

ALTERNATIVE TO ORDINARY METHOD OF MICROPLATING BY NICKEL OF HYDRIDEFORMING INTERMETALLIDE POWDERS

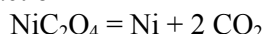
I. Slys, L. Shcherbakova*, A. Rogozinskaya, D. Shchur, A. Rogozinskii, A. Pomytkin

Institute for Problems of Materials Science of the NAS of Ukraine, 3, Krzhizhanovsky Str.,
03142, Kiyv, Ukraine

INTRODUCTION

From the viewpoint of hydrogen storage, the lanthanum nickelide LaNi_5 and its alloys are considered to be most promising. The modification of the surface of AB_5 -type alloy powders by metals makes it possible to decrease significantly the oxidation and disintegration of electrodes during hydrogen absorption-desorption and increase the life of negative electrodes for Ni-MH made from them. Deposition of coatings on alloy powders is traditionally performed by chemical methods in aqueous solutions with using reducers.

The use of nickel oxalate as a starting material for obtaining nickel coatings is based on its relatively easy decomposition during reduction heating in hydrogen at temperatures above 300°C by the reaction



In the present work, we present results of a study of the possibility of using two alternative methods of deposition of a nickel coating on the surface of powders that are hydrogen sorbents as a result of decomposition of nickel oxalate either during reducing heating in hydrogen or during intensive grinding in a planetary ball mill.

RESULTS AND DISCUSSION

The intermetallic compound MmNi_5 ($\text{Mn} = \text{La}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}$) was obtained by induction melting in argon followed by grinding of the ingot and cycling in a hydrogen atmosphere with the aim of its further comminution. The reducing heating of an alloy-nickel oxalate mixture was carried out in a hydrogen flow at temperatures of 250 - 450°C for 2.5 h. The mechanochemical modification of the surface was performed in a planetary mill in different gas medium (air, argon, hydrogen) and in vacuum for 6 h under conditions of intensive grinding of the alloy-nickel oxalate mixture.

Electrochemical measurements (plotting of voltammograms and charging curves) were carried out in a three-electrode cell, with an anodic and a cathodic space being separated, with using a

P-5848 potentiostat. The investigated electrode made in the form of a pellet 1 cm in diameter was pressed into a nickel holder-current tap. As a reference electrode, a Hg/HgO electrode was used, and a platinum plate served as a counter electrode.

Changes in the morphology of the surface and phase composition, as well as transformation of the crystal lattice of the investigated objects depending on the conditions of deposition of coatings were controlled by methods of X-ray diffractometry, local X-ray local microanalysis and scanning Auger spectrometry.

Thermal decomposition of nickel oxalate.

It was established that the amount of nickel oxalate introduced into the alloy powder influences essentially the structure, phase composition, and electrochemical characteristics of the heat treated powder. On addition of about 10 mass % (in terms of Ni) of oxalate, in X-ray diffraction patterns of the heat treated powder, significant decreases in the intensities of lines characteristic for the MmNi_5 alloy are observed, and the intensive lines of the free nickel phase are detected. Alloy particles are covered with a nickel layer $5 \mu\text{m}$ in thickness, the coating is dense, which leads to an abrupt decrease in the surface area accessible for proceeding volume (for hydrogen) reactions. The electrochemical discharge capacity decreases from $190 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ for the initial alloy to zero, and the hydrogen capacity in the gas atmosphere decreases from 165 ml/g to 70 ml/g . In Auger spectra obtained for mixtures of alloy powder with less than 1 mass % of nickel oxalate (in terms of nickel) after heat treatment at 400°C for 2.5 h, lines of the Ni phase are present. On local scanning of the surface, the intensities of the lines of this phase change by several orders of magnitude, which indicates the nonuniform distribution of conglomerates and individual Ni nanoparticles on the surface of alloy particles. The hydrogen capacity of the powders modified by nickel is equal to that of the initial alloy. It is likely that the electrochemical capacity on discharge falls by

* E-mail: larisa_c@ukr.net

40-50% as a result of the partial contamination of the surface of the $MmNi_5$ alloy by products of thermal decomposition of nickel oxalate (CO , CO_2 , and H_2O)

A method of mechanical treatment in the presence of nickel oxalate. The high-energy mechanical grinding of the $MmNi_5$ alloy powder with small amounts of nickel oxalate (1.5 mass % and 3 mass % in terms of nickel) was carried out in air, an argon and hydrogen medium, and vacuum. During grinding in the planetary mill for 6 h, amorphization of the alloy does not occur. The initial alloy powder is uniphase, while, in X-ray diffraction patterns of the products of grinding of the alloy-nickel oxalate mixtures, the weak line (110) of nickel is present. The presence of individual nickel nanoparticles and nickel microclusters, that are rather uniformly distributed over the surface of alloy particles, was detected with using scanning electron microscopy and Auger spectroscopy. The volume of the crystal lattice remains practically unchanged after grinding of the mixtures in vacuum and in air, and increases slightly after grinding in argon (by 1%) and hydrogen (by 5.8%) (Table1). A noticeable increase in the lattice size along the axis c after grinding in hydrogen gives ground to suggest its active penetration into the cell and the preferential location of its atoms between hexagonal planes along the axis. The discharge capacity of the alloy after mechanical grinding rises by 30-35%, which is connected with the formation of a highly

developed surface which is active it terms of hydrogen-exchange reactions .

The combination of by nickel grinding with the simultaneous modification of the surface particles and the increase in the nickel oxalate concentration in the alloy powder from 1.5 to 3 mass % (in terms of nickel) exert practically no effect on the electrochemical characteristics of the alloy. The grinding of the powder mixtures in air results only in the partial oxidation of the surface and in a fall of the discharge capacity almost by 20% in comparison with that of powders ground in vacuum. The powders modified by nickel during grinding retain their electrochemical characteristics on long standing in air.

CONCLUSIONS

1. On thermal decomposition of nickel oxalate in hydrogen at $350^\circ C$, either continuous or patch-like nickel coatings form. During deposition of coatings, the discharge capacity of the alloy powders decreases due to the contamination of the surface by the decomposition products of the salt.
2. During mechanical treatment of the alloy in the presence on nickel oxalate, isolated nickel particles and their conglomerates that are uniformly distributed over the surface form. As compared to other methods of grinding of the alloy, the discharge capacity increases almost by 30% and varies within 20% depending on medium used in grinding.

Table1 Influence of the medium of milling on the parameters of the crystal lattice of the alloy $La_{0.84}Ce_{0.16}Ni_5$

Subject of inquiry	Medium of milling	Lattice parameters, Å		Lattice volume, V, Å ³	ΔV, %
		A	B		
$La_{0.84}Ce_{0.16}Ni_5$	Air	4.9754	3.9756	85.220	0
$La_{0.84}Ce_{0.16}Ni_5 + C_2O_4Ni$ (3 mass.% Ni)	Air	4.9756	3.9757	82.238	0.02
	Vacuum	4.9755	3.9757	85.230	0.01
	Argon	4.9802	4.0123	86.168	1.00
	Hydrogen	4.9865	4.1807	90.023	5.60

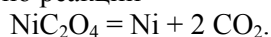
Альтернативные способы микроплакирования никелем порошков гидридобразующих интерметаллидов

Слысь И., Щербакова Л.*, Рогозинская А., Щур Д., Рогозинский А., Помыткин А.
Институт проблем материаловедения НАНУ, ул.Кржижановского 3, 03142, Киев

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее перспективным с точки зрения хранения водорода считается никелид лантана LaNi_5 и его сплавы. Для улучшения эксплуатационных свойств электродных материалов на основе LaNi_5 используют микрокапсулирование частиц сплавов различными металлами, что позволяет существенно уменьшить окисление и дезинтеграцию электродов в процессе абсорбции-десорбции водорода. Традиционно осаждение покрытий на порошки ИМС осуществляют химическим методом в водных растворах с помощью восстановителей.

Использование оксалата никеля в качестве исходного вещества для получения никелевых покрытий основано на сравнительно легком его разложении при восстановительном нагреве в водороде при температурах выше $300\text{ }^\circ\text{C}$ по реакции



В настоящей работе представлены результаты изучения возможности использования двух альтернативных методов нанесения никелевого покрытия на поверхность порошков-сорбентов водорода в результате разложения оксалата никеля либо при восстановительном нагреве в водороде, либо при интенсивном размоле в планетарной шаровой мельнице. Исследовано влияние метода и условий нанесения никелевого покрытия на электрохимическую емкость по водороду.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Интерметаллическое соединение MmNi_5 ($\text{Mm} = \text{La}_{0,84}\text{Ce}_{0,16}$) получали аргоно-дуговой плавкой с последующим механическим дроблением слитка и циклированием в среде водорода с целью дальнейшего измельчения. Восстановительный нагрев смеси ИМС с оксалатом никеля проводили в токе водорода при температурах $250\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2,5 часов. Механохимическое модифицирование поверхности сплава осуществляли в условиях интенсивного размола смеси ИМС с оксалатом никеля в планетарной мельнице в различных газовых средах (воздух, аргон, водород) и в вакууме в течение 6 часов.

Электрохимические измерения (вольт-амперограммы и кривые зарядки) проводили в трехэлектродной ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами с использованием потенциостата П-5848. Исследуемый электрод в виде таблетки диаметром 1 см запрессовывался в никелевый держатель-токоотвод, в качестве электрода сравнения использовали ртутно-оксидный, а противозлектрод - платиновая пластина.

Изменение морфологии поверхности, фазового состава и трансформации кристаллической решетки исследуемых объектов в зависимости от условий нанесения покрытий контролировали с помощью методов рентгеновской дифрактометрии, локального рентгеновского микроанализа и сканирующей Оже-спектроскопии.

Термическое разложение оксалата никеля.

Установлено, что количество вводимого в порошок сплава оксалата никеля существенно влияет на структуру, фазовый состав и электрохимические характеристики порошка, подвергнутого термической обработке. При введении в шихту порядка 10 мас.% (в пересчете на Ni) оксалата на дифрактограммах термообработанного порошка наблюдается сильное уменьшение линий, характерных для сплава MmNi_5 и обнаружены интенсивные линии фазы свободного Ni. Частицы сплава покрыты слоем Ni толщиной более 5 мкм, покрытие плотное, что приводит к резкому снижению площади поверхности, доступной для протекания объемных реакций по водороду. Электрохимическая разрядная емкость падает со $190\text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ для исходного сплава до 0, а водородоемкость в газовой среде уменьшается со 165 мл/г до 70 мл/г . В Оже-спектрах, полученных на смесях порошков сплава и менее 1 мас.% оксалата Ni (в пересчете на Ni), после термообработки при $400\text{ }^\circ\text{C}$ (2,5 часа) присутствуют линии фазы Ni. Интенсивность линий этой фазы при локальном сканировании поверхности изменяется в пределах нескольких порядков, что свидетельствует о неравномерном, точечном распределении конгломератов и отдельных восстановленных наночастиц Ni на поверхности частиц сплава. Емкость по водороду модифицированных никелем порошков такая же, как у исходного сплава.

*E:maillaris_a_c@ukr.net

Электрохимическая емкость при разряде падает на 40-50 %, вероятно, вследствие частичного отравления поверхности $MmNi_5$ сплава продуктами термического разложения оксалата (CO , CO_2 , H_2O).

Метод механической обработки в присутствии оксалата никеля. Высокоэнергетический механический размол порошка сплава $MmNi_5$ с малыми количествами оксалата никеля (1,5 мас.% и 3,0 мас.% в пересчете на Ni) проводили в среде аргона, водорода, в воздушной среде. Аморфизации сплава за 6 часов размол в планетарной мельнице не происходит. Исходный порошок сплава однофазен, в дифрактограммах продуктов размолла смесей сплава и оксалата никеля присутствует слабая по интенсивности линия Ni(110). Методами сканирующей электронной микроскопии и Оже-спектроскопии подтверждается наличие отдельных наночастиц и микрокластеров Ni, относительно равномерно распределенных на поверхности частиц сплава. Объем кристаллической решетки практически не меняется при размолле смесей в вакууме и на воздухе, незначительно увеличивается в аргоне (1%) и в водороде (5,8%) (таблица 1). Ощутимое увеличение размера решетки сплава по оси «с» после размолла в водороде позволяет предположить его активное внедрение в ячейку и преимущественное расположение его атомов между гексагональными плоскостями вдоль оси «с». Разрядная емкость сплава после механического размолла увеличивается на 30-35 %, что связано с формированием

высокоразвитой и активной по отношению к реакциям обмена по водороду поверхности. Комбинация размолла с одновременной модификацией поверхности частицами никеля и увеличение концентрации оксалата никеля в порошке сплава с 1.5 до 3.0 мас% (по Ni) практически не влияет на электрохимические характеристики сплава. Размол смеси порошков на воздухе приводит к частичному окислению поверхности и снижению разрядной емкости почти на 20 % по сравнению с порошками, размолотыми в вакууме. Модифицированные никелем при размолле порошки сохраняют свои электрохимические характеристики при длительном хранении на воздухе.

ВЫВОДЫ

1. При термическом разложении оксалата никеля в водороде при 350 °С в зависимости от концентрации последнего образуются сплошные, либо островковые Ni покрытия. Разрядная емкость порошков сплава с Ni покрытием значительно ниже, чем исходного сплава вследствие отравления поверхности продуктами разложения соли.
2. При механической обработке сплава в присутствии оксалата никеля формируются гомогенно распределенные по поверхности частицы и конгломераты частиц Ni. Разрядная емкость повышается почти на 30 % по сравнению с другими методами измельчения сплава, и меняется в пределах 20 % в зависимости от среды в которой производится размол.

Таблица 1. Влияние среды размолла на параметры кристаллической решетки сплава $La_{0.84}Ce_{0.16}Ni_5$.

Объект исследования	Среда размолла	Параметры решетки, Å		Объем решетки, $V, \text{Å}^3$	$\Delta V, \%$
		a	c		
$La_{0.84}Ce_{0.16}Ni_5$	воздух	4.9754	3.9756	85.220	0
$La_{0.84}Ce_{0.16}Ni_5$	воздух	4.9756	3.9757	85.238	0.02
+ $C_2O_4Ni \cdot H_2O$	вакуум	4.9755	3.9757	85.230	0.01
(3 % Ni)	аргон	4.9802	4.0123	86.168	1.00
	водород	4.9865	4.1807	90.023	5.60