



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109023440 A

(43)申请公布日 2018.12.18

(21)申请号 201811024249.0

(22)申请日 2018.09.04

(71)申请人 中国科学院兰州化学物理研究所
地址 730000 甘肃省兰州市城关区天水中路18号

(72)发明人 郭勇 李亦婧 卢晓锋

(74)专利代理机构 兰州智和专利代理事务所
(普通合伙) 62201

代理人 张英荷

(51) Int. Cl.

C25D 3/12(2006.01)

C25D 17/10(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

利用无碳携硫剂制备含硫镍材料的方法

(57)摘要

本发明公开了一种利用无碳携硫剂制备含硫镍材料的方法,利用无碳携硫剂制备含硫镍材料的方法,是以硫酸镍与氯化镍的混合溶液为镍电解液,以亚硫酸盐类为无碳携硫剂,在恒温电解槽中电解而得。本发明在镍电解液中加入亚硫酸盐类无碳携硫剂,亚硫酸盐在酸性电解液中与 H^+ 反应放出 SO_2 ,电解过程中 SO_2 发生还原反应以硫单质形式在阴极析出。本发明通过调节镍电解液中硫酸根与氯离子的摩尔比、电解过程的温度、时间、电流密度,以及电解液的循环速度控制含硫镍材料中硫含量。利用该方法得到的含硫镍材料硫含量为0.0015~0.0055%,碳含量为0.0009~0.0012%,具有硫含量可控,材料中碳含量较低的特点。

1. 利用无碳携硫剂制备含硫镍材料的方法,是以硫酸镍与氯化镍的混合溶液为镍电解液,以亚硫酸盐类为无碳携硫剂,采用电解法制备而得。

2. 如权利要求1所述利用无碳携硫剂制备含硫镍材料的方法,其特征在于:将亚硫酸盐类溶液加入到镍电解液中,充分搅拌使携硫剂分散均匀;再将含有携硫剂的镍电解液加入带有加热装置的电解槽中,加热镍电解液至40~80℃,恒温电解5~6小时。

3. 如权利要求1或2所述利用无碳携硫剂制备含硫镍材料的方法,其特征在于:其特征在于:所述无碳携硫剂亚硫酸盐类为亚硫酸钠、亚硫酸铵、焦亚硫酸钠。

4. 如权利要求1或2所述利用无碳携硫剂制备含硫镍材料的方法,其特征在于:其特征在于:镍电解液中,硫酸根与氯离子的摩尔比为1:1.6,镍离子浓度为60~80g/L。

5. 如权利要求2所述利用无碳携硫剂制备含硫镍材料的方法,其特征在于:所述含有携硫剂的镍电解液中,携硫剂的浓度以S计,为0.05~0.5g/L。

6. 如权利要求2所述利用无碳携硫剂制备含硫镍材料的方法,其特征在于:其特征在于:所述电解过程的电流密度为80~220A/m²。

7. 如权利要求2所述利用无碳携硫剂制备含硫镍材料的方法,其特征在于:电解过程中,含携硫剂的镍电解液不断从高位槽流入电解槽,同时电解槽内的电解液以相同速度从下液口流出,电解液循环速度为0.62~1.85L/dm²·h。

8. 如权利要求2所述利用无碳携硫剂制备含硫镍材料的方法,其特征在于:所述电解槽的阳极板为纯镍板,阴极板为纯钛板。

利用无碳携硫剂制备含硫镍材料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含硫镍材料的制备方法,尤其涉及一种利用无碳携硫剂制备含硫镍材料的方法,属于电化学技术领域。

背景技术

[0002] 含硫镍材料是一种电镀用活性阳极材料。采用含硫镍阳极可以提高电流效率,有效降低槽电压,从而提高阴极沉积速率。生产含硫镍材料的方法包括气相沉积法与电解法。气相沉积法即将羰基镍蒸气、CO气体、含硫气体或含硫晶种混合后分解沉积形成含硫镍材料,该法存在这生产过程复杂、耗能高、产品质量不稳定等缺点。采用电解法制备含硫镍,是将携硫剂加入至镍电解液中,在阴极沉积得到含硫镍。目前常使用的携硫剂为硫脲等含有=C-SO₂-基团的有机物,添加这种有机携硫剂会导致产品中碳含量较高。为解决这一问题,需找到一种使用无碳携硫剂制备含硫镍材料的方法。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种利用无碳携硫剂制备含硫镍材料的方法。

[0004] 本发明利用无碳携硫剂制备含硫镍材料的方法,是以硫酸镍与氯化镍的混合溶液为镍电解液,以亚硫酸盐类为无碳携硫剂,采用电解法制备而得。其具体工艺为:将亚硫酸盐类溶液加入到镍电解液中,充分搅拌使携硫剂分散均匀;再将含有携硫剂的镍电解液加入带有加热装置的电解槽中,加热镍电解液至40~80℃,恒温电解5~6小时。

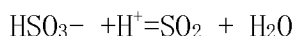
[0005] 镍电解液中,硫酸根与氯离子的摩尔比为1:1.6,镍离子浓度为60~80g/L。

[0006] 所述无碳携硫剂亚硫酸盐类为亚硫酸钠、亚硫酸铵、焦亚硫酸钠;所述含有携硫剂的镍电解液中,携硫剂的浓度以S计,为0.05~0.5g/L。

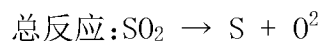
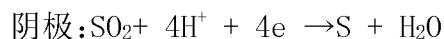
[0007] 所述电解槽的阳极板为纯镍板,阴极板为纯钛板。所述电解过程的电流密度为80~220A/m²。

[0008] 为维持电解液中硫含量稳定,电解过程中,含携硫剂的镍电解液不断从高位槽流入电解槽,同时电解槽内的电解液以相同速度从下液口流出,电解液循环速度为0.62~1.85L/dm²·h。

本发明在镍电解液中加入亚硫酸盐类无碳携硫剂,亚硫酸盐在酸性电解液中与H⁺反应放出SO₂,电解过程中SO₂发生还原反应以硫单质形式在阴极析出。其反应原理如下:



电解反应方程:



本发明相对现有技术具有以下优点:

1、采用无碳携硫剂,电解过程中不引入碳杂质,使含硫镍材料产品中碳含量较低:碳含量为0.0009~0.0012%;

2、采用硫酸镍与氯化镍的混合溶液为镍电解液,并调节硫酸根与氯离子的摩尔比、电解过程的温度、时间、电流密度,以及电解液的循环速度控制含硫镍材料中硫含量为0.0015~0.0055%。

具体实施方式

[0009] 下面通过具体实施例对本发明制备含硫镍材料的方法做进一步说明。

[0010] 实施例1

(1)取一定质量的亚硫酸钠,用少量去离子水溶解,得到亚硫酸钠溶液;将亚硫酸钠溶液加入硫酸镍与氯化镍的混合溶液构成的镍电解液中,搅拌5分钟,使亚硫酸钠分散均匀。镍电解液中亚硫酸钠的浓度以S计,为0.05g/L;硫酸镍与氯化镍的混合点解液中,硫酸根与氯离子的摩尔比为1:1.6,镍离子浓度为60g/L。

[0011] (2)将含有亚硫酸钠的镍电解液加入带有加热装置的电解槽中,加热电解液至40℃后维持温度不变,在电流密度80A/m²下电解6小时。为维持电解液中硫含量稳定,在电解过程中含携硫剂的电解液不断从高位槽流入电解槽,同时电解槽内的电解液以相同速度从下液口流出,电解液循环速度为0.62L/dm²·h。

[0012] 经检测,阴极镍片中含硫量为0.0014%,含碳量为0.001%。

[0013] 实施例2

(1)取一定质量的亚硫酸钠,用少量去离子水溶解,得到亚硫酸钠溶液;将亚硫酸钠溶液加入硫酸镍与氯化镍的混合溶液构成的镍电解液中,搅拌5分钟,使亚硫酸钠分散均匀。镍电解液中亚硫酸钠的浓度以S计,为0.1g/L;硫酸镍与氯化镍的混合电解液中,硫酸根与氯离子的摩尔比为1:1.6,镍离子浓度为70g/L。

[0014] (2)将含有亚硫酸钠的镍电解液加入带有加热装置的电解槽中,加热电解液至65℃后维持温度不变,在电流密度110A/m²下电解6小时。为维持电解液中硫含量稳定,在电解过程中含亚硫酸钠的电解液不断从高位槽流入电解槽,同时电解槽内的电解液以相同速度从下液口流出,电解液循环速度为1.23L/dm²·h。

[0015] 经检测,阴极镍片中含硫量为0.0047%,碳含量为0.0009%。

[0016] 实施例3

(1)取一定质量的亚硫酸铵,用少量去离子水溶解,得到亚硫酸铵溶液;将亚硫酸铵溶液加入硫酸镍与氯化镍的混合溶液构成的镍电解液中,搅拌5分钟,使亚硫酸铵分散均匀。镍电解液中亚硫酸铵的浓度以S计,为0.15g/L;硫酸镍与氯化镍的混合电解液中,硫酸根与氯离子的摩尔比为1:1.6,镍离子浓度为80g/L。

[0017] (2)将含有亚硫酸铵的镍电解液加入带有加热装置的电解槽中,加热电解液至70℃后维持温度不变,在电流密度110A/m²下电解6小时。为维持电解液中硫含量稳定,在电解过程中含亚硫酸铵的电解液不断从高位槽流入电解槽,同时电解槽内的电解液以相同速度从下液口流出,电解液循环速度为1.85L/dm²·h。

[0018] 经检测,阴极镍片中含硫量为0.0055%,碳含量为0.0012%。

[0019] 实施例4

(1)取一定质量的焦亚硫酸钠,用少量去离子水溶解,得到焦亚硫酸钠溶液;将焦亚硫酸钠溶液加入硫酸镍与氯化镍的混合溶液构成的镍电解液中,搅拌5分钟,使焦亚硫酸钠分散均匀。镍电解液中焦亚硫酸钠的浓度以S计,为0.5g/L;硫酸镍与氯化镍的混合点解液中,硫酸根与氯离子的摩尔比为1:1.6,镍离子浓度为80g/L。

[0020] (2)将含有焦亚硫酸钠的镍电解液加入带有加热装置的电解槽中,加热电解液至80℃后维持温度不变,在电流密度 $220\text{A}/\text{m}^2$ 下电解6小时。为维持电解液中硫含量稳定,在电解过程中含焦亚硫酸钠的电解液不断从高位槽流入电解槽,同时电解槽内的电解液以相同速度从下液口流出,电解液循环速度为 $1.85\text{L}/\text{dm}^2 \cdot \text{h}$ 。

[0021] 经检测,阴极镍片中含硫量为0.0050%,碳含量为0.0009%。

[0022] 上述各实施例中,电解槽的阳极板为纯镍板,阴极板为纯钛板。