

# 电沉积泡沫镍的 DTR 控制研究

曲文生, 张 功, 楼琅洪, 杨 柯

(中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

**摘 要:** 研究电解液的组成和电沉积过程对电流密度的影响, 指出决定厚尺度泡沫镍沉积厚度比(DTR)的决定因素是电流密度的控制, 而电解液的电导率及主盐浓度也有重要影响。

**关键词:** 电沉积; 泡沫镍; DTR

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)01-0076-04

电沉积法制备高孔率泡沫镍的专利技术有很多<sup>[1~8]</sup>, 其产品主要用于 Ni-MH、Ni-Cd 电池的电极材料, 厚度为 1~5 mm, 但对厚度大于 20 mm 泡沫镍的制备未见报道, 文献[9~14]也很少涉及到泡沫镍的质量分布及其对性能的影响。由于多孔泡沫材料的力学性能与其结构息息相关, 均匀的孔隙结构是获得均匀性能以及可再现性能的前提条件, 因此电沉积过程对提高镀液的分散能力显得尤为重要。由于电沉积过程中电流的渗透深度与泡棉表面积的 1/2 次方成反比<sup>[15]</sup>。因此, 具有更大表面积的厚尺度泡沫镍, 其电流密度在内部分布更加不均匀, 从而使 DTR 值增大。本研究通过对电解液的组成以及电流密度等因素的控制, 来提高 20 mm 厚泡沫镍的质量分布情况, 为块体泡沫镍的发展提供新思路。

## 1 实验方法

电沉积泡沫镍主要采用 Watts 型溶液, 其基本组成为主盐 NiSO<sub>4</sub>、缓冲剂 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>、导电盐 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 MgSO<sub>4</sub>、阳极活化剂 NaCl 或 NiCl<sub>2</sub> 及其它微量添加剂等。采用新研制的高氯化物型电解液进行对比, 试验溶液采用分析纯试剂配置, 其组成见表 1, 其中 1 号为传统的 Watts 型溶液, 2 号为新研制的高氯化物型溶液。

电导率测量采用 DDS-11C 型电导率仪, 在 23 °C 下测量 3 次取平均值。采用德国产 IM6E 电化学工作站测量 1 号和 2 号电解液阴极极化曲线, 参比电极为 SCE 饱和甘汞电极, 工作电极为镍电极, 辅助电极为铂电极, 扫描速率为 0.5 mV/s, 温度为 25 °C。

电沉积采用脉冲电源, 工作频率为 300 Hz, 工作比为 0.7。实验采用 60ppi 聚氨酯泡沫塑料, 试样尺寸为  $\phi 60$  mm $\times$ 20 mm, 导电化处理采用浸涂石墨导电

胶法, 将泡沫塑料在导电胶中反复浸涂、挤干并烘干, 以获得导电层, 阳极采用电解 Ni 板, 溶液 pH 值 4.0~5.0, 温度 25 °C。电沉积后试样在 650 °C 空气炉中氧化 30 min, 以去除有机泡沫塑料和石墨导电胶, 之后在氢气氛下于 800~1000 °C 之间处理 40 min, 使泡沫镍表面氧化层被还原成金属镍。

在获得的 20 mm 厚度泡沫镍试样上, 用线切割在中间部位切取  $\phi 15$  mm $\times$ 20 mm 的圆柱体, 在此圆柱体上沿厚度方向按顺序切取 0.8 mm 厚度的薄片, 并分别测量其表观密度。

利用 SEM 观察泡沫材料的表观形貌。

表 1 电解液的组成

Table 1 Composition of the electrolytes

Compositon/g·L <sup>-1</sup>	No.1	No.1
NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	200	50
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	40	40
MgSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	40	—
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	—
NaCl	12	174

No.1: Watts solution No.2: High chloride solution

## 2 结果与讨论

### 2.1 电导率和阴极极化曲线

2 种溶液的电导率见表 2, 图 1 为测量的阴极极化曲线。由表 1 和表 2 可知, 新研制的 2 号高氯化物型电解液降低了主盐 NiSO<sub>4</sub> 的浓度, 并显著提高了 NaCl 含量, 使该电解液具有高的电导率。

由图 1 可知, 由于降低了主盐 NiSO<sub>4</sub> 的浓度, 使 2 号溶液在相同的电位下, 其阴极电流密度小, 但在 -0.6~-0.75 V 范围内, 2 号溶液具有更高的极化度。

收到初稿日期: 2008-01-10; 收到修改稿日期: 2008-09-01

作者简介: 曲文生, 男, 1973 年生, 博士生, 高级工程师, 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016, 电话: 024-23971880, E-mail: qws@imr.ac.cn

表 2 溶液电导率

Solution No.	Conductivity, $\chi/10^4 \mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$
1	0.62
2	0.91

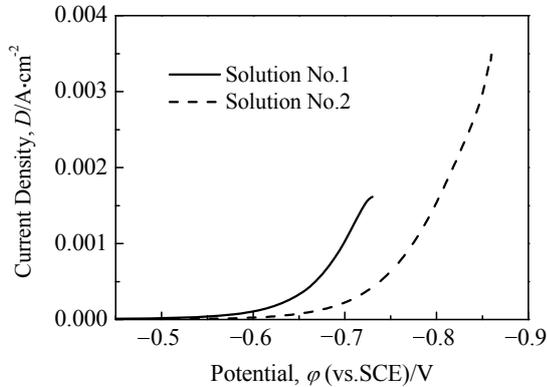


图 1 1 号和 2 号溶液阴极极化对比

Fig.1 Comparison of cathode polarization for solution of No.1 and No.2

2.2 溶液组成对 DTR 的影响

图 2 为浸涂石墨导电胶后的泡沫塑料表现及骨架形貌。

在 1 号和 2 号电解液中，控制电流为 1 A 进行电沉积，图 3 为 2 种试样的质量分布对比。

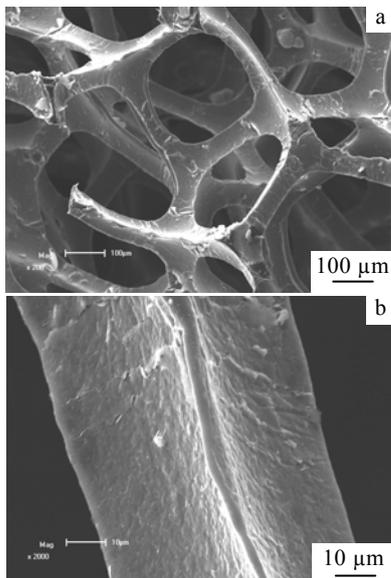


图 2 泡沫塑料浸涂石墨导电胶后表现及骨架形貌

Fig.2 Morphology of PU foam and its ligament coated with graphite conductive colloid: (a): PU foam and (b) ligament of PU foam

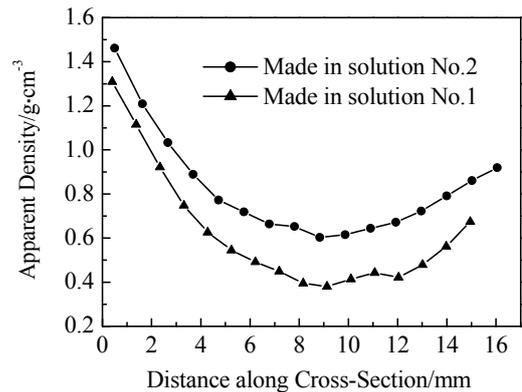


图 3 泡沫镍横截面金属质量分布

Fig.3 Mass distribution on the cross section for Ni foam

从图 3 曲线的变化趋势可以明显看出，制备的泡沫镍在中间部位沉积的金属量最少。由于 2 号溶液电导率高，在相同的回路电流下，阴极表面具有更高的电流密度，因此在表观密度上，图 3 中 No.2 在整个测量范围内大于 No.1。通过计算，No.2、No.1 的试样的 DTR 分别为 2.42 和 3.44，说明 2 号溶液具有更强的分散能力。

2.3 电流密度对 DTR 的影响

采用 2 号溶液，将施加的电流由 1.0 降低到 0.4 A，试样内部金属质量分布如图 4 所示。

与图 3 中的 2 号溶液相比较，图 4 中沉积的金属镍沿试样厚度方向更加均匀，其 DTR 为 1.19，说明降低电流密度，对于提高溶液的分散能力效果显著。

2.4 分析和讨论

在电沉积过程中，若不考虑电流效率的影响，则金属的质量分布实际上反应了电流密度在泡沫体内

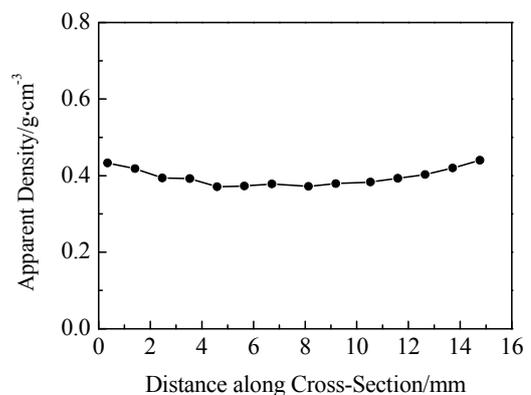


图 4 2 号溶液中降低电流密度泡沫镍横截面金属质量分布

Fig.4 Mass distribution on the cross section for Ni foam with lower current density in solution No.2

部的分布，由于无法测量泡沫体内部的阴极极化情况，但可以根据获得的 Ni 沉积层表面形貌进行对比分析。图 5 为采用 1 号和 2 号溶液，电流为 1.0 A 电沉积 Ni 时，试样面向阳极端面的 Ni 沉积层形貌。

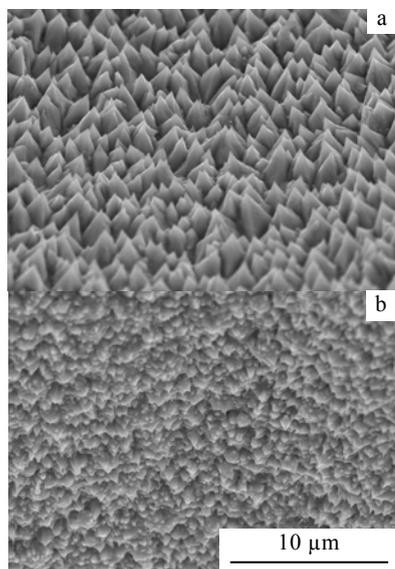


图 5 1 和 2 号溶液中电沉积泡沫镍面向阳极端面 SEM 显微形貌

Fig.5 SEM images of surface facing to the anode for Ni foam electrodeposited in solution No.2(a) and No.1 (b)

从图 5 可知，2 号溶液试样表面具有尖锐的“山峰”状晶粒形状，而 1 号溶液试样其晶粒为椭圆状并有表面突起，这种表面形貌的不同主要决定于过电位。由于此端面距离阳极最近，因而具有最大的表面电流密度。图 6 为 2 种试样横截面(沿厚度方向)显微形貌的对比。图 6 中箭头方向为电沉积过程阳极所在方向。可见，在 2 号溶液中获得试样，如图 6a、6b 和 6c 与图 5a 比较，其横截面晶粒还保持有“突起”的形貌，而在 1 号溶液中获得试样，如图 6d、6e 和 6f 与图 5b 比较，其横截面晶粒形貌都呈现“圆化”的趋势，尤其在横截面的中间部位，晶粒长大趋势明显如图 6e 所示，说明在电沉积过程此处极化过电位及电流密度下降明显，而在图 6b 中，晶粒形貌及尺寸的变化较为平缓。根据表 1 可知，由于 2 号溶液降低了主盐 NiSO<sub>4</sub> 浓度，并增大了导电盐 NaCl 的含量，显著提高了溶液的分散能力<sup>[16]</sup>。

由于溶液的分散能力用来表征镀层金属在阴极表面不同部位均匀沉积的能力，与电流密度在阴极表面的分布密切相关，式(1)为考虑电化学极化时远近阴极电流密度的比值<sup>[17]</sup>。

$$\frac{D_c}{D_f} = 1 + \frac{\Delta L}{L_c + \chi \frac{\Delta \phi}{\Delta D}} \quad (1)$$

式中， $D_c$  为近阴极电流密度， $D_f$  为远阴极电流密度， $\Delta L$  为远近阴极到阳极距离之差， $\chi$  为溶液电导率， $\Delta \phi$  为阴极表面电位的改变， $\Delta D$  为阴极表面电流密度的改变， $\frac{\Delta \phi}{\Delta D}$  称为极化度。

由式(1)可知，在固定距离且电流效率基本一致时，溶液电导率  $\chi$  和极化度  $\frac{\Delta \phi}{\Delta D}$  的乘积越大，远近阴极电流密度就越接近。由图 1 可知，在低的电流密度下，2 号溶液的阴极极化曲线具有更高的极化度  $\frac{\Delta \phi}{\Delta D}$ ，因此，当使回路电流由 1.0 降至 0.4 A 时，在 2 号溶液中电沉积获得的试样具有更好的金属质量分布，其 DTR 值从 2.42 降低至 1.19，改善程度达 2 倍以上，说明电流密度对 DTR 的影响非常显著。

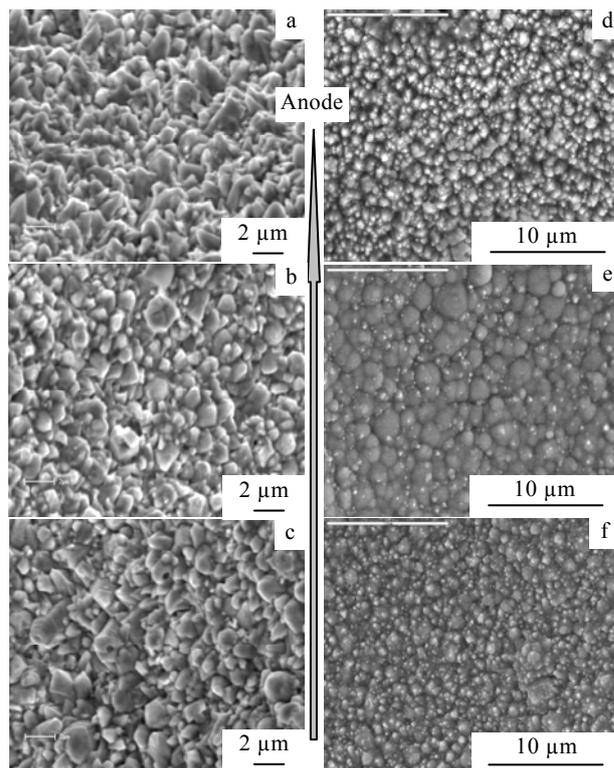


图 6 1 和 2 号溶液中电沉积泡沫镍横截面 SEM 形貌

Fig.6 SEM morphology of the cross section of Ni foam electrodeposited in solution No.2(a)-(c) and No.1 (d)-(f)

### 3 结 论

具有低的主盐浓度和高溶液电导率的高氯化物型电解液, 具有比传统 Watts 型电解液更强的溶液分散能力; 低的电流密度由于导致高的阴极极化度, 而能够显著提高沉积金属在泡沫体内部的均匀分布。

#### 参考文献 References

- [1] Pruyn, Wilhelmus A. *US Patent*, No.5584983[P], 1996
- [2] Brannan James R, Vaccaro Anthony J, Healy John P. *US Patent*, No. 5374491[P], 1994
- [3] Brannan James R, Bean Andrew S, Vaccaro Anthony J. *US Patent*, No.5098544[P], 1992
- [4] Brannan James R, Bean Andrew S, Vaccaro Anthony J *et al.* *US Patent*, No.4978431[P], 1990
- [5] Kamijo Eiji, Murakami Kazuhito, Tani Katsuto. *US Patent*, No 4326931[P], 1982
- [6] Fu Chao(付超) *et al.* *Chinese Patent*, No. 1201842A[P], 1998
- [7] Zhong Faping(钟发平). *Chinese Patent*, No.2337160[P], 1999
- [8] Zhong Faping(钟发平). *Chinese Patent*, No.1249541[P], 2000
- [9] Metzger W *et al.* *Int J Hydrogen Energy*[J], 1998, 23(11): 1025
- [10] Liu Peisheng(刘培生). *Rare Metal Materials and Engineering*(有金属材料与工程)[J], 2004, 33(5): 473
- [11] Hui Zhilin(惠志林) *et al.* *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 1997, 21(6): 447
- [12] He Xingmin(何醒民) *et al.* *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金) [J], 2000, 2: 30
- [13] Liu Peisheng(刘培生). *Study on Basic Physical and Mechanical Properties for High Porosity Metal Materials*(高孔率金属材料的基本物理力学性能研究)[D]. Shenyang: Institute of Corrosion and Protection of Metals, Chinese Academy of Sciences, 1998
- [14] Dai Changsong(戴长松) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2003,13(1): 1
- [15] Doherty T *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 1996, 4: 519
- [16] Abdel-Hamid Z. *Materials Chemistry and Physics*[J], 1998, 53: 235
- [17] Zhou Shaomin(周绍民)*et al.* *Principle and Research Method for Metal Electrodeposition*(金属电沉积-原理与研究方法)[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987

## Control of DTR for Ni Foam Fabricated by Electrodeposition Technique

Qu Wensheng, Zhang Qi, Zhang Gong, Yang Ke

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

**Abstract:** The mechanical properties of the thick Ni foam prepared by electrodeposition technology are not homogeneous from the surface to the middle section due to the different Ni deposit thicknesses on the ligament of PU foam, resulting in a larger deposition thickness ratio (DTR). In this study, the effects of the constitution of electrolyte and the current density during electrodepositing process on the DTR of thick Ni foam were investigated. The results show that the current density has the predominant effects; and the conductivity of electrolyte and the concentration of main salt are also the important factors.

**Key words:** electrodeposition ; Ni foam ; deposition thickness ratio (DTR)

---

Biography: Qu Wensheng, Candidate for Ph. D., Senior Engineer, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, Tel: 0086-24-23971880, E-mail: qws@imr.ac.cn