

# 泡沫镍的电沉积制备技术<sup>①</sup>

何细华\* 胡蓉晖 杨汉西 左正忠

(武汉大学化学系, 武汉 430072)

**摘要** 采用化学预镀、电沉积、热处理工艺制备了厚度均匀、孔隙率高, 具有较好抗拉强度和韧性的泡沫镍材料。报道了电化学方法制备泡沫镍的工艺技术和操作条件。

**关键词** 泡沫镍, 化学镀, 电沉积

泡沫金属是一种新型的工程材料, 由于它本身具有多孔的三维网状结构, 比表面大, 强度和韧性好, 在冲击减震器、过滤器、加热和热交换器, 化工、环保处理废水工程等方面有广泛的应用前景<sup>[1,2]</sup>。在电化学工业中, 越来越多地用作大容量二次电池的电极基体和电解电极。

泡沫金属的制备有多种方法如浇铸法、电沉积法、粉末沉积法、溅射沉积等方法。比较起来, 电沉积法制备的泡沫金属基体轻、孔隙率高、韧性较好。本文详细地报道了用电沉积法制备泡沫镍的技术, 并对制备过程中的影响因素及沉积过程进行分析。

## 1 实验

实验采用武汉葛化工业集团公司泡沫厂生产的3 mm厚软质聚氨酯泡沫塑料, 孔率在90%以上, 制备过程为: 粗化→敏化→活化→化学镀→电镀→热处理。

敏化和活化均在室温下进行, 时间为1~10 min, 敏化液和活化液均用蒸馏水配制, 敏化剂用量为40~50 mL/L, 活化剂用量为50 mL/L, 配方和使用条件在文中讨论。

沉积层外观形貌观测用日本产的HitachX-650型扫描电镜(SEM)。

阴极极化曲线测量采用国产CMBP-1型恒电位仪; 3086型X-Y函数记录仪, 测试温度为20±1℃, 扫描速度为50 mV/s。

泡沫镍面积的测定用台湾台北骏光制作的267 mL Hull槽, 取酸性电镀铜液250 mL, 分别用金属铜片和化学镀泡沫镍作阴极材料进行实验。

泡沫镍的力学性能测试<sup>[3]</sup>方法是采用在一定宽度 $b$ (mm)和厚度 $d$ (mm)的泡沫镍两端施加拉力, 直至断裂, 得最大载荷 $P$ (N), 根据公式 $\delta_t = P/bd$ , 测定其拉伸强度。

## 2 结果和讨论

### 2.1 化学预镀

实施化学镀前, 材料的前处理十分重要。前处理的情况很大程度地影响着随后的化学镀及

① 本文1995-09-01收到, 1995-10-16收到修改稿

电沉积的性能和质量,由于多孔聚氨酯泡沫塑料的表面积比较大,亲水性能差,故利用粗化增大其亲水性能,提高微观粗糙度和均匀性,在实验过程中发现,如果粗化不当,所得的化学镀层就不均匀,影响到产品最终的质量.化学粗化的效果与粗化液成分、温度、粗化时间等因素有关,粗化后的效果可用肉眼观察进行判定,粗化的表面均匀,能很容易地吸附一层水.经过比较,我们选择粗化液配方为: $\text{CrO}_3$  250 g/L、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d=1.83$ ) 200 mL/L.采用这种粗化液在室温下操作,时间为5 min 左右.

敏化是用还原剂溶液处理塑料表面,还原剂的性能选择至关重要.实验表明,采用 $\text{SnCl}_2$  敏化剂可以满足要求.处理过程中应不断翻动泡沫塑料以使其敏化均匀,敏化好的塑料表面呈乳白色.

活化是在泡沫塑料表面形成催化中心,使化学镀镍易于进行.活化剂主要以 $\text{PdCl}_2$  为主.尽管钯盐价格较贵,但活化液消耗的量很少,如果维护适当,可以使用一年以上.

化学镀要求镀层具有良好的结合力和均匀性.实验优化的化学镀液配方为

$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	pH
15~20 g/L	10~20 g/L	20~30 g/L	10~20 g/L	8~9

配制时,先溶解柠檬酸钠,再加 $\text{NiSO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,调pH值,最后加入次亚磷酸钠.化学镀在室温下进行.化学镀液应用氨水调pH值,pH值太低时沉积速度很慢,太高时镍离子易形成沉淀.因此,镀液中 $\text{NiSO}_4$ 和 $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ 在使用一段时间后要适量补充,维持pH在上述范围内,这样可得到均匀,导电性好的镀镍层,镀液也可长时间使用.良好的镀层应呈灰白色,略带金属光泽.

图1比较了在金属Pt片和化学镀泡沫Ni表面上电沉积镍的阴极极化曲线.由图可见:在化学镀镍的基体上镍的沉积电位要正,类似于欠电势沉积的情况,说明采用上述方法处理的化学镀镍表面存在着大量的活性中心,对镍的电沉积有催化作用<sup>[4]</sup>.在Pt电极上直到-0.7 V才出现镍的沉积,并伴随着析氢反应,而在泡沫镍基体上即使电位负移至-1.0 V,仍未观察到明显的析氢过程.这表明采用上述的前处理方法制备的多孔基体上镍沉积极化小、电流效率高,便于工业化生产.

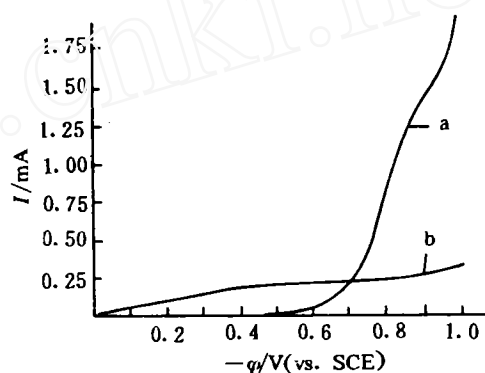


图1 电沉积镍阴极极化曲线

a. 在Pt片上沉积 b. 在化学镀泡沫镍上沉积

Fig. 1 Cathodic polarization curves for nickel deposition

## 2.2 电沉积

为了确定对化学镀泡沫镍基体进行电镀的电流密度,以获得良好的镀层,首先要测定化学镀后泡沫镍基体的表面积.为了观察得更清楚,本文采用Hull槽在平板和多孔基体上于酸性镀铜液中电镀铜,根据镀层的分布情况估算表面积(镀液配方为 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  220 g/L,浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$  40 mL/L,光亮剂7 mL/L).图2中a、b分别为 $I=1\text{ A}$ 时金属铜片和化学镀泡沫镍作阴极时的沉积情况,c、d分别为 $I=3\text{ A}$ 、 $I=5\text{ A}$ 时,以泡沫镍作阴极时的沉积情况.对比可知,在电流及表现面积相同的情况下,两种不同的基体材料上所得到的镀层分布不一样,而d与a的镀层分布情况类似,根据电流密度 $i_a=I/S$ ,可知本实验所用泡沫的真实面积是其表现面积的5倍.在采用泡沫镍电极进行贵金属回收、废水处理等应用时,利用这一方法可初步确定其真实表面积,估计电流密度.

为了得到厚度均匀、韧性好的镀层,实验中配制了高分散性的镀镍液.镀镍液的配方为

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{BO}_3$	糖精
250 g/L	50 g/L	40 g/L	2~3 g/L

为减小镀层应力,添加剂的加入量应适量.根据Hull Cell实验,该电镀液所要求的电流密度为 $0.2 \sim 2\text{ A/dm}^2$ .由于下限比较低,在实验过程中即使用表面积很大的泡沫镍基体在表现电流密度 $i_a=1\text{ A/dm}^2$ 时仍能获得光亮细致的镀层.镀液的pH值应经常调整,维持在5.0左右.酸度增高时,阴极上大量析出氢,电流效率低,但当pH值超过6或接近中性时,又会生成氢氧化镍沉淀.因此,应严格控制镀液pH值在5~6之间.本实验用稀HCl调整pH值.电镀过程的温度对镀层内应力、分散能力和镀速均有影响<sup>[5]</sup>,升高温度时,镀层内应力减小,镀速增加,但镀液分散能力降低.综合几方面考虑,该镀液在 $50 \sim 55\text{ }^\circ\text{C}$ 下操作,在表现电流密度为 $10\text{ A/dm}^2$ 时,电镀10 min即可镀出电极材料所要求的厚

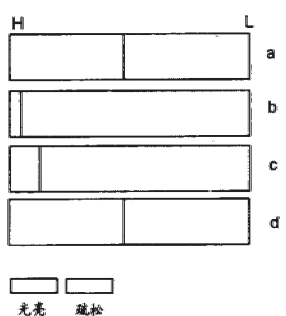


图2 赫尔槽实验(a, Cu片作阴极 b, c, d, 泡沫镍作阴极)

a,  $I=1\text{ A}$   $t=10\text{ min}$  b,  $I=1\text{ A}$   $t=50\text{ min}$   
c,  $I=3\text{ A}$   $t=30\text{ min}$  d,  $I=5\text{ A}$   $t=30\text{ min}$

Fig. 2 A comparison of the distribution of coated Cu on layer Cu (a) and chemically plated porous nickel (b, c, d) in acidic Cu plating bath by Hull cell



图3 热处理后泡沫镍SEM形貌图

Fig. 3 SEM photograph of foamed nickel in cross section

度. 图3为电镀镍热处理后横截面SEM形貌观测图. 由于在高温下聚氨酯纤维已分解挥发, 剩余的化学镀层形成如图3所示的空心镍纤维. 由图中可看出, 镍层的厚度是很均匀的.

### 2.3 热处理

为了提高电镀镍层的柔韧性, 应选择适当的温度对电镀镍层进行退火处理. 实验中在氮气氛围下选择500℃、800℃、950℃进行处理. 处理后的样品测定其拉伸强度, 数据如下:

温度(℃)	500	800	950
拉伸强度(kPa)	86	128	137

由上表的数据可看出, 随着温度升高, 泡沫镍的拉伸强度增大. 经800~900℃处理后的样品能满足电极材料的要求.

热处理后的泡沫镍表观比重为 $120 \sim 200 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 孔率为85~93%, 孔径为0.2~0.5 mm. 图4中a、b、c分别为在泡沫塑料上化学镀镍后、电镀镍后和热处理后横截面形貌图. 由图4可知化学镀层比较均匀, 电镀镍后镀层脆性大, 但经热处理后镀镍层表面比较平整, 韧性较好.

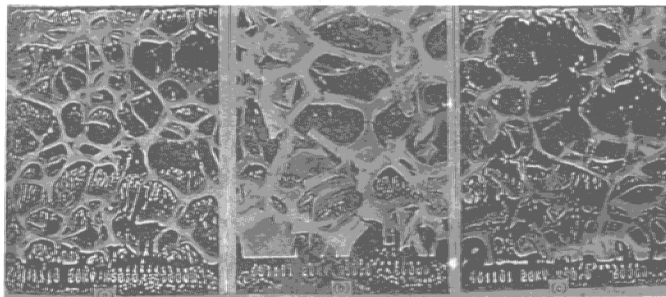


图4 制备的泡沫镍照片

a. 化学沉积后 b. 电沉积后 c. 热处理后

Fig. 4 SEM photographs of foamed nickel

### 2.4 应用

图5为泡沫镍填充法制备的AA型镍氢电池正负极放电曲线. 泡沫镍填充式镍正极比容量达160 mAh/g、56 mAh/cm<sup>2</sup>, 比常规烧结式或粘结式电极比容量高出30%. 采用泡沫镍填充法制备的贮氢负极比容量可达180 mAh/g、900 mAh/cm<sup>2</sup>. 同时采用泡沫金属填充法制备电极的工艺简单, 设备投资小.

### 3 结 论

1) 通过多孔塑料基体上电镀方法制造了泡沫镍材料. 该工艺操作简单, 成本较低. 所优选的化学镀液稳定, 电镀液分散能力好, 制备的泡沫镍金属厚度均匀, 孔隙率高, 具有较高强度和韧性.

2) 采用泡沫镍作为化学电源的电极基体, 能显著提高活性物质利用率.

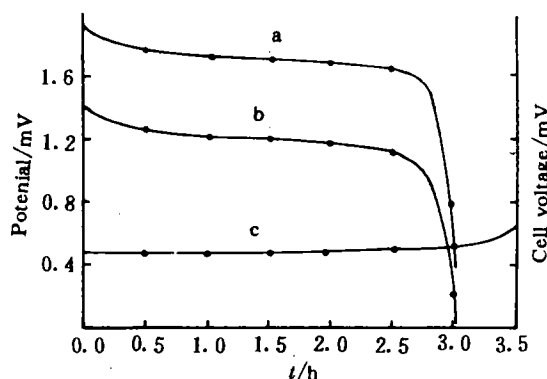


图5 AA型Ni/MH电池放电曲线

a. 正极 b. 槽压 c. 负极

( $I=0.4C$ ,  $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , vs.  $\text{Hg}/\text{HgO}/6\text{N KOH}$ )

Fig. 5 Discharging curves for Ni/MH battery (AA size)

## Preparation Technique of Foamed Nickel by Electrodeposition

He Xihua    Hu Ronghui    Yang Hanxi    Zuo Zhengzhong

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

**Abstract** This paper describes the preparation technique and operation conditions for manufacturing foamed nickel by chemical pretreatment, electrodeposition and heat treatment. The foamed nickel made in this method showed high porosity, uniformity and considerable strength and tenacity, applicable for various secondary battery electrodes.

**Key words** Foamed nickel, Electroless plating, Electrodeposition

### References

- 1 Davies G J, Zhen Shu. Metallic foams; their production, properties and applications. *J. Mater. Sci*, 1983, 18(7): 1 899
- 2 长田纯夫, 上野英俊等. 多孔质金属の開発と应用. 表面, 1989, 27(8): 679
- 3 邬怀仁等. 理化分析测试指南, 高聚物材料性能测试技术分册. 北京: 国防工业出版社, 1988
- 4 查全性等. 电极过程动力学导论, 第2版. 北京: 科学出版社, 1987
- 5 袁诗璞等. 电镀技术. 成都: 四川科学技术出版社, 1986