



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112048746 B

(45) 授权公告日 2021.07.06

(21) 申请号 202010831033.6

C25D 5/18 (2006.01)

(22) 申请日 2020.08.18

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 101473069 A, 2009.07.01

申请公布号 CN 112048746 A

CN 107185787 A, 2017.09.22

CN 110484932 A, 2019.11.22

(43) 申请公布日 2020.12.08

Rob Ameloot. Patterned Growth of

(73) 专利权人 电子科技大学

Metal-Organic Framework Coatings by Electrochemical Synthesis.《Chem. Mater.》.2009,

地址 611731 四川省成都市高新区(西区)

西源大道2006号

(72) 发明人 熊杰 杜新川 郭倚天 黄建文

晏超贻 邬春阳 王显福

Wei-Jin Li. Metal-organic framework thin films: electrochemical fabrication techniques and corresponding applications & perspectives.《J. Mater. Chem. A》.2016,

(74) 专利代理机构 电子科技大学专利中心

51203

审查员 张竞赛

代理人 吴姗姗

(51) Int. Cl.

C25D 9/02 (2006.01)

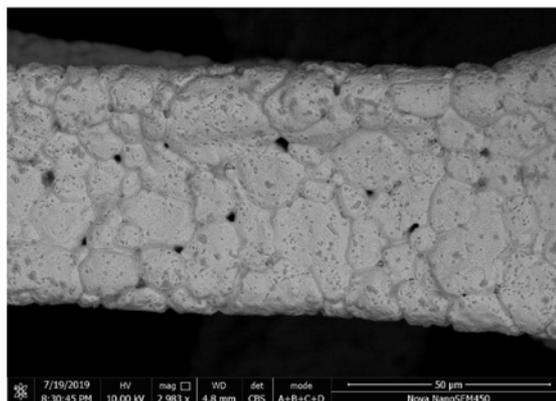
权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54) 发明名称

一种镍基金属有机骨架薄膜的交流电镀方法

(57) 摘要

本发明提供了一种镍基金属有机骨架薄膜的交流电镀方法,属于新材料合成领域,具体为先对镍金属基底进行表面处理,然后将其作为电解池的负极,碳棒电极作为正极,在电镀液中进行交流电镀,最终获得具有微米级晶粒的高致密性Ni-MOF膜,其Ni金属离子来源于Ni金属基底本身并且最终电镀回基底表面,电镀生长过程对电解液的污染极小,并且相较于传统制备MOF膜的方法,制得的MOF薄膜更加致密、膜层与基底之间的结合力更强、不易脱落,在气体吸附及储存、尾气净化、精细化工催化等方向有着灵活且广泛的应用前景。



1. 一种镍基金属有机骨架薄膜的交流电镀方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1:镍金属基底的表面处理:先将镍金属基底放置在200~300℃的马弗炉中热处理10min,升温速度为10~20℃/min,再将热处理后的镍金属基底浸泡在0.5M的盐酸溶液中30min,取出镍金属基底,清洗后得到处理后的镍金属基底;

步骤2:配置电镀液:配置无水乙醇与水的体积比为(3~7):7的乙醇溶液,加入对苯二甲酸和焦磷酸钾,溶解后得到混合溶液,然后用0.01M的氢氧化钠溶液滴定混合溶液至pH=11,得到电镀液;其中,混合溶液中对苯二甲酸的浓度为3.32mg/mL,焦磷酸钾的浓度为1.4mg/mL;

步骤3:交流电镀:以步骤1所得处理后的镍金属基底作为负极,以碳棒电极作为正极,在步骤2所得电镀液中进行交流电镀,交流电镀的波形为脉冲方波或脉冲三角波,平均电流设置为0.1~5mA,电流幅值设定为平均电流的10~50%,通断比设定为0.5~1,交流电镀时间不超过5h,频率F设定为 $f-100 \leq F \leq f+100$,其中f为由电化学阻抗谱测试测得的电解池谐振峰值频率;

步骤4:取出步骤3电镀后的镍金属基底,经清洗、真空烘干后得到镍基金属有机骨架薄膜。

2. 根据权利要求1所述镍基金属有机骨架薄膜的交流电镀方法,其特征在于,步骤1所述镍金属基底为泡沫镍或镍金属板。

3. 根据权利要求1所述镍基金属有机骨架薄膜的交流电镀方法,其特征在于,步骤3所述交流电镀的过程保持电解池密封以减少电镀液挥发。

4. 根据权利要求1所述镍基金属有机骨架薄膜的交流电镀方法,其特征在于,所得镍基金属有机骨架薄膜的晶粒尺寸为5~30 μm ,比表面积为 $1\text{e}-4 \sim 20\text{m}^2/\text{mm}^2$ 。

一种镍基金属有机骨架薄膜的交流电镀方法

技术领域

[0001] 本发明属于新材料合成领域,具体涉及一种镍基金属有机骨架薄膜的交流电镀方法。

背景技术

[0002] 金属有机骨架化合物(Metal organic Framework, MOF)作为一种新颖的纳米孔结晶材料,由金属离子或团簇以配位键的形式连接多种多样的有机配体构成。MOF材料具有孔径范围大、孔径结构及尺寸可控、吸附能力高和热稳定性好的优点,在气体储存、催化、磁学等方面有着广泛的应用前景。由于高质量的薄膜材料是电子、光学、催化等器件的基础,因此由MOF晶体形成的高质量薄膜材料引起了人们的广泛关注。在过去的几年中,对于金属有机骨架薄膜(MOF膜)的研究屡见报道,并在许多领域得到了显著的收获,包括小分子分离、化学传感器、光学传感器、膜催化反应器等。

[0003] 在刚性基底上制备良好结晶度的大晶粒尺寸的MOF膜在气体吸附和净化领域有着广泛的应用前景,目前在金属刚性基底上制备MOF膜主要采用的是水热法沉积和直流电镀两种方法,其中水热法由于MOF和基底之间只形成物理吸附而粘附性较差在恶劣的应用场景中会出现MOF膜剥离脱落的情况,直流电镀的方法虽然可以通过电化学方法得到粘附性较高的MOF膜,但由于制备工艺的限制其致密性和结晶性都较差,使其气体吸附和过滤性能难以达到应用需求。

发明内容

[0004] 本发明针对上述问题,提出了一种镍基金属有机骨架薄膜的交流电镀方法,通过控制交流电的波形、频率、通断比、平均电流和电镀时间,使沉积得到的MOF膜具有较高的致密性和较大的晶粒尺寸。

[0005] 本发明的技术方案如下:

[0006] 一种镍基金属有机骨架薄膜的交流电镀方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0007] 步骤1:镍金属基底的表面处理:先将镍金属基底放置在200~300℃的马弗炉中热处理10min,升温速度10~20℃/min,再将热处理后的镍金属基底浸泡在0.5M的盐酸溶液中30min,取出镍金属基底后,先后使用超纯水和酒精清洗表面残留的盐酸溶液,隔绝空气保存;

[0008] 步骤2:配置电镀液:配置无水乙醇与水的体积比为(3~7):7的乙醇溶液,加入对苯二甲酸和焦磷酸钾,溶解后得到混合溶液,然后用0.01M的氢氧化钠溶液滴定混合溶液至pH=11,得到电镀液;其中,混合溶液中对苯二甲酸的浓度为3.32mg/mL,焦磷酸钾的浓度为1.4mg/mL;

[0009] 步骤3:交流电镀:将步骤1所得镍金属基底装夹在电解池的负极,采用碳棒电极作为正极,将负极和正极浸入步骤2所得电镀液中进行交流电镀,交流电镀的波形为脉冲方波或脉冲三角波,平均电流设置为0.1~5mA,电流幅值设定为平均电流的10~50%,通断比设

定为0.5~1,交流电镀时间不超过5h,频率F设定为 $f-100 \leq F \leq f+100$,其中f为由电化学阻抗谱测试测得的电解池谐振峰值频率;

[0010] 步骤4:取出步骤3电镀后的镍金属基底,依次用超纯水和酒精清洗表面残留的电镀液,真空烘干后得到镍基金属有机骨架薄膜(Ni-MOF膜)。

[0011] 进一步地,步骤1所述镍金属基底为泡沫镍或镍金属板。

[0012] 进一步地,步骤3所述交流电镀的过程保持电解池密封以减少电镀液挥发。

[0013] 进一步地,步骤4所得镍基金属有机骨架薄膜的化学成分为 $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,薄膜的晶粒尺寸为5~30 μm ,比表面积可以在 $1\text{e}-4 \sim 20\text{m}^2/\text{mm}^2$ 范围内调节。

[0014] 本发明的有益效果为:

[0015] 1、本发明提出了一种镍基金属有机骨架薄膜的交流电镀方法,通过控制交流电的波形、频率、通断比、平均电流和电镀时间,使制备的Ni-MOF膜具有高度可控的厚度、比表面积、晶粒尺寸,晶粒尺寸可达微米级,在气体吸附及储存、尾气净化、精细化工催化等方向有着灵活且广泛的应用前景;

[0016] 2、在交流电镀过程中,镍基金属有机骨架薄膜的Ni金属离子来源于Ni金属基底本身并且最终电镀回基底表面,电镀生长过程对电解液的污染极小,使得电镀液在补充有机配置原料后可以重复利用;

[0017] 3、本方法相较于传统制备MOF膜的方法,制得的MOF薄膜更加致密、膜层与基底之间的结合力更强、不易脱落,并且设备简单、制备效率高、重复性好。

附图说明

[0018] 图1为本发明实施例1的镍基金属有机骨架薄膜的XRD图;

[0019] 图2为本发明实施例1的镍基金属有机骨架薄膜的SEM图;

[0020] 图3为本发明实施例1的镍基金属有机骨架薄膜的BET测试结果;

[0021] 图4为本发明实施例1的镍基金属有机骨架薄膜的孔径分布数据图;

[0022] 图5为本发明实施例2的镍基金属有机骨架薄膜的SEM图。

具体实施方式

[0023] 下面结合附图和实施例,详述本发明的技术方案。

[0024] 实施例1

[0025] 本实施例提供了一种镍基金属有机骨架薄膜的交流电镀方法,具体包括以下步骤:

[0026] 步骤1:泡沫镍的表面处理:将2cm*4cm大小的1mm厚泡沫镍在马弗炉中做表面热处理,保温温度设定在300 $^{\circ}\text{C}$ 保温时间10min,升温速度10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,热处理后自然冷却到室温并将其浸泡在0.5M的盐酸稀溶液中30min,取出泡沫镍后,先后使用超纯水和酒精清洗表面残留盐酸溶液,隔绝空气保存;

[0027] 步骤2:配置电镀液:首先配置无水乙醇与水的体积比为1:1的乙醇溶液50mL,在其中依次加入0.166g对苯二甲酸和0.07g焦磷酸钾,充分溶解后得到混合溶液,然后用0.01M的氢氧化钠溶液滴定混合溶液至pH=11,得到电镀液;

[0028] 步骤3:交流电镀:将步骤1所得处理后的泡沫镍装夹在电解池的负极,采用碳棒电

极作为正极,将负极和正极浸入步骤2所得电镀液中进行交流电镀,交流电镀的波形为脉冲方波,方波平均电流设置为1mA,电流幅值设置为500 μ A,经过电化学阻抗谱测试得到系统的谐振峰值频率在3270Hz,故将频率设定在3300Hz,通断比设定为0.75,持续交流电镀3h,在电镀过程中保持电解池密封减少电镀液挥发;

[0029] 步骤4:电镀结束后取出泡沫镍,依次用超纯水和酒精清洗表面残留电镀液,真空烘干后得到镍基金属有机骨架薄膜(Ni-MOF膜)。

[0030] 对本实施例所制得的镍基金属有机骨架薄膜进行了XRD和SEM表征,从图1所示的XRD图可以看出Ni-MOF膜成分为较为纯净的 $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,电镀过程中几乎没有杂质和副产物共沉积的现象;从图2所示的SEM图可以看出Ni-MOF膜的质量良好,晶粒尺寸分布在10~30 μm 。

[0031] 为了表征Ni-MOF膜的致密度对本实施例所制得的Ni-MOF膜进行了等温氮气脱附、吸附测试,结果如图3所示,根据Brunauer-Emmett-Teller比表面积计算公式:

$$V = \frac{VmCP}{(P_0 - P)[1 + (c-1)(P/P_0)]}$$
, 带入脱吸附曲线线性段斜率,可以得到Ni-MOF膜的单位质量

比表面积为232.75 m^2/g ,转换成单位面积比表面积为17.39 m^2/mm^2 (75 mg/mm^2),说明其在气体吸附和存储等方面有着巨大的应用潜力;

[0032] 从图4所示的孔径分布可以看出Ni-MOF膜的孔径主要分布在10nm以下,并没有大量大尺度介孔的出现,这说明交流电镀得到的Ni-MOF膜有着良好的致密性。

[0033] 实施例2

[0034] 本实施例提供了一种镍基金属有机骨架薄膜的交流电镀方法,具体包括以下步骤:

[0035] 步骤1:镍金属基底的表面处理:将2cm*4cm大小的300 μm 厚高纯镍金属板(99.99%)在马弗炉中做表面热处理,保温温度设定在200 $^\circ\text{C}$ 保温时间10min,升温速度10 $^\circ\text{C}/\text{min}$,热处理后自然冷却到室温并将其浸泡在0.5M的盐酸稀溶液中30min,取出高纯镍金属板后先后使用超纯水和酒精清洗表面残留盐酸溶液,隔绝空气保存;

[0036] 步骤2:配置电镀液:首先配置无水乙醇与水的体积比为3:7的乙醇溶液50mL,在其中依次加入0.166g对苯二甲酸和0.07g焦磷酸钾,充分溶解后得到混合溶液,然后用0.01M的氢氧化钠溶液滴定混合溶液至pH=11,得到电镀液;

[0037] 步骤3:交流电镀:将步骤1所得处理后的高纯镍金属板装夹在电解池的负极,采用碳棒电极作为正极,将负极和正极浸入步骤2所得电镀液中进行交流电镀,交流电镀的波形为脉冲三角波,脉冲三角波平均电流设置为500 μA ,电流幅值设置为100 μA ,经过阻抗-频率测试得到系统的谐振峰值频率在5279Hz,故将频率设定在5300Hz,通断比设定为0.5,持续交流电镀0.5h,在电镀过程中保持电解池密封减少电镀液挥发;

[0038] 步骤4:电镀结束后取出高纯镍金属板,依次用超纯水和酒精清洗表面残留电镀液,真空烘干后得到镍基金属有机骨架薄膜(Ni-MOF膜)。

[0039] 从如图5所示的本实施例所得的Ni-MOF膜的SEM图可知,Ni-MOF膜的质量良好,晶粒尺寸分布在5~10 μm ;从BET测试结果可以看出由于Ni-MOF膜较薄故比表面积较低为4.267e-4 m^2/mm^2 。

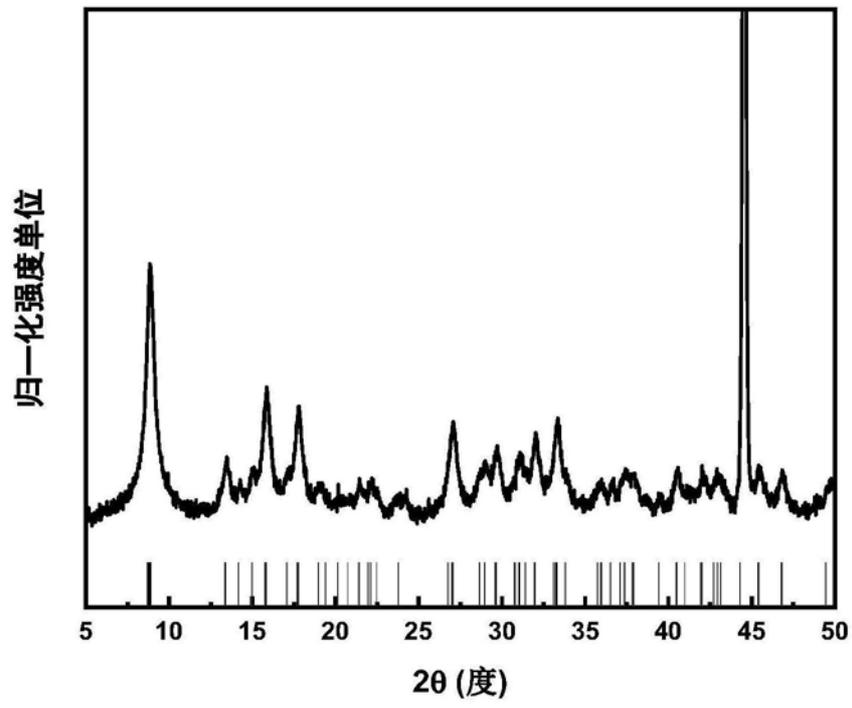


图1

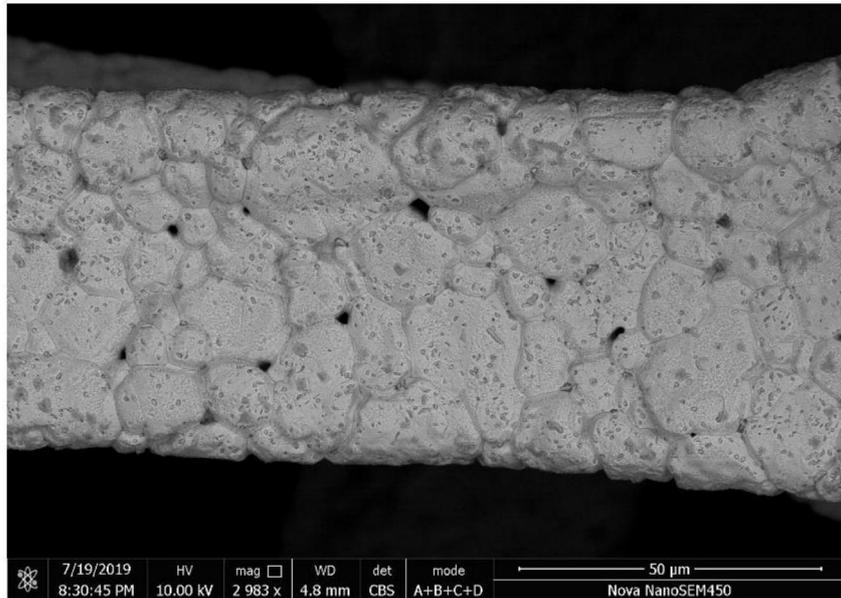


图2

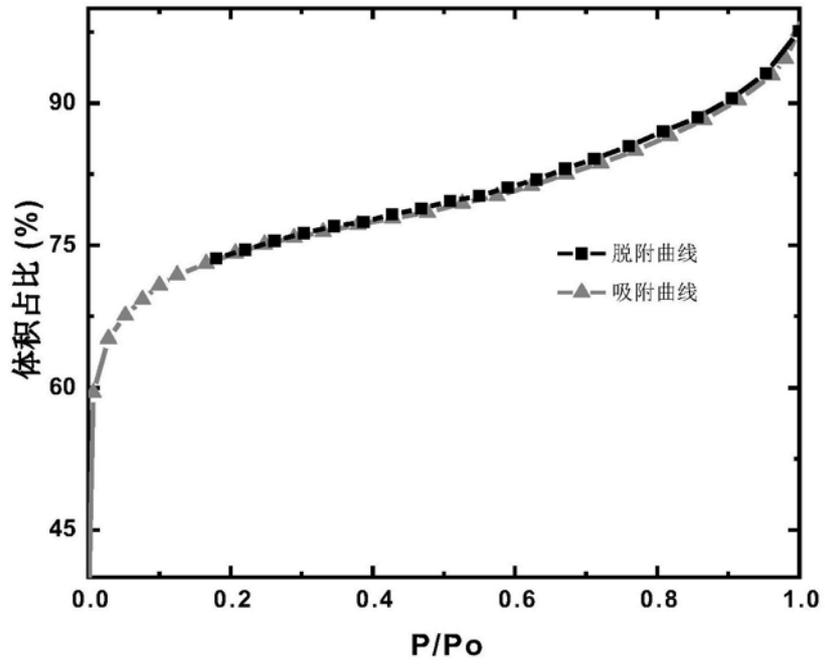


图3

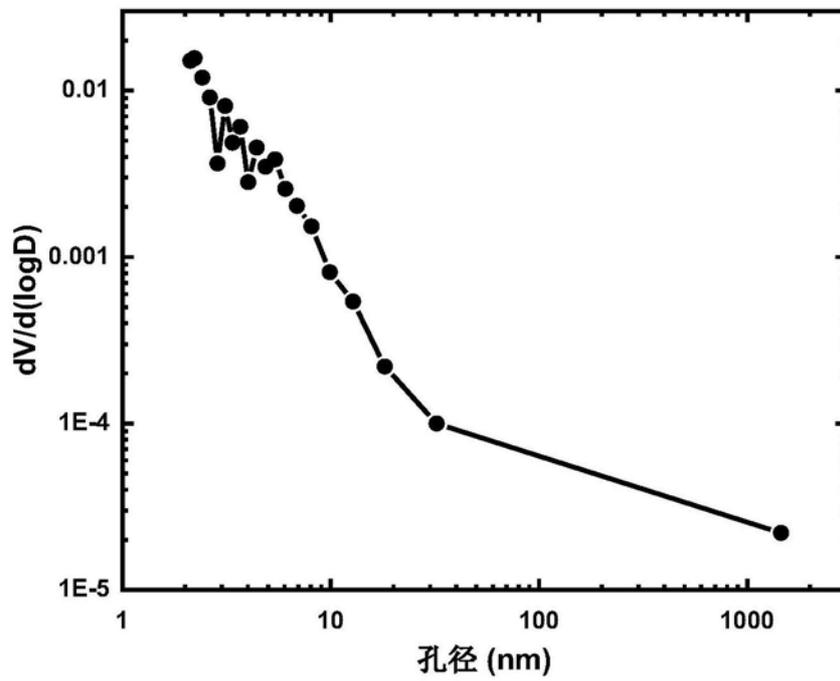


图4

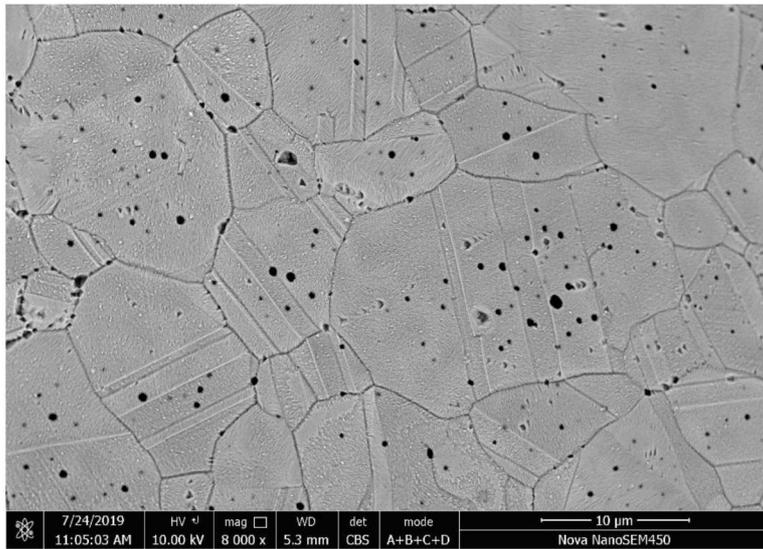


图5