

# 电解法生产镍箔的工业应用\*

赵奇金 李日辉 赵德厚  
(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

王履宏 武俊  
(金川有色金属公司, 金昌 737104)

**摘要** 介绍了电解法工业生产镍箔的工艺技术. 实践表明: 工艺稳定, 设备结构合理, 产出的宽幅薄镍箔厚度均匀、纯度高、机械性能和表面性能良好.

**关键词** 硫酸镍溶液, 阴极辊, 电解, 镍箔

近年来, 随着电子、电讯、仪表等工业的发展, 对镍箔、特别是薄镍箔的需求与日俱增, 镍箔向着薄而宽的方向发展.

目前, 制取镍箔的方法有压延法和电解法两种: 压延法生产薄镍箔(如厚度  $< 50 \mu\text{m}$ ), 需经多次反复轧制, 生产过程长、成本高、产品宽度和厚度受限; 而电解法生产镍箔是通过电沉积一次成材, 流程短、加工成本低、成品率高, 该方法特别适合于宽幅薄镍箔及要求有一定粘接性能箔材的生产. 国外已实现了工业化<sup>[1]</sup>, 在国内尚属空白.

为了实现电解镍箔的国产化, 生产宽幅薄镍箔取代进口, 本工作研究了硫酸镍溶液辊式阴极电解生产镍箔的工艺技术. 在实验室工作<sup>[2]</sup>的基础上, 用直径 1000 mm、长 1100 mm 辊式旋转阴极进行了连续电解生产不同厚度镍箔的工业试验, 考察了工艺的稳定性、设备的可靠性、产品质量和技术指标. 本文仅就电解法生产镍箔的工业试验作以介绍, 并对影响工艺的主要因素进行了分析讨论.

## 1 试验方法

工业试验用主要原料为电解镍和硫酸镍. 电解镍的化学成分(质量分数, %)为: Ni 99.8, Fe 0.03, Cu 0.02, Zn 0.002, 其余杂质 0.148; 硫酸镍的化学成分(质量分数, %)为: Ni 21.00, Fe 0.002, Cu 0.002, Zn 0.004,  $\text{NO}_3^-$  0.01, 水不溶物 0.03, 余为  $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ .

镍箔的电沉积在一个直径 1000 mm、长 1100 mm 辊式旋转阴极的硫酸镍溶液电解槽内进行. 将小块镍置于电解槽的阳极篮内, 然后将一定组成的硫酸镍溶液按所要求的温度和流速送入电解槽, 在一定的电流密度下进行电解, 镍离子沉积在缓慢运转的阴极辊上形成镍箔, 经连续从辊上剥离、水洗、烘干, 即得到成卷的镍箔. 在电流密度等条件一定时, 调节阴极辊的转速, 可生产出不同厚度的镍箔. 电解液控制一定的温度循环使用, 阳极镍定期补充. 设备流程见文献〔2〕.

\* 获国家八五科技攻关项目重大科技成果奖85-103-05-01

收到初稿日期: 1996-11-22, 收到修改稿日期: 1997-03-10

本文通讯联系人: 赵奇金, 高级工程师, 北京(100088)北京有色金属研究总院

## 2 试验结果

工业试验运行 90 d, 生产出宽度为 1000 mm, 厚度分别为 20, 50, 80, 100  $\mu\text{m}$  的镍箔 500 kg. 试验表明: 硫酸镍溶液电解生产镍箔工艺稳定, 辊式阴极机列结构合理、可靠. 采用该工艺及设备, 连续稳定地获得了厚度均匀、机械性能良好、高纯度、表面光滑且无针孔的宽幅薄镍箔, 产品性能的测试结果见表 1(为比较, 表中亦列出美国线路协会 IPC-MF-150F/S 同类产品标准和我国 GB 2072-80 轧制镍带标准). 由表 1 可见, 本工艺生产的镍箔宽而薄, 厚度偏差小, 机械性能良好, 产品质量稳定, 达到国际同类产品性能. 同时, 镍箔一面光滑, 另一面粗糙, 有较好的粘接性能.

镍箔的表面形貌见图 1.

表 1 镍箔的宽度、厚度、抗拉强度、延伸率、纯度、厚度偏差及针孔数值

Table 1 The width ( $b$ ), thickness ( $d$ ), tensile strength ( $\sigma$ ), elongation ( $\delta$ ), elongation after heat treatment ( $\delta_{ht}$ ), thickness deviation, purity and pinhole number of nickel foil

Materials	$b$ mm	$d$ $\mu\text{m}$	$\sigma$ MPa	$\delta$ %	$\delta_{ht}$ %	Thickness deviation %	Purity %	Pinhole Number / $\text{m}^2$
Nickel foil <sup>1)</sup>	1000	20	940	4	-	$\leq \pm 7$	99.88	< 1
	1000	50	835	8	11	$\leq \pm 7$	99.87	< 1
	1000	80	700	8	-	$\leq \pm 7$	99.88	< 1
	1000	100	660	10	18	$\leq \pm 7$	99.90	< 1
Nickel foil <sup>2)</sup>	-	25	$\geq 550$	$\geq 4$	-	$\leq \pm 10$	-	-
	-	50	$\geq 480$	$\geq 7$	-	$\leq \pm 10$	-	-
Nickel belt <sup>3)</sup>	20-30	50-100	-	-	-	-10 $\mu\text{m}$	$\geq 99.5$	-

1) This work, 2) IPC-MF-150 F / S of USA, 3) GB 2072-80

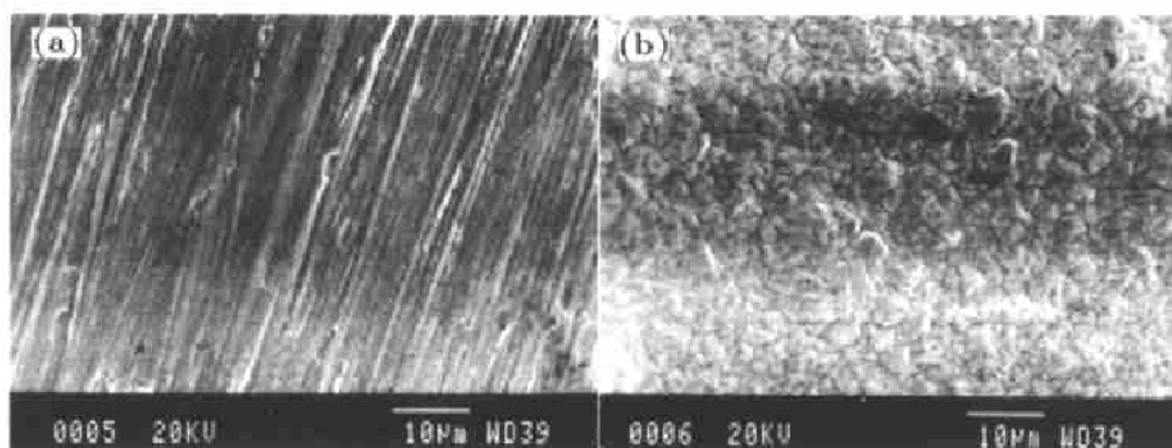


图 1 镍箔表面形貌

Fig.1 SEI photographs of nickel foil

(a) shiny side (b) rough side

### 3 讨 论

电解法生产镍箔,应特别注意控制溶液组成、pH、温度和流速的稳定.此外,设备结构也有一定的特殊要求.

#### 3.1 镍离子的量浓度与阳极活化剂

电解法生产镍箔属中、高速电沉积范围,为了采用尽可能高的电流密度,溶液中镍离子应与之相适应,控制在高的量浓度范围.同时欲获得质量稳定、厚度均匀的镍箔,必须使镍离子的量浓度控制在稳定的范围内,即控制适当的阴、阳极电流效率.稳定镍离子的量浓度的关键在于控制阳极的溶解速度.

镍的交换电流密度较小,用电解镍作阳极时,在较高的电流密度下易产生阳极钝化,故须加入一定量的阳极活化剂.以氯化镍为阳极活化剂,氯离子的质量浓度对电流效率的影响见图 2.由图 2 可见,随氯离子的质量浓度增加,阳极电流效率逐渐增加,即氯离子对镍阳极产生活化作用.当氯离子的质量浓度为 3—10 g/L 时,阴、阳极电流效率较为接近,在该范围内操作,可以稳定溶液中镍离子的量浓度.但是,随着活化剂量的增加,镍箔脆性也增加,故在保证阳极溶解的同时,活化剂含量以最小为宜.

#### 3.2 溶液 pH 与缓冲剂

溶液 pH 不仅对镍箔电沉积过程有影响,而且对镍箔的质量亦有较大的影响.溶液 pH 对电流效率和镍箔机械性能的影响见图 3.

由图 3 可见,随着 pH 减小,阳极电流效率增加,说明增加酸度有助于阳极溶解.但 pH 值低时,阴极电流效率低、镍箔机械性能差,原因是镍的阴极过程总有氢析出,酸度越高,析出的氢越多,氢的析出使镍箔机械性能变差,同时降低阴极电流效率;而在高 pH 时,镍箔抗拉强度下降,则是由于阴极区出现碱式盐沉淀夹杂在箔中造成的.试验中以硼酸为缓冲剂来维持溶液稳定的 pH 值.

#### 3.3 电流密度、温度和流速

电沉积镍箔的阴极过程具有较大的电化学超电压,单纯考虑电耗,电流密度不宜过高,但是电流密度还影响产品质量和产量,在允许的范围内,必须权衡考虑.电流密度对镍箔抗拉强度及延伸率的影响见图 4.在低电流密度区镍箔机械性能差,这是镍箔结晶组织粗大造成的;而在高电流密度区镍箔机械性能下降则是由于受电解液循环的限制,高电流密度下极区产生一定的浓差极化,导致镍箔结晶疏松、表面粗糙所造成的.

当溶液组成一定,欲提高电流密度,必须提高溶液的流速和温度,本试验确定的电解温度为 60—65 °C,较一般镀镍温度高,这与镍箔高速电沉积相一致.

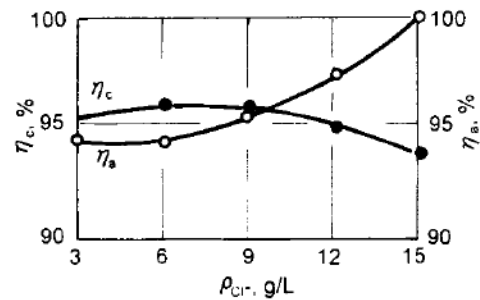


图 2 氯离子的质量浓度对阴、阳极电流效率的影响

Fig.2 Influence of mass concentration of  $Cl^-$  ( $\rho_{Cl^-}$ ) on the current efficiencies of cathode ( $\eta_c$ ) and anode ( $\eta_a$ )

$c_{Ni^{2+}} = 1.2 \text{ mol/L}$ ,  $pH = 2.8$ ,  $t = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  
 $J_c = 1800 \text{ A/m}^2$

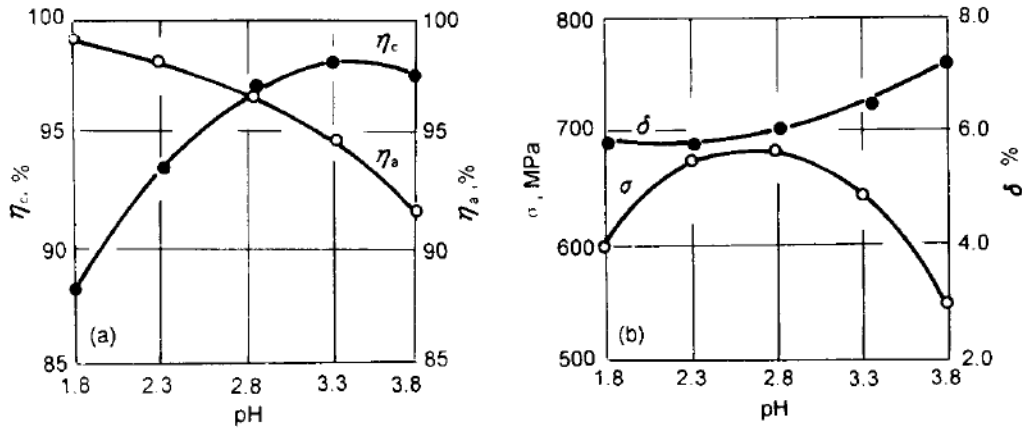


图 3 pH 对阴、阳极电流效率及对镍箔抗拉强度和延伸率的影响

Fig.3 Influence of pH on current efficiencies of cathode ( $\eta_c$ ) and anode ( $\eta_a$ ) (a), tensile strength ( $\sigma$ ) and elongation ( $\delta$ ) of nickel foil (b)

$$c_{\text{Ni}^{++}} = 1.2 \text{ mol/L} \quad \rho_{\text{Cl}^-} = 9 \text{ g/L} \quad t = 65 \text{ }^\circ\text{C} \quad J_c = 1800 \text{ A/m}^2$$

提高电流密度最有效的措施是提高溶液流速,以减小阴极区扩散层厚度.提高溶液流速的另一目的是借以维持电解槽内溶液组成和温度的稳定,这对于镍箔高速电沉积非常重要,一方面高速电沉积电流大,电解时产生的热量大,提高溶液流速可使这种热量及时带出槽外,避免槽温升高;另一方面可以有效地降低浓差极化和维持稳定的阳极溶解.

### 3.4 设备结构

辊式旋转阴极是生产镍箔的关键设备,在电解工艺参数确定后,阴极材质、辊面质量直接影响镍箔质量.本工艺用辊式旋转阴极是由纯钛环轧,经强力旋压制成的.钛有良好的耐腐蚀性,是辊式阴极较理想的材质,经强力旋压加工,进一步细化了晶粒,辊面无缺陷显现,可减少镍箔针孔,提高箔材性能和成品率.

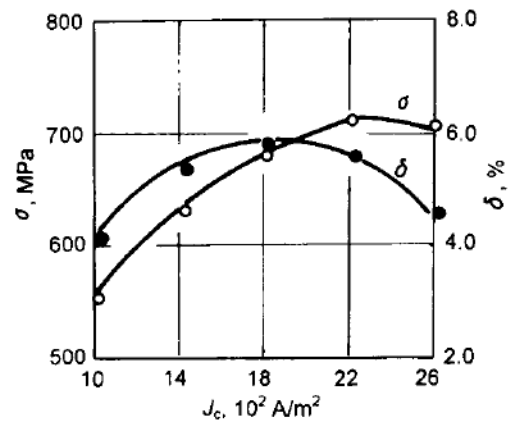


图 4 电流密度对镍箔抗拉强度和延伸率的影响

Fig.4 Influence of current density ( $J_c$ ) on the tensile strength ( $\sigma$ ) and elongation ( $\delta$ ) of nickel foil

$$c_{\text{Ni}^{++}} = 1.2 \text{ mol/L}, \rho_{\text{Cl}^-} = 9 \text{ g/L}, \text{pH} = 2.8, t = 65 \text{ }^\circ\text{C}$$

## 4 结 论

(1) 以工业规模研究确定了电解法生产镍箔的工艺、流程和设备结构形式,为生产宽幅薄镍箔、降低镍箔加工成本开辟了一条新的有效的途径.

(2) 试验生产出的镍箔宽度为 1 m,厚度分别为 20, 50, 80, 100  $\mu\text{m}$ ,厚度偏差  $\leq \pm 7\%$ ,纯

度为 99.87%，抗拉强度为 660—940 MPa，延伸率为 4%—10%，热处理后延伸率可达 11%—18%，针孔小于 1 孔/m<sup>2</sup>。

### 参 考 文 献

- 1 Watson S A. *Trans Inst Met Finish*, 1989; 67(4): 89
- 2 赵奇金, 李日辉, 赵德厚, 张碧田, 崔鸿玉. 有色金属(冶炼), 1993; (3): 19

## INDUSTRIAL APPLICATION OF THE TECHNOLOGY PRODUCING NICKEL FOIL BY ELECTROLYSIS

ZHAO Qijun, LI Rihui, ZHAO Dehou (*Beijing General Research Institute for Non-Ferrous Metals, Beijing 100088*), WANG Luhong, WU Jun (*Jinchuan Non-Ferrous Metals Company, Jinchang 737104*)

(Manuscript received 1996-11-22, in revised form 1997-03-10)

**ABSTRACT** The technology of industrial nickel foils production is researched in the present paper. The results show that the process is stable, the equipment structure is reasonable, the nickel foils produced have uniform thickness, high purity and good mechanical and apparent performance.

**KEY WORDS** nickel sulfate solution, cathode drum, electrolysis, nickel foil

---

*Correspondent:* ZHAO Qijun, senior engineer, Beijing General Research Institute for Non-Ferrous Metals, Beijing 100088