

喷射电沉积制备泡沫镍实验研究

陈劲松¹ 黄因慧² 田宗军² 刘志东²

1. 淮海工学院,连云港,222005 2. 南京航空航天大学,南京,210016

摘要:提出了一种制备泡沫镍的新方法——喷射电沉积法。该方法基于高电流密度容易生成多孔枝晶沉积层的原理,制备了具有简单形状的泡沫镍试样。研究了相关工艺参数(电解液成分、电流密度、电解液喷射速度等)对泡沫镍试样的微观结构影响,结果表明:多孔沉积层的孔壁由枝晶构成,孔壁围成了孔洞,孔隙率在 30%~70%之间;随着电流密度的增大,泡沫镍的孔隙率逐渐减小;随着电解液喷射速度的提高,泡沫镍的孔隙率逐渐增大。

关键词:泡沫镍;喷射电沉积;孔隙率;电流密度

中图分类号:TG153 **文章编号:**1004—132X(2011)17—2084—04

Experimental Research on Jet Electrodeposited Porous Nickel

Chen Jinsong¹ Huang Yinhui² Tian Zongjun² Liu Zhidong²

1. Huaihai Institute of Technology, Lianyungang, Jiangsu, 222005

2. Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 210016

Abstract: A new nickel foam preparation method—jet electrodeposition was presented. This method was based on principle of high current density easily built porous dendrite deposition layer, the examples with simple sharp were prepared. Effects of the relevant process parameters such as electrolyte composition, current density and electrolyte jet speed on microstructure of the sample were studied. The results indicate that hole wall in porous electrodeposition layer is constituted by dendrite. the porosity of examples ranges from 30%~70%. the porosity of porous nickel increases with increasing in current density and decreasing in electrolyte jet speed.

Key words: porous nickel; jet electrodeposition; porosity; current density

0 引言

泡沫镍是一种具有丰富立体孔隙结构的功能材料。作为碱性电池及燃料电池的极板材料,它可大大提高电池容量^[1];作为碱性水电解电极材料,它具有比普通纯镍更高的析氢电催化活性^[2]。目前,泡沫镍的制备方法可分为液相法^[3]、固相法^[4]、气相法^[5]以及电沉积法^[6]等,它们都是利用气泡或者发泡剂来形成孔洞的,制备工序多,成本

也较高。本文提出采用喷射电沉积法来制备泡沫镍。与其他方法相比,喷射沉积生成的泡沫组织完全是自组织原位生长的,没有其他辅助材料的介入^[7]。将喷射沉积工艺与快速成形技术相结合,可以直接制备出所需形状、尺寸的泡沫金属成品,工艺简单,成本低廉。

1 实验原理及方法

1.1 实验原理

喷射电沉积原理是:电解液从阳极高速喷射到阴极,在电解液覆盖区域,阴极与阳极构成电流

收稿日期:2010—07—19

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50575104);淮海工学院自然科学基金资助项目(Z2009003)

[5] Karp E, Parkkonen L, Vigário R. Denoising Single Trial Event Related Magnetoencephalographic Recordings[C]//Independent Component Analysis and Signal Separation, 10th Conference ICA 2009, New York, Springer, 2009, LNCS 5441: 427-434.

[6] Mørup M, Madsen K H, Hansen L K. Shifted Independent Component Analysis [C]//Independent Component Analysis and Signal Separation, 7th Conference ICA 2007, New York: Springer, 2007, LNCS 4666:89-96.

[7] Särelä J, Valpola H. Denoising Source Separation

[J]. Journal of Machine Learning Research, 2005, 6 (1):233-272.

[8] Ypma A. Learning Methods for Machine Vibration Analysis and Health Monitoring [D]. Delft: Delft University of Technology, 2001. (编辑 苏卫国)

作者简介:陈晓理,男,1984年生。西北工业大学航空学院硕士研究生。主要研究方向为机械故障诊断与健康监控。王仲生,男,1946年生。西北工业大学航空学院教授。姜洪开,男,1972年生。西北工业大学航空学院副教授。王峰,男,1983年生。塔里木油田塔西南勘探开发公司通讯工程部助理工程师。

回路产生电沉积,其他区域不产生沉积。喷嘴选择性移动可以直接成形。电沉积一层后,提升喷嘴,再沉积第二层,直至沉积到所需高度。电解液喷射方式减小了阴极表面附面层的厚度,提高了阴极过电位,故可以采用很高的电流密度进行电沉积。电流密度很高时,沉积速度很快,阴极附近将严重缺乏金属离子,导致阴极界面上各点生长速度不同。生长速度快的生长点容易俘获更多的金属离子使生长趋势愈加明显,周围生长速度慢的生长点则很难获得金属离子,生长停滞甚至萎缩,从而形成多支叉的枝晶,枝晶相互靠拢、交叉,逐渐形成了泡沫结构。

1.2 实验方法

阳极采用质量分数为 99.996% 的高纯度电解镍。采用石墨板作为阴极。实验前,分别对镍和石墨进行打磨、酸洗、水洗等处理以除去表面污渍。选用的药品均为分析纯级别,用去离子水配制。具体配方如表 1 所示。

表 1 电解液配方

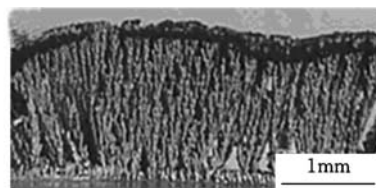
		槽 A	槽 B	槽 C
浓度 (g/L)	NiSO ₄ · 6H ₂ O	100	150	200
	NiCl ₂ · 6H ₂ O	40	40	40
	H ₃ BO ₄	38	38	38
pH 值		4.0	4.0	4.0
Ni ²⁺ (mol/L)		0.43	0.57	0.70

采用断面测量法计算泡沫镍的孔隙率,步骤如下:首先对泡沫镍试样断面进行抛光处理以获得光亮表面,然后采用视频采集系统对其进行拍照,使用孔隙率分析软件对所得图像进行分析,计算出断面上规定面积 S 内的孔隙像素面积 N ,由 N/S 获得孔隙率。采用 HIROX 公司的 KH-7700 型 3D 电子显微镜对沉积层的表面形貌、微观组织结构进行分析。

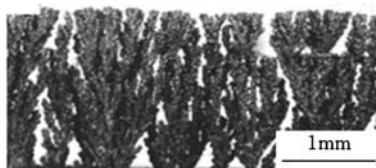
2 实验结果及分析

2.1 电解液成分对多孔枝晶层的形貌影响

采用表 1 所示的电解液分别进行实验,其中电解液喷射速度 $v = 2\text{m/s}$,电流密度 $J = 60\text{A/dm}^2$ 。不同电解液得到的多孔枝晶形貌如图 1 所示。采用槽 A 制备的枝状晶具有明显线状特征(图 1a),其特征为有生长主干,没有侧枝或者侧枝很短,呈平行生长。采用槽 B 制备的枝晶为典型枝晶型(图 1b),表现为各向异性生长的主干枝,在主干枝两侧生长有大量的二次枝,在二次枝上有时还会生长出三次枝和四次枝。采用槽 C 制备的枝晶为分形枝晶型(图 1c),其生长前端有连续的具有随机和自相似的特征分叉^[8]。



(a)槽 A



(b)槽 B



(c)槽 C

图 1 不同浓度配方的电解液中下多孔枝晶层的组织形貌

枝晶的形成由生长界面稳定性遭到破坏而引起,高的电流密度和电解质浓度很容易加剧电解液浓度梯度,造成生长界面不稳定性增强,晶核容易长大,促进了枝晶的生长,所以采用槽 B 制备的枝状晶会出现二次枝、三次枝。当电解液浓度较低时,析氢反应明显,气泡量增多。气泡在阴极界面生成、黏附、聚集、膨胀,最后脱离阴极,一系列反应起着对电解液搅拌的作用,使得阴极界面原先不均匀的结晶生长点变得相对均匀,枝晶沿主干生长,侧枝很少,所以采用槽 A 制备的枝状晶的形貌分叉生长,二次枝现象不明显,成长的主干比较平行^[9]。

进一步研究发现,多孔沉积层的孔壁由枝晶构成,孔壁围成了孔洞。这是因为气泡附着在电极的表面,金属离子只能在气泡的间隙中沉积形成枝晶。研究还发现,当镍离子浓度增加时,泡沫镍的孔径逐渐变小,分析认为,增加镍离子浓度在一定程度上加速镍离子的沉积速度,金属镍在气泡之间的沉积速度加快,使得气泡刚形成时即被沉积的镍所包围,导致镍沉积层泡沫组织孔径有所减小。

2.2 电流密度对多孔枝晶层的形貌影响

采用槽 A 的电解液,电解液喷射速度为 2m/s 时不同电流密度下获得的多孔枝晶形貌如图 2 所示。随着电流密度的提高,枝状晶结构逐渐由指状形枝向典型枝晶转化,直至发展成线状形枝晶。分析认为电沉积过程包括无外场的固/液结晶形

核以及外电场作用下的沉积结晶形核两个过程。随着电流密度的提高,电场作用下沉积结晶形核的作用愈强,无外场的固/液结晶形核则受到抑制,此时形成的枝晶组织向上生长的趋势愈发明显,侧枝很少,形成了线状形枝晶形态。测试表明,随着电流密度的提高,孔隙率逐渐减小。电流密度分别为 $60\text{A}/\text{dm}^2$ 、 $70\text{A}/\text{dm}^2$ 、 $80\text{A}/\text{dm}^2$ 时获得多孔枝晶层的孔隙率分别为 68.3% 、 51.2% 、 38.7% 。

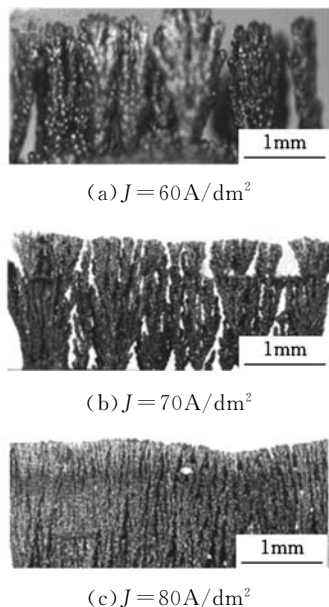


图 2 不同电流密度下多孔枝晶层形貌

图 3 所示为电流密度分别为 $60\text{A}/\text{dm}^2$ 、 $70\text{A}/\text{dm}^2$ 、 $80\text{A}/\text{dm}^2$ 时获得的泡沫镍薄膜表面形貌,可以看出,薄膜的孔径逐渐缩小。分析认为,电流密度越高,极化现象越强烈,当极化电位达到氢气的析出电位时发生析氢反应,造成了大量气泡聚集在电极表面,气泡数量越多,孔径就越小。

2.3 电解液喷射速度对多孔枝晶层的形貌影响

采用槽 A 的电解液,电流密度为 $60\text{A}/\text{dm}^2$ 时获得的泡沫镍的形貌如图 4 所示。当电解液喷射速度为 $1\text{m}/\text{s}$ 时,沉积层表面由粗大的枝晶组成,枝晶之间存在一定的缝隙和孔洞。当电解液喷射速度增大到 $1.5\text{m}/\text{s}$ 时,孔洞分布也显得相对均匀。当喷射速度超过 $2\text{m}/\text{s}$ 后枝晶形态逐渐稀疏,孔隙率也相应增大,此时孔隙率约分别为 50.2% 、 61.2% 、 67.2% 。孔隙率逐渐增大的原因在于:随着电解液喷射速度的提高,液流对阴极表面的冲击作用强烈,造成离子在阴极表面吸附困难,还会使尚未完全被金属基质嵌合牢固的金属离子在液流冲击作用下脱离阴极表面,从而导致泡沫组织孔洞增加。

图 5 所示为电解液喷射速度分别为 $1\text{m}/\text{s}$ 、

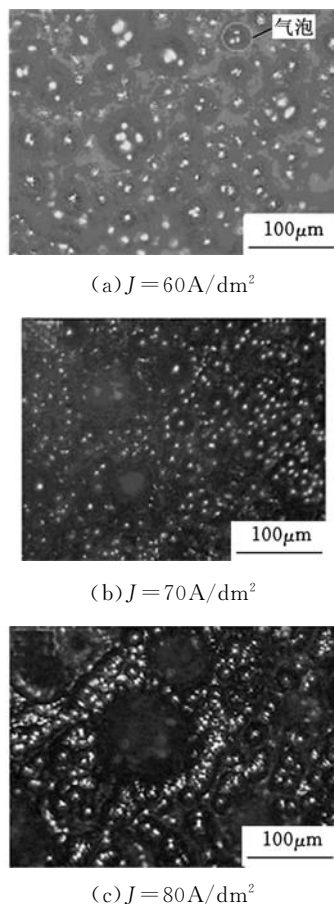


图 3 不同电流密度下泡沫镍薄膜形貌

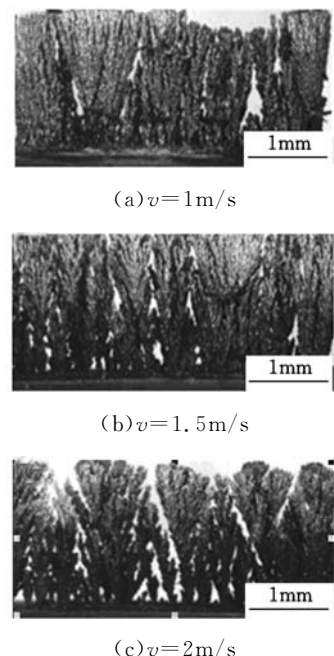
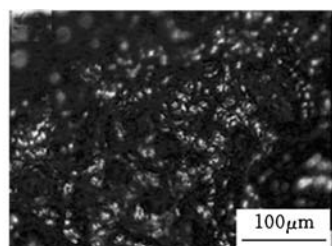


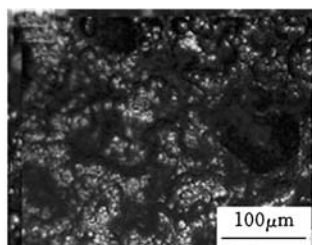
图 4 不同电解液喷射速度下多孔枝晶层形貌

$1.5\text{m}/\text{s}$ 、 $2\text{m}/\text{s}$ 时获得的泡沫镍薄膜表面形貌。随着电解液喷射速度的提高,沉积层的孔径明显增大,电解液喷射速度的提高加速了气泡间的凝聚,从而使气泡增大,沉积层的孔径也相应增大。

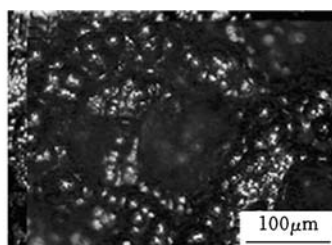
图 6 所示为采用电解液喷射沉积法直接制备的一组具有不同形状的泡沫镍样品。目前制备的



(a) $v=1\text{m/s}$



(b) $v=1.5\text{m/s}$

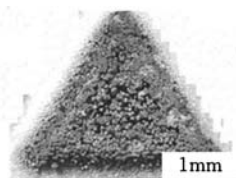


(c) $v=2\text{m/s}$

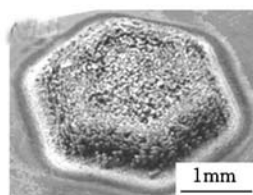
图5 不同电解液喷射速度下泡沫镍薄膜形貌



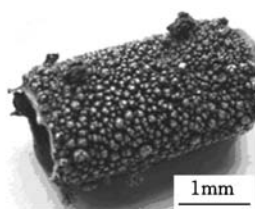
(a)



(b)



(c)



(d)

图6 泡沫镍样品

泡沫镍样品孔隙率一般在 30%~70%，这与市场上出售的泡沫镍产品的孔隙率(90%以上)虽然还有一定的差距，还有待进一步完善，但其成本较低，具有一定的商业前景。

3 结论

(1)喷射电沉积法制造泡沫镍可以制备出具有一定孔隙率的泡沫镍材料，具有工艺简单、成本低廉等优点。

(2)自行设计研制了喷射电沉积装置，采用该

装置制备了具有简单形状的泡沫镍样本，样本的孔隙率在 30%~70%之间，与市场上出售的泡沫镍相比还有一定差距，有待进一步改进。

(3)泡沫镍薄膜的多孔沉积层的孔壁由枝晶构成，孔壁围成了孔洞。在其他工艺参数一定的情况下，随着电流密度的提高，泡沫镍的孔隙率逐渐减小；随着电解液喷射速度的提高，泡沫镍的孔隙率逐渐增大。

参考文献:

- [1] Zhao C Y, Tassou S A, Lu T J. Analytical Considerations of Thermal Radiation in Cellular Metal Foams with Open Cells[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2008, 51(3): 929-940.
- [2] Zhang Bo, Chen Tianning. Calculation of Sound Absorption Characteristics of Porous Sintered Fiber Metal[J]. Applied Acoustics, 2009, 70(2): 337-346.
- [3] Chen L J, Li T, Li Y M, et al. Porous Titanium Implants Fabricated by Metal Injection Molding[J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2009, 19(5): 1174-1179.
- [4] Carolin K. Foam Formation Mechanisms in Particle Suspensions Applied to Metal Foams[J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 495(2): 227-235.
- [5] Hideo N. Fabrication, Properties and Application of Porous Metals with Directional Pores[J]. Progress in Materials Science, 2007, 52(7): 1091-1173.
- [6] Chen J S, Huang Y H, Liu Z D, et al. Jet Electrodeposition Oriented by Rapid Prototyping [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2005, 15(s3): 241-247.
- [7] 陈劲松,黄因慧,田宗军,等. 喷射电沉积快速成形定域性实验研究[J]. 中国机械工程, 2006, 17(13): 1408-1410.
- [8] 刘志东,王景丽,陈劲松,等. 喷射电沉积多孔镍[J]. 材料科学与工程学报, 2008, 26(6): 869-873.
- [9] 田宗军,王桂峰,陈劲松,等. 金属镍电沉积中枝晶的分形生长[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(1): 167-170.

(编辑 苏卫国)

作者简介:陈劲松,男,1977年生。淮海工学院机械工程学院讲师。主要研究方向为特种加工。发表论文20余篇。黄因慧,男,1946年生。南京航空航天大学机电学院教授、博士研究生导师。田宗军,男,1971年生。南京航空航天大学机电学院副教授。刘志东,男,1966年生。南京航空航天大学机电学院教授。