

研究论文

多孔金属连续电沉积数学模型

王殿龙 戴长松 吴宁 姜兆华

(哈尔滨工业大学应用化学系, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要 采用电沉积方法制备连续多孔金属, 通过把电流密度随时间的变化转换为镀区内的位置分布, 建立了稳恒状态下高孔率带状多孔金属连续电沉积动态模型, 推导出表观电流密度分布的数学表达式. 并在多孔金属镍实际制备过程中对模型进行了验证, 结果表明带状多孔金属与阳极配置满足一定角度时, 实现阴极表观电流密度恒定, 镍的结晶细致. 这一工作为电沉积法制备多孔金属的在线控制提供了理论依据.

关键词 多孔金属 表观电阻 连续电沉积 电流密度

中图分类号 TM 912.2

文献标识码 A

文章编号 0438-1157 (2004) 07-1140-05

MATHEMATICAL MODEL OF CONTINUOUS ELECTRODEPOSITION OF POROUS METAL

WANG Dianlong, DAI Changsong, WU Ning and JIANG Zhaohua

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, Heilongjiang, China)

Abstract In order to prepare the continuous porous metal by electrodeposition, a mathematical model of continuous electrodeposition of strip porous metal under steady state was deduced, based on the transition from time variable to location variable. Furthermore the expression of apparent distribution for current density was derived. This relationship was verified experimentally from the preparation of porous nickel. When the angle between porous metal strip and anode configuration conformed to the same angle the apparent current density could be kept constant, and nickel crystal was compact. This work provided the theoretical foundation of on-line control in preparing porous metal by electrodeposition.

Keywords porous metal, apparent resistance, continuous electrodeposition, current density

引 言

连续带状多孔金属镍、铜、铅等具有三维网状结构, 比表面积大, 均匀性好, 是国内外近几年发展迅速的一种功能结构材料. 可用于各种蓄电池、燃料电池、电容器作电极集流体, 提高电池的比能量和性能均一性. 还可用作过滤器、电磁屏蔽、催化剂载体、电合成等^[1~3].

制造连续带状多孔金属普遍采用 1~2 mm 厚度的带状多孔聚酯海绵作基体, 先进行导电化处理, 再连续电沉积金属^[4~6], 最终获得孔率 95%

以上的多孔金属. 制造过程包括: 聚酯海绵导电化处理→电沉积金属→烧结还原处理. 其中, 金属电沉积过程是关键步骤, 电沉积的阴极电流密度直接影响多孔金属材料的微观结构及性能. Langlois 等^[7]和 Doherty 等^[8]提出了多孔金属相对阳极静止状态下金属电沉积的电位和电流密度在厚度方向上分布的静态模型. 但电流密度分布在长度方向上受多孔金属电阻影响较大, 而且对于连续电沉积, 多孔金属处于运动状态, 还需要考虑运行速度和相对阳极的位置变化. 本文考虑了多孔金属电阻产生的电压降对电流密度分布的影响, 把多孔金属的表观

电流密度随时间的变化转换为镀区内的位置分布, 试图建立多孔金属连续电沉积的动态模型, 为电沉积制备多孔金属的生产线设计和在线控制提供理论依据。

1 多孔金属连续电沉积模型建立

1.1 基本假设

为了建立多孔金属连续电沉积的动态模型, 作如下假设。

假设 1 多孔金属连续电沉积过程中, 运行速度和工艺参数处于稳恒状态, 因此, 多孔金属电沉积的表观电流密度随时间的变化可以转换为镀区内的位置分布。

假设 2 为了消除边缘效应, 设定阳极和镀液的宽度均与带状多孔金属的宽度相同 (如图 1)。导电化处理的带状多孔海绵在镀液中作阴极由下往上垂直液面进入镀区, 电子沿多孔金属流动方向与多孔金属的运行方向相反, 设电子沿多孔金属流动方向为 x 轴, 液面处 $x=0$ 。镀区两阳极相对带状多孔金属对称放置, 在 x 截面多孔金属表面与两阳极间的距离均为 $D(x)$, 多孔金属表面的表观电流密度只是坐标 x 的函数。

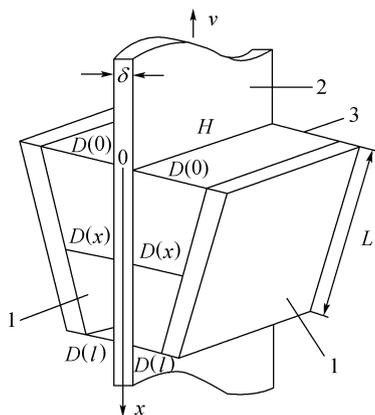


Fig. 1 Schematic diagram for model of continuous electrodeposition of strip porous metal
1—anode; 2—strip porous metal; 3—electrolyte

假设 3 带状多孔金属电沉积过程中沿 x 方向的表观电阻与多孔金属单位体积所含的金属量和表观横截面积成反比, 与电沉积致密金属的电阻率和长度成正比^[7,9], 即

$$dR(x) = \frac{K\rho_0}{SM(x)} dx \quad (1)$$

其中, 多孔金属的表观电阻率常数 K 与多孔金属的制备工艺及三维网状结构有关。单位体积多孔金

属所含的金属质量 $M(x)$ 与多孔金属面密度的关系为: $A(x) = \delta M(x)$ 。

假设 4 由于导电化处理的聚酯海绵所含的金属极少, 可近似忽略不计, 因此, 多孔金属单位体积所含的金属量等于在镀区电沉积的金属量。多孔金属电沉积的金属量遵守 Faraday 定律, 且电流效率在电沉积过程中是常数。

1.2 表观电流密度分布公式

满足上述假设, 多孔金属电沉积过程中流过 x 截面的电流为

$$I(x) = 2H \int_x^l j(x) dx \quad (2)$$

由假设 4 可知, 流过 x 截面的阴极电流在单位时间内电沉积的金属量与单位时间内运行经过 x 截面的多孔金属所含的金属量相等, 根据 Faraday 定律则有

$$M(x) = \frac{10^{-3} m \eta I(x)}{n F S v} \quad (3)$$

电流传导过程中, 多孔金属的电阻决定其内部电势连续变化, 在 x 截面沿 x 方向的电位差为

$$dU(x) = -I(x) dR(x) \quad (4)$$

由式 (1)、式 (3)、式 (4) 可得

$$dU(x) = -\frac{10^3 n F K v \rho_0}{m \eta} dx \quad (5)$$

边界条件为: $x=0$ 处, 阳极与多孔金属间的电位差为 $U(0)$, $U(0)$ 取决于直流电源的外加电压。则方程 (5) 的解为

$$U(x) = U(0) - \frac{10^3 n F K v \rho_0}{m \eta} x \quad (6)$$

由于多孔金属的厚度与多孔金属在镀区内的长度及距阳极的距离相比很小, $U(x)$ 近似为阳极与多孔金属表面的电位差, 则在阳极→溶液→多孔金属表面路径上可表述为

$$U(x) = j(x) \rho_0 D(x) + U_r(x) \quad (7)$$

合并式 (6) 和式 (7) 得到

$$j(x) = \frac{U(0) - U_r(x)}{\rho_0 D(x)} - \frac{10^3 n F K v \rho_0}{m \eta \rho_0 D(x)} x \quad (8)$$

式 (8) 即为带状多孔金属连续电沉积过程中表观电流密度的分布表达式, 与相对液面的位置、溶液电阻、多孔金属的运行速度、阳极距离、外加电压、电极极化电压有关。

2 多孔金属连续恒电流密度电沉积的条件

多孔金属连续电沉积过程中, 电流密度是影响

多孔金属微观结构和性能的主要因素, 如能控制电流密度恒定在最佳值, 制备的多孔金属性能最好. 多孔金属电沉积的微观电流密度难以做到均匀一致, 但表观电流密度可以控制. 由于带状多孔金属连续匀速运动, 因此在运行过程中恒定表观电流密度不随时间变化, 可以等效为相对 x 坐标不变, 即 $j(x) \equiv j(0)$. 在溶液成分、温度和对流均匀恒定状态下, 电极极化电压只是电流密度的函数, 则由 $j(x) \equiv j(0)$ 可知, $U_r(x) \equiv U_r(0)$, 当 $x=0$ 时, $U(0) = j(0)\rho_L D(0) + U_r(0)$, 式(8)简化为

$$D(x) = D(0) - \frac{10^{-3} n F K v \rho_0}{m \eta \rho_L j(0)} x \quad (9)$$

式中 $j(0)$ 由外加于液面处的直流电压决定, 可根据多孔金属的孔径大小、厚度和金属电沉积的工艺条件确定 $j(0)$ 的最佳值.

根据 $j(x) \equiv j(0)$, 当 $I(x) = I(0)$ 时, 由式(2)和式(3)可得

$$v = \frac{2 \times 10^{-3} m \eta j(0) l}{n F A} \quad (10)$$

式中 $A = \delta M(0)$, 为 $x=0$ 处多孔金属的面密度, 即完成电沉积的多孔金属单位面积金属含量. 则式(9)化为

$$D(x) = D(0) - \frac{2 K \rho_0 l}{A \rho_L} x \quad (0 \leq x \leq l) \quad (11)$$

式(11)表明带状多孔金属连续恒电流密度电沉积的条件为: 阳极与多孔金属间的距离相对 x 坐标线性变化, 阳极与多孔金属的夹角需满足 $\tan \theta = \frac{2 K \rho_0 l}{A \rho_L}$. 当 $x=l$ 时, 由式(11)可求出阳极在多孔金属上的投影长度为

$$l = \left\{ \frac{A \rho_L [D(0) - D(l)]}{2 K \rho_0} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

由式(10)、式(12)可得, 制备面密度为 A 的多孔金属的运行速度为

$$v = \frac{10^{-3} j(0) m \eta}{n F} \left\{ \frac{2 \rho_L [D(0) - D(l)]}{A K \rho_0} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (0 \leq l \leq l_{\max}) \quad (13)$$

式(13)给出了多孔金属恒电流密度电沉积时运行速度与表观电流密度、溶液电阻、阳极位置及多孔金属的面密度之间的关系. 由于空间位置决定, $D(l) \geq 0$, 当 $D(l) = 0$ 时可求得阳极在多孔金属上投影的最大长度及对应的最大运行速度为

$$l_{\max} = \left[\frac{A \rho_L D(0)}{2 K \rho_0} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

$$v_{\max} = \frac{10^{-3} j(0) m \eta}{n F} \left[\frac{2 \rho_L D(0)}{A K \rho_0} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (15)$$

在已知多孔金属电沉积的最佳表观电流密度情况下, 由式(14)和式(15)可以设计多孔金属连续恒电流密度电沉积设备的阳极长度、电源额定电流及传动机构. 由式(2)、式(3)和 $A(x) = \delta M(x)$ 可知, 连续恒电流密度电沉积过程中, 多孔金属在镀区内的面密度分布为

$$A(x) = A(1 - x/l) \quad (0 \leq x \leq l) \quad (16)$$

式(16)表明, 带状多孔金属连续恒电流密度电沉积过程中面密度在镀区内呈线性分布.

3 模型应用及检验

3.1 实验材料及方法

采用浸涂石墨导电胶的日本 INOC MF-50LE 连续带状聚酯海绵, 宽度为 0.65 m, 厚度为 1.6×10^{-3} m, 纵向表观电阻率为 $0.48 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$.

采用自制连续电沉积设备制备多孔金属镍, 阳极长度为 $L = 1$ m, 宽度为 $H = 0.65$ m, 电源为 NGDF 1000A/18V. 电沉积工艺: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 280 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 35 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, H_3BO_3 40 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, pH 值 4.1, $T = 55$ $^\circ\text{C}$.

采用双电桥法测定电沉积多孔镍的表观电阻率常数, 具体测量参照 GB 3248—82《铜、镍及其合金电阻率测定方法》. 测试温度 20 $^\circ\text{C}$, 试样为未经冶金还原处理的多孔镍, 宽度 $a = 0.01$ m, 测试长度 $b = 0.2$ m, 长度方向为连续多孔镍的运行方向, 同组 3 个试样在带状多孔镍的 0.65 m 宽度内均匀取样, 测量结果取平均值.

采用 DDS-11C 电导率仪和 DJS-10 电导池测量溶液电阻率.

采用称量法测量多孔镍的面密度, $A =$ 电沉积后含海绵的多孔镍平均单位面积质量 - 电沉积前导电海绵的平均单位面积质量.

3.2 结果与讨论

3.2.1 电流效率和电阻率常数测量 电沉积镍的电流效率测量结果列于表 1, 根据电沉积致密镍的电阻率^[10] $\rho_0 = 9.5 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$, $n = 2$, $m = 58.7$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 由 $\eta = \frac{10^3 n F H A v}{m I(0)}$, 得到平均电流效率为 $\eta = 95.1\%$; 多孔镍表观电阻率常数 K 值的测量结果列于表 2, 由 $K = \frac{AR}{\rho_0} \times \frac{a}{b}$, 得到 $K = 3.19 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Table 1 Test results of real current efficiency

| No. | $I(0)/A$ | $A/\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$ | $v \times 10^4/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ | $\eta/\%$ |
|-----|----------|-----------------------------------|--|-----------|
| 1 | 900 | 0.385 | 10.4 | 95.1 |
| 2 | 900 | 0.422 | 9.50 | 95.2 |
| 3 | 900 | 0.453 | 8.80 | 94.7 |
| 4 | 900 | 0.505 | 7.90 | 94.7 |
| 5 | 900 | 0.549 | 7.30 | 95.2 |

Table 2 Superficial resistivity of nickel foam during five-step constant current density electrodeposition process

| No. | $A/\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$ | R/Ω | $K \times 10^{-4}/\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ |
|-----|-----------------------------------|------------|--|
| 1 | 0.385 | 0.159 | 3.22 |
| 2 | 0.422 | 0.144 | 3.20 |
| 3 | 0.453 | 0.134 | 3.19 |
| 4 | 0.505 | 0.119 | 3.16 |
| 5 | 0.549 | 0.110 | 3.18 |

3.2.2 多孔镍连续恒电流密度电沉积及模型检验

由测量得到溶液的电阻率为 $\rho_L = 0.214 \Omega \cdot \text{m}$, 当 $D(0) = 0.1 \text{ m}$, $A = 0.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ 时, 由式 (14) 计算出: $l_{\max} = 1.33 \text{ m}$, 因此 $L = 1 \text{ m}$, 满足 $L < l_{\max}$ 条件. 根据 $L^2 = l^2 + [D(0) - D(l)]^2$ 和式 (12) 求得 $l = 0.998 \text{ m}$, $D(l) = 4.35 \times 10^{-2} \text{ m}$, 对应 $\tan\theta = 5.66 \times 10^{-2}$; 按计算结果配置阳极, 恒定电流 $I = 900 \text{ A}$, 对应多孔镍的运行速度 $v = 8.0 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; 电沉积过程中取出对应阳极位置的带状多孔镍, 在运行方向上间隔 0.1 m 取 $0.01 \text{ m} \times 0.65 \text{ m}$ 试样测量面密度, 结果见图 2. 由图 2 可以看出, 实际测量的多孔镍面密度分布规律与式 (16) 的线性关系一致. 表明多孔镍电沉积过程中镀区的表观电流密度分布均匀, 连续运行过程中实现了多孔镍恒电流密度电沉积.

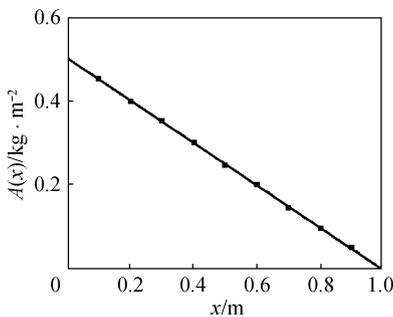
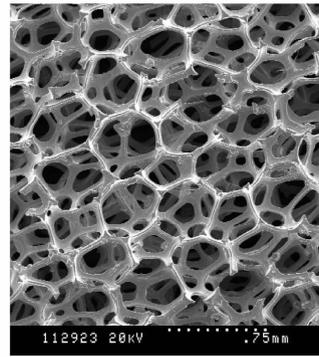


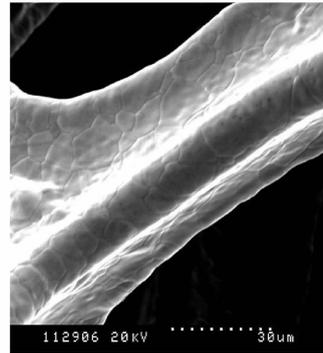
Fig. 2 Surface density distribution of porous nickel in continuous constant current density electrodeposition process

■ experiment data; — theory line calculated by Eq. (16)

3.2.3 多孔金属镍的微观型貌分析 图 3 是连续恒电流密度条件下制备的多孔镍 SEM 照片; 图 4



(a) net structure



(b) surface morphology of deposited nickel

Fig. 3 Microstructure of nickel foam fabricated in five-step constant current density electrodeposition process

是采用相同电流和运行速度, 带状多孔镍与阳极平行配置制备的多孔镍 SEM 照片. 二者相比较, 可以明显看出恒电流密度电沉积的金属镍致密、平滑.

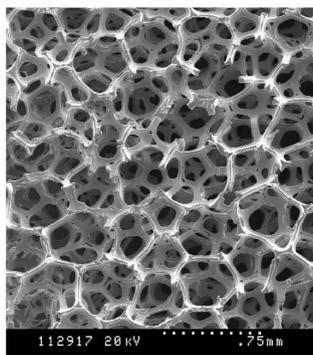
平行阳极电沉积多孔金属, 由于镀区内的表观电流密度分布不均匀, 多孔金属运行到接近液面时电流密度过大, 造成结瘤现象.

4 结 论

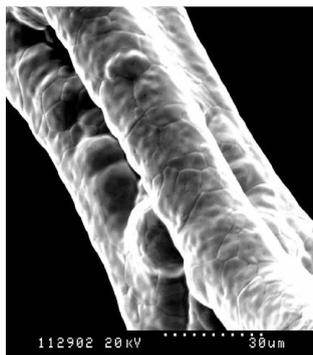
(1) 建立了带状多孔金属连续电沉积模型, 推导出表观电流密度分布公式. 其特点可归纳为: 多孔金属连续电沉积过程中, 表观电流密度的分布与相对液面的位置、溶液电阻、多孔金属的运行速度、阳极距离、外加电压、电极极化电压有关.

(2) 带状多孔金属连续电沉积过程中, 与阳极夹角满足 $\tan\theta = \frac{2K\rho_0 l}{A\rho_L}$ 时, 实现恒电流密度电沉积, 该结论在多孔镍的制备过程中得到验证.

(3) 恒定表观电流密度条件下, 电沉积的多孔镍致密.



(a) net structure



(b) surface morphology of deposited nickel

Fig. 4 Microstructure of nickel foam fabricated in non-constant current density electrodeposition process

符 号 说 明

- A——最终制备的带状多孔金属单位面积所含的金属质量, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$
- $A(x)$ ——带状多孔金属单位面积所含的金属质量, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$
- $D(x)$ ——阳极在 x 截面与多孔金属间的距离, m
- F ——Faraday 常数, $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- H ——带状多孔金属的宽度, m
- $I(x)$ ——流过多孔金属 x 截面的阴极电流, A
- $j(x)$ ——带状多孔金属连续电沉积的表观电流密度, $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$
- K ——多孔金属的表观电阻率常数, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
- L ——阳极长度, m
- l ——阳极在多孔金属上的投影长度, m
- $M(x)$ ——单位体积多孔金属所含的金属质量, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
- m ——电沉积金属的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- n ——电沉积金属的电子转移数
- $R(x)$ ——在 x 截面处、沿 x 方向多孔金属的表观电阻, Ω

- S ——带状多孔金属的表观横截面积, m^2
- $U(x)$ ——在 x 截面阳极与多孔金属间的电位差, V
- $U_r(x)$ —— x 截面阳极极化电压和阴极极化电压绝对值之和, V
- v ——带状多孔金属的匀速运行速度, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
- x ——以液面处为原点的坐标, m
- δ ——带状多孔金属的厚度, m
- η ——多孔金属电沉积的电流效率, %
- ρ_0 ——电沉积致密金属的电阻率, $\Omega \cdot \text{m}$
- ρ_L ——溶液的电阻率, $\Omega \cdot \text{m}$

References

- 1 Soria M L, Chacón J, Hemández J C. Metal Hydride Electrodes and Ni/MH Batteries for Automotive High Power Applications. *J. Power Sources*, 2001, **102** (1-2): 97—104
- 2 Liu Peisheng (刘培生), Yu Bing (俞冰), Hu Anmin (胡安民), Liang Kaiming (梁开明), Gu Shouren (顾守仁). Development in Applications of Porous Metals. *Transactions of Nonferrous metals Society of China*, 2001, **11** (5): 629—638
- 3 Bonnefoi L, Simon P, Fauvarque J F, Sarrazin C, Sarrau J F, Lailier P. Multi Electrode Prismatic Power Prototype Carbon/Carbon Supercapacitors. *J. Power Sources*, 1999, **83** (1-2): 162—169
- 4 Babjak J, Etle V A, Paserin V. Nickel Foam. EP 0402738 A2. 1990
- 5 Brannan J R, Bean A S, Vaccaro A J. Continuous Electroplating of Conductive Foams. US 5098544. 1992
- 6 Maeda Yutakako, Kawakoe Takahaku. Method Producing Metallic Porous Bodies and Same by this Method. JP 109597 A. 1995
- 7 Langlois S, Coeuret F. Flow-through and Flow-by Porous Electrodes of Nickel Foam. II. Diffusion-convective Mass Transfer Between the Electrolyte and the Foam. *J. Applied Electrochemistry*, 1989, **19** (1): 51—60
- 8 Doherty T, Sunderland J G, Roberts E P L, Pickett D J. An Improved Model of Potential and Current Distribution Within a Flow-through Porous Electrode. *Electrochimica Acta*, 1996, **41** (4): 519—526
- 9 Liu Peisheng (刘培生), Fu Chao (付超), Li Tiefan (李铁藩). Calculation Formula for Apparent Electrical Resistive of High Porosity Metal Materials. *Science in China (Series E)* (中国科学 (E 辑)), 1999, **29** (3): 193—199
- 10 Compilation Committee of 《Surface Treatment Technology Manual》. Surface Treatment Technology Manual (表面处理工艺手册). Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1991. 242