

电沉积法制备泡沫镍

Electrodeposition for Manufacturing Foamed Nickel

李保山 牛玉舒 (抚顺石油学院应用化学系)

李保山 翟玉春 邵忠才 (东北大学材料与冶金学院)

Li Baoshan Niu Yushu (Fushun Petroleum Institute)

Li Baoshan Zhai Yuchun Shao Zhongcai (Northeastern University)

[摘要] 采用聚胺脂泡沫为基体,经预处理、电镀和烧结还原工艺制备了均匀分布三维网状孔结构的高空隙率泡沫镍,其各项性能均满足二次电池极板材料对泡沫镍的要求。

关键词 泡沫镍 化学镀 电镀 制备

[Abstract] This make use of polyurethane as frame foundation, by pretreatment, electroplating and sinter-reducing, for the preparation of foamed nickel. It has a three-dimension grid structure and shows high porosity, uniforming, considerable strength and tenacity, applicable for second battery electrodes.

Keywords foamed nickel electroless plating electroplating manufacturing

1 前言

泡沫金属是一种新型的工程材料,具有三维的网状结构,空隙率高(40%~98% vol.),比表面积大,具有很多诱人的特性:重量轻、通透性好、能量吸收性强^[1]、热传导率低(大理石程度)^[2],可以吸收低频率的声波,并且具有很好的阻燃性、耐火性、电磁屏蔽性^[3],有些泡沫金属还具有很好的催化性、气敏性等^[4]。因此,用途十分广泛,在能量吸收器、减振器、过滤器、阻焰器、换热器、消音器、多孔电极、Ni-Cd、Ni-H 充电电池、高温填料、电磁屏蔽材料、太阳能转换器、化学工业的催化剂及催化剂载体等方面有着很好的应用前景。

泡沫金属制备方法有多种,如铸造法、烧结法、粉末冶金法、阴极溅镀法、电沉积法、低、高压浸透法^[5]、气相蒸发沉积法等。但采用聚胺脂软泡沫为基体的电沉积法生产的泡沫金属空隙率高、结构均匀、机械性能好,本文对此进行了研究。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

聚胺脂软泡沫(台湾产):厚度2.4mm,空隙率>90%;KMnO₄、CrO₃、H₂SO₄、HCl、SnCl₂·2H₂O、NiSO₄·6H₂O、NH₄Cl、柠檬酸钠、氨水等均为分析纯;0.2g/L PdCl₂1.0% HCl 溶液:用99.99%的纯金属钯溶解于王水中,加热蒸发至干除去硝酸,然后用1.0% HCl 稀释而

成;实验用水皆为一次蒸馏水。

主要仪器有稳压、稳流电源、数字多用电表、生物显微镜等。

2.2 实验方法

泡沫镍的制备步骤:聚胺脂软泡沫 洗涤 一次粗化 二次粗化 敏化 活化 化学镀 电镀 烧结还原 泡沫镍。

借助显微镜观察粗化效果和泡沫镍的结构;用数字多用电表测定电镀过程的电压及电流;泡沫镍的力学性能测试采用在一定宽度 b (mm) 和厚度 d (mm) 的泡沫镍两端施加拉力的方法,利用断裂时的最大载荷 P (N),根据 $\sigma = \frac{P_{\max}}{S} = \frac{P_{\max}}{b \cdot d}$ 测定其抗拉强度。为减小偶然误差,测定结果取五次的平均值。

3 结果与讨论

3.1 预处理

聚胺脂软泡沫为非导体,不能直接电镀,必须在电镀前进行导电处理,又称表面金属化。这一过程包括:粗化、敏化、活化、解胶和化学镀。

3.1.1 粗化

粗化的目的是为了打开泡沫基体的盲孔,使内部孔道畅通,同时在泡沫的内、外表面生成许多亲水基团,并产生一定的粗糙度,有利于下一步骤的处理,这是制造高质量泡沫镍的关键。化学粗化的效果与粗化液成

分、温度、粗化时间等因素有关，粗化后的效果可借助显微镜观察。图1为粗化前、后的泡沫形貌图。可以清楚地看出粗化后盲孔均被打开，且在骨架边缘产生了许多“毛刺”。粗化效果也可以直接用肉眼观察判断，均匀粗化的表面很容易吸附一层水膜。经过多次试验对比，认

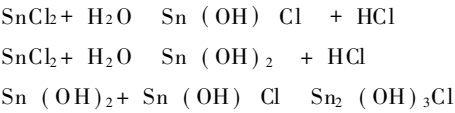
为采用两步粗化效果较好。第一步粗化液配方为： KMnO_4 8.0 g/L， H_2SO_4 ($d=1.83$) 5.0 mL/L，粗化时间10min；第二步粗化液配方为： CrO_3 3 g/L， H_2SO_4 ($d=1.83$) 4 mL/L，室温浸泡24h。



图1 泡沫的形貌图 40 × (a) 粗化前; (b) 粗化后
Fig. 1 Photograph of the foam 40 × (a) before coarsing; (b) after coarsing

3. 1. 2 敏化

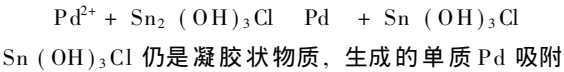
敏化就是在粗化后的泡沫表面上吸附一层具有还原性质的金属离子。实验中选用 SnCl_2 溶液做敏化剂。溶液组成为： $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 20 g/L， HCl (36%) 40 mL/L，锡粒少许。泡沫在敏化液中浸泡5min 左右取出，用流水漂洗，此时发生下列反应：



生成的 $\text{Sn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 是一种微溶于水的凝胶状物质，在泡沫上形成一层均匀的吸附膜，它决定着化学镀成败的一些反应的效果。

3. 1. 3 活化

敏化后的表面再吸附一层具有催化作用的金属粒子，作为化学镀的催化活性中心，使化学镀反应仅在这个表面进行。本实验采用 PdCl_2 溶液作为活化剂，活化反应如下：



在凝胶层中，经实验对比，较好的活化液组成为： PdCl_2 0.2 g/L， HCl (36%) 溶液1.0 mL/L，活化时间5min。活化液可以反复使用多次。

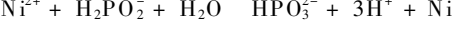
3. 1. 4 解胶

由于活化过程中生成的 Pd 被凝胶层覆盖，故在化学镀之前必须除去表面的胶层，使 Pd 原子露于表面，

起催化作用。本实验采用 NaH_2PO_2 溶液解胶，解胶液组成及工艺条件为： NaH_2PO_2 15 g/L， $\text{pH} 8 \sim 9$ ，温度：25℃，时间：5min。

3. 1. 5 化学镀

在具有催化活性的表面上，利用还原反应，在泡沫表面沉积一层金属层。本实验采用次亚磷酸钠为还原剂，反应为：



生成的 Ni 沉积于泡沫表面，由于 Ni 本身对该反应具有催化作用，所以化学镀可以持续进行，直到达到一定的镀层。化学镀液不稳定，极易分解。所以，本实验中加入一种稳定剂，可使镀液使用10次以上。经优选得化学镀液配方及工艺为：

名称	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	络合剂
含量，mol/L	0.09	0.25	0.54
名称	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	NH_4Cl	稳定剂
含量，mol/L	0.84	1.87	1.3×10^{-5}

镀液的pH 为8.75，温度45℃，时间10min

化学镀后泡沫的结构形貌见图2。

3. 2 电镀

为了获得结构均匀、韧性好的镀层，实验中配制了高分散性、深镀能力强的镀镍液。配方为：

名称	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	添加剂1	H_3BO_3	添加剂2	光亮剂
含量, g/L	113	20	35	30	0.05

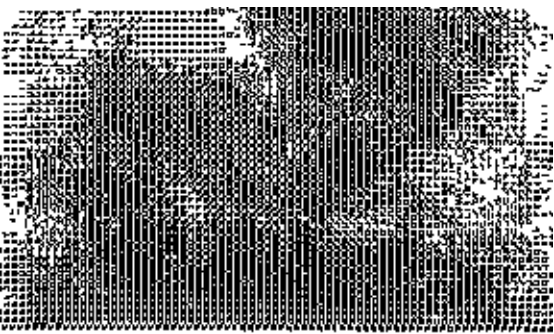


图2 化学镀后泡沫形貌图 100 ×

Fig. 2 Photograph of the foam after electroless plating 100 ×

为了确定电镀的工艺条件,测定了电压、电流随时间的变化情况,见图3。由图3可见,开始通电的2~3min内电压迅速下降,电流迅速增大。这可能是因为化学镀后的泡沫虽然表面沉积了一层金属Ni,但这层Ni并非完整的晶体,其导电性较差。通电后由于电场的使用使微粒状的单质Ni迅速迁移进入晶格,同时由法拉第反应产生的Ni也进入晶格,迅速改善了基体的导电性,电阻迅速减小。

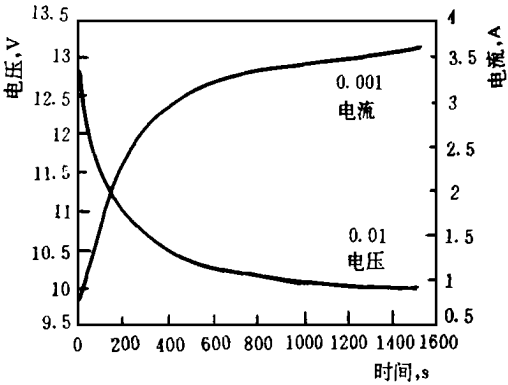


图3 电镀过程中电压及电流的变化

单阴极电极尺寸: 60mm × 60mm

双阳极电极尺寸: 60mm × 60mm × 2

Fig. 3 Variation of the voltage and the electric current with electroplating time

根据这种情况,在正式电镀之前,最好先进行短时间的预电镀,待基体均匀导电后再正式电镀,这样得到

的产品结构更均匀。实验优选的预镀工艺为:在4V电压下电镀2min。电压太高时泡沫易烧焦;电压太低时,产品质量较差。

预镀后在稳流条件下进行正常电镀,实验优选的表观电流密度为 $0.1\text{A}/\text{cm}^2$,时间25min。电流密度太大时,放出 H_2 ,电流效率降低,能耗高;电流密度太低时,电镀时间较长。

另外,电镀过程的温度对电镀层的内应力、镀液分散能力和镀速均有影响。升高温度,镀层内应力减小,产品不出现裂纹且速度加快,但镀液分散能力降低。实验选择在50~55℃下操作。

综合考虑上面的因素,得出最佳的电镀工艺条件为:4V电压下预镀2min,正常电镀的表观电流密度为 $0.1\text{A}/\text{cm}^2$,温度:50~55℃,时间:25min。

3.3 烧结还原

电镀后的泡沫镍很脆,因此必须退火处理。实验中在 N_2/H_2 (1:3)混合气氛下分别于500、600、700、800、900、950℃温度下进行处理,处理后的试样抗拉强度如下:

T, °C	500	600	700	800	900	950
σ_b , MPa	0.85	0.98	1.15	1.32	1.38	样品已变形

上面的数据表明,温度升高,泡沫镍的抗拉强度增大,但高于950℃处理时,样品严重变形,甚至结块。根据电池行业对电极材料的要求,在800℃左右热处理还原较好。

3.4 产品的各项指标测定结果

空隙率: 95%~98% (空隙率= $(V_{\text{表}} - V_{\text{实}}) / V_{\text{表}} \times 100\%$, $V_{\text{实}} = G / \rho_{\text{Ni}}$)

孔径 (mm): 0.15~0.22

比重 (kg/m^3): 195~210

抗拉强度 (MPa): > 1.30

韧性 (室温下反复弯曲不断次数): 8

钎焊性: 在泡沫镍上点焊一个镍片,然后将镍片从泡沫镍上拉下,镍片上可看出明显的熔斑;

孔结构: 分布均匀。

以上指标表明本方法制备的泡沫镍完全满足电池极板材料的要求。

4 结论

在优质聚胺脂软泡沫基体上,用电镀法可制备出高质量的泡沫镍。经优选的化学镀液稳定,电镀液深镀能力和分散能力好,产品结构分布均匀、空隙率高,具有很好的抗拉强度和韧性。

(下转第24页)

之后，反应率已接近100%，而双键 的反应率仅为83.28%，经历250℃，150min的后固化，双键 的反应率仍只有89.34%。由此可见上述树脂体系中 BMI 分子中的双键反应率的提高，需要借助于提高固化反应温度，增加固化反应时间，或者寻找适合的催化剂进行催化固化，此项研究正在进行之中。

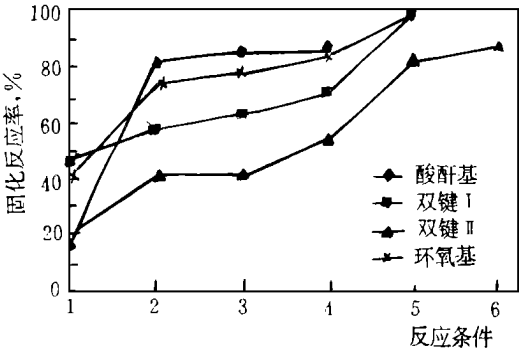


图2 四种基团在不同固化条件下的反应率
Fig. 2 Cure reaction rate of four functional groups under different cure conditions

为了防止活性单体的高温挥发，在凝胶化温度125℃之前，设置了80℃和100℃两个台阶。另外，树脂体系在进行固化反应之前，在室温下放置过夜，可达到凝胶态，这样也可避免活性单体的高温散失。根据热分析和原位红外光谱的研究结果，确定了双马树脂体系的固化工艺如下：80℃/1h+100℃/1h+120℃/1h+170℃/1h+200℃/4h以及250℃/4h的后处理。经研究得到的BMI树脂体系的性能如表3所示，其综合性能可以满足复合材料的缠绕成形及树脂传递模塑成形的要求，是一种具有实用价值的、用途广泛的树脂体系。

表3 BMI树脂体系的性能

Table 3 Properties of BMI resin system

项目	性能
外观	红棕色透明液体
密度, g/cm ³	1.27
粘度 (CP) 室温	520
170℃ 凝胶时间, s	38
可稀释性	DMF、THF、丙酮等
贮存期, h	168
拉伸强度, MPa	50.7
断裂伸长率, %	2.6
弯曲模量, GPa	3.1
热分解温度, °C	375
玻璃化转变温度, °C	218
固化反应热焓, J/g	90.29

4 结论

利用差示扫描量热法 (DSC) 可以获得树脂的固化温度, 而原位红外光谱技术可以提供固化反应过程中各组分的反应程度与时间的相互关系。两者相互结合是确定树脂固化工艺参数的一种有效的方法。本文通过这种方法确定了理想的固化工艺, 获得了满意的结果。

参考文献

1 刘润山, 范和平. 高分子材料科学与工程, 1991, (5): 8
2 黄发荣等. 热固性树脂, 1993, 8 (1): 33
3 Chaudhari, M. A., et al. SAMPE J., 1985. 21: 17
3 施燕萍. 北京航空航天大学硕士学位论文, 1996

稿件收到日期: 1997. 3. 8

张复盛, 男, 1943年9月生, 副教授。联系地址: 北京市北京航空航天大学104教研室 (邮编100085)。

(上接第39页)

参考文献

1 G. J. Davies, Shu Zhen. J. Mater. Sci., 1983, 18: 1899 ~ 1911
2 长田 纯夫, 秋山 茂等. 表面 (日), 1989, 27 (8): 679
3 黄福祥, 金吉琰等. 功能材料, 1996, 27 (2): 147
4 张流强, 常富华. 功能材料, 1996, 27 (1): 88
5 马立群, 何德坪. 材料研究学报, 1994, 18 (1)

稿件收到日期: 1997. 3. 14.

李保山, 男, 1964年2月生, 讲师。联系地址: 辽宁省抚顺市抚顺石油学院应用化学系 (邮编113001)。

F-119发动机复合材料风扇叶片

F-119发动机是美国第四代战斗机 F-22用的高性能发动机, 为了降低生产成本, 减轻重量, Dow 化学公司与联合技术公司合作开发了复合材料风扇叶片来代替其钛合金叶片。制成的整体叶片表面光滑, 代替钛合金叶片可减重约7kg。

(张宏伟)