化剂用于甲酸氧化[J]. 化学学报，2020, 78(4): 330-336.

[27] ARÉVALO-CID P, ADÁN-MÁS A, SILVA T M, et al. On the growth and mechanical properties of nanostructured cobalt foams by dynamic hydrogen bubble template electrodeposition[J]. Materials Characterization, 2020, 169: 110598.

[28] KOTTAKKAT T, KLINGAN K, JIANG S, et al. Electrodeposited AgCu foam catalysts for enhanced reduction of CO_2 to CO[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11: 14734-14744.

[29] WANG T, LIU G, KONG J. Preparation of wood-like structured copper with superhydrophobic properties[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 18328.

[30] BURPO F J, MITROPOULOS A N, NAGELLI E A, et al. Cellulose nanofiber biotemplated palladium composite aerogels[J]. Molecules, 2018, 23(6): 1405.

[31] KNEZ M, BITTNER A M, BOES F, et al. Biotemplate synthesis of 3-nm nickel and cobalt nanowires[J]. Nano Letters, 2003, 3(8): 1079-1082.

[32] DENG Z, MAO C. DNA-templated fabrication of 1D parallel and 2D crossed metallic nanowire arrays[J]. Nano Letters, 2003, 3(11): 1545-1548.

[33] HOFFMANN H, PAULISCH-RINKE M C, GERNHARD M, et al. Multi-scale morphology characterization of hierarchically porous silver foam electrodes for electrochemical CO_2 reduction[J]. Communications Chemistry, 2023, 6: 50.

基金项目：北华航天工业学院研究生创新资助项目（YKY-2025-74）。

作者简介：杨孝浩（2001-），男，硕士研究生，主要研究方向：多孔材料制备。

* 通讯作者：刘树敏（1982-），男，讲师，主要研究方向：功能材料制备与表界面调控。