

复合电沉积的 Taguchi 设计

张景尧 刘松琴 郑秋容
(无锡轻工大学化学工程系,无锡 214036)

摘要 将 Taguchi 试验方法用于 Ni-Mo 复合电沉积过程,从而筛选出最佳工艺条件,在此最佳工艺条件下所得镀层的析氢过电位 Z_{00} 仅为 167.3 mV.

关键词 Taguchi 方法;复合镀;镍;钼

中图分类号 O 646.541

0 前 言

长期以来,为提高电极的析氢催化活性,降低电解能耗,人们作了大量的工作。Ni-Mo 镀层作为其中的一种,表现了良好的析氢催化活性,为众多研究者所关注。文献 [1, 2] 报道了获得该镀层的方法。但不同作者采用的沉积方法不同,所得电极的析氢催化活性差异较大。本文作者在前人工作基础上,采用 Taguchi 设计方法^[3],在 Fe 基电极上电沉积 Ni-Mo 复合镀层,找出最佳工艺条件,并研究了该电极的析氢催化活性。

1 Taguchi 方法原理

Taguchi 试验方法,是 Genichi Taguchi 博士于 20 世纪 40 年代建立的,它把一个工艺过程的影响因素分为控制因素、显著因素和干扰因素(信号因素)。Taguchi 方法,不仅关心产品质量的标准值,还注意偏差的大小,它提出的信噪比(Signal to noise ratio)为

$$S/N = 20 \lg(X/SD) \quad (1)$$

式中 X , SD 分别为平均值与标准偏差

根据试验类型不同, S/N 可分为 3 种情况,即越大越好(LB),正常最好(NB),越小越好(SB)。在 SB 情况下,由于理想输出的平均值趋近于零,故方程(1)可表示为

$$S/N_{SB} = -10 \lg [1/n \sum_{i=1}^n (1/X_i^2)] \quad (2)$$

根据质量特性的互反性,SB 问题可转化为 LB 问题,其目标函数 S/N_{LB} 亦可用(2)式表示,而在正常最好问题中,理想输出值等于同一目标值,平均值期望的平方 $[E(X)]^2$ 等于 $(S_m - S_n)/n$,故有

$$S/N_{NB} = 10 \lg \left[\frac{1}{n} \cdot \frac{(S_m - S_n)}{S_n} \right] \quad (3)$$

其中 S_m 为平均值变量,

$$S_m = \left(\sum_{i=1}^n X_i \right)^2 / n \quad (4)$$

S_n 为样品方差

$$S_n = \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 / (n - 1) \quad (5)$$

以上 3 种问题的目标值均为一个固定的数值,通常称为静态特性。在动态情况下,理想

的输出 (X) 应为某显著因素 (M) 的函数

$$X = \beta M \quad (6)$$

β 为相关系数, 此时 Taguchi 建立的目标函数为

$$S/N_U = 10 \lg \left[\frac{1}{V} \cdot \frac{(S_U - S_n)}{S_n} \right] \quad (7)$$

其中 $(S_U - S_n)/N$ 为 β 期望值的平方 $[E(U)]^2$, S_n 为 β 的平方积

$$S_U = \sum_{i=1}^n (M_i X_i)^2 / \sum_{i=1}^n M_i^2 \quad (8)$$

$$V = \sum_{i=1}^n M_i^2 \quad (9)$$

2 Taguchi 试验方法在电沉积过程设计中的应用

2.1 实验环节简介

实验试剂均采用分析纯, 二次蒸馏水, pH 值由滴加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节, Mo 粉为上海试剂站分装厂产品。镀层中的 Mo 含量采用原子吸收分光光度法测定。

2.2 电化学测量

为考察电极的析氢催化活性, 用动电位扫描法测定所得电极的阴极极化曲线, 扫描速度为 2 mV/s , 电解液为 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液, 光亮铂电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 测量前向溶液中通氮气 30 min , 以 1 mA/cm^2 的阴极电流恒电流预极化 30 min , 再测量。

表 1 实验控制因素与信号因素的水平设置 $L_{18}(2 \times 3^7)$

控制因素	水平 1	水平 2	水平 3
A 搅拌速度 / $r \cdot \text{min}^{-1}$	100	200	
B $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	40	60	80
C Mo 载荷量 / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	20	30	40
D 柠檬酸钠 / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	150	200	250
E 阴极电流密度 / $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	40	80	120
F pH 值	9	10	11
G 温度 / $^\circ\text{C}$	30	40	50
H 沉积时间 / min	2	4	6
信号因素	水平 1	水平 2	
M 试片面积 / cm^2	0.971	2.25	

2.3 Taguchi 实验设计

控制因素与信号因素的水平见表 1。

根据 $L_{18}(2 \times 3^7)$ 正交安排实验, 然后测定电极的阴极极化曲线, 由此算出的阴极电流密度为 100 mA/cm^2 时的阴极过电位 Z_{100} 对应于前述各式中的 X , 以试片面积对应于 M , 由 (5) (6) (7) (8) (9) 式计算 S/N_U . 计算出的 S/N_U 及析氢过电位 Z_{100} (对应于 M_1) 列于表 2。

表 2 正交试验表 S/N_U

序号	A	B	C	D	E	F	G	H	M_1	M_2	S/N_U	$Z_{100}(mV)$
1	1	1	1	3	2	1	2	2	1	2	7.07	333.5
2	1	2	1	1	1	2	1	1	1	2	4.93	281.0
3	1	3	1	2	3	3	3	3	1	2	15.43	205.4
4	1	1	2	2	1	3	1	2	1	2	10.80	330.3
5	1	2	2	3	3	1	3	1	1	2	4.24	266.4
6	1	3	2	1	2	2	2	3	1	2	2.72	305.5
7	1	1	3	1	3	3	2	1	1	2	13.92	329.0
8	1	2	3	2	2	1	1	3	1	2	11.49	307.0
9	1	3	3	3	1	2	3	2	1	2	30.99	366.0
10	2	1	1	1	1	1	3	3	1	2	4.95	268.8
11	2	2	1	2	3	2	2	2	1	2	3.59	190.8
12	2	3	1	3	2	3	1	1	1	2	30.60	327.3
13	2	1	2	3	3	2	1	3	1	2	12.06	266.7
14	2	2	2	1	2	3	3	2	1	2	11.30	367.8
15	2	3	2	2	1	1	2	1	1	2	16.34	339.4
16	2	1	3	2	2	3	3	1	1	2	29.21	354.1
17	2	2	3	3	3	1	2	3	1	2	19.22	345.1
18	2	3	3	1	3	1	1	2	1	2	18.65	253.9

3 结果讨论

3.1 最佳工艺条件的选择

按表 2 实验结果,可作出各因素水平与 S/N_U 的关系,见图 1. 根据产生最低的 S/N_U (析氢过电位越低越好),得出最佳工艺组合为 A₁, B₂, C₂, D₁, E₃, F₁, G₂, H₃.

3.2 电极的析氢催化活性

据表 2,采用 Ni-Mo 复合电沉积法所得镀层的析氢过电位 Z_{400} 在 190.8~367.8 mV 之间,比同等条件下的 Ni 电极 ($Z_{400} = 483$ mV) 低 292.2~115.2 mV. 据图 2,当采用 3.1 所列最佳工艺条件(镀液: NiSO₄·6H₂O 60 g/L, 柠檬酸钠 150 g/L, Mo 载重量 30 g/L, 搅拌速度 100 r/min, 阴极电流密度 D_K 120 mA/cm², pH 9, 温度 40°C, 沉积时间 6 min, 试片面积 0.971 cm²) 时,所得的镀层的析氢过电位 Z_{400} 仅为 167.3 mV, 比 Ni 电极低 315.7 mV, 说明用本工艺产生的 Ni-Mo 复合镀层具有良好的析氢催化活性

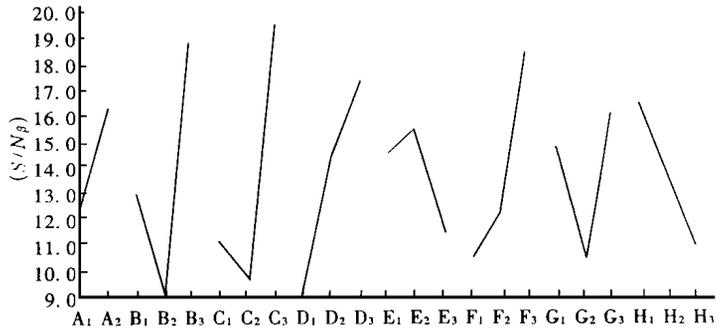


图 1 各因素水平与 S/N_U 关系图

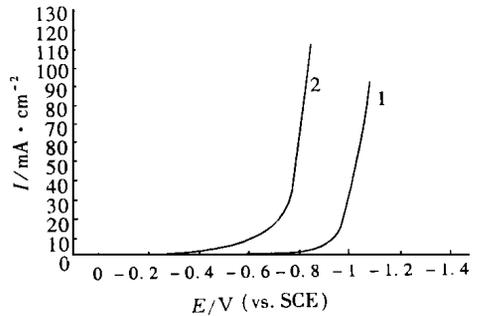


图 2 电极的稳态极化曲线

1—纯镍片; 2—以最佳工艺条件所得的电极

参 考 文 献

- 1 马 洁, 初一鸣, 邱 静等. Ni-Mo 合金复合镀层上的析氢反应. 应用化学, 1997, 14(1): 16
- 2 林文修, 陈登龙. Ni-Mo 合金电沉积. 化学世界, 1991, 7: 294
- 3 Taguchi G. Introduction to quality engineering. Asian Productivity organization, 1986 76

Taguchi Design For Ni-Mo Co-deposited

Zhang Jingyao Liu Songqin Zheng Qiuorong

(Wuxi University of Light Industry Dept. of Chem. Eng. Wuxi 214036)

Abstract The optimum technology condition of Ni-Mo co-deposited has been studied by Taguchi design. For a co-deposited Ni-Mo electrode, the measured overpotential for hydrogen evolution was 167.3mv.

Key words taguchi design; co-deposited; nickel; molybdenum

(责任编辑: 秦和平)