

泡沫镍负载 NiFeMoCu 析氢阴极电极材料的 电化学制备研究

孙强强

(陕西省尾矿资源综合利用重点实验室(商洛学院), 商洛 726000)

摘 要 以泡沫镍(NF)为基板,分别通过恒电位法($i-t$)和计时电位法(CP)沉积镍铁钼铜四元合金,经去合金化处理,获得了具有高催化活性的析氢阴极电极材料 NiFeMoCu/NF。电沉积过程设计了 6 种电解液配方进行优选,去合金化处理时采用恒电位法($i-t$)分别进行了金属铜的原位溶出和独立溶出。结果表明:参照配方 4 的物料配比组织电解液,以计时电位法沉积四元合金,经铜的独立溶出后制得了由纳米颗粒堆积而成团簇状结构的析氢电极材料。在 1mol/L KOH 溶液中,催化电流密度为 10mA/cm² 时, NiFeMoCu/NF 电极的析氢过电位仅为 65mV,其高催化活性主要归因于镍铁钼铜四元合金的金属间协同作用。

关键词 电化学沉积,水分解,析氢反应,去合金化

Electrochemical preparation of Ni-Fe-Mo-Cu on nickel foam cathode for high-efficiency HER

Sun Qiangqiang

(Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources,
Shangluo University, Shangluo 726000)

Abstract Ni-Fe-Mo-Cu quaternary alloy catalysts for hydrogen evolution reaction (HER), which was grown in-situ on nickel foam (NF) substrate by potentiostatic method and chronopotentiometry, respectively, followed by electrochemical dealloying. Six formulas for optimization of electrolyte composition were designed. The in-situ and independent potentiostatic dissolution of Cu in Ni-Fe-Mo-Cu quaternary alloy were respectively achieved during the dealloying process. Results showed that the optimal electrolyte composition was formula 4, NiFeMoCu/NF with cluster structure piled by nanoparticles, prepared by chronopotentiometry followed by the independent selective dissolution of Cu from the deposits. The as-obtained cathode required an overpotential of merely 65 mV to driver a current density of 10mA·cm⁻² for HER in 1mol/L KOH. The excellent electrocatalytic activity can be ascribed to the intermetallic synergistic effect between the four metals.

Key words electrodeposition, water splitting, hydrogen evolution reaction, dealloying

随着化石燃料日益枯竭,各种新能源被不断开发利用。氢能作为一种可再生的二次能源,其来源广、热值高、清洁、燃烧稳定性好,是继化石燃料等非可再生能源之后新一代被广泛采用的能源载体。碱性电解水制氢^[1-2]是通向氢能最有潜力的技术手段,但因电解过程中析氢、析氧过电位的存在使反应耗能较大。为了降低能耗,开发低成本且具有高催化活性的阴极电极材料具有重要的意义。镍基多元合金因其高电导率和高催化活性的特点,已成为备

受关注的析氢电极材料。常见的二元合金^[3-8]有 NiMo、NiCu、NiCo、NiZn、NiFe、NiMn 等,三元合金^[9-11]有 Ni-Fe-Mo、Ni-Mo-Cu、Ni-Cu-Mn 等。Allam 等^[12]以恒电位法在纯铜基板上成功沉积了 NiMoW 三元合金,在催化水分解析氢过程中,发现 Mo 和 W 有足够多的空 d 轨道,与 Ni(成对的 d 电子)形成合金,增强了镍、钼、钨三者的协同效应,提高了催化析氢活性。

目前用于催化析氢的多元合金体系主要集中在

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2019JM-092);陕西省教育厅重点科学研究项目(17JS036);商洛学院科技计划项目(14SKY023)

作者简介:孙强强(1985-),男,博士,讲师,主要从事尾矿资源综合利用及催化水分解电极材料研究。

二元及三元合金,而四元合金鲜有报道,将 Mo、Cu 引入到 NiFe 体系中形成 NiFeMoCu 四元合金,利用金属间的协同作用^[13],有利于提高镍基电极材料的析氢性能。电化学沉积法作为一种简单、快捷的合金制备技术,被广泛应用于镍基合金材料的制备^[14-16]。为了获得低成本、高效的析氢电极材料,本研究以泡沫镍(NF)^[17-18]为基板,通过电化学法沉积 NiFeMoCu 四元合金前驱体,经去合金化处理来制备 NiFeMoCu/NF 电极材料,并对沉积方法、电解液配方等工艺参数进行优化。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水硫酸镍、七水硫酸亚铁、二水合钼酸铵、五水硫酸铜、二水合柠檬酸钠、氢氧化钠、氢氧化钾、硼酸、氯化铵、硫酸、盐酸、硝酸、无水乙醇、氨水,均为分析纯,国药集团试剂有限公司;二次蒸馏水,自制。

电化学工作站(CHI660D 型),上海辰华仪器有限公司;磁力搅拌器(RCT basic 型),德国艾卡仪器设备有限公司;冷场发射扫描电镜(SEM, SU-8020 型),日立高新技术公司。

1.2 电极制备

通过文献查阅^[8-10,19-20],设计出含 NiSO_4 、 FeSO_4 、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 CuSO_4 及 $\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$ 的 6 种配方,筛选出恒电位法和计时电位法两种方法,以泡沫镍(NF)为工作电极、镍片为对电极,饱和甘汞电极(饱和 KCl, SCE)作为参比电极,组成三电极体系,在电化学工作站进行电化学沉积与测试。电化学沉积之前将 NF(14mm×5mm×1.5mm)于稀 HCl 中超声清洗除去表面氧化物,经二次蒸馏水和乙醇洗涤后,储于乙醇溶液中留待备用。

采用恒电位法($i-t$) (沉积条件: $-0.7 \sim -1.2\text{V}/600\text{s}$)或计时电位法(CP)($0.05 \sim 0.1\text{A}/600\text{s}$)制备 NiFeMoCu 合金镀层。在原电解液中进行原位溶出时,在 $0 \sim 0.4\text{V}$ 电位范围内,控制溶出 300s;在 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ (pH=10)溶液中进行独立溶出时,在 $0 \sim 0.6\text{V}$ 电位范围内,控制溶出 200~600s。选择性溶出样品中的铜后,分别以蒸馏水和乙醇洗涤,在空气中自然晾干后作为催化水分解的工作电极,留待进一步表征测试。

1.3 表征分析与电化学测试

采用 SEM 观察镀层形貌,并使用其自带的能量弥散 X 射线能谱仪(EDX)分析镀层的元素组成。

电化学性能测试:样品的循环伏安(CV)测试以

泡沫镍或新制电极为工作电极,饱和甘汞电极(饱和 KCl)作为参比电极,面积均为 1cm^2 双镍片为对电极,以混合电解液或 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 溶液作为测试电解液。为了定量表征 NiFeMoCu/NF 电极的析氢催化活性,常常通过测定电极表面催化成分的双电层电容(C_{dl})^[21]来评估电化学活性表面积(ECSA)。

2 结果与讨论

2.1 电沉积方法及配方的优选

2.1.1 电解液配方设计

在金属的电沉积过程中,电解液组成及 pH 将直接影响镀层的厚度、晶粒尺寸以及功能特性,初步设计出电镀液的 3 种配方见表 1。

表 1 电解液配方设计表

| 名称 | 原料组成 | pH |
|------|---|------|
| 配方 1 | $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 60g/L, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 16g/L, | 3.02 |
| | $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10g/L, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5g/L, | |
| | $\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 60g/L | |
| 配方 2 | $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 24g/L, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 6.4g/L, | 3.22 |
| | $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2.5g/L, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 2g/L, | |
| | $\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 24g/L | |
| 配方 3 | $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 60g/L, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 16g/L, | 3.88 |
| | $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10g/L, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5g/L, | |
| | $\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 60g/L | |

2.1.2 电沉积过程

为了分析 NiFeMoCu 这 4 种金属的氧化还原行为,以配方 1 为例,采用 CV 法对其电沉积过程中进行测定,测试电位: $-1.5 \sim 1.5\text{V}$,扫描速度为 5mV/s ,沉积 4 圈,所得 CV 曲线见图 1。

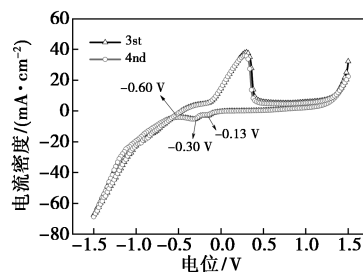


图 1 NiFeMoCu 沉积过程的 CV 曲线图

由图可知,正向扫描(正电位→负电位)时,在电位为 -0.13V 处出现一个 $\text{Cu}(\text{II}) \rightarrow \text{Cu}(0)$ 的还原峰,在 -0.30V 处出现了 $\text{Fe}(\text{II}) \rightarrow \text{Fe}(0)$ 的还原峰,分别对应了金属铜、铁的沉积过程;自 -0.60V 开始,还原曲线一直向下延伸,说明此时除了金属铜铁的还原沉积,金属镍钼也开始以诱导共沉积的方式

被还原出来。在进行反向扫描(正电位→负电位)时,在 0.3V 处有一显著的氧化峰,表明沉积金属的氧化溶出过程。本实验选择恒电位法(*i-t*)或计时电位法(*CP*)来实现 NiFeMoCu 的共沉积,为了确保 4 种金属能被充分还原,将两种方法的沉积参数设计为:*i-t* 法,−0.7V~−1.2V/600s;*CP* 法,0.05~0.1A/600s。

为了初步筛选电解液的配方,采用 *i-t* 法来制备镍铁钼铜样品,测定的能谱及组成分析见表 2,表中 a、b、c 分别为电解液的配方 1、2、3。

表 2 不同配方电解液中恒电位沉积样品的能谱分析(原子分数)

| 元素 | a/% | b/% | c/% |
|-----|-------|-------|-------|
| MoL | 3.01 | 5.55 | 3.29 |
| FeK | 16.58 | 10.45 | 1.25 |
| NiK | 70.19 | 62.93 | 70.50 |
| CuK | 10.22 | 21.06 | 24.97 |

由表 2 可知,3 个样品的组成分析均出现了元素 Ni、Fe、Mo、Cu,表明通过恒电位沉积,4 种金属均已成功沉积在 NF 上。对比发现,3 种配方中 Ni 是沉积主体,配方不同,4 种金属沉积的摩尔比例不同。

根据 Brewer-Engel 价键理论^[22],Mo 有半充满的 d 轨道,而 Ni、Fe 有未成对的 d 电子,形成合金时会促进质子的传递与结合,有助于提高析氢反应的催化活性;而 Cu 的 d 电子也易与 Ni、Fe 的半空 d 轨道结合形成金属间的协同电催化作用,从而促进析氢反应的进行。因此,沉积样品中 Fe、Mo、Cu 的沉积摩尔比将直接影响电极材料的催化性能,顾及四金属间的协同作用,优选的电解液以配方 2 为宜。

2.1.3 沉积方法的优选

在以配方 2 为物料配比的电解液中,分别以恒电位法和计时电位法制备 NiFeMoCu/NF,并对两样品的组成及催化析氢性能进行测定,结果见图 2。

由图 2(a)可知,以配方 2 为基准,采用 *CP* 也顺利实现了 NiFeMoCu 的共沉积。对比表 2 配方 2 发现,*CP* 法沉积样品的 NiFeMoCu 较 *i-t* 法具有更加均衡的摩尔配比,从而具有更强的金属间协同作用。为了进一步证实 *CP* 电沉积法的优势,分别测定以两种沉积法制取样品的析氢极化曲线。对比发现,在电流密度为 10mA/cm² 时,*CP* 法和 *i-t* 法制备电极的析氢过电位(η)分别为 109mV 和 142mV,*CP* 法沉积样品具有更高的析氢活性。因此,后续研究以 *CP* 电沉积法来制备 NiFeMoCu/NF。

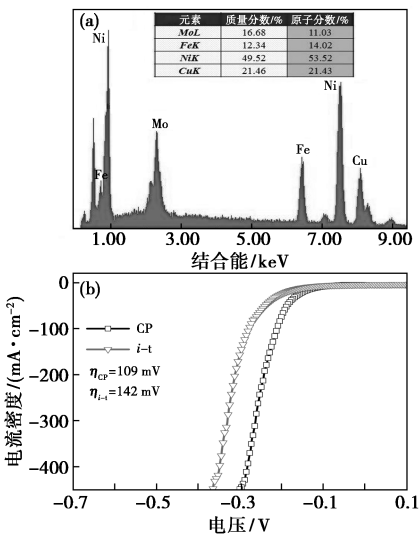


图 2 计时电位法(*CP*)沉积样品的能谱图(a)及催化析氢极化曲线图(b)

2.2 铜的原位溶出

为了增加样品的表面粗糙度,从而为析氢反应提供更多的活性位点,对直接电沉积制得 NiFeMoCu/NF 进行去合金化处理。去合金化^[23-24]作为金属催化剂最常用的一种成孔技术,广受青睐,本实验以用恒电位溶出金属铜的方式实现样品的去合金化。根据图 1 所示 CV 曲线反向扫描过程,在 0~

表 3 铜溶出前后样品的元素组成

| 元素 | a/% | b/% | c/% |
|-----|-------|-------|-------|
| MoL | 11.03 | 10.43 | 0.67 |
| FeK | 14.02 | 17.64 | 0.61 |
| NiK | 53.52 | 61.09 | 97.18 |
| CuK | 21.43 | 10.84 | 1.55 |

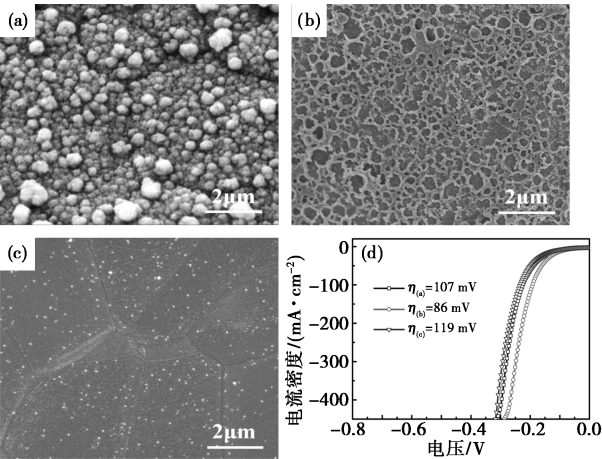


图 3 铜溶出前后样品的 SEM 图(a—c)及其催化析氢极化曲线图(d)

[(a)原始样;(b)经 0.2V 溶出后;(c)经 0.4V 溶出后]

0.4V 范围内沉积金属发生了显著的氧化反应,为了实现铜的选择性溶出,分别设置 0.2V、0.4V 在原电解液进行了铜的原位溶出实验,溶出时间为 300s。溶出前后 NiFeMoCu/NF 的组成、形貌以及析氢催化性能测定结果见表 3 和图 3,其中 a 为原始沉积样品,b 为 0.2V 溶出样,c 为 0.4V 溶出样。

2.3 配方调整及铜的独立溶出

为了进一步改进电沉积工艺,增强 NiFeMoCu/NF 的催化活性,在初步筛选配方 2 的基础上设计配方 4、5、6,见表 4。NiFeMoCu/NF 在去合金化处理时,金属铜的原位溶出总伴有少量的金属铁和钼氧化溶出。为了增强溶出铜的选择性,选择氨作为配体,将直接沉积的样品在氨-氯化铵(pH=10)电解体系中进行铜的独立溶出。在不同配方条件下,经共沉积-铜的独立溶出后,所得 NiFeMoCu/NF 样品的微观形貌见图 4。

表 4 电解液配方的二次设计

| 名称 | 原料组成 | pH |
|------|---|-------|
| 配方 4 | NiSO ₄ ·6H ₂ O 24g/L, FeSO ₄ ·7H ₂ O 6.4g/L, Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O 2.5g/L, CuSO ₄ ·5H ₂ O 2.0g/L, Na ₃ (C ₆ H ₅ O ₇)·2H ₂ O 24g/L | 10.27 |
| 配方 5 | NiSO ₄ ·6H ₂ O 13g/L, FeSO ₄ ·7H ₂ O 14g/L, Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O 2.4g/L, CuSO ₄ ·5H ₂ O 2.0g/L, Na ₃ (C ₆ H ₅ O ₇)·2H ₂ O 24g/L | 10.27 |
| 配方 6 | NiSO ₄ ·6H ₂ O 13g/L, FeSO ₄ ·7H ₂ O 14g/L, Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O 4.0g/L, CuSO ₄ ·5H ₂ O 4.0g/L, Na ₃ (C ₆ H ₅ O ₇)·2H ₂ O 24g/L | 10.27 |

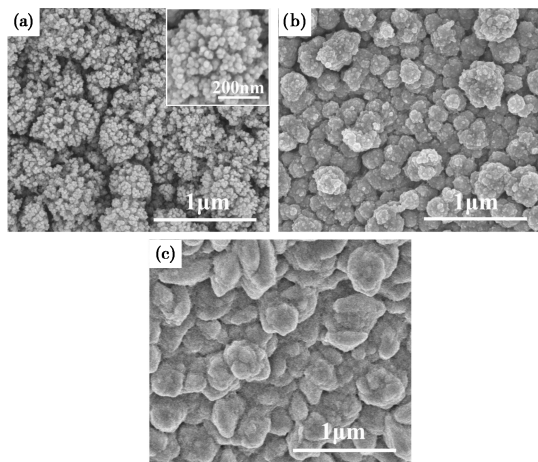


图 4 不同配方下独立溶出所得样品的 SEM 图

[(a) 配方 4; (b) 配方 5; (c) 配方 6]

由图 4 可知,由配方 4 制得的样品表观呈现由 20~30nm 的颗粒堆积而成的团簇状结构,配方 5

所得样品表面是由大小不一、表面凹凸不平的块体结构无序排列而成,而配方 6 所得样品的表观形貌却呈现表面粗糙的鹅卵石状。3 个样品形貌各异,为定量表征在析氢反应中其催化活性面积的大小,分别测定了其在非法拉第窗口内的双电层电容(C_{dl}),结果见图 5。

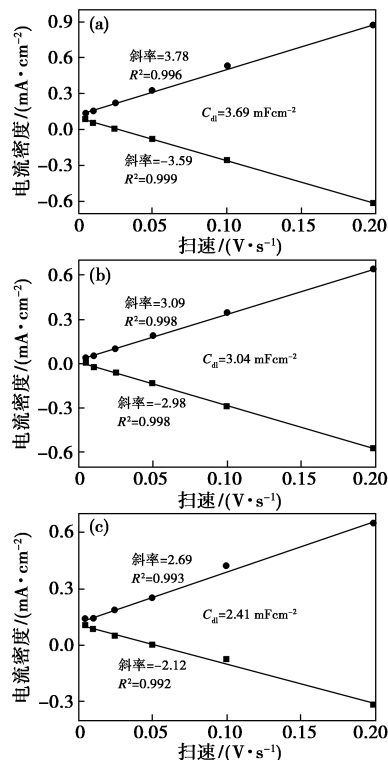


图 5 不同配方所得样品的充电电流与扫速线性图

[(a) 配方 4; (b) 配方 5; (c) 配方 6]

由图 5 可知,配方 4—6 所得样品的 C_{dl} 依次减小,表明 3 种催化剂的催化活性面积也呈现递减关系,这与催化剂表观形貌呈现的规律也相符,其中配方 4 的表面粗糙度最大,在催化过程中样品能暴露出更多的析氢活性位点,从而改善析氢活性,故而配方 4 提供了后续研究最适宜的物料组成。

2.4 独立溶出工艺参数的优化

去合金化处理时,铜的溶出工艺也会直接影响其析氢反应中的催化性能。为获得最高的催化活性,对铜独立溶出过程的工艺参数进行优化,测试条件为: $i-t$,溶出电位 0.3~0.6V,溶出时间 200~600s,结果见图 6。

在图 6(a)中,随溶出电位的增加,催化剂的析氢过电位(η)逐渐增大,这是因为在氨-氯化铵溶液(pH=10)中,氧化电位较低时,只有铜被氧化形成 Cu(II),与溶液中配体 NH₃ 形成 [Cu(NH₃)₄]²⁺ 进入溶液中;随着氧化电位的增加金属铁、钼、镍也会

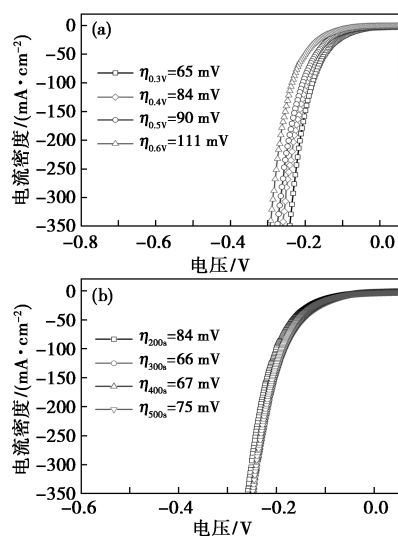


图6 铜的溶出参数对电极催化析氢性能的影响

[(a)溶出时间;(b)溶出电位]

逐渐被氧化形成络氨离子进入溶液,反而不利于析氢活性的提高,这与最初铜的选择性溶出也相违背。在图6(b)中,随溶出时间的延长,催化剂的析氢过电位出现先降后升的趋势,这主要归因于铜含量及表面结构对析氢活性的影响。溶出前期,铜含量变化显著,适宜的铜含量有利于析氢活性的提高,此时铜含量的影响强于表面结构的变化;溶出后期,铜的溶出达到极限,过度溶出只会显著改变样品表面结构特征,甚至破坏原有结构,反而降低其催化性能。因此,铜的独立溶出以0.3V/300s为宜。

经过工艺参数的优化,NiFeMoCu/NF电极在析氢反应中,电流密度为10mA/cm²时,需要的析氢过电势仅为65mV,这主要归因于在催化分解水过程中4种金属间的协同作用。根据Engel-Brewer的价键理论^[22],3d轨道为半充满状态的金属Mo,对氢原子有强烈的吸附作用,金属Ni形成合金后,使镍基催化剂的析氢性能大大提高;而金属Cu可以给Ni的半空3d轨道提供d电子,与镍形成合金后也可以促进对氢的吸附,从而显著改善了镍基催化剂的析氢活性。

3 结语

以NF为基板,通过电化学沉积-溶出法制备了能在碱性溶液中催化水分解产氢(HER)的NiFeMoCu/NF阴极电极材料,并对沉积方法及电解液的配方进行了优选。结果表明,计时电位法沉积的样品具有更高的催化活性;确定的适宜配方为: NiSO₄·6H₂O 24g/L, FeSO₄·7H₂O 6.4g/L, Na₂MoO₄·

2H₂O 2.5g/L, CuSO₄·5H₂O 2.0g/L, Na₃(C₆H₅O₇)·2H₂O 24g/L,氨水调节pH=10.27;在去合金化处理时,通过对比铜的原位溶出和独立溶出发现,样品经铜的独立溶出后具有更高的催化活性,获得适宜的溶出工艺为:0.3V恒电位溶出300s。经过一系列筛选与优化,最终制得的NiFeMoCu/NF表面呈现由20~30nm颗粒堆积而成的团簇状结构,在析氢反应中,电流密度为10mA/cm²时,过电势仅为65mV,这比文献报道的多元合金HER所需要的过电势低的多,主要归因于在催化分解水过程中4种金属间的协同作用。

参考文献

- [1] Li J S, Wang Y, Liu C H, et al. Coupled molybdenum carbide and reduced graphene oxide electrocatalysts for efficient hydrogen evolution[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 11204.
- [2] Lu Q, Hutchings G S, Yu W, et al. Highly porous non-precious bimetallic electrocatalysts for efficient hydrogen evolution[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 6567.
- [3] Anastasopoulos A, Blake J, Hayden B E. Non-noble intertransition binary metal alloy electrocatalyst for hydrogen oxidation and hydrogen evolution[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(39): 19226-19230.
- [4] Saha S, Vaidya S, Ramanujachary K V, et al. Ternary alloy nanocatalysts for hydrogen evolution reaction[J]. *Bull Mater Sci*, 2016, 39(2): 433-436.
- [5] Zhang X, Xu H M, Li X X, et al. Facile synthesis of nickel-iron/nanocarbon hybrids as advanced electrocatalysts for efficient water splitting[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6: 580-588.
- [6] Angelo A, Lasia A C D. Surface effects in the hydrogen evolution reaction on Ni-Zn alloy electrodes in alkaline solutions[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1995, 142: 3313-3319.
- [7] Koboski K R, Nelsen E F, Hampton J R. Hydrogen evolution reaction measurements of dealloyed porous NiCu [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2013, 8(1): 528.
- [8] Shetty S, Sadiq M M J, Bhat D K, et al. Electrodeposition and characterization of Ni-Mo alloy as an electrocatalyst for alkaline water electrolysis[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 796: 57-65.
- [9] Masataka H, Mamoru M. Preparation of nanoporous Ni and Ni-Cu by dealloying of rolled Ni-Mn and Ni-Cu-Mn alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 485(1-2): 583-587.
- [10] Xia M, Lei T, Lv N, et al. Synthesis and electrocatalytic hydrogen evolution performance of Ni-Mo-Cu alloy coating electrode[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(10): 4794-4802.
- [11] Pashova V, Mirkova L, Monev M. Electrocatalytic materials of Ni-Co-Re electrodeposited alloy for alkaline water electrolysis [J]. *ECS Transactions*, 2010, 25(35): 395-401.

- [12] Allam M, Benaicha M, Dakhouche A. Electrodeposition and characterization of NiMoW alloy as electrode material for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(6): 3394-3405.
- [13] Ezaki H, Morinaga M, Watanabe S. Hydrogen overpotential for transition metals and alloys, and its interpretation using an electronic model[J]. Electrochimica Acta, 1993, 38(4): 557-564.
- [14] Yin Z W, Chen F Y. Electrochemically fabricated hierarchical porous Ni(OH)₂/NiCu electrodes for hydrogen evolution reaction[J]. Electrochimica Acta, 2014, 117: 84-91.
- [15] Goranova D, Avdeev G, Rashkov R. Electrodeposition and characterization of Ni-Cu alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 240: 204-210.
- [16] Xiao C L, Li Y B, Lu X Y, et al. Bifunctional porous NiFe/NiCo₂O₄/Ni foam electrodes with triple hierarchy and double synergies for efficient whole cell water splitting[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(20): 3515-3523.
- [17] Chang Y H, Lin C T, Chen T Y, et al. Highly efficient electrocatalytic hydrogen production by MoS_x grown on graphene-protected 3D Ni foams[J]. Advanced Materials, 2013, 25(5): 756-760.
- [18] Chen J, Sheng K X, Luo P H, et al. Graphene hydrogels deposited in nickel foams for high-rate electrochemical capacitors[J]. Advanced Materials, 2012, 24(33): 4569-4573.
- [19] Hacısmailoglu M, Alper M. Effect of electrolyte pH and Cu concentration on microstructure of electrodeposited Ni-Cu alloy films[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 206(6): 1430-1438.
- [20] Crnkovic F C, Machado S A S, Avaca L A. Electrochemical and morphological studies of electrodeposited Ni-Fe-Mo-Zn alloys tailored for water electrolysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2004, 29(3): 249-254.
- [21] Konkana B, Puring K J, Sinev I, et al. Pentlandite rocks as sustainable and stable efficient electrocatalysts for hydrogen generation[J]. Nature Communications, 2016, 7: 12269.
- [22] Brewer L, Wengert P R. Transition metal alloys of extraordinary stability: an example of generalized Lewis acid-base interactions in metallic systems[J]. Metallurgical Transactions, 1973, 4(1): 83-104.
- [23] Sun L, Chien C L, Searson P C. Fabrication of nanoporous nickel by electrochemical dealloying[J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(16): 3125-3129.
- [24] Chang J K, Hsu S H, Sun I W, et al. Formation of nanoporous nickel by selective anodic etching of the nobler copper component from electrodeposited nickel-copper alloys[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(5): 1371-1376.

收稿日期: 2018-03-07

(上接第 162 页)

- [15] Wawrzynczyk D, Nyk M, Bednarkiewicz A, et al. A comparison of morphology, structure and optical properties of ultrasmall, small and core-shell up-converting NaYF₄/NaGdF₄ nanocrystals co-doped with Tm³⁺ and Yb³⁺ ions[J]. Journal of Luminescence, 2013, 133: 138-144.
- [16] Pei X J, Hou Y B, Zhao S L, et al. Frequency upconversion of Tm³⁺ and Yb³⁺ codoped YLiF₄ synthesized by hydrothermal method[J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 90(2-3): 270-274.
- [17] Balakrishnaiah R, Kim D W, Yi S S, et al. Infrared to UV, VIS and NIR frequency upconversion luminescence studies of Tm³⁺-doped YbLiF₄ crystal[J]. Optical Materials, 2009, 31(6): 959-964.
- [18] Chen W P, Hu F F, Wei R F, et al. Optical thermometry based on up-conversion luminescence of Tm³⁺ doped transparent Sr₂YF₇ glass ceramics[J]. Journal of Luminescence, 2017, 192: 303-309.
- [19] Ma M, Xu C F, Yang L W, et al. Solvothermal synthesis and tailored upconversion emission of monodisperse ultrasmall face-centered cubic Sr₂YF₇ nanocrystals[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 525: 97-102.
- [20] Zhao B, Shen D Y, Yang J, et al. Lanthanide-doped Sr₂ScF₇ nanocrystals: controllable hydrothermal synthesis, the growth mechanism and tunable up/down conversion luminescence properties[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(13): 3264-3275.
- [21] Xu C F, Ma M, Yang L W, et al. Lanthanide doping-facilitated growth of ultrasmall monodisperse Ba₂LaF₇ nanocrystals with excellent photoluminescence[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 368(1): 49-55.
- [22] Xia Z G, Du P, Liao L B. Facile hydrothermal synthesis and upconversion luminescence of tetragonal Sr₂LnF₇: Yb³⁺/Er³⁺ (Ln = Y, Gd) nanocrystals[J]. Physica status solidi A-Applications and Materials Science, 2013, 210(9): 1734-1737.
- [23] Yang Y H, Tu D T, Zheng W, et al. Lanthanide-doped Sr₂YF₇ nanoparticles: controlled synthesis, optical spectroscopy and biodetection[J]. Nanoscale, 2014, 6(19): 11098-11105.
- [24] Hu F F, Cao J K, Wei X T, et al. Luminescence properties of Er³⁺ doped transparent NaYb₂F₇ glass-ceramics for optical thermometry and spectral conversion[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(42): 9976-9985.
- [25] Yang K S, Li Y, Yu C Y, et al. Upconversion luminescence properties of Ho³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺ co-doped nanocrystal NaYF₄ synthesized by hydrothermal method[J]. Journal of Rare Earths, 2006, 24(6): 757-760.
- [26] 钟诚, 蒋芸, 赖欣, 等. YF₃: Yb, Er, Tm 纳米晶: 低温固相制备及上转换发光性能[J]. 化工新材料, 2016, 44(10): 73-78.

收稿日期: 2018-03-06

修稿日期: 2019-03-11