

贮氢合金 $\text{La}(\text{NiSnCo})_{5.12}$ 微包覆镍研究^①

陈启元 王志兴 李新海 郭炳昆 刘建华

(中南工业大学冶金物理化学及化学新材料研究所, 长沙 410083)

摘 要 研究了化学镀镍法对贮氢合金粉末表面镀镍的工艺。该法无需经过 PdCl_2 活化, 在含有 0.20 mol/L NiSO_4 , 0.40 mol/L NaH_2PO_2 , 0.06 mol/L $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, 0.56 mol/L NH_4Cl 的溶液中, 控制 pH 9.0~9.5, 温度 50 °C, 镀镍时间 25~30 min, 可以得到镀镍量为 9%~20% (质量分数) 的镍镀层。SEM 形貌分析表明, 获得的镀层厚度和成分均匀, 镀层中含有 5% (质量分数) 的 P 元素。X 射线衍射分析结果显示镀层为一种非晶态结构。

关键词 贮氢合金 化学镀镍 表面修饰

中图法分类号 O647.9

贮氢合金作为镍/金属氢化物电池的负极活性物质, 由于具有很好的吸放氢性能而得到迅速发展。但在吸放氢过程中存在着合金体积的膨胀与收缩而导致合金的微粉化。对此, 一方面人们从改变合金组元上考察了许多金属对合金贮氢性能的影响^[1~7], 并开发出了性能较好的贮氢合金; 另一方面是对贮氢合金粉末的表面进行微包覆处理, 这一方法同样可以抑制合金粉化, 延长其循环寿命。另外, 包覆层还具有微集流网的功能, 可增强电极的导电性能, 从而改善电极的充放电速率特性。这方面的工作主要包括在合金表面微包覆铜^[8~12]和微包覆镍^[12~14]。

贮氢合金粉末镀铜或镍工艺中, 必须使用价格昂贵且具毒性的 PdCl_2 溶液进行活化, 并因化学镀过程中在粉末棱角处容易优先沉积的现象造成了镀层的不均匀性。为了降低贮氢合金化学镀镍的成本, 且得到均匀的镀层, 本文提出了一种简单易行的方法。

1 实验

实验中所用的贮氢合金为 $\text{La}(\text{NiSn}$

$\text{Co})_{5.12}$, 于磁控电弧炉中经过 4 次反复熔炼而成。贮氢合金块在 N_2 保护的手套箱中破碎成 65 μm 以下的粉末。X 射线衍射物相分析表明合金主相为 CaCu_5 结构。在化学镀镍前贮氢合金需进行预处理。将 15 g 合金粉末置于 100 mL 0.7 mol/L 稀盐酸溶液中, 搅拌 10 min 后, 经过滤、洗涤、60 °C 真空干燥, 密封保存, 以备镀镍时使用。称取一定量经预处理的贮氢合金粉末, 倒入不同配比的镍镀液中, 镀液含有 NiSO_4 , NaH_2PO_2 , $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, NH_4Cl 4 种成分, 并预先用 2.5 mol/L NaOH 溶液调整 pH 至一定值。合金镀镍后过滤镀液, 用去离子水漂洗产物 4 次, 在 60 °C 下真空干燥 2 h。镀镍程度以增量 P 表示

$$P = (W_a - W_b) / W_b \times 100\%$$

式中 W_a 为镀镍后粉末质量, W_b 为镀镍前粉末质量。

对镀镍后的样品在 D-500 型 X 射线衍射仪上进行贮氢合金粉末物相分析, 在 X-650 扫描电镜上进行粉末形貌观察、元素分布分析以及粉末颗粒截面分析。粉末颗粒截面制作方法是: 将样品与环氧树脂以适当比例混合均匀, 涂抹于 10 mm 长的 d 6 mm 玻璃管端口处, 在

① 收稿日期: 1997-09-14; 修回日期: 1997-10-24 陈启元, 男, 教授, 博士生导师

环境温度下自然固结后,用金相砂纸抛光端面,得到粉末颗粒的截面。

2 结果与讨论

2.1 贮氢合金粉末镀镍工艺参数的确定

影响化学镀镍的因素较多,包括镀液中组分的种类及其浓度、温度、时间和 pH 值等。本研究中,选择含有 NiSO_4 , NaH_2PO_2 , $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, NH_4Cl 为组元的镀镍体系,通过正交试验,发现对只经过稀盐酸处理的合金粉末进行镀镍时,温度、pH 和时间对镀镍量 P 的影响很大。鉴于这一情形,在体系组成为 NiSO_4 0.20 mol/L, NaH_2PO_2 0.40 mol/L, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0.06 mol/L, NH_4Cl 0.56 mol/L 时,分别对温度、pH 和时间进行了单因素实验,结果如图 1, 2, 3 所示。

一个好的镀镍工艺,一方面必须保证镀层的均匀性与适当的镀镍量,另一方面镀镍速度不能过快,以免失去控制,但也不能太慢,否则效率过低。贮氢合金粉末表面微包覆镍量一般控制在 10% ~ 20%^[15]。从 pH 与镀镍量的关系(图 1)中可以看出, pH 在 8.5~9.5 范围内,镀镍量以比较平稳的速度上升,当 pH 超过 9.5 时,镀镍量显著提高,此时镀镍过程难于控制。考虑到反应速度与镀镍量,选择 pH 值 9.0~9.5 是合适的。温度对镀镍量的影响(图 2)更为显著。温度低于 45 °C,几乎无镍的沉积,在 55 °C 以上时,化学反应非常剧烈,过程失去控制,故合适的温度选择在 50 °C。从时间与镀镍量的关系曲线(图 3)中看出,在 20 min 之前,仅有少量镍析出,但随后镍沉积量增高,时间超过 30 min 后,反应速度迅速提高,处于非控制区。造成这种现象的原因是反应开始时,粉末颗粒表面的成核中心较少,过程处于诱发阶段,随着镍在成核中心的不断沉积,新生态的镍原子成为活性中心,诱发更多镍原子产生,因而导致镀镍速度随时间的延长而迅速提高,因此镀镍时间选择在 25 ~ 30

min。选择以上条件的参数,可以得到镀镍量在 9% ~ 20% 的镀层,能够满足实际应用的需要。

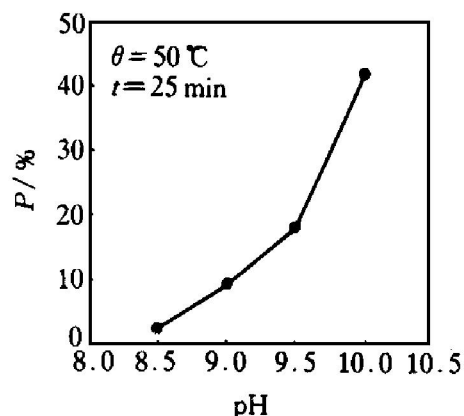


图 1 pH 对镀镍量 (P) 的影响

Fig. 1 Effect of pH on amount of Ni deposited (P)

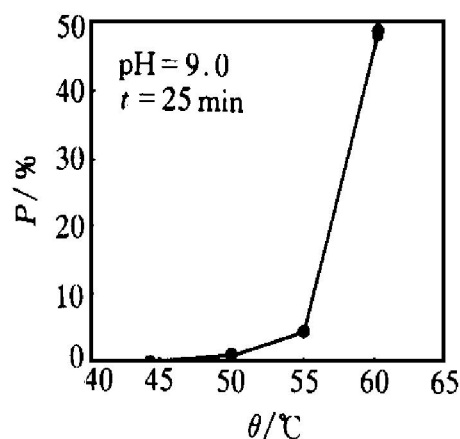


图 2 温度对镀镍量 (P) 的影响

Fig. 2 Effect of temperature on amount of Ni deposited (P)

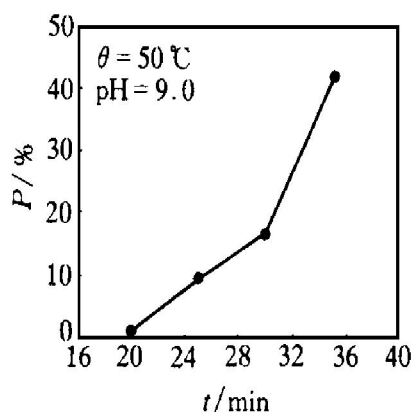


图 3 时间对镀镍量 (P) 的影响

Fig. 3 Effect of time on amount of Ni deposited (P)

2.2 扫描电镜分析

分别对表面包覆镍前后的样品进行 SEM

观察, 结果如图 4 示。从图 4 可以发现, 镀镍后, 合金平均颗粒度明显提高, 表明产生了小颗粒的团聚, 或者小颗粒依附在大颗粒表面上。从图 4(b)、图 4(c) 中可以观察到颗粒存在

裂缝, 并且随着镀镍量的增加, 裂缝越来越明显, 这种现象说明, 在镀镍过程中, 还原产生的氢原子进入了合金粉末的晶格中, 引起了合金颗粒的破裂, 但氢原子对颗粒的破坏并未造

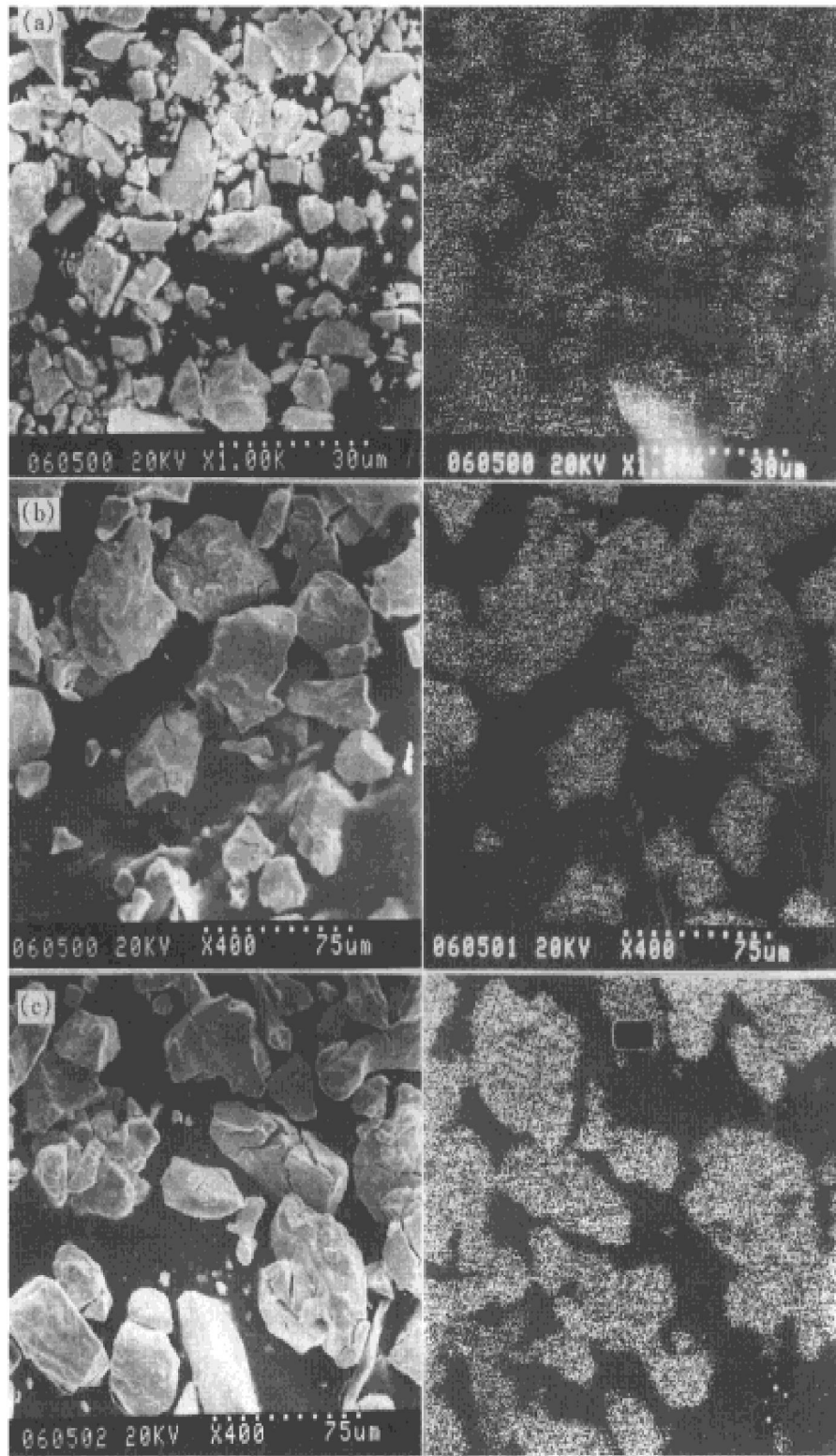


图 4 贮氢合金粉末镀镍前后的 SEM 形貌(左)及对应的 Ni 元素分布(右)图

Fig. 4 SEM morphology(left) of hydrogen storage alloys and surface distribution(right) of nickel before and after chemical plating
(a) —Unplating; (b) —Plating 16% (mass fraction); (c) —Plating 31% (mass fraction)

成颗粒更加细化,原因是颗粒表面上存在的一层镍镀层包裹了内部合金,使之结合在一起。这种作用正是我们所希望的。从图 4(b) 看出,镀镍量较少时,合金颗粒形状并无明显变化,也就是说,在颗粒的棱角处观察不到明显的钝化现象,仍呈现尖角状,表明镍沉积是在颗粒表面上均匀展开的,从而避免了尖角优先沉积的弊端^[16]。从对应的镍元素分布图中得知,合金粉末表面上镍元素均匀,说明了镀层的均匀性。

为了进一步考察镀层情况,进行了合金粉末截面的 SEM 分析。镀镍量为 31% 的贮氢合金粉末截面的 SEM 形貌与镍元素分布如图 5 所示。

从图 5(a) 可以发现,在颗粒的外沿存在着明显的镍镀层,贮氢合金被包裹在这一镀层内,且镀层厚度较为均匀。从图 5(b) 中可知,颗粒外围镍元素分布较内部密集,进一步证实颗粒外层是镍镀层,而非其它物质。通过扫描电镜进行成分分析,计算得到镀层中含 5% 的 P。

2.3 X 射线衍射分析

图 6 是包覆镍前后贮氢合金的 X 射线衍

射图。

对比图 6(a), 图 6(b) 可知贮氢合金镀镍后在 2θ 为 $43^\circ \sim 46^\circ$ 处衍射峰变宽。Naito K 等人对平整表面化学镀镍的研究结果表明^[16], 含 P 3.5% Ni 镀层在 2θ 等于 45° 附近有 Ni (111) 的衍射峰, 含 P 10% 时产生了一个宽的非晶包, 说明 P 含量为 10% 的镀层呈非晶态结构。因此, 我们认为图 6(b) 中 $43^\circ \sim 46^\circ$ 处的宽峰是由于贮氢合金表面上包覆了非晶态的镍层所致。

3 结论

通过化学镀镍方法, 对 $\text{La}(\text{NiSnCo})_{5.12}$ 贮氢合金进行了表面微包覆镍的工艺研究。在无需 PdCl_2 活化处理下, 获得了均匀的镍镀层。当镀液组成为 0.20 mol/L NiSO_4 , 0.40 mol/L NaH_2PO_2 , 0.06 mol/L $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, 0.56 mol/L NH_4Cl 时, 控制 pH 9.0~9.5、温度 50°C 、镀镍时间 25~30 min, 可以得到镀镍量为 9%~20% 的镀层, 镀层为非晶态的 Ni-P 合金, 其中含 P 5% (质量分数)。

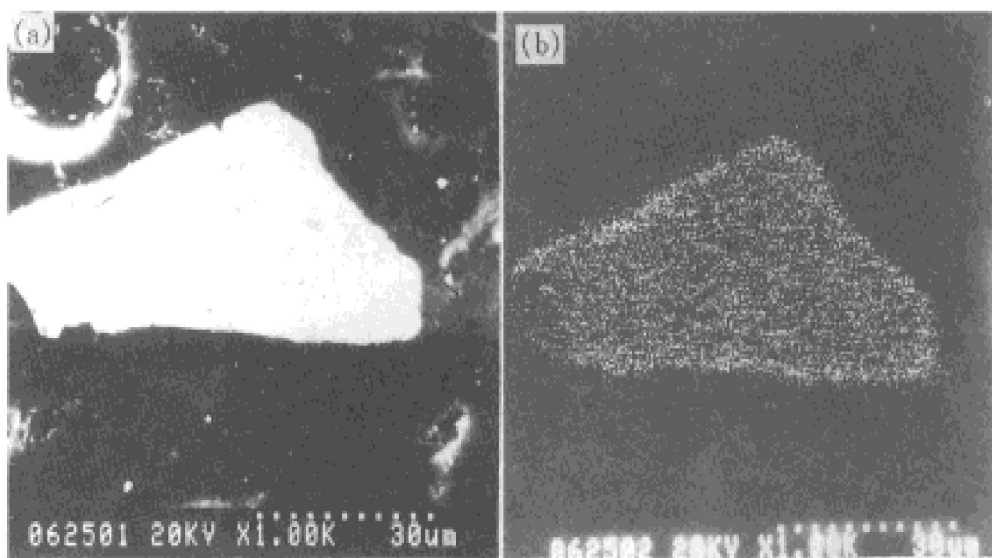


图 5 镀镍贮氢合金粉末截面 SEM 形貌及其镍元素分布

Fig. 5 SEM morphology of powder section and nickel distribution
(a) —SEM morphology of powder section; (b) —Surface distribution of nickel

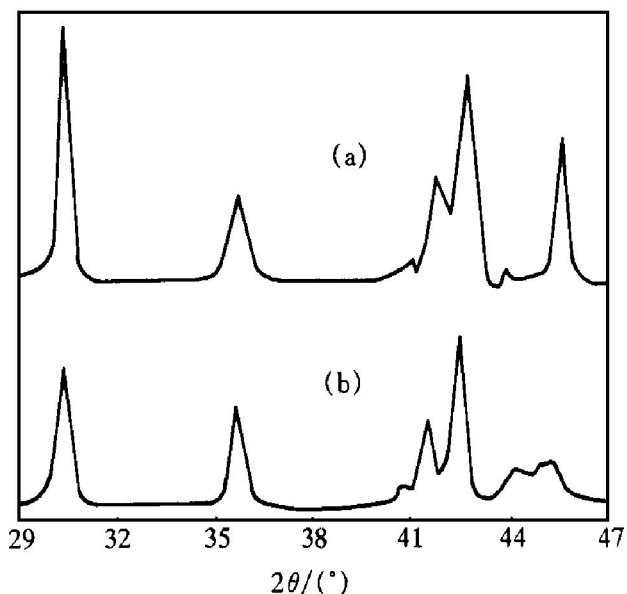


图6 镀镍前后贮氢合金粉末 XRD 图谱

Fig. 6 XRD of hydrogen storage alloys before and after chemical plating
(a) —Before plating; (b) —After plating

REFERENCES

- 1 Meli F, Zuttel A *et al.* J Alloys Comp, 1993, 202: 81– 88.
- 2 Sumar M P S, Zhang W L *et al.* J Electrochem Soc, 1995, 142(10): 3424– 3428.
- 3 Adzic G D, Johnson J R *et al.* J Electrochem Soc, 1995, 142(10): 3248– 3433.
- 4 Nakamura H, Nakamura Y *et al.* J Alloys Comp, 1995, 218: 216– 220.
- 5 Tang W Z *et al.* J Alloys Comp, 1995, 224: 292– 298.
- 6 Cantrell J S, Beiter T A *et al.* J Alloys Comp, 1994, 207/208: 372– 376.
- 7 Jiang Jianjun(江建军), Lei Yongquan(雷永泉) *et al.* Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1995, 31(8): B379– B383.
- 8 Wen Zhenhuan(文振环), Li Guoxun(李国勋) *et al.* Chinese Journal of Power Sources(电源技术), 1995, 19(3): 34– 27.
- 9 Moon S S and Nahm K S. J Alloys Comp, 1995, 224: 140– 147.
- 10 Ishikawa H, Oguro K *et al.* J Less-common Met, 1986, 120: 123– 133.
- 11 Ishikawa H, Oguro K *et al.* J Less-common Met, 1985, 107: 105– 110.
- 12 Sun Juncai(孙俊才), Lei Yongquan(雷永泉) *et al.* Xi Tu(稀土), 1994, 15(5): 5– 7.
- 13 Geng M M. J Alloys Comp, 1994, 206: L3– L5.
- 14 Naito K, Matsunami T *et al.* J Applied Electrochem, 1994, 24: 808– 813.
- 15 Park C N *et al.* J Alloys Comp, 1992, 183: 321.
- 16 Chen Weixiang(陈卫祥), Tang Zhiyuan(唐致远) *et al.* Chinese Journal of Power Sources(电源技术), 1996, 20(1): 29– 33.

STUDY ON NICKEL-MICROENCAPSULATION OF HYDROGEN-STORAGE ALLOY

Chen Qiyuan, Wang Zhixing, Li Xinhai, Guo Binkun and Liu Jianhua
Institute of Metallurgical Physicochemistry and Materials,
Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China

ABSTRACT Particles of hydrogen-storage alloy La(NiSnCo)_{5.12} have been modified with nickel film by means of a chemical plating process without the activation of PdCl₂. The amount of deposited nickel can be controlled within 9% ~ 20% (mass fraction) under conditions of 0.20 mol/L NiSO₄, 0.40 mol/L NaH₂PO₂, 0.06 mol/L Na₃C₆H₅O₇, 0.56 mol/L NH₄Cl, pH 9.0~ 9.5, temperature 50 °C and plating time 25~ 30 min. The SEM morphology showed that the nickel layer is homogenous. X-ray diffraction analysis showed that the layer is an amorphous structure.

Key words hydrogen-storage alloy nickel-microencapsulation surface modification

(编辑 吴家泉)