

正交实验法研究电沉积 Mg-Ni 储氢合金的 制备工艺

李晓峰, 李加勇, 董会超, 夏同驰

(郑州轻工业学院, 河南 郑州 450002)

摘要: 采用正交实验法研究了电沉积制备 Mg-Ni 型储氢合金的工艺条件。结果表明, 各因素影响合金放电比容量的次序为: 温度>氯化镁含量>次磷酸钠含量>电流密度>柠檬酸钠含量。得到的最佳电沉积工艺为: 氯化镁含量 180 g/L, 柠檬酸钠含量 60 g/L, 次磷酸钠含量 70 g/L, 氯化镍含量 30 g/L, 硼酸含量 30 g/L, 电流密度 100 mA/cm², 温度 45 °C, pH 3~4。此时制备的合金放电比容量达到 250 mAh/g, 有较为明显的充放电平台, 首次充放电即达到最大容量; 但随着循环次数的增加, 放电容量下降较快。XRD 分析表明, 电沉积得到非晶态的 Mg₂Ni+Ni 合金。

关键词: 电沉积; Mg-Ni 储氢合金; 正交实验

中图分类号: TG139⁺.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)04-0709-04

由于目前广泛使用的 AB₃ 型储氢合金价格较贵, 制约了金属氢化物/镍 (MH/Ni) 电池应用领域的进一步扩展。开发大容量且价格低廉的储氢合金成为目前国内外研究的热点。镁基储氢合金的开发研究成为最有希望实现这个目标的途径之一, 因为其理论容量可达 1000 mAh/g, 同时原料资源也很丰富。镁基储氢合金的制备方法也很多, 如粉末烧结法、扩散法、机械合金化法等^[1-4]。而刘卫红等人^[5,6]用电沉积的方法制备了 Mg-Ni 储氢合金。与其它方法相比, 电沉积方法具有设备简单、操作容易等优点。本工作试图通过正交实验研究从水溶液中电沉积制备 Mg-Ni 储氢合金的工艺条件。

1 实验

本实验采用的试剂均为分析纯。电沉积溶液中, 氯化镍含量 30 g/L, 硼酸含量 30 g/L, 氯化镁、柠檬酸钠和次磷酸钠含量见表 1。用稀盐酸调节溶液 pH 为 3~4。电沉积是在 2 cm×2 cm 的铜片基体上进行的。采用石墨阳极, 恒温水浴控制温度, 稳压直流电源进行恒流电镀, 工作电流密度和温度亦见表 1。电镀时间 2 h。电镀前铜片基体表面经过金相砂纸打磨和硫酸溶液酸洗等前处理工序。

根据实验的前期工作确定了电流密度、氯化镁含量、柠檬酸钠含量、电镀温度、次磷酸钠含量 5 个正交实验因素, 每个因素放置 4 个水平, 见表 1。根据因素

水平表, 采用 L₁₆(4⁵) 正交表安排实验。

以电沉积得到的合金为负极, 烧结式氢氧化镍电极为正极, 7 mol/L KOH 水溶液为电解液, 组装成模拟电池。电池充放电性能的检测在 BTS 电池测试系统上进行。充放电电流密度均为 500 mA/g, 充放电制度为: 恒流充电 7 h, 静止 10 min, 恒流放电至终止 0.9 V, 循环 5 次, 测试条件为 25±2 °C。

采用 EDTA 滴定法分析^[7]电沉积合金中 Mg、Ni 原子比: 用 30% 的硫酸溶液, 在加热条件下使合金镀层完全从铜基体上脱落并溶解, 取出基体。将溶有镀层的溶液倒入 100 mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度。吸取该试液 10 mL 置于 250 mL 锥形瓶中, 加水 80 mL 及 NH₄Cl-氨水缓冲溶液 10 mL, 加入紫尿酸铵指示剂约 0.1 g, 以 0.01 mol/L EDTA 溶液滴定至由黄色恰转为紫色为终点 (V₁)。吸取试液 10 mL 于另一锥形瓶中, 加氟化氢 1 g, 摇晃使之溶解, 加水 80 mL, 此时溶液呈浑浊 (有氟化镁沉淀生成), 加缓冲溶液 10 mL, 加紫尿酸铵约 0.1 g, 用 0.01 mol/L EDTA 滴定至由黄色恰转为紫红色为终点 (V₂)。则镀层中 Ni:Mg (原子比)=V₂:(V₁-V₂)。利用 X 射线衍射仪检测合金的物相结构。

2 结果与讨论

电沉积法制备 Mg-Ni 合金工艺的正交实验结果如表 2 所示。各因素影响放电比容量的次序为: 温度>氯化镁含量>次磷酸钠含量>电流密度>柠檬酸钠含量。

收到初稿日期: 2008-03-26; 收到修改稿日期: 2008-06-21

基金项目: 河南省教育厅自然科学基金 (200510462012)

作者简介: 李晓峰, 男, 1975 年生, 博士, 讲师, 郑州轻工业学院材料化工学院, 河南 郑州 450002, 电话: 0371-63556510, E-mail: lixiaofeng@zzuli.edu.cn

在Mg-Ni合金中，Mg为储氢元素，Ni为催化元素。正交实验的结果表明，较低的电沉积温度和较高的氯化镁含量有利于Mg的析出，从而提高合金的放电比容

量。理论上最优方案为A₃B₄C₂D₂E₃，即电流密度100 mA/cm²，氯化镁含量180 g/L，柠檬酸钠含量60 g/L，温度45 °C，次磷酸钠含量70 g/L。依据上述最优方案沉

表 1 正交实验因素水平表
Table 1 Factors and levels of orthogonal test

Levels	Factors				
	A	B	C	D	E
	Current density/mA·cm ⁻²	Content of MgCl ₂ /g·L ⁻¹	Content of C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ·H ₂ O/g·L ⁻¹	Temperature/°C	Content of NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O/g·L ⁻¹
1	50	90	30	30	30
2	75	120	60	45	50
3	100	150	90	60	70
4	125	180	120	75	90

表 2 正交实验结果及极差分析
Table 2 Results and extreme deviation analysis of the orthogonal experiment

Number	Factors					Results	
	Current density/ mA·cm ⁻²	Content of MgCl ₂ /g·L ⁻¹	Content of C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ·H ₂ O/g·L ⁻¹	Temperature/ °C	Content of NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O/g·L ⁻¹	Special capacity/ mAh·g ⁻¹	Deposited weight/g
1	50	90	30	30	30	170	0.1375
2	50	120	60	45	50	140	0.0826
3	50	150	90	60	70	36	0.0467
4	50	180	120	75	90	46	0.0700
5	75	90	60	60	90	105	0.1543
6	75	120	30	75	70	43	0.3073
7	75	150	120	30	50	128	0.0601
8	75	180	90	45	30	258	0.0471
9	100	90	90	75	50	46	0.1438
10	100	120	120	60	30	96	0.0729
11	100	150	30	45	90	182	0.1896
12	100	180	60	30	70	327	0.0237
13	125	90	120	45	70	300	0.0303
14	125	120	90	30	90	167	0.0173
15	125	150	60	75	30	18	0.2707
16	125	180	30	60	50	65	0.3056
Extreme deviation analysis on the special capacity							
T1	392	621	460	792	542		
T2	534	446	590	880	379		
T3	651	364	507	302	706		
T4	550	696	570	153	500		
R	259	332	130	727	327		
Extreme deviation analysis on the deposited weight							
T1	0.3368	0.4659	0.9400	0.2386	0.5282		
T2	0.5688	0.4801	0.5313	0.3496	0.5921		
T3	0.4300	0.5671	0.2549	0.5795	0.4080		
T4	0.6239	0.4464	0.2333	0.7918	0.4312		
R	0.2871	0.1207	0.7067	0.5532	0.1841		

积得到的合金放电比容量为 250 mAh/g，沉积量达到 0.096 g。而从表 2 中可以看出，第 12 组和第 13 组实验的放电比容量分别达到 327 和 300 mAh/g，但其沉积量分别仅有 0.0237 和 0.0303 g。这是因为经过优化后合金沉积量增加，以 500 mA/g 计算，其放电电流要大得多，故放电比容量有所下降。电沉积合金呈黑色，对优化过的合金进行成分分析，合金中 Ni、Mg 的原子比达到 4.9:1。

各因素影响沉积量的次序为：柠檬酸钠含量 > 温度 > 电流密度 > 次磷酸钠含量 > 氯化镁含量。理论上最优方案为 A₄B₃C₁D₄E₂，即电流密度为 125 mA/cm²，氯化镁含量为 150 g/L，柠檬酸钠含量为 30 g/L，温度为 75 °C，次亚磷酸钠含量为 50 g/L。此方案下合金沉积量为 0.36 g，但首次放电比容量仅为 6.5 mAh/g。电沉积合金呈银白色，经测试合金中 Ni、Mg 的原子比高达 30.2:1。这些结果表明，较低的柠檬酸钠含量和较高的温度有利于 Ni 的析出，从而增加合金沉积量，但其放电比容量大为降低。

图 1 和图 2 分别给出根据第 1 种优化方案电沉积制备的合金的充放电曲线和循环容量曲线。可见，电沉积 Mg-Ni 合金有较为明显的充放电平台，首次充放电即达到最大容量。但随循环次数的增加，放电容量下降较快。N. Goo 等人的研究认为，这是由于循环过程中在合金表面形成 Mg(OH)₂ 钝化层的缘故^[8]。

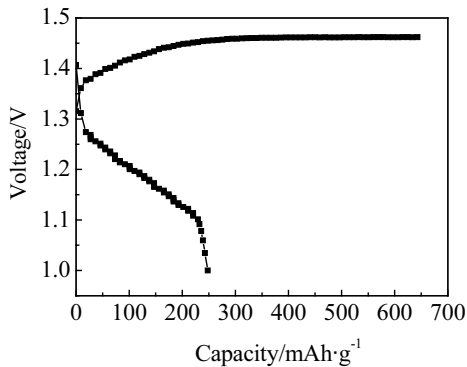


图 1 电沉积 Mg-Ni 合金的充放电曲线

Fig.1 Charge-discharge curve of the electrodeposited Mg-Ni alloy

图 3 给出电沉积合金的 XRD 图谱。将其与文献 [8,9] 得到的 Mg-Ni 合金 XRD 图谱比较可知，45.1° 附近出现的衍射峰表征 Mg₂Ni 相，同时该衍射峰较宽，说明沉积层中可能主要是非晶态的 Mg-Ni 合金；另外，沉积层中还可能存在金属镍。

由前所述，电沉积合金首次放电比容量虽然较高，但其循环性能较差。为此，做了这样的实验：先在比容

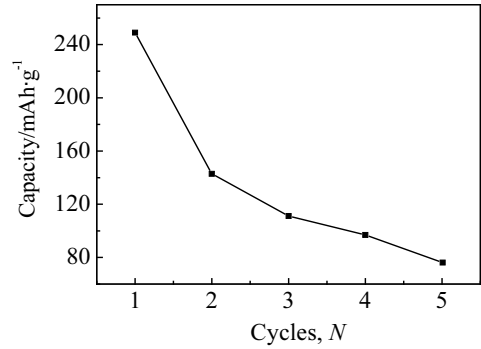


图 2 电沉积 Mg-Ni 合金的循环容量曲线

Fig.2 Capacity vs. cycles curve of the electrodeposited Mg-Ni alloy

量优化的条件下电沉积 2 h，再在沉积量优化的条件下分别电沉积 10、20 和 60 min，然后进行充放电性能测试，结果如图 4 所示，由图 4 可知，虽然随着镍沉积量的增加，合金的容量逐渐降低，但是其循环性能得到了改善，可见在合金表面沉积一层金属 Ni 有助于提高其循环性能，这方面有待进一步研究。

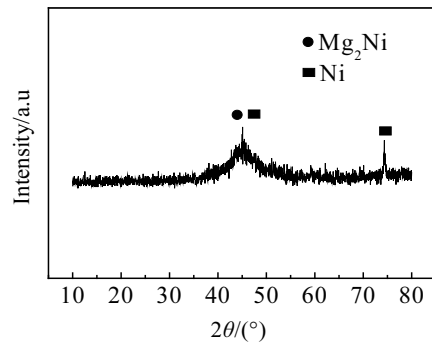


图 3 电沉积 Mg-Ni 合金的 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of the electrodeposited Mg-Ni alloy

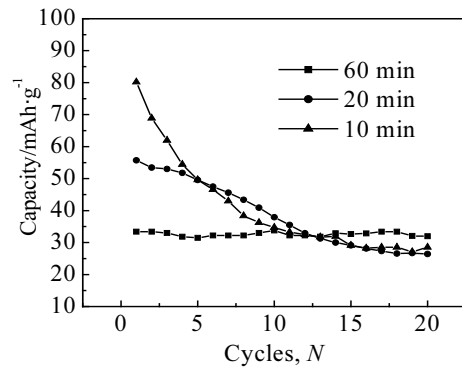


图 4 表面沉积 Ni 后 Mg-Ni 合金的循环容量曲线

Fig.4 Capacity vs. cycles curves of the electrodeposited Mg-Ni alloy after being coated nickel on its surface

3 结 论

1) 电沉积制备 Mg-Ni 储氢合金时,影响合金放电比容量的因素大小次序为:温度>氯化镁含量>次磷酸钠含量>电流密度>柠檬酸钠含量。理论上最优方案为 $A_3B_4C_2D_2E_3$, 即电流密度 100 mA/cm^2 , 氯化镁含量为 180 g/L , 柠檬酸钠含量 60 g/L , 温度 $45 \text{ }^\circ\text{C}$, 次磷酸钠含量为 70 g/L 。此时合金放电比容量达到 250 mAh/g 。

2) 电沉积 Mg-Ni 合金有较为明显的充放电平台,首次充放电即达到最大容量。但随循环次数的增加,放电容量下降较快。XRD 分析则表明电沉积得到非晶态的 $Mg_2Ni + Ni$ 合金。

3) 在 Mg-Ni 储氢合金表面沉积一层 Ni 有助于提高其循环性能。

参考文献 References

- [1] Zhang Zhaohui(张朝晖), Tang Rui(唐睿), Liu Yongning(柳永宁). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(7): 684
- [2] Xi Shengqi(席生岐), Li Pengliang(李鹏亮), Zhou Jingen(周敬恩) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(2): 303
- [3] Takeya K, Tsugita Y, Okajima Y. *J Alloys Compd*[J], 1993, 192: 167
- [4] Li Z Q, Yusuda K *et al. J Alloys Compd*[J], 1993, 193: 26
- [5] Zhang Xiaoyan(张晓燕), Liu Weihong(刘卫红), Shan Xiuping(单秀萍). *Plating & Finishing*(电镀与精饰)[J], 2006, 28: 1
- [6] Liu Weihong(刘卫红), Liao Longbiao(廖龙标). *J Fudan University*(复旦学报)[J], 2004, 43: 511
- [7] Xu Hongdi(徐红娉), Zou Qun(邹群). *Analysis Technics of Electroplating Solutions*(电镀液的分析技术)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 94
- [8] Goo N H, Woo J H, Lee K S. *J Alloys Compd*[J], 1999, 288: 286
- [9] Kim J S, Lee C R, Choi J W *et al. J Power Sources*[J], 2002, 104: 201

Study on the Preparation Technology of Electrodeposited Mg-Ni Hydrogen Absorbing Alloy by Using Orthogonal Tests

Li Xiaofeng, Li Jiayong, Dong Huichao, Xia Tongchi
(Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The preparation technology of electrodeposited Mg-Ni hydrogen absorbing alloy was studied by using orthogonal tests in this paper. The results show that according to the purpose of higher special discharge capacity, the descending order of the influencing factors is temperature, content of $MgCl_2$, content of NaH_2PO_2 , current density and content of $C_6H_5Na_3O_7$. The discharge capacity of the alloy reaches 250 mAh/g under the depositing conditions of current density 100 mA/cm^2 , temperature $45 \text{ }^\circ\text{C}$, content of $MgCl_2$ 180 g/L , $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 70 g/L , $C_6H_5Na_3O_7 \cdot H_2O$ 60 g/L , $NiCl_2$ 30 g/L , H_3BO_3 30 g/L and pH $3 \sim 4$. It has obvious charge-discharge platforms and its capacity reaches the maximum in the first charge-discharge cycle but falls fast with the increase of cycles. The result of XRD shows that the alloy is composed of amorphous $Mg_2Ni + Ni$ phases.

Key words: electrodeposition, Mg-Ni hydrogen absorbing alloy, orthogonal test

Biography: Li Xiaofeng, Ph. D., Instructor, Department of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, P. R. China, Tel: 0086-371-63556510, E-mail: lixiaofeng@zzuli.edu.cn