

# 电沉积制备镍箔的 SEM 形貌和抗拉强度

刘宇星, 郭占成, 卢维昌, 段岳

(中国科学院过程工程研究所, 北京 100080)

**摘要:**研究了电沉积法制取镍箔的实验条件,并对不同条件下得到的镍箔表面、断面 SEM 形貌以及抗拉强度进行了分析.结果表明,动态条件下电沉积镍箔,能够显著提高其极限电流密度,此时 SEM 形貌显示沿电沉积箔的厚度增长方向,纯镍箔的晶粒逐渐增大.加入 5 g/L 糖精能够有效细化晶粒,并使镍箔表面更加光亮,其抗拉强度也有所提高.

**关键词:**电沉积;镍箔;SEM 形貌;抗拉强度

中图分类号: TG115.21+3

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2004)04-0340-07

## 1 前言

镍箔表面光洁度高,具有良好的耐蚀性能和机械性能,可作为磁屏蔽、高储能密度碱性蓄电池电极骨架、磁载体、面电阻、铁芯、装饰品、防水用品等材料,经过处理还可作为防火、防潮、防磁的新型包装材料.制备镍箔常用的方法是轧制法和电沉积法,但轧制法能耗高,且厚度越薄成本越高.电沉积法以金属滚筒为阴极,在含有镍离子的电解液中,一边使镍箔沉积在旋转的滚筒表面,一边依次剥离,可实现连续生产.电沉积法一次成型,流程短,产品规格易于调控,并且成本与厚度关系不大.因此,近年来国内外专家一直致力于这方面的研究<sup>[1-6]</sup>.

Klement 等<sup>[1]</sup>采用脉冲电沉积技术制备纳米晶镍,所用的阳极电解液,阴极为钛板,基础电解液组成为(g/L): NiSO<sub>4</sub> 300, NiCl<sub>2</sub> 45, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 45, 并加入糖精(邻磺酰苯酰亚胺)作为应力消除剂和晶粒细化剂. Cziraki 等<sup>[2]</sup>利用直流电镀技术也得到了纳米晶镍箔,并讨论了细晶粒结构对电沉积过程中微晶的某些物理性质的影响.

国内方面,熊毅等<sup>[4]</sup>研究了脉冲频率、占空比、电流密度及糖精对镀层晶粒尺寸的影响.结果表明,镀层晶粒尺寸随脉冲频率、平均电流密度的增大而减小,随占空比的增大而增大.他们还利用自行研制的高速喷射电沉积装置电沉积镍<sup>[5]</sup>,研究了电流密度与沉积速率的关系,并将所得沉积层与槽镀沉积层进行了比较.中科院过程工程研究所(前化工冶金研究所)卢维昌与邯郸矿务局合作开发出“电铸成型铁箔带”生产技术,已于 2000 年 10 月完成工业性试验,并已申请国家发明专利<sup>[7]</sup>.该方法采用电解成型技术,以工业纯铁箔或低碳钢为可溶性阳极,金属钛为阴极,氯化亚铁水溶液为电解液,通过连续生长连续剥离的方法生产出具有优良机械性能和电磁性能连续铁箔带.此工艺也同样适用于生产镍箔.北京有色金属研究总院 1994 年申请了一项专利<sup>[8]</sup>,用电沉积法生产镍箔.该方法以电解镍为阳极,以可旋转的钛滚筒为阴极,在阴极的旋转下进行电解沉积.电解液组成为 NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 240~360 g/L, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 8~40 g/L, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 30~45 g/L, pH 值为 1.8~3.4.

本工作主要研究了电沉积法制取镍箔的实验条件,并通过对镍箔的 SEM 形貌分析,研究了实验条件对镍箔的微观结构及其抗拉强度的影响.

收稿日期: 2003-07-22, 修回日期: 2003-11-24

基金项目: 国家杰出青年基金的资助(批准号: 50225415)

作者简介: 刘宇星(1979-), 男, 江西省永新县人, 硕士, 化学工艺专业.

## 2 实验

### 2.1 电解液组成及实验条件

实验用电解液的基本组成为(g/L):  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  300,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  30,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  40,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaSO}_4$  0.25, pH 为 3.0, 温度  $65^\circ\text{C}$ .

所用试剂均为分析纯, 以去离子水配制, 用  $\text{pH}_{\text{DZ}}-01$  笔型酸度计跟踪测量电解液的 pH 值, 并用稀硫酸调节溶液 pH 值在  $3.0 \pm 0.1$  范围内变化.

实验以 99% 钛板为阴极, 99% 镍板为可溶性阳极, 两极板表面均匀涂覆一层室温硫化橡胶以保持电绝缘, 只露出中央一部分作为反应表面. 两极板大小相同, 平行相对放置于电解液中. 钛板使用前预先用氢氟酸进行表面处理.

### 2.2 静态电沉积

实验采用 ZDA 型硅整流器(10A/12V)作为电解电源, 电流密度为  $0.1 \text{ A/cm}^2$ , 在静态条件下电沉积 30 min, 然后将阴极钛板取出, 剥下表面沉积的镍箔(厚约  $60 \mu\text{m}$ ), 将钛板表面清洗干净后继续实验. 溶液量约 2 L, 电极板大小为  $5 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ .

### 2.3 动态电沉积

实验采用硅整流器(40A/12V)作为电解电源, 电流密度从  $0.1 \text{ A/cm}^2$  逐渐增大, 每次增加幅度为  $0.1 \text{ A/cm}^2$ , 能够成箔的最大电流密度为极限电流密度. 电解液通过循环泵从两极板间稳定流过, 沉积时间视电流密度而定, 以保证得到镍箔厚度理论值为  $60 \mu\text{m}$ .

### 2.4 含添加剂的电沉积

电解液中糖精( $\text{C}_6\text{H}_4\text{CONNaSO}_2$ )浓度为  $5 \text{ g/L}$ , 在动态条件下进行电沉积实验. 控制镍箔厚度约为  $60 \mu\text{m}$ .

### 2.5 测试方法

SEM 电镜分析镍箔表面及断面的晶粒组织形貌; Zwick-005 型电子万能测试机测定镍箔的抗拉强度.

## 3 结果与讨论

### 3.1 镍阳极的钝化行为

为了维持电沉积过程的正常进行, 电解液中各组分的浓度必须保持稳定. 在一般情况下, 可溶金属阳极的阳极反应总是以金属镍氧化并以离子状态转入溶液中为主, 阳极极化越大, 金属阳极溶解的速度也越大. 但有时也会出现反常情况, 即随着极化的增加, 金属溶解速度不但不增加, 反而急剧下降, 这种现象称为阳极钝化. 此时溶液中镍离子的浓度会持续下降, 对于实现连续电沉积非常不利. 为此, 必须先研究镍阳极的钝化行为.

图 1 为电解过程中电解液镍离子浓度及阴极电流效率随电解时间的变化趋势. 由图可以看出, 随着电沉积过程的进行, 镍离子的浓度基本稳定在  $70 \text{ g/L}$  左右, 且阴极电流效率均在 97% 以上, 这说明对于实验采用的镍阳极, 阳极钝化不明显, 从而保证了电沉积过程能够连续正常地进行.

### 3.2 极限电流密度

金属成箔的最大电流密度称为极限电流密度. 极限电流密度主要取决于镍离子在阴极表面的传递速度. 为此在不同的流速下研究了电沉积的极限电流密度. 当电流密度较大时, 电沉积过程主要为扩散控制, 当电流超过极限电流密度时, 由于电沉积表面的镍离子供应不足, 造成镍箔表面

质量急剧下降,甚至出现空洞或者烧焦现象. 因此,极限电流密度是一定条件下电沉积过程所能达到的最大电流密度,也是工业生产中生产效率的最大值. 图2是不同流速下测得的电沉积镍箔极限电流密度的变化趋势,随着电解液流速的增大,极限电流密度也随之增大.

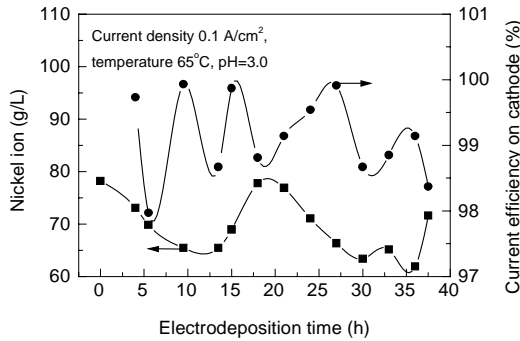


图1 镍离子浓度和阴极电流效率随电解时间的变化  
Fig.1 Dependence of conc. of nickel ion and current efficiency of cathode on the time of electrodeposition

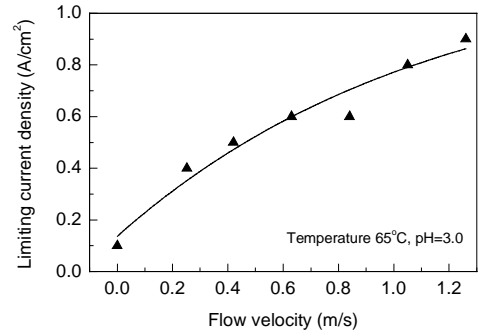
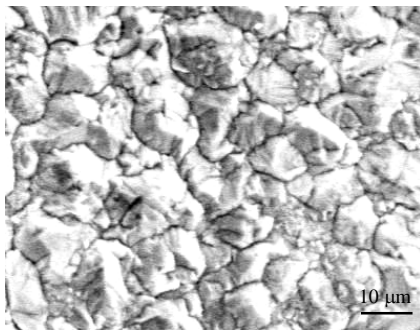


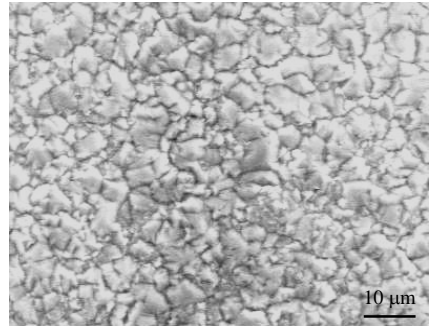
图2 极限电流密度随流速的变化  
Fig.2 Effect of flow velocity on limiting current density

### 3.3 表面微观形貌

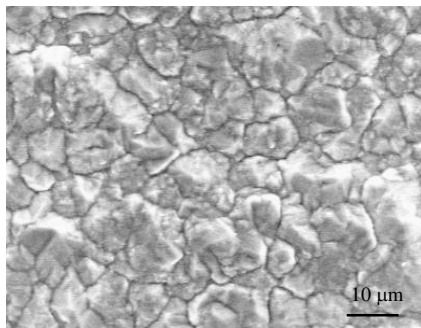
图3是不同条件下镍箔的表面SEM形貌图. 对比(a), (b)两图可以看出,在动态条件下,镍箔表面晶粒明显趋于细小,且分布也较均匀. 这是由于电解液的流动加速了其中电荷的定向转移,使



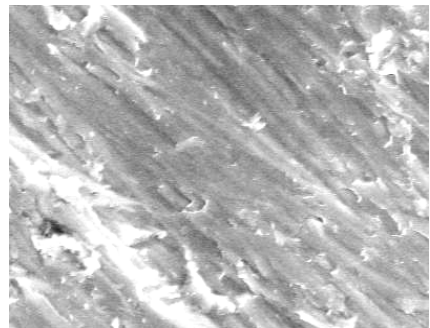
(a) Static electrodeposition,  $0.1 \text{ A/cm}^2$



(b) Dynamic electrodeposition (0.84 m/s),  $0.1 \text{ A/cm}^2$



(c) Dynamic electrodeposition (0.84 m/s),  $0.6 \text{ A/cm}^2$



(d) Surface near to the titanium substrate

图3 不同电流密度下电沉积镍箔表面SEM形貌图  
Fig.3 SEM morphology of nickel surface in different current densities

电沉积过程中晶核的生成速率大大增加,因此晶粒显著变小.从图 3(b), (c)可以看出,随着电流密度的进一步增大,镍箔晶粒又增大.这是由于电流密度增大时,晶核的形成速度与晶粒的生长速度同步增加,两者的效应互相抵消.图 3(d)为靠着钛板基底表面,可以看出表面有许多原来钛板上的磨痕,说明在电沉积的初期,晶粒的生长受基底的影响比较大.

电结晶与一般的结晶过程不同<sup>[7]</sup>.一般来说,它分为两个阶段:晶核的产生和晶粒的生长.晶粒的大小取决于两个过程相互竞争的结果.若晶核形成的速度较大,晶粒生长的速度较小,则生成细小的晶体;反之,若晶核生成的速度较小,而晶粒生长的速度较大,则形成粗粒的晶体.

在平衡电位下, $\text{Ni}^{2+}$ 的还原速度与 Ni 的氧化速度相等,镍的晶核不可能产生.只有在阴极极化的条件下产生一定的电场作用,才能产生镍的晶核.所以,电结晶需要一定的过电位.电结晶中的过电位类似于一般结晶过程中的过饱和度,而且过电位越大,金属的晶核越容易生成.

在静态条件下,电流密度很小,金属离子在阴极上还原的数量不多,吸附原子的浓度较小,而且金属表面存在的生长点也不多,因此吸附原子在电极表面的扩散相当困难,于是有条件从容不迫地进入晶格,晶粒长得比较大.在动态条件下,由于吸附原子表面扩散的距离缩短了,因而表面扩散变得容易了,来不及规则地排列在晶格上.吸附原子在晶体表面上的随意堆砌,使局部地区的晶粒不可能得到充分的生长,所获得的晶粒自然细小.但是,当电流密度增大时,尽管金属表面存在的生长点增多,但吸附原子浓度又逐渐变小,表面扩散慢,吸附原子又有足够时间规则地排列在晶格上,因而晶粒又变大,这种情况下,表面扩散控制着整个电结晶的速度.

### 3.4 断面微观形态

图 4 是镍箔的断面照片,可以清楚地看出断面晶粒大小呈阶梯状分布,靠近钛板基体表面晶粒较细,随着沉积的进行,晶粒尺寸逐渐增大.这是由于随着电沉积地进行,金属离子进行电生长的实际表面面积在不断增长,使沉积金属表面的真实电流密度有所降低,因此形成了这种阶梯状

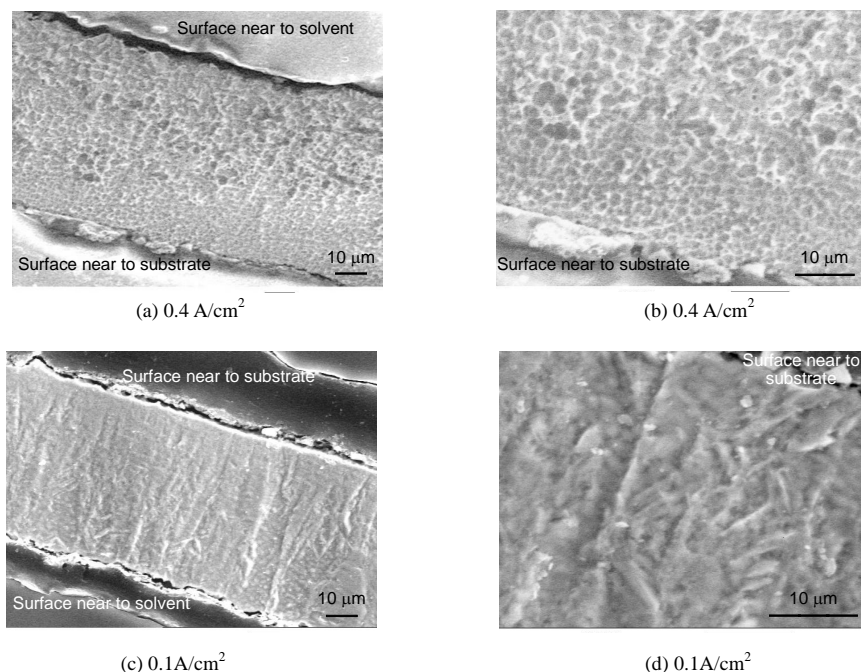


图 4 动态电沉积镍箔 SEM 断面形态

Fig.4 SEM morphology of section surface of nickel by dynamic electrodeposition

的分布规律. 从图还可以看出沿厚度方向出现了类似枝状结晶, 这表明电沉积总是沿着几个优先沉积的方向进行.

### 3.5 添加剂的作用

图 5 为加入添加剂前、后的镍箔表面形貌图. 对比可以看出, 添加糖精后, 电沉积镍箔表面的晶粒组织明显变得更加细密平整, 而且单个大晶粒内包含多个亚晶粒. 这主要是由于两方面的原因, 一是加入有机添加剂后, 由于它们在电极表面上的吸附, 增大了电化学反应的阻力, 使电化学反应变得困难, 即电化学极化增大, 有利于晶核的生成, 有利于获得细小的晶粒. 二是加入添加剂后, 它能优先吸附在某些活性较高、生长速度较快的晶面上, 使金属进入这些位置的速度下降, 从而各个晶面的生长速度趋于平衡, 形成结构致密、定向排列整齐的晶体<sup>[8]</sup>.

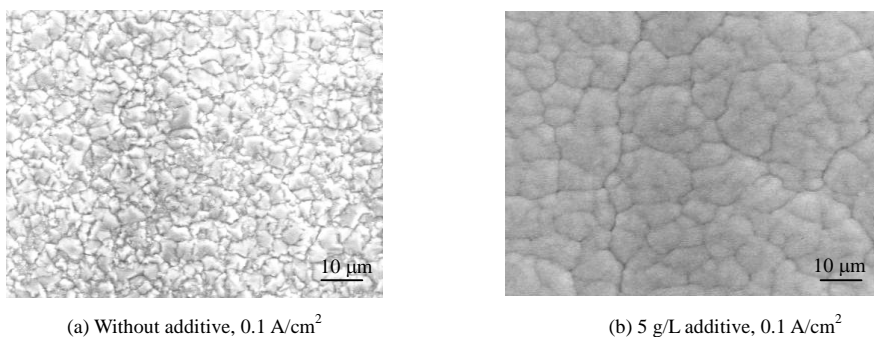


图 5 添加剂对镍箔 SEM 表面形态的影响  
Fig.5 Effect of additive on the SEM morphology of nickel foil

### 3.6 晶粒生长过程

从图 6 可以看出, 在电沉积镍的表面存在着大量的生长中心. 当阴极覆盖了光亮剂时, 阴极极化就增加, 并抑制了镍的沉积, 晶体停止生长而产生新的晶核. 此新的晶核不久又被光亮剂覆盖, 再产生新的结晶中心. 如此不断继续下去, 就产生了大量的结晶中心, 从而获得了具有光泽的细晶粒结构.

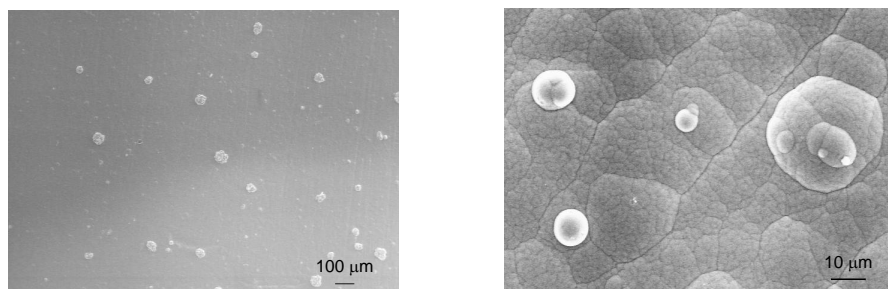


图 6 电沉积镍表面结晶中心  
Fig.6 SEM morphology of electro-crystalline cores

图 7 显示了在添加剂(糖精)存在的情况, 金属表面结晶中心的生长过程. 图 7(a)中, 新的结晶中心在沉积表面上刚刚生成并初步长大. 图 7(b)显示, 在原来的生长中心上, 继续叠加了新的沉积层, 并且这些沉积层大致都是呈圆形, 这说明镍晶粒的沉积已经趋于各向同性, 即各个晶面的生

长速度大致相同. 图 7(c)可以看到多层的晶粒结构近似于塔尖型生长, 其中最小的晶粒约为  $1 \mu\text{m}$ .

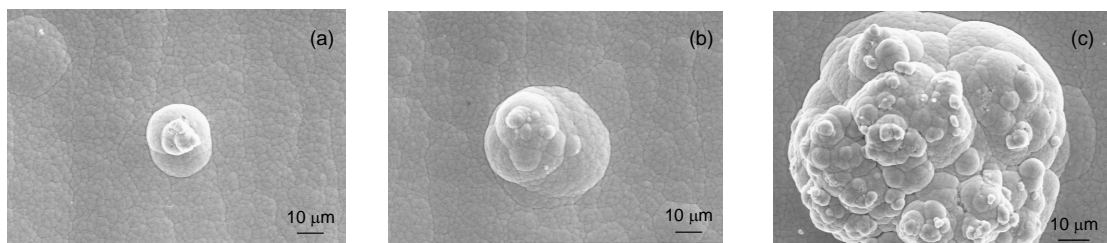


图 7 电沉积晶粒生长过程

Fig.7 SEM morphology of the growth of electro-crystalline cores

### 3.7 抗拉强度

在镍箔的实际运用中, 抗拉强度是极为重要的力学性能参数. 不同条件下镍箔的抗拉强度如图 8 所示. 从图可以看出, 在静态条件下, 镍箔的抗拉性能较差, 这是由于微观结构中晶粒的杂乱分布以及大小不一而导致的. 而在动态条件下抗拉强度有了显著提高, 并且在添加糖精后, 抗拉强度可以达到 900 MPa. 随着电流密度的增大, 抗拉强度稳步增长. 这是由于电流密度增大后, 晶粒变得更为细小, 相互之间的距离也随之变小, 因此彼此的作用力增大. 因此, 用细化晶粒的方法可以有效地提高镍箔的抗拉强度.

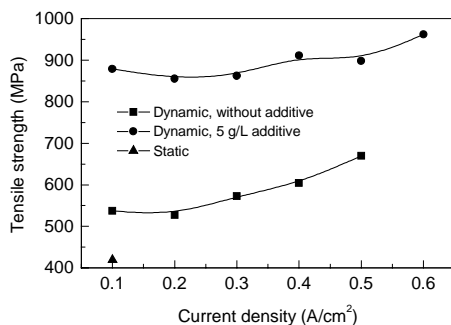


图 8 不同条件下抗拉强度随电流密度的变化  
Fig.8 Dependence of tensile strength on current density under different conditions

## 4 结论

(1) 动态条件下电沉积镍箔, 能够显著提高其极限电流密度, 是提高生产效率的主要技术措施之一.

(2) 静态电沉积得到的镍箔, 晶粒细碎而不均匀, 晶粒大小为  $10\sim 15 \mu\text{m}$ . 动态电沉积时, 晶粒显著细化, 约为  $3\sim 5 \mu\text{m}$ , 且断面呈枝状结晶. 加入糖精后电沉积, 晶粒组织变得细密而平整, 晶粒大小下降至  $1 \mu\text{m}$  左右.

(3) 加入  $5 \text{ g/L}$  糖精能有效细化镍箔沉积层的晶粒, 并使表面更加光亮, 抗拉强度也有所提高.

(4) 加入糖精后, 在电沉积表面形成一个个小生长点, 镍的晶粒以其为中心一层层沉积, 最终形成细密光亮的表面.

### 参考文献:

- [1] Klement U, Erb U, Aust K T. Investigations of the Grain Growth Behaviour of Nanocrystalline Nickel [J]. Nanostruct. Mater., 1995, 6(5-8): 581-584.
- [2] Cziraki A, Fogarassy B. Microstructure and Growth of Electrodeposited Nanocrystalline Nickel Foils [J]. J. Mater. Sci., 1994, 29(18): 4771-4777
- [3] Aus M J, Szpunar B, Erb U, et al. Electrical Resistivity of Bulk Nanocrystalline Nickel [J]. J. Appl. Phys., 1994, 75(7): 3632-3634

- [4] 熊毅, 荆天辅, 乔桂英, 等. 脉冲电沉积镍工艺的研究 [J]. 电镀与涂饰, 2000, 19(6): 11-13.
- [5] 熊毅, 荆天辅, 乔桂英, 等. 高速喷射电沉积镍工艺研究 [J]. 电镀与涂饰, 2000, 19(5): 1-3.
- [6] 赵奇金, 李日辉, 赵德厚, 等. 电解法生产镍箔的工业应用 [J]. 金属学报, 1997, 33(11): 1194-1198.
- [7] 卢维昌, 徐运兰, 赵蕴, 等. 电解成型制备纯铁箔的方法 [P]. 中国专利: ZL91102934, 1994-04-22.
- [8] 李日辉, 赵奇金, 赵德厚, 等. 电解法生产镍箔的工艺方法 [P]. 中国专利: ZL94104417, 1999-02-17.
- [9] 张祖训, 汪尔康. 电化学原理和方法 [M]. 北京: 科学出版社, 2000. 10-16.
- [10] 陆兆. 电极过程原理和应用 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1992. 58-160.

## SEM Morphology and Tensile Strength of Nickel Foil by Electrodeposition

LIU Yu-xing, GUO Zhan-cheng, LU Wei-chang, DUAN Yue

*(Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)*

**Abstract:** The process conditions in the electrodeposition of nickel foil were studied. The SEM morphology of the surface and section of nickel foil was observed and associated with tensile strength. The results showed that the limiting current density could be greatly increased by dynamic electrodeposition. When the flow velocity was about 1.2 m/s the limiting current density reached 0.9 A/cm<sup>2</sup>. The SEM morphology showed that the grain size of nickel foil by dynamic electrodeposition was less than that by static condition. The grain size was decreased to about 1 μm. The section morphology showed that the crystal size of pure nickel foil grew gradually along the direction of thickness during electrodeposition. When adding additive, the surface of nickel foil was much brighter. The tensile strength was greatly increased when adding 5 g/L saccharin. The maximum tensile strength could reach 900 MPa.

**Key words:** electrodeposition; nickel foil; SEM morphology; tensile strength