

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610118163.5

[51] Int. Cl.

C25C 1/24 (2006.01)

B01J 20/02 (2006.01)

[43] 公开日 2007年6月6日

[11] 公开号 CN 1974861A

[22] 申请日 2006.11.9

[21] 申请号 200610118163.5

[71] 申请人 上海大学

地址 200444 上海市宝山区上大路99号

[72] 发明人 刘卫红 印仁和 张晓燕

[74] 专利代理机构 上海上大专利事务所
代理人 何文欣

权利要求书1页 说明书3页

[54] 发明名称

一种镁基储氢合金的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种镁基储氢合金的制备方法。此法包括使镁盐和镍盐的混合电解液在30~50℃的温度下用铜做电极进行电沉积反应。该混合电解液包括：(a) 镁盐；(b) 镍盐；(c) 一种有机溶剂。本发明方法制备镁基合金具有设备简单，操作容易的优点，制备的合金具有活性高，储氢容量高的优点，作为氢化物电极使用时，沉积合金无须加入导电剂，粘结剂，可直接作为氢化物电池负极使用，使电极比容量高。

1. 一种镁基储氢合金的制备方法，其特征在于该方法是以用铜做工作电极和对电极，饱和甘汞电极做参考电极，在 30~50℃ 的温度下，进行电沉积反应，反应时间为 15 ~30 分钟；该电沉积反应所用的电解液是以二甲基甲酰胺为溶剂，该电解液中各成分及其浓度分别为：

镁盐	30~80 克/升；	镍盐	30~80 克/升；
络合剂	0~10 克/升；	无机铵盐	0~10 克/升；
硼酸	0~10 克/升；		

所述的络合剂为：柠檬酸、或柠檬酸钠、或乙二胺四乙酸、或酒石酸钠；最后得到镁基储氢合金。

2. 根据权利要求 1 所述的镁基储氢合金的制备方法，其特征在于所述的电解液中各成分及其浓度分别为：

镁盐	60~70 克/升；	镍盐	40~60 克/升；
络合剂	4~10 克/升；	无机铵盐	4~10 克/升；
硼酸	4~10 克/升。		

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的镁基储氢合金的制备方法，其特征在于所述的镁盐是无机镁盐。
4. 根据权利要求 4 所述的镁基储氢合金的制备方法，其特征在于所述的无机镁盐有：氯化镁、或硫酸镁、或碳酸镁、或硝酸镁、或磷酸镁。
5. 根据权利要求 1 或 2 所述的镁基储氢合金的制备方法，其特征在于所述的镍盐是无机镍盐。
6. 根据权利要求 5 所述的镁基储氢合金的制备方法，其特征在于所述的无机镍盐有：氯化镍、或硫酸镍、或碳酸镍、或硝酸镍、或磷酸镍。
7. 根据权利要求 1 或 2 所述的镁基储氢合金的制备方法，其特征在于所述的无机铵盐有：氯化铵、或硫酸铵、或碳酸铵、或硝酸铵、或磷酸铵。

一种镁基储氢合金的制备方法

技术领域

本发明涉及一种镁基储氢合金方法，特别是一种采用电沉积法制备镁—镍储氢合金方法。

背景技术

镁基储氢合金具有比其他储氢合金更高的储氢能力，但传统冶金法合成的合金活性低，国内采用置换扩散法及固相扩散法合成了 Mg—Ni 系晶态合金，可使合金的动力学及热力学性能得到显著改善，并具有一定的充放电能力，但上述合金的放电容量一般只有 240mAh/g 左右，且循环寿命短，不能满足 Ni/MH 电池负极材料的应用要求。以机械合金化法合成的合金活性高，但合金的循环稳定性差，且合成过程能耗大，镁易粘着在磨球和磨罐上，合金成分不易控制。作为氢化物的电池的负极材料使用时，置换扩散法及固相扩散法以及机械合金化法制备的合金粉均须加入导电剂及粘结剂制成电极，工序复杂，且使电极的比容量降低。

传统的电沉积镁方法往往需要格氏试剂的醚和叔胺溶液，但含 Grignard 试剂的电解液操作较困难。

发明内容

本发明的目的在于提供一种制备镁—镍储氢合金方法。

为达到上述目的，本发明采用如下技术方案：

一种镁基储氢合金的制备方法，其特征在于该方法是以用铜做工作电极和对电极，饱和甘汞电极做参考电极，在 30~50℃ 的温度下，进行电沉积反应，反应时间为 15~30 分钟；该电沉积反应所用的电解液是以二甲基甲酰胺为溶剂，该电解液中各成分及其浓度分别为：

镁盐	30~80 克/升；	镍盐	30~80 克/升；
络合剂	0~10 克/升；	无机铵盐	0~10 克/升；
硼酸	0~10 克/升；		

所述的络合剂为：柠檬酸、或柠檬酸钠、或乙二胺四乙酸、或酒石酸钠；最后得到镁基储氢合金。

上述的电解液中各成分及其浓度分别为：

镁盐	60~70 克/升;	镍盐	40~60 克/升;
络合剂	4~10 克/升;	无机铵盐	4~10 克/升;
硼酸	4~10 克/升。		

上述的镁盐是无机镁盐。

上述的无机镁盐有：氯化镁、或硫酸镁、或碳酸镁、或硝酸镁、或磷酸镁。

上述的镍盐是无机镍盐。

上述的无机镍盐有：氯化镍、或硫酸镍、或碳酸镍、或硝酸镍、或磷酸镍。

上述的无机铵盐有：氯化铵、或硫酸铵、或碳酸铵、或硝酸铵、或磷酸铵。

镁盐起到提供镁元素的作用，镁盐在电解液中的浓度，较好的是 60~70 克/升。

由于镁的还原电位非常负，难以用电沉积法得到镁，所以在电解液中加入镍盐，使镁和镍共沉积出来。镍盐在电解液中的浓度，较好的是 40~60 克/升。

由于镁的还原电位非常负，目前在水溶液体系中尚不能用电还原的方法得到纯金属，所以使用有机溶剂二甲基甲酰胺作为电解液的溶剂。

由于镁的还原电位非常负，目前在水溶液体系中尚不能用电还原的方法得到纯金属， $E_{Mg^{2+}/Mg}^{\circ} = -2.37V$ ，而 $E_{Ni^{2+}/Ni}^{\circ} = -0.25V$ ，镁、镍的理论沉积电位相差太大，难以共沉积出来，所以在电解液中加入一种柠檬酸，或柠檬酸钠，或乙二胺四乙酸(EDTA)，或酒石酸钠作为络合剂，适当的络合剂使得镁沉积电位正移，而使镍、铁等过渡族金属的沉积电位负移，这样使得镁与过渡族金属的沉积电位靠近，实现这两种电位相差很大的金属共沉积。有机羧酸的浓度，较好的是 4~10 克/升。

由于镁的还原电位非常负，目前在水溶液体系中尚不能用电还原的方法得到纯金属， $E_{Mg^{2+}/Mg}^{\circ} = -2.37V$ ，而 $E_{Ni^{2+}/Ni}^{\circ} = -0.25V$ ，镁、镍的理论沉积电位相差太大，难以共沉积出来，所以在电解液中加入一种无机铵盐作为络合剂，无机铵盐选自氯化铵、硫酸铵、碳酸铵、硝酸铵和磷酸铵，适当的络合剂使得镁沉积电位正移，而使镍、铁等过渡族金属的沉积电位负移，这样使得镁与过渡族金属的沉积电位靠近，实现这两种电位相差很大的金属共沉积。无机铵盐的浓度较好的是 4~10 克/升。

由于电解液是热力学不稳定体系，易发生自催化反应，所以在电解液中加入一定量的吸附性强的硼酸，它能优先吸附在微粒表面抑制催化反应从而稳定镀液，硼酸在电解液中的浓度较好的是 4~10 克/升。

与现有技术相比，本发明方法在完成沉积反应后，所得沉积合金不需要任何处理，

可直接进行电化学储氢容量测试和循环稳定性测试。本发明方法制备镁基合金具有设备简单，操作容易的优点，制备的合金具有活性高，储氢容量高的优点，作为氢化物电极使用时，沉积合金无须加入导电剂，粘结剂，可直接作为氢化物电池负极使用，使电极比容量高。

具体实施方式

实施例一：将 2.0 克氯化镁和 1.5 克氯化镍加入到 30 毫升二甲基甲酰胺中，在 40℃ 下搅拌溶解。然后加入铜工作电极和对电极以及甘汞参比电极，恒电位电沉积 15 分钟得到沉积合金，并直接进行电化学储氢容量测试和循环稳定性测试。所得合金的电化学储氢容量为 86mAh/g。

实施例二：本实施例与实施例一基本相同，所不同的是在电解液中添加一种柠檬酸：0.18 克，电沉积得到沉积合金，并直接进行电化学储氢容量测试和循环稳定性测试。所得合金的电化学储氢容量为 104.9mAh/g。

实施例三：本实施例与实施例一基本相同，所不同的是在电解液中添加硼酸：0.3 克，电沉积得到沉积合金，并直接进行电化学储氢容量测试和循环稳定性测试。所得合金的电化学储氢容量为 107mAh/g。

实施例四：本实施例与实施例一基本相同，所不同的是在电解液中添加柠檬酸：0.18 克，和氯化铵 0.19 克，电沉积得到沉积合金，并直接进行电化学储氢容量测试和循环稳定性测试。所得合金的电化学储氢容量为 133.9mAh/g。

实施例五：本实施例与实施例一基本相同，所不同的是在电解液中添加柠檬酸：0.18 克，氯化铵 0.19 克，硼酸：0.19 克，电沉积得到沉积合金，并直接进行电化学储氢容量测试和循环稳定性测试。所得合金的电化学储氢容量为 172mAh/g。

实施例六：将 0.9 克硫酸镁、0.9 克硫酸镍、0.12 克乙二胺四乙酸、0.12 克碳酸铵和 1.2 克硼酸加入到 30 毫升二甲基甲酰胺中，在 40℃ 下搅拌溶解。然后加入铜工作电极和对电极以及甘汞参比电极，恒电位电沉积 15 分钟得到沉积合金。

实施例七：将 2.4 克磷酸镁、2.4 克磷酸镍、0.3 克酒石酸钠、0.3 克磷酸铵和 0.3 克硼酸加入到 30 毫升二甲基甲酰胺中，在 40℃ 下搅拌溶解。然后加入铜工作电极和对电极以及甘汞参比电极，恒电位电沉积 15 分钟得到沉积合金。