

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.07.004

水溶性电池壳镀镍层保护剂研究

罗维华, 丁运虎*, 毛祖国, 黄兴林, 王柱元, 黄朝志

(武汉材料保护研究所 电化学事业部, 湖北 武汉 430030)

摘要: 以水溶性油酸酯为电池壳镀镍层基础保护剂组分, 分别研究了硫醇、MF缓蚀剂和葵二酸三乙醇胺酯等辅助保护剂对保护膜层性能的影响。采用正交试验对保护剂组分进行了优化, 通过中性盐雾实验、高温高湿实验、SEM和EDS等研究了保护膜层的性能。结果表明, 当硫醇添加量为1.0%, MF缓蚀剂添加量为1.0%, 葵二酸三乙醇胺酯添加量为8.0%时, 保护剂制备的膜层综合性能最好。

关键词: 水溶性; 镍层保护剂; 硫醇; MF缓蚀剂; 葵二酸三乙醇胺酯; 耐蚀性

中图分类号: TG174.42

文献标识码: A

Study on Water-Soluble Protective Agent for Nickel Plating of Battery Shell

LUO Weihua, DING Yunhu*, MAO Zuguo, HUANG Xinglin, WANG Zhuyuan,
HUANG Chaozhi

(Wuhan Research Institute of Materials Protection, Wuhan 430030, China)

Abstract: The effects of thiol, MF corrosion inhibitor and triethanolamine glycerate on the performance of the protective film layer were studied using water-soluble oleate as the basic protective agent component of the nickel plating layer of the battery case. The orthogonal test was adopted to optimize the composition of the protective agent, and the performance of the protective film layer was studied by neutral salt spray test, high temperature and high humidity test, SEM and EDS. The results showed that when the amount of thiol was 1.0%, the amount of MF corrosion inhibitor was 1.0%, and the amount of triethanolamine malate was 8.0%, the comprehensive performance of the film prepared by the protective agent was best.

Keywords: water solubility; nickel layer protectant; mercaptan; MF corrosion inhibitor; triethanolamine amalgam; corrosion resistance

水溶性电池壳镀镍层保护剂通常由水溶性油酸酯、缓蚀剂、助溶剂、耐蚀性助剂和水等组成^[1,2], 不含重金属、直接稀释使用, 广泛应用于各种电池壳的保护工序中, 可满足传统的碱性和纽扣电池的

要求。随着新能源行业的快速发展, 电池组的容量密度和集成度越来越高^[3], 电池种类越来越多, 应用领域越来越广, 对电池壳的外观、导电性、可焊性、耐蚀性以及耐(湿)热等性能提出了更高的要求。

收稿日期: 2020-04-15

修回日期: 2020-05-19

通信作者: 丁运虎, 35184526@qq.com

求。然而,目前市面上的水溶性电池壳镀镍层保护剂在上述综合性能方面与客户要求仍有较大差距,进而对保护剂的性能提出了更高的要求。

针对上述问题,本文以水溶性油酸酯为基础组分,硫醇、MF缓蚀剂、癸二酸三乙醇胺酯为辅助组分,通过单因素实验与正交试验并结合多种测试方法对保护剂组成进行了优化,使得制备的保护膜层兼具良好的外观、水洗性、耐腐蚀性和耐湿热等性能,为后续水溶性镀镍层保护剂的开发提供了新的思路。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料与工艺

基底选用 100 mm×50 mm×0.3 mm,电池壳用冷轧钢带(GB/T 34212-2017),电镀电流密度 1 A/dm²,电镀时间为 20 min。

工艺流程如下:化学除油—水洗—电解除油—水洗—活化—水洗—电镀—水洗—保护—水洗—烘干—烘干。

电镀镍溶液及工艺参数:200 g/L NiSO₄·6H₂O, 50 g/L NiCl₂·6H₂O, 40 g/L H₃BO₃, 8 mL/L BN-96 柔, 0.1 mL/L BN-96 光;温度 53~57 ℃, pH=4.0~4.4。

保护剂使用工艺参数:浓度 2 g/L,温度 20~30 ℃,保护剂中浸泡 5 min,150 ℃下烘烤 10 min,在干燥器中老化 24 h,待膜层稳定后再进行性能测试。

1.2 试验仪器与设备

下表 1 为试验仪器型号及其厂家。

1.3 试验方法

1.3.1 保护剂基础配方

按照镍层保护剂各组分的功能,可以将水性保护剂分为基础防锈剂、防锈剂和一些防锈添加剂如稳定剂、缓蚀剂、光泽剂和润滑剂等几大组分。实验采用水溶性油酸酯作为基础防锈剂, MF 缓蚀剂为体系的缓蚀剂,硫醇作为耐盐雾剂,癸二酸三乙醇胺酯为体系的防锈剂,用以改善体系的水洗性和外观。

1.3.2 单因素实验及正交试验

通过单因素实验分别对硫醇、MF 缓蚀剂和癸二酸三乙醇胺酯对保护膜层性能的影响进行了研究,确定了其适宜的添加量水平。随后在单因素实

表 1 试验仪器

Tab.1 Test instruments

仪器名称	型号	生产厂
电源	LZ-I 型赫尔槽实验仪	武汉隆泽电子有限公司
水浴锅	HH-2 型数显恒温水浴锅	上海梅香仪器有限公司
电子天平	T1000	常熟市双杰测试仪器厂
干燥箱	DHG-90A	上海索谱仪器有限公司
盐雾腐蚀试验箱	TWX/F-150	江苏安特稳科技有限公司
pH 计	PHS-25C	上海理达仪器厂
磁力搅拌器	S21-1 恒温磁力搅拌器	上海司乐仪器有限公司
扫描电镜 SEM	JSM-6510LV 型	日本电子株式会社
EDS 能谱分析仪	JINCAx-actSN57014 型	日本电子株式会社

验基础上,根据实验因素及得到水平表设计正交实验,对保护剂配方进行优化。

1.3.3 性能评定方法

根据生产现场性能需求,主要对电池壳镀镍层保护后的外观、耐腐蚀性能进行考察,因此在单因素实验与正交试验中选取外观及盐雾试验结果为性能指标,满分为 100 分,具体要求见下表 2。

表 2 镀镍层保护剂膜层的综合评定标准

Tab.2 Comprehensive evaluation standard of protective agent film of nickel plating

性能指标	评定标准	评价分数/分
外观	无印记、无水痕为满分,边缘有细微水痕记 45 分,小面积水痕记 40 分,大面积水痕记 30 分,有花斑、蓝膜、白色斑点记 20 分。	50
盐雾试验	盐雾试验 7 级及以上为满分,6 级记 40 分,5 级记 30 分依此类推。	50

其中外观评定采用目测法,在 40 W 白炽灯下距离 500 mm 处进行观察;中性盐雾试验测试按照 GB/T10125-2012《人造气氛腐蚀试验盐雾试验》的规定进行试验,设置周期 24 h,连续喷雾 8 h 后,恒

温静置 16 h(电池壳行业通用要求),实验结果按 GB/T6461-2002附录 A 的规定评级。

在正交实验优化保护剂配方后,对保护剂处理前后的镀层进行了表面形貌和性能测试研究:本文采用 JSM-6510LV 型扫描电镜及自带的能谱仪对基底表面镀镍层进行了形貌观察和组成元素含量的测定,采用贴滤纸法测定了保护剂处理后镀镍层的孔隙率。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 硫醇添加量对保护膜层性能的影响

以水溶性油酸酯为基础保护剂,分别添加 0.4%、0.6%、0.8%、1.0%、1.2%、1.4%(质量分数,下同)的硫醇,研究硫醇添加量对保护膜层性能的影响。

硫醇添加量对保护膜层性能的影响见下表 3。

表 3 硫醇添加量对保护膜层性能的影响

Tab.3 Effect of mercaptan concentration on the performance of protective film

添加量/%	外观/分	盐雾实验/分	综合评定/分
0.4	40	20	60
0.6	40	30	70
0.8	40	40	80
1.0	45	40	85
1.2	45	30	75
1.4	40	30	70

结果表明,硫醇添加量对保护剂膜层外观影响不大,对其盐雾耐蚀性能有较大影响:向基础保护剂中加入硫醇后,盐雾试验后试片的锈点流成锈痕的情况有所改善且锈点变小;当硫醇添加量从 0.4% 增加到 1.4% 时,综合评定分数在 1.0% 时达到最大值,之后当添加量升高时,盐雾试验后试片的锈点数量变多而锈点面积变化不大,综合评定分数开始下降。

硫醇化合物分子一端为对镀层具有吸附性的 HS 基团,另一端为非极性的长链烷基,有很强的疏水性^[4];因此硫醇的加入使得膜层表面的疏水性增强,当其浓度升高时,膜层的缺陷面积减小从而趋于完整,耐蚀性随之提高。然而当其浓度过高时,由于其非水溶性特点,在保护剂中乳化存在,会呈

现分层状态,且易引起成膜的不连续性,故而会出现添加量升高至过量时,膜层耐蚀性降低的情况。

2.1.2 MF 缓蚀剂添加量对保护膜层性能的影响

以水溶性油酸酯为基础保护剂,分别添加 0.4%、0.6%、0.8%、1.0%、1.2%、1.4% 的 MF 缓蚀剂,研究 MF 缓蚀剂添加量对保护膜层性能的影响。MF 缓蚀剂添加量对保护膜层性能的影响见下表 4。

表 4 MF 缓蚀剂添加量对保护膜层性能的影响

Tab.4 Effect of MF corrosion inhibitor addition on the performance of protective film

添加量/%	外观/分	盐雾实验/分	综合评定/分
0.4	40	20	60
0.6	40	20	60
0.8	45	20	65
1.0	45	30	75
1.2	40	30	70
1.4	40	20	60

结果表明,向基础保护剂中单独引入 MF 缓蚀剂时,该组分虽然有一定的缓蚀作用,却并不理想;当添加量从 0.4% 增加到 1.4% 时,低浓度时对耐蚀性的改善效果较弱,当添加量继续升高时,保护剂膜层的外观和耐蚀性评分都经历了先升高后降低的过程,综合评分在 1.0% 时达到最高。

MF 缓蚀剂为阴极吸附型缓蚀剂,在溶液中呈现碱性,在复配保护剂溶液中除能起到缓蚀剂的作用外还有助于调节体系的 pH;然而,单独使用 MF 缓蚀剂时,其与金属镀层形成的吸附膜层孔隙较大,浓度升高到一定程度时,缓释效果改善也并不明显,需要与复配保护剂中的其他极性基团发挥协同防锈作用才能对膜层耐蚀性有明显的提升。

2.1.3 葵二酸三乙醇胺酯添加量对保护膜层性能的影响

以水溶性油酸酯为基础保护剂,分别添加 1.0%、4.0%、7.0%、10.0%、13.0%、16.0% 的葵二酸三乙醇胺酯,研究葵二酸三乙醇胺酯添加量对保护膜层性能的影响。葵二酸三乙醇胺酯添加量对保护膜层性能的影响见下表 5。

葵二酸在水溶液中对钢铁具有良好的缓蚀防锈能力^[5],常被用作钢铁缓蚀剂;然而葵二酸的分子量小,成膜耐水洗性差,极性基团与金属的吸附较弱,常用其他物质混合使用;三乙醇胺为吸附型

缓蚀剂,其-N=基团能够与铁离子有很好的络合能力,能够形成吸附膜^[6];两者合成的葵二酸三乙醇胺酯物质可以与基础保护剂发挥协同作用,借助物理吸附、化学吸附等完善了原吸附膜的不完整性,其作用远强于原吸附膜。

结果表明,葵二酸三乙醇胺酯的加入对膜层外观、耐蚀性的改善效果明显,而添加量从7.0%继续增加时,效果变化不大,当添加量增加至10.0%后,保护剂膜层综合评分开始降低;经分析原因可能是在参与成膜的有效成分浓度饱和之后,无法再与保护剂中的其他组分产生协同作用,过量加入反而抑制了其他组分的防锈作用,从而降低了保护膜层的耐蚀性能。

表5 葵二酸三乙醇胺酯添加量对保护膜层性能的影响

Tab.5 Effect of the amount of triethanolamine erucate on the performance of protective film

添加量/%	外观/分	盐雾实验/分	综合评定/分
1.0	40	30	70
4.0	40	40	80
7.0	45	40	85
10.0	45	40	85
13.0	40	30	70
16.0	40	30	70

2.2 正交试验

在单因素实验基础上,为了确定保护剂的最佳配方,选取硫醇、MF缓蚀剂、葵二酸三乙醇胺酯添加量3因素及其适宜水平进行 $L^9(3^3)$ 正交试验,其中,A代表硫醇添加量,B代表MF缓蚀剂添加量,C代表葵二酸三乙醇胺酯添加量,得到正交实验因素和水平表见下表6。

表6 $L_9(3^4)$ 正交试验因素和水平表

Tab.6 Factors and level table of $L_9(3^4)$ orthogonal test

编号	A	B	C
1	0.5	0.5	6.0
2	1.0	1.0	7.0
3	1.5	1.5	8.0

根据表6设计的 $L^9(3^3)$ 正交试验表进行了实验,实验结果见下表7。通过极差分析计算R值,由表7的R值可知,各因素对保护膜层性能影响的大小顺序为 $C>B>A$,即葵二酸三乙醇胺酯添加量对保护膜层性能影响最大,MF缓蚀剂添加量对保护

膜层性能影响次之,对膜层耐蚀性影响最小的是硫醇添加量。

根据表7的实验结果,还得出镀镍层保护剂的最佳工艺配方为 $A_2B_2C_3$,即硫醇添加量为1.0%、MF缓蚀剂添加量为1.0%、葵二酸三乙醇胺酯添加量为8.0%。当用此配方进行平行试验验证时,所得到的保护膜层水洗性良好,外观良好,孔隙率低,仅为1.18个/ cm^2 ,耐蚀性更好,评级为7级,可在60℃、95%湿度环境下保持一周无锈点产生。图1、2分别为最佳工艺下镀镍电池壳保护膜层外观及盐雾试验后外观照片。

表7 正交试验设计及结果

Tab.7 Design and results of orthogonal test

序号	因素			外观 评分	盐雾 评分	综合 评分
	A	B	C			
1	1	1	1	45	20	65
2	1	2	2	50	20	70
3	1	3	3	45	30	75
4	2	1	2	45	20	65
5	2	2	3	50	40	90
6	2	3	1	50	20	70
7	3	1	3	45	30	75
8	3	2	1	50	30	80
9	3	3	2	20	30	50
K_1	210	205	215	/	/	/
K_2	225	240	185	/	/	/
K_3	205	195	240	/	/	/
k_1	70.0	68.3	71.7	/	/	/
k_2	75.0	80.0	61.7	/	/	/
k_3	68.3	65.0	80.0	/	/	/
R	6.7	15.0	18.3	/	/	/

由图1可以发现,试片1-1至1-3在保护剂中浸泡5 min再经过水洗后,试片表面仅有少数水滴,水洗性良好,现场操作时易烘干,而且无保护剂稀释液成分附着,表面没有白点、白印、无蓝膜,外观良好。

由上图2,通过观察试片2-1至2-3经保护剂处理后的盐雾试验外观照片,锈点面积小、数量少,其盐雾评级均可达到7级,说明最佳工艺下的保护剂膜层耐蚀性良好,膜层连续性好。

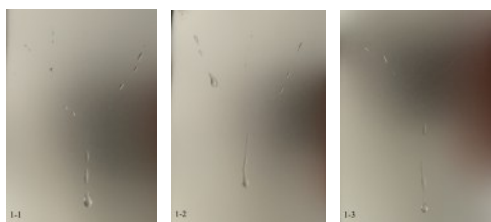


图1 镀镍电池壳保护膜层外观

Fig.1 Nickel plated battery shell protective film appearance

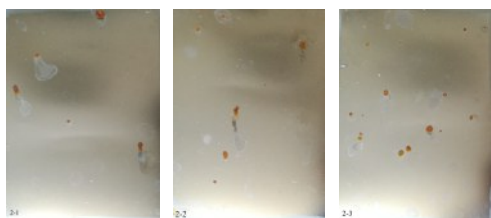


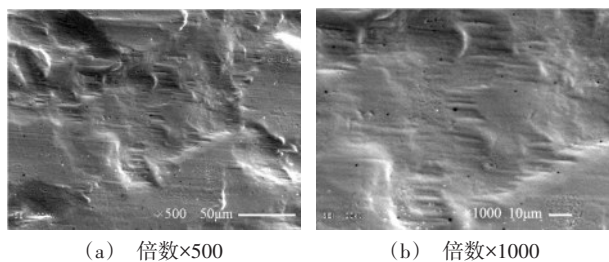
图2 盐雾试验后外观

Fig.2 Appearance of plate after salt spray test

2.3 保护剂处理前后镀镍层形貌和元素组成分析

2.3.1 保护剂处理前后镀镍层表面形貌分析

对保护剂处理前后的镀镍层表面形貌进行了考察,结果见下图3(处理前)、下图4(处理后)。由图3可知,镀镍层表面除了由于基材钢带表面不平整造成的起伏和凸起外,还分布了数量较多、大小不均的孔隙。镍的标准电极电位为 -0.25 V ,较铁的标准电极电位更正,因而铁基体上的镀镍层是阴极镀层,薄镀镍层的孔隙率高,导致钢铁基材很容易受到腐蚀^[7-8]。通过图3、4相对比发现,镀镍层经保护剂处理后,表面没有杂质、印记及异物等残留,微观形貌没有发生变化,结合2.2中结论,说明保护剂膜层耐蚀性良好的同时,对镀镍层宏观、微观形貌无影响。

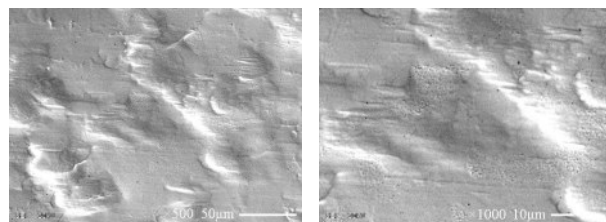


(a) 倍数×500

(b) 倍数×1000

图3 镀镍层的表面形貌

Fig.3 Surface morphology of nickel-plated layer



(a) 倍数×500

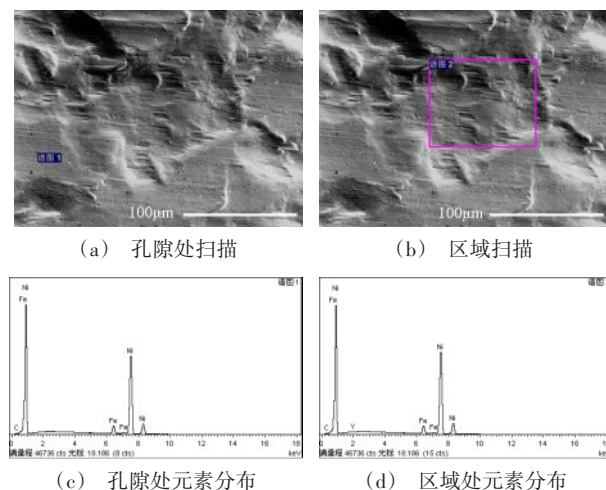
(b) 倍数×1000

图4 保护剂处理后镀镍层的表面形貌图片

Fig.4 Picture of surface morphology of nickel-plated layer after protective agent treatment

2.3.2 保护剂处理前后镀镍层的元素含量分析

对保护剂处理前后的镀镍层元素含量进行了考察,结果见下图5(处理前)、下图6(处理后)。表8为保护剂处理前后镀镍层表面各元素的原子百分比。由图5、6及表8可知,未保护的镀镍层元素组成中含有Ni、Fe和C,经保护剂处理后的镀镍层元素组成中含有Ni、Fe、C、O和S;其中O、S含量的出现,分析是由于缓蚀剂中的极性基团上的非共用电子与金属的空轨道通过共用电子结合成化合物,这种化合物在金属表面发生了致密而稳定的化学吸附;形成的吸附膜层可以阻止镀层与腐蚀介质直接接触,从而有效地起到缓蚀作用。



(a) 孔隙处扫描

(b) 区域扫描

(c) 孔隙处元素分布

(d) 区域处元素分布

图5 镀镍层的表面元素分析

Fig.5 Surface element analysis of nickel plating

而在孔隙附近处O和S的含量高出整体区域一个数量级,说明保护剂成膜的连续性较好,且易于填充孔隙并形成含硫吸附膜层,从而可阻止腐蚀介质渗入基体,起到有效封闭作用。原因是EDS通过

利用电子束激发样品的特征X射线来进行元素分析,通常认为激发的区域长宽高范围都有 $1\sim 2\ \mu\text{m}$;而实验采用试片镀镍层厚度为 $3\ \mu\text{m}$ 左右,保护剂形成的膜层较薄不易测得且厚度不一致,在孔隙处膜层填充进入孔隙厚度较厚,整体区域分析的元素中镀镍层占比较高,因此会呈现孔隙与区域元素种类相同而O、S含量占比不同的结果。

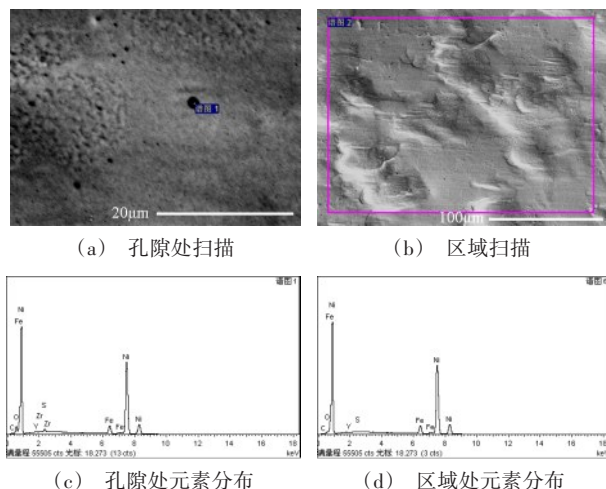


图6 保护剂处理后镀镍层的表面元素分析

Fig.6 Surface elemental analysis of nickel plating after protective agent treatment

表8 保护剂处理后镀镍层表面存在的元素及占比

Tab.8 Elements and proportion present on the surface of nickel plating layer after treatment with protective agent

元素	Ni	Fe	C	O	S
未保护孔隙处含量/%	93.90	4.70	1.40	—	—
未保护区域处含量/%	94.49	4.46	1.05	—	—
保护后孔隙处含量/%	79.25	4.27	1.89	13.41	1.18
保护后区域处含量/%	92.24	5.22	1.07	1.34	0.13

3 结论

(1)通过单因素实验和正交试验确定了保护剂的最佳工艺配方,即硫醇添加量为1.0%、MF缓蚀剂添加量为1.0%、癸二酸三乙醇胺酯添加量为8.0%;

(2)通过考察发现采用此配方得到的保护膜层外观优良、孔隙率低、耐蚀性更佳,抗湿热性能优异;

(3)通过SEM和EDS分析,对比发现所研制保护剂可有效地封闭镀镍层的孔隙,其中硫醇作为有效组分参与了成膜。

参考文献

- [1] 王文忠. 金属防锈剂[J]. 电镀与环保, 2000, 20(2): 33-34.
Wang W Z. Metal rust inhibitor [J]. Electroplating and Environmental Protection, 2000, 20 (2): 33-34 (in Chinese).
- [2] Eugenio A, Flores O O, Natalya V, et al. Sodium phthalamates as corrosion inhibitors for carbon steel in aqueous hydrochloric acid solution[J]. Corrosion Science, 2011, 53(12):3899-3913.
- [3] 马聪. 新能源汽车动力电池组焊接工艺研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2014.
Ma C. Research on welding technology of new energy vehicle power battery pack [D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2014. (in Chinese)
- [4] 周树云, 陈萍. 硫醇化合物在银盐CTP版材上的疏水作用[J]. 感光科学与光化学, 1998, 16(4):321-325.
Zhou S Y, Chen P. Hydrophobic effect of thiol compounds on silver salt CTP plates [J]. Photographic Science and Photochemistry, 1998, 16 (4): 321-325. (in Chinese)
- [5] 冷静文, 尚云成, 刘伟, 等. 蓖麻油在化工领域的研究进展[J]. 农业科技通讯, 2019, 569(5): 226-227+230.
Calm W, Shang Y C, Liu W, et al. Research progress of castor oil in chemical industry [J]. Agricultural Science and Technology Newsletter, 2019, 569 (5): 226-227 + 230. (in Chinese)
- [6] 王昕, 张春丽, 王艳军. 钼酸钠和三乙醇胺对45#钢的缓蚀作用研究[J]. 沈阳理工大学学报, 2003, 22(4): 89-91.
Wang X, Zhang C L, Wang Y J. Research on the corrosion inhibition effect of sodium molybdate and triethanolamine on 45 # steel [J]. Journal of Shenyang University of Science and Technology, 2003, 22 (4): 89-91. (in Chinese)
- [7] 张允诚, 胡如南, 向荣. 电镀手册(第4版) [M]. 北京: 国防工业出版社, 2011.
Zhang Y C, Hu R N, Xiang R. Electroplating Manual (4th Edition) [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2011. (in Chinese)
- [8] 张宝根. 钢铁基体镀镍保护材料的研制[J]. 电镀与涂饰, 2002, 5:22-23.
Zhang B G. Development of nickel-plated protective material for steel substrate [J]. Electroplating and Finishing, 2002, 5: 22-23. (in Chinese)