



(21) 申请号 202110018020.1

(22) 申请日 2021.01.07

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 112626552 A

(43) 申请公布日 2021.04.09

(73) 专利权人 兰州大学  
地址 730000 甘肃省兰州市城关区天水南路222号

(72) 发明人 寇昕莉 周延科 魏恒 张林

(74) 专利代理机构 兰州泽一知识产权代理有限公司 62207

专利代理师 周春雷

(51) Int. Cl.

C25B 11/089 (2021.01)

C25B 1/04 (2021.01)

C25B 11/03 (2021.01)

C25D 3/56 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 105483751 A, 2016.04.13

CN 110158126 A, 2019.08.23

CN 110284167 A, 2019.09.27

CN 111334820 A, 2020.06.26

CN 111495417 A, 2020.08.07

CN 112156788 A, 2021.01.01

JP 2005290500 A, 2005.10.20

US 2016053396 A1, 2016.02.25

周科朝等. 泡沫镍基Ni-S-Co涂层电极在碱性介质中的电催化析氢性能. 中南大学学报(自然科学版). 2007, 第38卷(第02期), 第186-189页.

王国庆等. 电沉积法制备泡沫Ni-Mo-Co合金. 金属功能材料. 2011, 第18卷(第02期), 第24-27页.

审查员 彭英桂

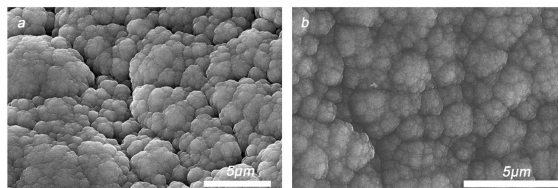
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种泡沫镍表面电沉积Ni-Fe-Sn-P合金的方法

(57) 摘要

一种泡沫镍表面电沉积Ni-Fe-Sn-P合金的方法,其具体工艺如下:(1)选取泡沫镍基底;(2)泡沫镍基底预处理;(3)电镀液配置;(4)施镀:将电镀液在水浴锅中加热至45-65℃,将处理好的泡沫镍基底放入作为阴极,将含碳量>99.99%高纯度石墨片作为阳极,在40-120mA/cm<sup>2</sup>条件下进行电镀,电镀时长30-50min,电镀后将工作电极取出,用去离子水冲洗,在45-50℃下烘干得到Ni-Fe-Sn-P合金。本发明Ni-Fe-Sn-P合金借助泡沫镍的多孔、高比表面的特性,大大增加了析氢反应过程中的活性位点数量,降低了阴极过电位,减少能源损耗,在电解水制氢方面,是一种性能高效、成本低廉的阴极材料。



1. 一种泡沫镍表面电沉积Ni-Fe-Sn-P合金的制备方法,其特征在于具体工艺如下:

(1) 选取泡沫镍基底

选取纯度为98%的泡沫镍;

(2) 泡沫镍预处理

将泡沫镍基底依次经过去氧化膜、水洗、去油、无水乙醇洗、水洗、干燥步骤,最后得到的样品密封备用;

泡沫镍基底预处理方法为:先将泡沫镍基底放在2.8-3.2 mol/L的盐酸溶液中超声处理10-20 min去除表面的氧化层,用去离子水冲洗,再分别用超声处理10-20 min去除表面油污和其他杂质,再次用去离子水冲洗后60-65 °C下烘干密封备用;

(3) 电镀液配置

将六水合氯化镍、氯化亚锡、六水合硫酸亚铁、次亚磷酸钠、葡萄糖酸钠、硼酸、氯化钠、抗坏血酸、糖精、蛋白胍加入去离子水中,充分搅拌至完全溶解制得,具体配置方法为:先在40 mL去离子水中加入氯化亚锡、六水合硫酸亚铁、次亚磷酸钠、葡萄糖酸钠、硼酸、氯化钠、抗坏血酸、糖精、蛋白胍,然后室温下搅拌1-2小时至完全溶解,调节pH至4-6后再加去离子水定容至50mL制得电镀液,其中六水合氯化镍为83-90g/L、氯化亚锡为6-8g/L、六水合硫酸亚铁 $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为12-24g/L、次亚磷酸钠为60-100g/L、葡萄糖酸钠为120g/L、抗坏血酸为2g/L、硼酸为15-56g/L、氯化钠为17.5g/L、糖精为2g/L、蛋白胍为0.1g/L;

(4) 施镀

将电镀液在水浴锅中加热至45-65 °C,将处理好的泡沫镍基底放入作为阴极,将含碳量>99.99%的高纯度石墨片作为阳极,在40-120mA/cm<sup>2</sup>条件下进行电镀,电镀时长30-50min,电镀完后将工作电极取出,用去离子水冲洗,在45-50 °C下烘干得到Ni-Fe-Sn-P合金。

2. 根据权利要求1所述的一种泡沫镍表面电沉积Ni-Fe-Sn-P合金的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中泡沫镍孔径为100-110ppi、厚度为0.3-0.5mm。

3. 根据权利要求1或2所述的一种泡沫镍表面电沉积Ni-Fe-Sn-P合金的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中使用2M氢氧化钠溶液和1M硫酸溶液调节电镀液pH至4-6。

4. 根据权利要求3所述的一种泡沫镍表面电沉积Ni-Fe-Sn-P合金的制备方法,其特征在于:所述步骤(4)中将处理好的泡沫镍裁剪为1×3cm作为阴极,将2×2cm的含碳量>99.99%的高纯度石墨片作为阳极。

## 一种泡沫镍表面电沉积Ni-Fe-Sn-P合金的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于电沉积合金技术领域,具体为一种泡沫镍表面电沉积Ni-Fe-Sn-P合金的方法。

### 背景技术

[0002] 随着现代科学技术的飞速发展,能源问题与环境问题日益突出。氢能作为一种清洁高效的可再生能源,被视为一种理想的未来能源载体。在众多制氢的方法中,电解水制氢是一种获取氢气简单高效的重要方法。目前,铂族贵金属是最好的电催化析氢材料,但是由于其储量较少,无法在生产中大规模应用。而基于电沉积技术制备的镍基电极材料,由于制备方法简便,原材料储量大,成本低,因此作为电解水制氢过程中的阴极材料被科研人员广泛研究。例如:镍铁合金电极、镍磷合金电极等。目前,国内外研究者们对镍基催化剂的研究多处在二元和三元体系中,制备出的镍基催化剂活性也达不到商业化应用要求,主要是其阴极材料析氢电位过高,导致能耗过高,无法工业化生产。为了继续优化电催化阴极材料,开发出了一种沉积在泡沫镍表面上的Ni-Fe-Sn-P四元合金,即在Ni-P二元体系之上,相继引入锡元素和铁元素。

### 发明内容

[0003] 本发明所要解决的技术问题是针对现有技术中的缺点而提供一种泡沫镍表面电沉积Sn-P合金方法,本发明借助泡沫镍比表面积较大的特性,使其表面电沉积制备的Ni-Fe-Sn-P四元合金拥有更多的析氢活性位点,促进了析氢反应的进行;制备的Ni-Fe-Sn-P合金在电催化反应中可作为一种非常优异的阴极材料。

[0004] 为解决本发明技术问题采用如下技术方案。

[0005] 一种泡沫镍表面电沉积Ni-Fe-Sn-P合金的方法,具体工艺如下:

[0006] (1)选取泡沫镍基底

[0007] 选取纯度为98%的泡沫镍;

[0008] (2)泡沫镍基底预处理

[0009] 将泡沫镍基底依次经过去氧化膜、水洗、去油、无水乙醇洗、水洗、干燥步骤,最后得到的样品密封备用;

[0010] (3)电镀液配置

[0011] 将六水合氯化镍、氯化亚锡、六水合硫酸亚铁、次亚磷酸钠、葡萄糖酸钠、硼酸、氯化钠、抗坏血酸、糖精、蛋白胍加入去离子水中,充分搅拌至完全溶解制得电镀液;

[0012] (4)施镀

[0013] 将电镀液在水浴锅中加热至45-65℃,将处理好的泡沫镍基底放入作为阴极,将含碳量>99.99%的高纯度石墨片作为阳极,在40-120mA/cm<sup>2</sup>条件下进行电镀,电镀时长30-50min,电镀完后将工作电极取出,用去离子水冲洗,在45-50℃下烘干得到Ni-Fe-Sn-P合金。

[0014] 所述步骤(1)中泡沫镍孔径为100-110ppi、厚度为0.3-0.5mm。

[0015] 所述步骤(3)中电镀液的配置方法为:先在40 mL去离子水中加入六水合氯化镍、氯化亚锡、六水合硫酸亚铁、次亚磷酸钠、葡萄糖酸钠、硼酸、氯化钠、抗坏血酸、糖精、蛋白胍,然后室温下搅拌1-2小时至完全溶解,调节pH至4-6后再加去离子水定容至50mL制得电镀液,其中六水合氯化镍为83-90g/L、氯化亚锡为6-8g/L、六水合硫酸亚铁 $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为12-24g/L、次亚磷酸钠为60-100g/L、葡萄糖酸钠为120g/L、抗坏血酸为2g/L、硼酸为15-56g/L、氯化钠为17.5g/L、糖精为2g/L、蛋白胍为0.1g/L。

[0016] 所述步骤(3)中使用2M氢氧化钠溶液和1M硫酸溶液调节电镀液pH至4-6。

[0017] 所述步骤(2)中泡沫镍基底预处理方法为:先将泡沫镍基底放在2.8-3.2 mol/L的盐酸溶液中超声处理10-20 min去除表面的氧化层,用去离子水冲洗,再分别用丙酮和无水乙醇超声处理10-20 min去除表面油污和其他杂质,再次用去离子水冲洗后60-65 °C下烘干密封备用。

[0018] 所述步骤(4)中将处理好的泡沫镍裁剪为1×3cm作为阴极,将2×2cm的含碳量>99.99%的高纯度石墨片作为阳极。

[0019] d. 电化学测试

[0020] 将烘干的样品剪裁至 $1\text{cm}^2$ 的大小进行线性伏安扫描测试,在三电极体系下,以Ni-Fe-Sn-P/NF为工作电极,1×1cm铂电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,在25°C条件下,在1mol/L的氢氧化钠溶液中进行测试,测试前先进行开路电位稳定,时长30min,之后以2mV/s的扫描速度,在-1.5—1V区间内,进行线性伏安扫描测试。

[0021] 本发明首次在泡沫镍基底上电沉积制备出Ni-Fe-Sn-P四元合金,其中Ni的原子占比为40-60%,Fe的原子占比为10-20%,Sn的原子占比为5-15%,P为余量。本发的电镀层与泡沫镍基底结合力好,并且使用的电镀液的腐蚀性很小,不含重金属,整个电镀过程对环境无污染,符合环保及可持续生产的要求。本发明制备的Ni-Fe-Sn-P四元合金在1M氢氧化钠溶液中可以有长达60h以上的电催化析氢效果,催化稳定性良好,同时借助泡沫镍的多孔、高比表面的特性,大大增加了析氢反应过程中的活性位点数量,四元合金元素间的协同效应,降低了阴极过电位,减少能源损耗,在电解水制氢方面,是一种性能高效、成本低廉的阴极材料。

## 附图说明

[0022] 图1a为本发明实施例1的pH4时的Ni-Fe-Sn-P四元合金SEM图;图1b为本发明为实施例2 pH6时的Ni-Fe-Sn-P四元合金SEM图;

[0023] 图2为2制备的Ni-Fe-Sn-P四元合金XPS图;

[0024] 图3为本发明实施例2制备的Ni-Fe-Sn-P四元合金EDAX图;

[0025] 图4为本发明实施例1、2、3和4线性伏安扫描曲线对比图。

## 具体实施方式

[0026] 下面结合附图和具体实施方式对本发明进行详细说明。

[0027] 实施例1

[0028] 一种泡沫镍表面电沉积Ni-Fe-Sn-P合金的方法,具体工艺如下:

[0029] (1) 选取泡沫镍基底

[0030] 选取孔径为110ppi、厚度为0.3mm、纯度为98%的泡沫镍；

[0031] (2) 泡沫镍基底预处理

[0032] 先将泡沫镍基底放在2.8 mol/L的盐酸溶液中超声处理20 min去除表面的氧化层,用去离子水冲洗,再分别用丙酮和无水乙醇分别超声处理20 min去除表面油污和其他杂质,再次用去离子水冲洗后60℃下烘干密封备用；

[0033] (3) 电镀液配置

[0034] 先在40 mL去离子水中加入六水合氯化镍4.16g,氯化亚锡0.3g,六水合硫酸亚铁0.6g,次亚磷酸钠3g,葡萄糖酸钠6g,硼酸2.78g,氯化钠0.877g,抗坏血酸0.1g,糖精0.1g,蛋白胍0.005g,然后室温下搅拌2小时至完全溶解,使用2M氢氧化钠溶液和1M硫酸溶液调节pH至4后再加去离子水定容至50mL制得电镀液,其中六水合氯化镍为83g/L、氯化亚锡为6g/L、六水合硫酸亚铁 $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为12g/L、次亚磷酸钠为60g/L、葡萄糖酸钠为120g/L、抗坏血酸为2g/L、硼酸为56g/L、氯化钠为17.5g/L、糖精为2g/L、蛋白胍为0.1g/L；

[0035] (4) 施镀

[0036] 将处理好的泡沫镍裁剪为1×3cm作为阴极,将电镀液在水浴锅中加热至45℃,将处理好的泡沫镍基底放入作为阴极,将2×2cm的含碳量>99.99%的高纯度石墨片作为阳极,在120mA/cm<sup>2</sup>条件下进行电镀,电镀时长50 min,电镀后将工作电极取出,用去离子水冲洗,在50℃下烘干得到Ni-Fe-Sn-P合金；

[0037] (5) 电化学测试

[0038] 将烘干的样品剪裁至1cm<sup>2</sup>的大小进行线性伏安扫描测试,在三电极体系下,以Ni-Fe-Sn-P/NF为工作电极,1×1cm铂电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,在25℃条件下,在1mol/L的氢氧化钠溶液中进行测试,测试前先进行开路电位稳定,时长30min,之后以2mV/s的扫描速度,在-1.5—1V区间内,进行线性伏安扫描测试。

[0039] 实施例2

[0040] 一种泡沫镍表面电沉积Ni-Fe-Sn-P合金的方法,具体工艺如下：

[0041] (1) 选取泡沫镍基底

[0042] 选取孔径为100ppi、厚度为0.5mm、纯度为98%的泡沫镍；

[0043] (2) 泡沫镍基底预处理

[0044] 先将泡沫镍基底放在3.2 mol/L的盐酸溶液中超声处理10 min去除表面的氧化层,用去离子水冲洗,再分别用丙酮和无水乙醇超声处理10 min去除表面油污和其他杂质,再次用去离子水冲洗后65℃下烘干密封备用；

[0045] (3) 电镀液配置

[0046] 先在40 mL去离子水中加入六水合氯化镍4.16g,氯化亚锡0.3g,六水合硫酸亚铁0.6g,次亚磷酸钠4g,葡萄糖酸钠6g,硼酸2.78g,氯化钠0.877g,抗坏血酸0.1g,糖精0.1g,蛋白胍0.005g,然后室温下搅拌2小时至完全溶解,使用2M氢氧化钠溶液和1M硫酸溶液调节pH至4后再加去离子水定容至50mL制得电镀液,其中六水合氯化镍为83g/L、氯化亚锡为6g/L、六水合硫酸亚铁 $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为12g/L、次亚磷酸钠为80g/L、葡萄糖酸钠为120g/L、抗坏血酸为2g/L、硼酸为56g/L、氯化钠为17.5g/L、糖精为2g/L、蛋白胍为0.1g/L；

[0047] (4) 施镀

[0048] 将处理好的泡沫镍裁剪为 $1 \times 3$ cm作为阴极,将电镀液在水浴锅中加热至 $65^{\circ}\text{C}$ ,将处理好的泡沫镍基底放入作为阴极,将 $2 \times 2$ cm的含碳量 $>99.99\%$ 的高纯度石墨片作为阳极,在 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 条件下进行电镀,电镀时长30min,电镀完后将工作电极取出,用去离子水冲洗,在 $45^{\circ}\text{C}$ 下烘干得到Ni-Fe-Sn-P合金;

[0049] (5)电化学测试同实施例1。

[0050] 实施例3

[0051] 一种泡沫镍表面电沉积Ni-Fe-Sn-P合金的方法,具体工艺如下:

[0052] (1)选取泡沫镍基底

[0053] 选取孔径为110ppi、厚度为0.4mm、纯度为98%的泡沫镍;

[0054] (2)泡沫镍基底预处理

[0055] 先将泡沫镍基底放在 $3.0\text{mol}/\text{L}$ 的盐酸溶液中超声处理15min去除表面的氧化层,用去离子水冲洗,再分别用丙酮和无水乙醇超声处理20 min去除表面油污和其他杂质,再次用去离子水冲洗后 $65^{\circ}\text{C}$ 下烘干密封备用;

[0056] (3)电镀液配置

[0057] 先在40 mL去离子水中加入六水合氯化镍4.16g,氯化亚锡0.3g,六水合硫酸亚铁0.9g,次亚磷酸钠5g,葡萄糖酸钠6g,硼酸0.75g,氯化钠0.877g,抗坏血酸0.1g,糖精0.1g,蛋白胍0.005g,然后室温下搅拌2小时至完全溶解,使用2M氢氧化钠溶液和1M硫酸溶液调节pH至4后再加去离子水定容至50mL制得电镀液,其中六水合氯化镍为83g/L、氯化亚锡为6g/L、六水合硫酸亚铁 $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为18g/L、次亚磷酸钠为100g/L、葡萄糖酸钠为120g/L、抗坏血酸为2g/L、硼酸为15g/L、氯化钠为17.5g/L、糖精为2g/L、蛋白胍为0.1g/L;

[0058] (4)施镀

[0059] 将处理好的泡沫镍裁剪为 $1 \times 3$ cm作为阴极,将电镀液在水浴锅中加热至 $50^{\circ}\text{C}$ ,将处理好的泡沫镍基底放入作为阴极,将 $2 \times 2$ cm的含碳量 $>99.99\%$ 的高纯度石墨片作为阳极,在 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 条件下进行电镀,电镀时长40min,电镀完后将工作电极取出,用去离子水冲洗,在 $50^{\circ}\text{C}$ 下烘干;

[0060] (5)电化学测试同实施例1。

[0061] 实施例4

[0062] 一种泡沫镍表面电沉积Ni-Fe-Sn-P合金的方法,具体工艺如下:

[0063] (1)选取泡沫镍基底

[0064] 选取孔径为110ppi、厚度为0.4mm、纯度为98%的泡沫镍;

[0065] (2)泡沫镍基底预处理

[0066] 先将泡沫镍基底放在 $3.0\text{mol}/\text{L}$ 的盐酸溶液中超声处理20min去除表面的氧化层,用去离子水冲洗,再分别用丙酮和无水乙醇超声处理15 min去除表面油污和其他杂质,再次用去离子水冲洗后 $60^{\circ}\text{C}$ 下烘干密封备用;

[0067] (3)电镀液配置

[0068] 先在40 mL去离子水中加入六水合氯化镍4.5g,氯化亚锡0.4g,六水合硫酸亚铁1.2g,次亚磷酸钠4g,葡萄糖酸钠6g,硼酸2.78g,氯化钠0.877g,抗坏血酸0.1g,糖精0.1g,蛋白胍0.005g,然后室温下搅拌2小时至完全溶解,使用2M氢氧化钠溶液和1M硫酸溶液调节pH至4后再加去离子水定容至50mL制得电镀液,其中六水合氯化镍为90g/L、氯化亚锡为8g/L

L、六水合硫酸亚铁 $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为24g/L、次亚磷酸钠为80g/L、葡萄糖酸钠为120g/L、抗坏血酸为2g/L、硼酸为56g/L、氯化钠为17.5g/L、糖精为2g/L、蛋白胍为0.1g/L;

[0069] (4) 施镀

[0070] 将处理好的泡沫镍裁剪为 $1 \times 3\text{cm}$ 作为阴极,将电镀液在水浴锅中加热至 $55^\circ\text{C}$ ,将处理好的泡沫镍基底放入作为阴极,将 $2 \times 2\text{cm}$ 的含碳量 $>99.99\%$ 的高纯度石墨片作为阳极,在 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 条件下进行电镀,电镀时长35min,电镀完后将工作电极取出,用去离子水冲洗,在 $50^\circ\text{C}$ 下烘干;

[0071] (5) 电化学测试同实施例1。

[0072] 本发明发现,在不同pH值条件下,所制备的Ni-Fe-Sn-P四元合金的微观形貌均呈现出菜花状,如图1a(实施例1)和图1b(实施例2),由大小尺度在60-150nm的小颗粒组成,小颗粒紧密堆积成尺度为1-3 $\mu\text{m}$ 的较大颗粒,尺度均匀,表面粗糙,在泡沫镍的结构基础上进一步提升催化表面积。图2为实施例2的Ni-Fe-Sn-P四元合金的X射线光电子能谱分析图(XPS),从图中我们可以看出,除了Ni、Fe、Sn、P四种元素外,还含有部分氧元素,以及定标所用的碳元素,这说明除了形成Ni-Fe-Sn-P四元合金,还有部分氧化物。此外,通过XPS上各元素峰位对比,发现其并不是零价态,这也说明了Ni-Fe-Sn-P四元合金并不是单纯的物理混合,其中发生了电子转移,会有一定程度的协同效应。图3为实施例2的Ni-Fe-Sn-P四元合金的EDAX图,通过EDAX我们确定了各元素的含量,其中Ni占61%,Fe占23%,Sn占8%,P占8%。图4为(实施例1、2、3和4)电催化析氢性能测试图,通过电化学工作站测试线性伏安扫描曲线,对比 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 时的过电位,可以看出Ni-Fe-Sn-P四元合金pH6的性能要好于pH4时的性能,同时均较相同条件下制备得到的Ni-Fe-Sn三元合金要好。

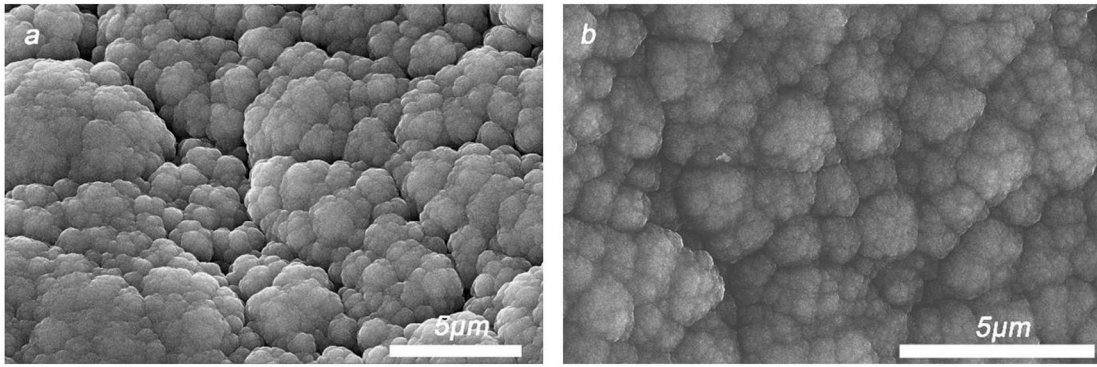


图1

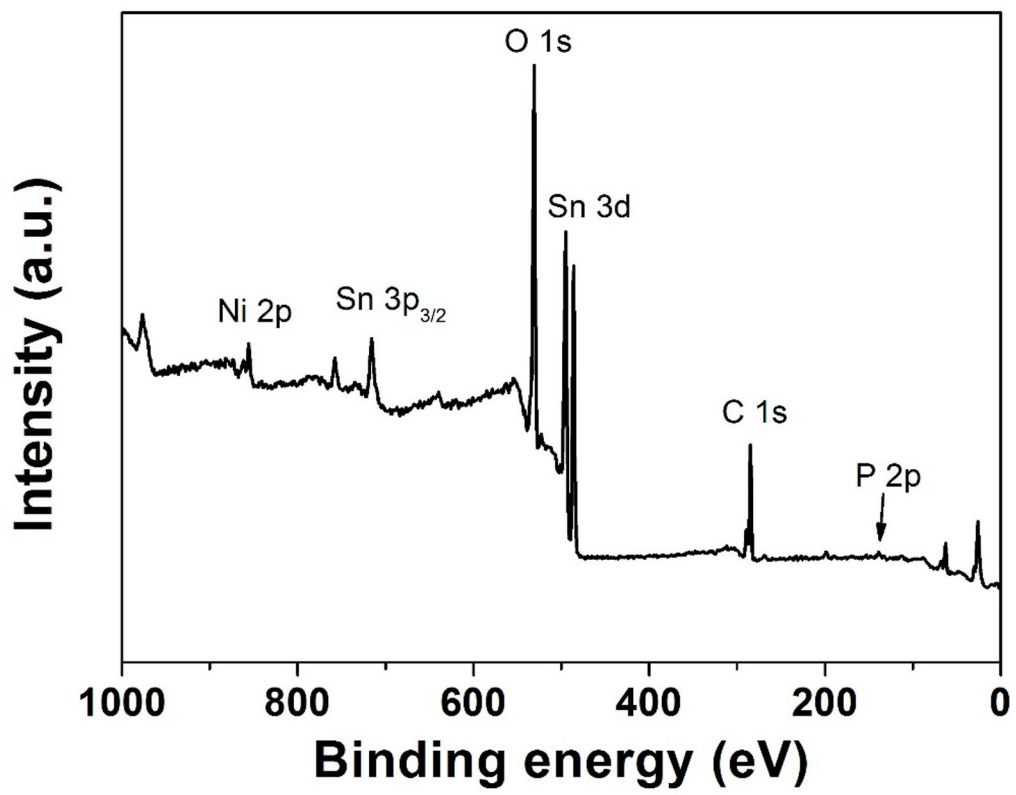


图2

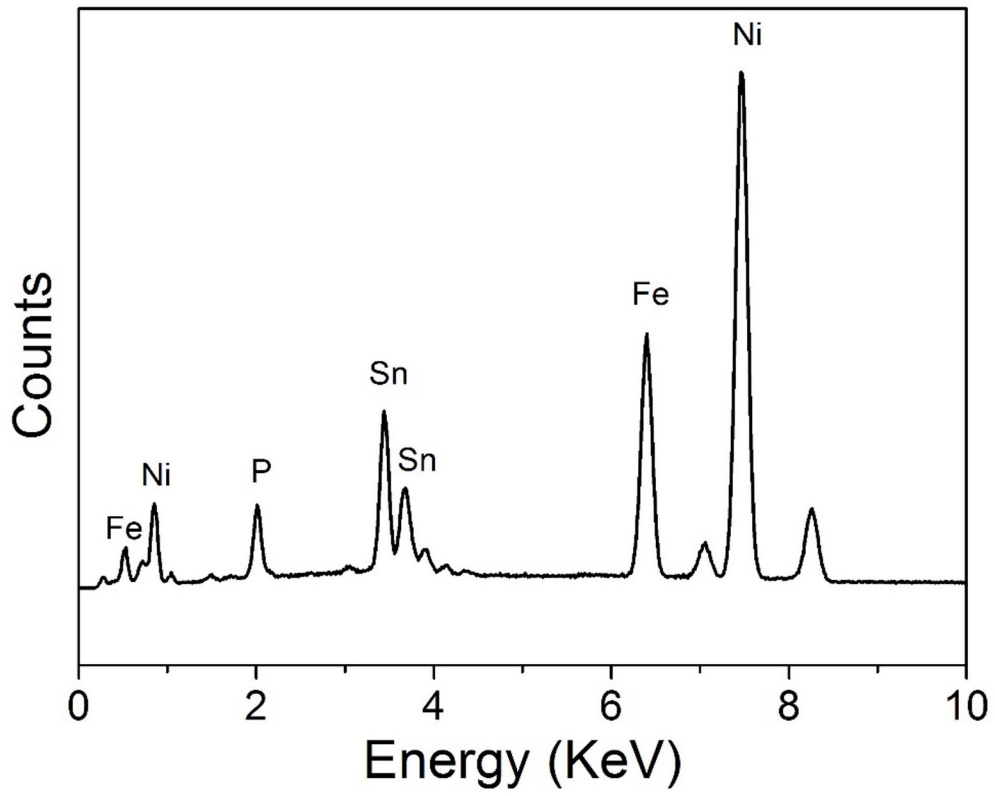


图3

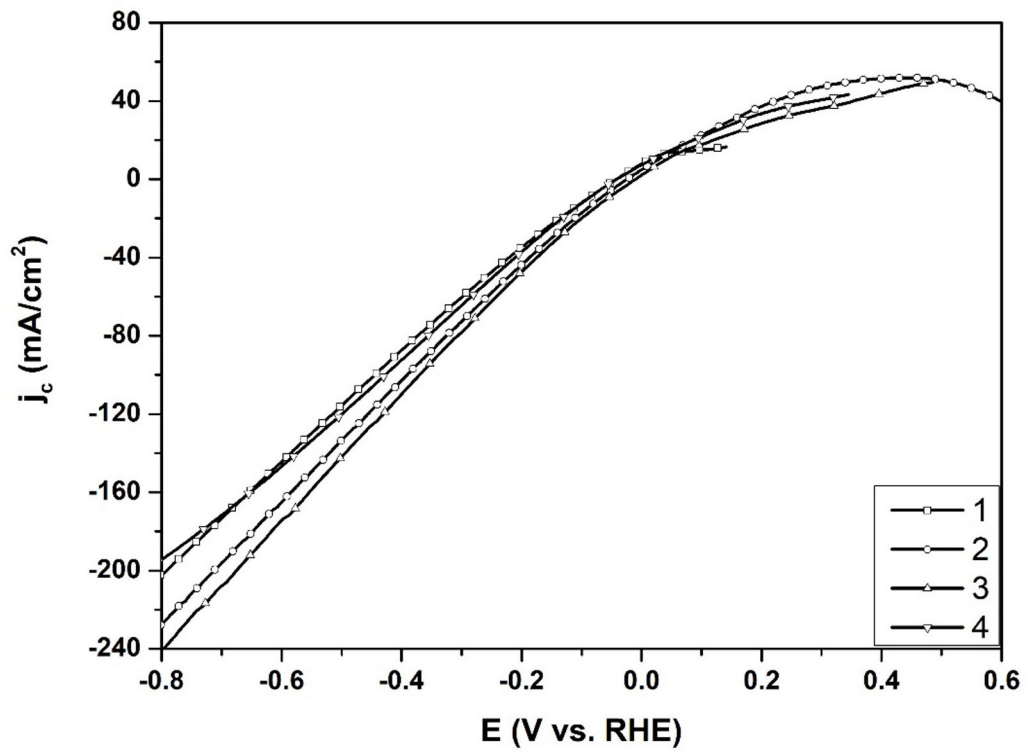


图4