

文章编号: 1004-0609(2003)01-0001-14

连续泡沫镍制造技术^①

戴长松, 王殿龙, 胡信国, 姜兆华, 吴 宁, 丁 飞

(哈尔滨工业大学 应用化学系, 哈尔滨 150001)

摘 要: 连续泡沫镍由于具有三维网状结构、孔隙率高、比表面积大、质量均匀, 因此成为 MH/Ni 及 Cd/Ni 电池理想的电极基板材料, 并在许多领域得到广泛应用。作者综述了连续泡沫镍的制造技术, 介绍了导电化、电沉积镍、热解还原等步骤的具体工艺; 对比了化学镀镍、浸涂导电胶、真空气相沉积等不同导电化方法的优缺点; 着重介绍了连续泡沫镍主要生产厂家的制造方法和装置; 以及适用于 MH/Ni 及 Cd/Ni 电池生产连续泡沫镍的性能指标及其评价方法; 并展望了连续泡沫镍广阔的市场前景和发展方向。

关键词: 泡沫镍; 电极; 导电化; 电沉积

中图分类号: TQ 153

文献标识码: A

MH/Ni 及 Cd/Ni 电池的电极基板主要起保持活性物质和导电的作用。传统的烧结式基板是在冲孔镍带或镀镍钢带两侧涂上活性物质, 经过烧结而成。尽管这种基板的孔隙率在 80% 左右, 比表面积较大, 但制造工艺复杂, 成本较高, 孔隙直径小(10~50 μm), 活性物质的填充受到限制, 不能满足电池系统的小型化、轻量化、高性能化的要求。泡沫镍由于具有三维网状结构、孔隙率高(高于 95%)、比表面积大、抗拉强度好、孔径适中(200~600 μm)、活性物质填充容易; 并且与烧结式基板相比可大大节省金属镍, 且电池容量提高 40% 以上。因此自其产生就倍受关注, 相关的研究、开发竞相开展, 到 20 世纪 80 年代中后期, 逐步取代传统的烧结式基板, 在高比能量 Cd/Ni, MH/Ni 电池的开发、生产中获得成功的应用^[1~4]。连续泡沫镍与片式泡沫镍相比, 具有明显的优越性。一方面泡沫镍的许多技术指标, 在连续化生产中可实现在线控制, 这是片式泡沫镍无法比拟的。片式泡沫镍的生产方式不仅决定了每片的不同位置, 而且片与片之间面密度相差较大。这种差异必然造成电极活性物质填充量的不同, 以及极片碾压后冷作硬化状态的不同; 同时使泡沫镍在抗拉强度、延伸率、柔韧性等方面也会有较大的不同, 卷绕时极片断裂的可能性及状态性能也不同, 因此电池的均一性及质量可控性相对较差。另一方面连续泡沫镍有利于电池电极的连续化生产, 提高电池的生产效率。于是 20 世

纪 90 年代后连续泡沫镍逐步取代片式泡沫镍, 成为 MH/Ni 及 Cd/Ni 电池理想的电极基板材料^[5~7]。此外连续泡沫镍在超级电容器、冲击减振器、过滤器、消音器、化工催化剂、热交换器、环保废水治理等方面也有着广泛的应用, 并且新的研究开发仍在不断进行^[8~11]。由此可见连续泡沫镍将有着越来越广阔的市场前景。

因为泡沫塑料抗拉强度低、易变形、结构复杂, 并且镀了一部分镍后又容易断裂, 所以与金属带材电镀相比电沉积法制造连续泡沫镍的难度大, 长期以来一直是人们研究的热点^[12~25], 我国“九五”及“863”计划将其定为重点产业化项目。作者综述了连续泡沫镍的制造技术, 介绍了导电化方法、电沉积镍、热解还原等步骤的具体工艺; 着重介绍了美国 ELTECH、法国 NITECH、日本片山、住友电工、加拿大 INCO、中国力元、金昌普等连续泡沫镍主要生产厂家的制造方法和电沉积装置; 以及适用于 MH/Ni 及 Cd/Ni 电池生产连续泡沫镍的性能指标及其评价方法; 并展望了连续泡沫镍广阔的市场前景和发展方向。

1 泡沫镍的制造工艺

泡沫镍的研制历史可追溯到 20 世纪 70 年代, 但直到 20 世纪 80 年代, 泡沫镍在 Cd/Ni, MH/Ni 电池中相继获得成功的工业应用后, 才真正开始了

① 收稿日期: 2002-04-30; 修订日期: 2002-06-11

作者简介: 戴长松(1964-), 男, 副研究员, 博士研究生。

通讯联系人: 戴长松, 副研究员, 博士研究生, 哈尔滨工业大学 411 信箱,

150001; 电话: 0451-6413751; E-mail: changsd@etang.com; 传真: 0451-6221048

泡沫镍的产业化过程。泡沫镍的制造方法可分为^[26]: 1) 浆料烧结法 将金属镍粉调成悬浮体注入到一定的开孔材料(如泡沫塑料), 除去有机介质, 将金属粉末粒子烧结在一起; 2) 粉末烧结法 将镍粉混合到发泡树脂中, 形成含有镍粉的发泡体, 然后将发泡体切成薄带, 焙烧薄带, 除去树脂; 3) 泡沫塑料电镀法 以泡沫塑料为骨架, 经导电化处理后, 再电沉积镍。其中泡沫塑料电镀法工艺简便, 制得的泡沫镍孔隙率最高, 因此获得了最广泛的应用。

尽管自 20 世纪 80 年代以来, 日本、美国、法国等国家就针对片式泡沫镍的不足, 研究了连续泡沫镍的制造技术, 并发明了大量的专利, 但直至 1997 年, 全世界也只有上述 3 国能够生产连续泡沫镍。1997 年加拿大 INCO 公司的连续泡沫镍中试生产获得成功, 1998 年中国的长沙力元公司, 在国内率先开发出连续泡沫镍产品。目前世界上生产连续泡沫镍, 大多是采用以泡沫塑料为骨架, 经导电化处理后, 再电沉积镍的方法^[12~25]。其具体工艺过程为: 聚氨酯泡沫 → 导电化处理 → 电沉积镍 → 热解、还原 → 剪切 → 质检 → 包装。

1.1 泡沫塑料基体

泡沫镍之所以获得广泛的应用, 与其独特的三维网状结构是分不开的。而它的结构又是原始泡沫塑料结构的翻版。因此泡沫塑料基体是至关重要的, 它直接影响泡沫镍的结构和性能。

生产片式泡沫镍一般采用的是聚醚型聚氨酯泡沫塑料, 其开孔采用化学法; 而生产连续泡沫镍采用的是机械爆破开孔的聚酯型聚氨酯泡沫塑料。泡沫塑料是由具有五边形窗的十二面体结构单元组成的(见图 1)^[27]。在聚氨酯泡沫发泡过程中, 由于重力的影响, 以及泡沫切割过程的影响, 决定了聚氨酯泡沫的结构是不规则的, 会产生拉长的十二面体。泡沫塑料切割技术有 2 种: 1) 卷切(旋切) 首先切割出一个长方体, 其长度为发泡体的宽度, 然后将这个长方体放在卷切机上卷切。这种情况下拉长的十二面体总是沿着泡沫塑料的长轴和短轴交替切割下来的, 从而得到周期性变化的泡沫塑料, 其长度可达 300 m 以上。2) 平切 在发泡体的长度方向上水平切割。这种情况下, 拉长的十二面体总是沿短轴方向切割下来, 泡沫塑料的结构很均匀, 但其长度受发泡体长度的限制, 目前水平最长为 100 m。基于长度方面的原因, 在连续泡沫镍生产过程中, 多数情况下还是采用卷切的聚酯泡沫。

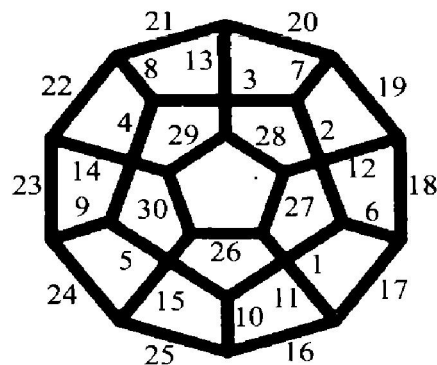


图 1 泡沫塑料的结构单元

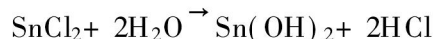
Fig. 1 Unit of foam plastic structure

1.2 泡沫塑料的导电化处理

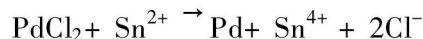
聚氨酯泡沫塑料是非导体, 在电沉积镍以前必须进行导电化处理, 使其具有导电性。常用的导电化处理方法有: 化学镀镍^[12, 19, 20, 24, 25]、浸涂导电胶^[13~15, 19~21]、真空气相沉积^[15~17, 19]。

1.2.1 化学镀镍

聚氨酯泡沫塑料化学镀镍的工艺过程是: 化学除油 → 化学粗化 → 敏化 → 活化 → 化学镀镍。化学除油的目的是除去泡沫塑料表面微量油污, 增加其亲水性。化学粗化能够改善基体的亲水性和润湿性, 提高镀层的结合力, 消除基体上的盲孔。敏化过程为: 粗化后的泡沫塑料在由 SnCl_2 和 HCl 组成的敏化液中浸渍, 然后水洗, Sn^{2+} 发生如下水解反应:



$\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ 和 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 相结合形成凝胶, 吸附在泡沫塑料上。活化的目的是使泡沫塑料表面形成具有催化活性的 Pd , 其反应为:



现行敏化-活化工艺大多是一步进行, 采用的胶体钯溶液组成为: PdCl_2 0.2 ~ 0.5 g/L, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 5 ~ 10 g/L, NaCl 180 g/L, NaSnO_3 0.5 g/L, HCl 10 mL/L, t 15 ~ 25 °C, pH 0.7 ~ 0.8。泡沫塑料在这种溶液中浸渍后, 表面吸附的胶体钯颗粒, 没有催化性, 必须把其周围的 Sn^{2+} 离子的水解层除去, 为此需进行解胶, 使 Pd 在泡沫塑料表面上露出, 这时泡沫塑料对镍有了催化活性。接下来可进行化学镀镍, 在泡沫塑料表面上形成化学镀镍层(Ni-P 合金, $w(\text{P})$ 为 5% 左右)。化学镀镍的溶液组成为: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10 ~ 25 g/L, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 24 g/L, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 20 ~ 40 g/L, NH_4Cl 20 ~ 30 g/L, t 45 ~ 60 °C, pH 8 ~ 9。这种方法获得的导电层最均匀, 但工艺复杂, 消耗贵金属钯, 对环境有较大的污染。

1.2.2 浸涂导电胶

浸涂导电胶导电化是将泡沫塑料在导电胶溶液中反复浸涂、挤干, 并烘干, 获得导电层的方法。采用较多的是石墨基导电胶, 其中石墨粒子固含量 $w(\text{C})$ 为 10% 左右, 粒径一般为 $0.05 \sim 3.00 \mu\text{m}$, 最好为 $0.08 \sim 1.00 \mu\text{m}$ 。然而石墨基体上电镀存在着一些缺点, 如完全覆盖时间长, 易产生漏镀现象。为此人们采取了许多方法对石墨粒子进行改性, 降低其电阻率, 增加表面活性。已采用的改性方法有: 1) 用染料 (如 Methyl red, Methylene blue) 预先处理石墨粒子; 2) 对石墨粒子进行金属化处理^[28], 并取得了较好的效果。

石墨导电胶导电化方法工艺简单、易连续操作、无环境污染, 但获得的导电层电阻大。

1.2.3 真空气相沉积

真空气相沉积导电化是用泡沫塑料在专用设备中直接真空气相沉积获得导电层。日本片山(株)采用如图 2 所示装置, 真空蒸镀 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 的镍^[15]。法国采用阴极溅射获得镍的导电层, 其厚度为 $0.05 \sim 1.00 \mu\text{m}$, 最佳值为 $0.1 \mu\text{m}$ ^[16]

这种方法获得的导电层比较均匀, 但设备投资大、运行成本高。

不同导电化方法对比见表 1。

表 1 不同导电化方法的比较

Table 1 Comparison of different conductive treatment

Conductive treatment	Operation	Pollution	Cost	Resistance
Electroless nickel	Complex and discontinuous	Heavy	High	Minute
Conductive collide coating	Simple and continuous	No	Low	Large
Vacuum vapor deposition	Simple and continuous	No	High	Minute

1.3 电沉积镍

经过导电化处理的泡沫塑料, 需继续对其电沉积镍, 达到所需的沉积厚度, 为了得到不仅长宽方向镀层均匀, 且厚度方向也均匀的泡沫镍, 应采用分散能力好的镀镍溶液, 最常采用的镀液组成如下^[20, 21, 23, 29]: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 200 ~ 300 g/L, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 30~ 90 g/L, H_3BO_3 20~ 40 g/L, 添加剂少量, t 45~ 55 $^\circ\text{C}$, pH 3.5~ 4.5。美国 EL-TECH 公司^[13, 14]采用的溶液为: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 450 g/L, H_3BO_3 30 g/L, 防针孔剂 0.37 g/L, t 45~ 55 $^\circ\text{C}$, pH 3.5。

Pruyn^[30]在镀镍溶液中添加第 2 类光亮剂, 同时加强溶液的流动, 并采用脉冲电源, 有效促进了镍的生长, 提高了泡沫镍的硬度和抗拉强度等性能指标。

1.4 热解与还原

电沉积后达到厚度要求的泡沫镍, 不能直接用于电池生产之中, 因为此时的泡沫镍非常脆, 容易折断, 必须经过适当的热处理^[13, 14, 29]。连续泡沫镍热处理过程为: 1) 热解 在热解炉中将泡沫镍中的塑料基体燃烧、去除。温度 500~ 700 $^\circ\text{C}$, 时间 10 ~ 30 min。该过程是在空气气氛下进行的, 经过热解的泡沫镍非常脆, 必须直接进行下一步的热处理。2) 还原 在还原性气氛(氢气或氨分解气)保护下, 对热解过的泡沫镍进行处理, 从而消除镀层应力, 还原表面氧化层, 熔合结晶颗粒间隙, 消除和降低残余有机成分和某些有害杂质。温度 850~ 1 000 $^\circ\text{C}$, 时间 20~ 50 min。

目前国内外已有专业电炉厂生产连续泡沫镍专用的隧道式热解、还原炉。

2 制造方法及电沉积装置

连续泡沫镍的电沉积制造技术按导电化方法可

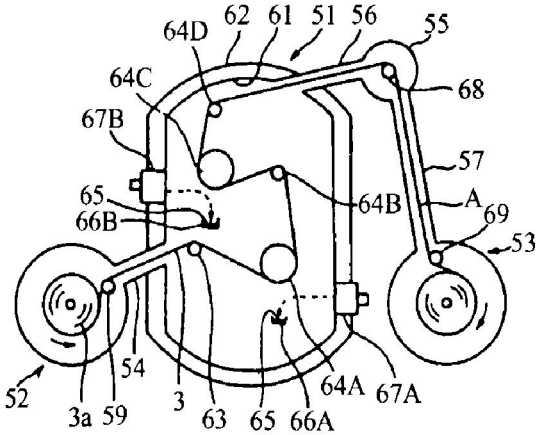


图 2 片山公司真空气相沉积装置

Fig. 2 KATAYAMA stock company's vacuum vapor deposition equipment (3, 3a—Foam tape;

- 51—Vapor deposition vacuum container;
- 52—Coiled sheet feeding vacuum container;
- 53—Sheet winding vacuum container;
- 54—Sheet guiding vacuum container;
- 55—Sheet cooling vacuum container;
- 56, 57—Vacuum path; 59, 63—Guide roll;
- 61—Main body; 62—Cooling tank;
- 64A, 64B, 64C, 64D—Guiding and cooling roll;
- 65—Crucible; 66A, 66B—Container;
- 67A, 67B—Electron beam generator)

分为: 化学镀镍法、浸涂导电胶法、真空气相沉积法。按电沉积方式可分为电沉积法(所谓湿法)和气相沉积法(所谓干法) 2 种。而电沉积法又分为平镀和竖镀 2 种形式。

日本的住友电工(株)^[12] 1982 年发明了连续泡沫镍的制造专利。研究的导电化方法有: 化学镀、涂导电涂料、真空镀金属。电沉积装置如图 3 所示。其中图 3(a) 示意的生产过程是: 先将被镀带的一面与下半部浸在镀液中的阴极辊紧密接触, 沉积到要求镀层厚度的一半, 进入第 2 槽, 被镀带的另一面与阴极辊接触, 使镀层达到最终厚度要求。这种方法要求阴极辊的直径不能太小, 否则易造成泡沫镍的断裂。图 3(b) 示意的生产过程是: 被镀带的一面与一个阴极辊紧密接触, 沉积到一定厚度后, 进入到平镀槽。由于第 1 步两面沉积的镍不均匀, 因此平镀时镀带两侧阳极与镀带的距离不等。第 2 步平镀, 减少了泡沫镍的弯折, 对泡沫镍的质量提高大有好处。上述方法由于将被镀带的一面与镀液中的阴极辊紧密接触, 因此对泡沫基体导电性的要求大大降低, 可实现较高的生产速度: 0.1~0.5 m/min。这 2 种方法的缺点是阴极辊上会沉积镍, 降低了镍的利用率, 同时阴极辊须定期清理。

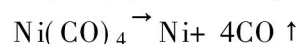
美国的 ELTECH 公司^[13, 14] 制造连续泡沫镍电沉积装置见图 4。让经过浸涂导电胶处理的导电泡沫通过供给辊进镀槽, 经过溶液下面的从动辊进入第 1 镀区, 直至第 8 镀区。在第 1 镀区, 采用较高的电压和比较低的电流, 这是因为此时泡沫带的导电能力较低, 随着进入以后的镀区, 带上沉积的镍增加, 导电能力增大, 可适当增加电流密度, 不同镀区电流电压值见表 2。此生产线泡沫的运行速度为 0.127 m/min。

日本的片山(株)在其发明的专利中^[15], 采用浸涂导电胶和真空蒸镀的导电化方法, 生产连续泡

沫镍(见图 5)。电沉积过程中镀带沿水平方向前进, 并依次经过 5 个小镀槽。在每个镀槽中, 镀液用泵循环, 使其垂直喷射到镀带上, 增加里外镀层的均匀性。此法在施镀过程中引入拖带 12, 可使上面的基体几乎不受张力作用, 孔隙变形小。在施镀过程中, 由于溶液的流速高达 50~300 m/min, 因此可大大提高电沉积的电流密度, 其范围为 10~600 A/dm², 最佳范围为 100~400 A/dm²。

法国的 NITECH 公司采用真空溅射得到镍的预镀层^[16], 然后继续电镀镍, 直至得到需要的厚度。该方法对泡沫基体没有化学腐蚀, 同时降低了对电镀镍溶液的污染。制造的泡沫镍杂质(特别是 C 和 P)含量低, 具有较好的力学性能。

加拿大的 INCO 公司^[17], 发明了羰基镍分解的方法, 在聚酯泡沫上直接沉积镍来生产连续泡沫镍, 其装置见图 6。化学反应为



该工艺具有极好的镀覆能力, 即可以做到对极小孔径、厚度较厚的泡沫, 在整个厚度上均匀沉积镍层, 其面密度标准偏差小于 10 g/m²(见图 7), 这种均匀性可使最后加工成的镍电极电化学容量提高 10%。

中国的长沙力元新材料有限公司于 1998 年在国内率先开发生产连续泡沫镍。发明的连续化泡沫镍整体电镀槽如图 8 所示^[18]。生产过程为导电化处理的泡沫通过“V”型槽的预镀后, 进入平镀区完成泡沫镍的电镀过程。目前这家公司已形成 300 万 m²/a 的生产能力, 并且继“连续化带状泡沫镍”之后, 又开发出表面粗糙化的“高强度超强结合力型泡沫镍”产品^[19], 该产品的主要特征为泡沫基体在导电化前或后续的电沉积过程的任意阶段, 在基体表面喷涂上呈均匀点状分布的附着物。从而获得表面粗糙、性能较优的泡沫镍, 将其用于电池的生产中, 既能减少极片中粘接剂含量, 又能提高活性物质的结合强度, 增加电池的容量和寿命。

中国的金昌普公司^[20]采用图 9 所示的电镀装置, 生产连续泡沫镍。其导电化工艺为化学镀镍或涂石墨导电胶。在生产过程中, 让镀带 2 附着于钛带表面 3 进入镀液, 完成最初的电沉积镍步骤, 增加镀带的导电性, 使后来的阴极镀带从溶液外面导电, 仍可实现预镀镍, 而不烧毁镀带。阳极为钛镀钉铈类的不溶性阳极。溶液中的 Ni²⁺ 离子以饱和的硫酸镍溶液补充。镀带运行速度可达 0.5 m/min。

关于连续泡沫镍的制造技术, 尽管各国已进行

表 2 不同镀区的电流电压

Table 2 Current and voltage at different bath zones

Zone	Current/ A	Voltage/ V
1	125	17~ 18
2	150	10
3	150	7~ 8
4	175	7~ 8
5	175	7~ 8
6	200	7~ 8
7	200	7~ 8
8	175	7~ 8

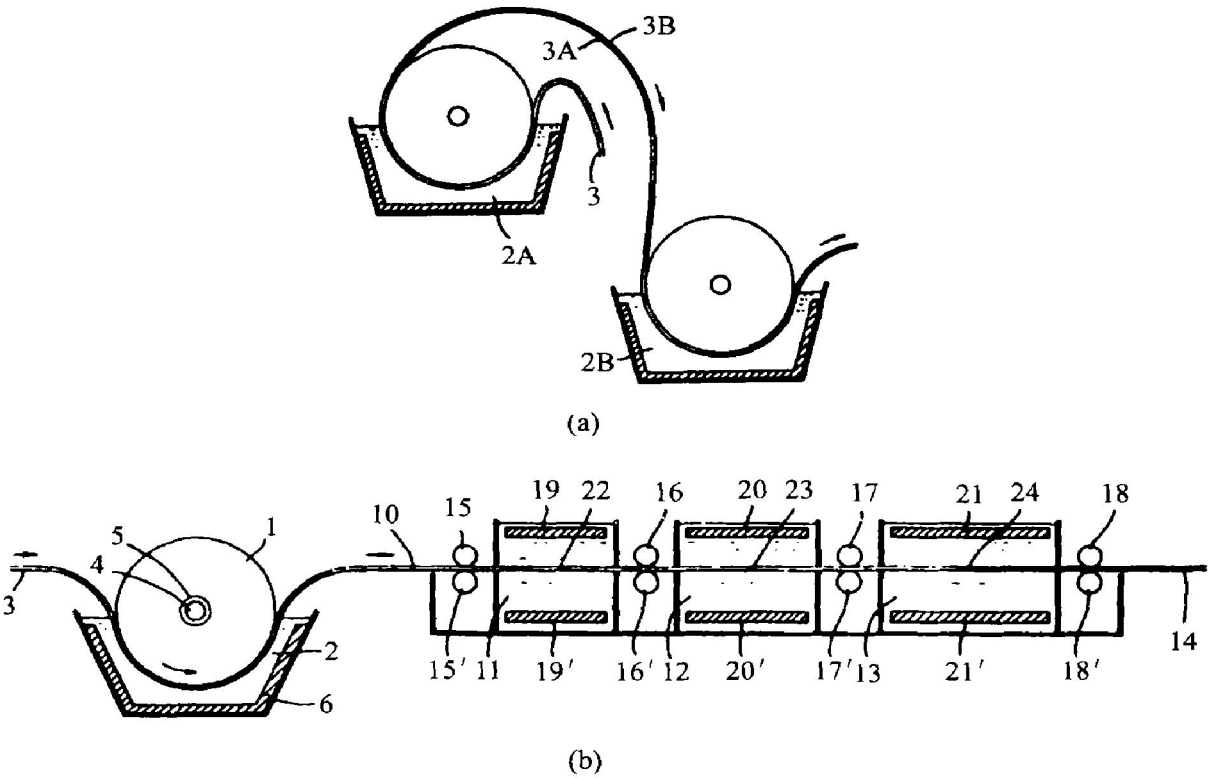


图 3 住友电工株式会社连续泡沫镍电沉积装置示意图

Fig. 3 SOMITOMO stock company's electrodeposition equipment of continuous nickel foam
(1, 15, 15', 16, 16', 17, 17', 18, 18' —Feed roll; 2, 11, 12, 13 —Plating bath;
3, 3A, 3B, 10 —Porous tape; 4 —Roll shaft; 5 —Slip ring; 6, 19, 19', 20, 20', 21, 21' —Anode;
14 —Porous metal sheet; 22, 23, 24 —Middle point of zone)

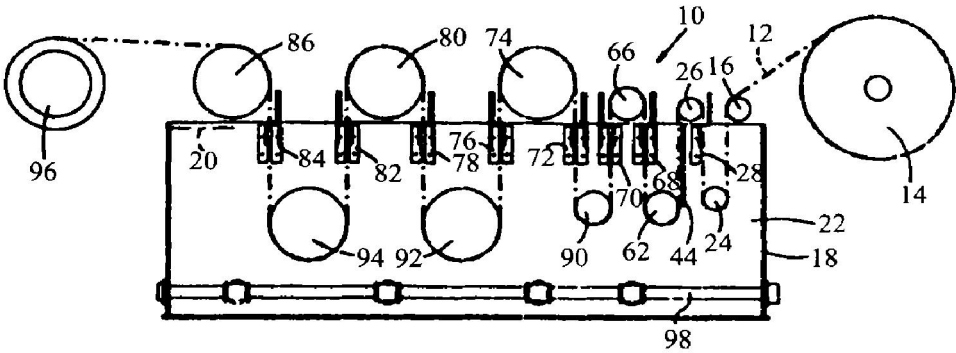


图 4 ELTECH 公司制造连续泡沫镍电沉积装置图

Fig. 4 ELTECH company's electrodeposition equipment of continuous nickel foam production
(12 —Foam tape; 14 —Supply roll; 16 —Feed roll; 18 —Tank; 20 —Lever of bath;
22 —Electroplating bath; 24, 62, 90, 92, 94 —Idler roll; 26, 66, 74, 80, 86 —Cathode roll;
28, 68, 70, 72, 76, 78, 82, 84 —Anode; 44 —Rectangular mask;
96 —Take-up roll; 98 —Cycle pipe)

较多的研究,但有关生产线设计的理论计算,却很少有报道。作者系统研究了连续泡沫镍制造技术,对其电沉积过程进行了理论计算,推导出连续泡沫镍单极电沉积的表观电流密度分布为^[31]

$$J(x)\rho_L D(x)+U_r(x)=J(0)\rho_L D(0)+U_r(0)-\frac{\rho_L k v}{g}\cdot x \tag{1}$$

式中 $J(x)$ 为泡沫镍的表观电流密度, x 为镀区内的泡沫镍上某一点与液面的距离, ρ_L 为溶液的电阻率, $D(x)$ 为镀区内 x 横截面上泡沫镍表面与阳极表面的距离, $U_r(x)$ 为阳极极化电压与阴极极化电压之和, ρ 为致密电镀镍的电阻率, k 为泡沫镍的电阻率常数(与泡沫镍的结构和制备工艺有关), d 为致密电镀镍的密度, v 为泡沫镍连续运

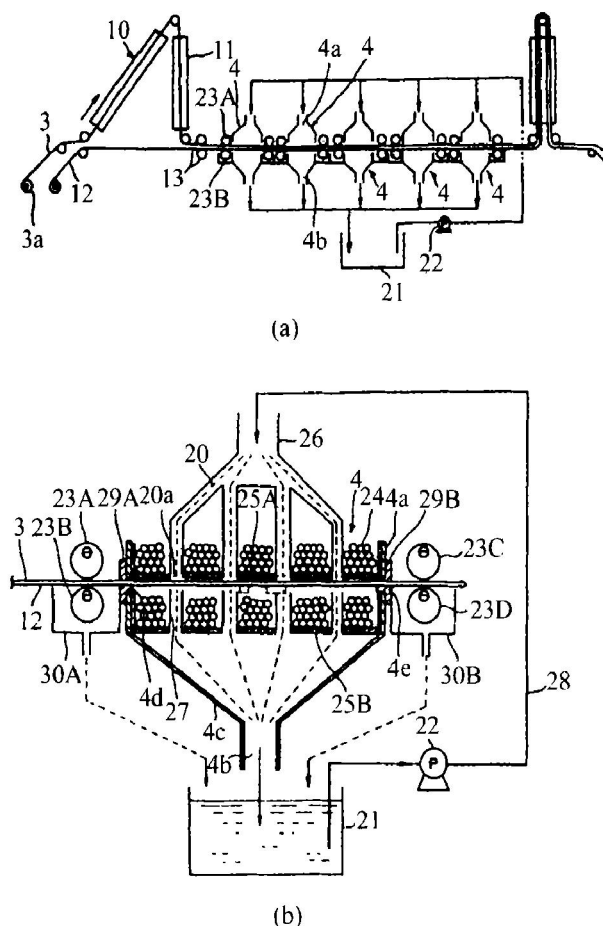


图 5 片山株式会社连续泡沫镍生产过程和单电极沉积槽示意图

Fig. 5 KATAYAMA stock company's production process of continuous nickel foam (a) and single electrodeposition bath (b)

- (3a—Deliver roll; 3—Foam tape; 4—Plating tank;
4a—Upper side wall; 4b—Lower center opening;
4c—Lower wall; 4d—Introducing opening;
4e—Discharge opening; 10—Conductive treatment;
11—Hot air dryness; 12—Support conveyor;
13—Roll; 20—Nozzle;
20a—Outlet; 21—Nozzle; 22—Pump;
23A, 23B, 23C, 23D—Conductor roll;
21—Storing tank; 24—Round ball;
25A, 25B—Respective case; 26—Main supply pipe;
27—Receive pipe; 28—Supply tube;
29A, 29B—Sealing; 30A, 30B—Receive tank)

行的速度, g 为镍的电化学当量。

依据此电流密度的分布公式, 对连续泡沫镍的生产设备进行了优化设计: 计算出阳极最佳长度, 放置的角度、位置; 控制泡沫镍电沉积过程中的电流密度, 进而控制电结晶镍的微观结构、泡沫镍的厚度分布系数和抗拉强度等性能指标; 并能最大限度地提高泡沫镍带的运行速度, 从而提高泡沫镍的生产效率和产品质量。

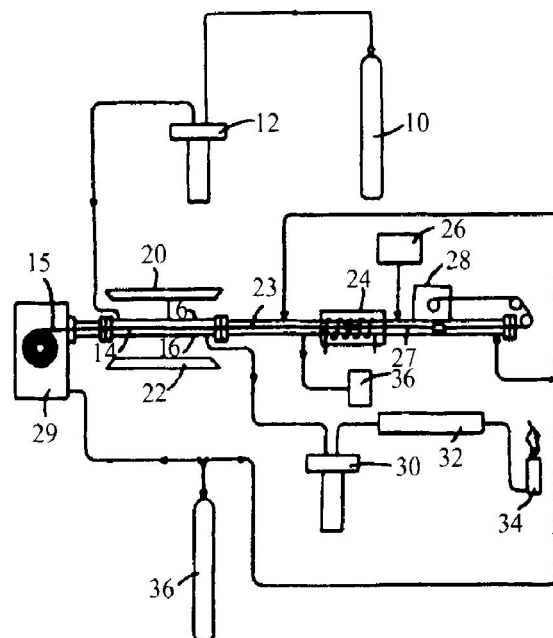


图 6 INCO 公司羰基镍法泡沫镍生产示意图

Fig. 6 INCO company's production of continuous nickel foam by nickel carbonyl method

- (10—Carbon monoxide supply;
12—Nickel carbonyl supply autoclave;
14—Coating chamber; 15—Foam;
16, 18—Window; 20, 22—Infrared source;
23—Nickel plated foam; 24—Furnace;
26—Reducing gas; 27—Nickel foam;
28—Collection spool; 29—Supply spool;
30—Condenser autoclave; 32—Secondary decomposer;
34—Burner; 36—Nitrogen supply; 38—Exit)

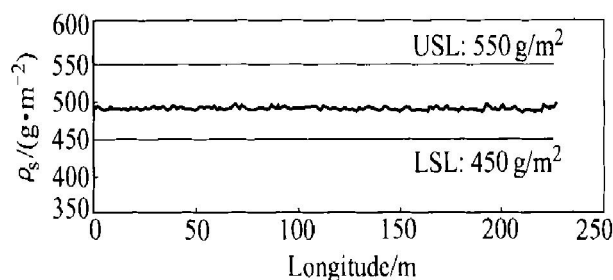


图 7 INCO 公司连续泡沫镍的面密度的分布

Fig. 7 Surface density distribution of INCO company's continuous nickel foam

3 连续泡沫镍的性能指标

连续泡沫镍之所以成为 MH/Ni, Cd/Ni 电池理想的电极基板材料, 与其优异的结构和性能密切相关。关于泡沫镍性能和结构方面已进行了较多的研究^[32~45]。综合文献[32~45], 适用于生产 MH/Ni, Cd/Ni 电池电极的连续泡沫镍, 应具备以

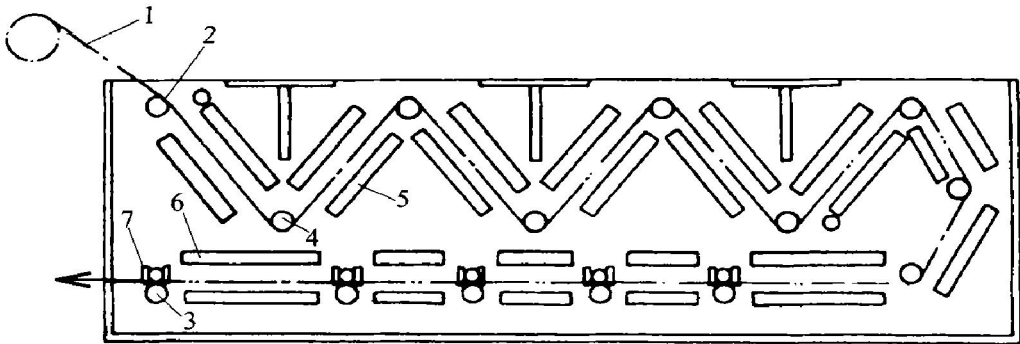


图 8 长沙力元公司连续化泡沫镍电沉积装置示意图

Fig. 8 LYRUN Company's electrodeposition equipment of continuous nickel foam
(1 —Foam; 2, 3 —Cathode roll; 4 —Guide roll;
5, 6 —Anode; 7 —Press roll and baffle)

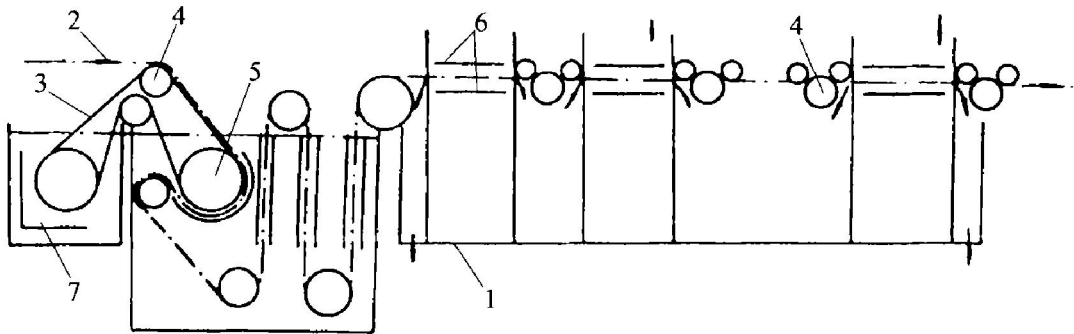


图 9 金昌普公司连续泡沫镍电沉积装置示意图

Fig. 9 GOLDEN CHAMPOWER company's
electroplating equipment of continuous nickel foam
(1 —Bath; 2 — Foam; 3 —Titanium tape;
4 —Cathode roll; 5 —Guide roll; 6 —Anode;
7 —Cathode)

下几方面的性能。

3.1 高孔隙率

孔隙率高是泡沫镍电极基板最独特的性能。相同体积泡沫镍与其他电极基板相比，可以最大限度容纳活性物质。连续泡沫镍孔隙率的计算公式为

$$\theta = \frac{V_{表} - V_{实}}{V_{表}} \quad (2)$$

式中 θ 为泡沫镍的总孔隙率，包括有效孔隙率 θ' 和泡沫镍丝空心结构产生的孔隙率 θ'' ， $V_{表}$ 为泡沫镍的表观体积， $V_{实}$ 为泡沫镍中镍所占的体积。泡沫镍的有效孔隙率取决于泡沫基体孔隙率、泡沫镍的面密度和厚度。通常连续泡沫镍的孔隙率为 95% ~ 98%。

3.2 优异的结构

泡沫镍与原始泡沫塑料一样，具有三维网状结构。它的孔隙全部连通，比烧结式镍电极的二维孔多一个传输通道，因此，可降低电极的浓差极化。

另外 MH/Ni 电池在充放电后期会出现正极膨胀现象，泡沫镍优异的孔隙结构可以承受这种膨胀，同时有利于电解液的传输。

表征泡沫镍三维网状结构的方式有 2 种：即每英寸长度上孔的个数(PPI, pores per inch) 和孔径(mean cell diameter)。2 种方式所说的“孔”，涉及不同的概念：孔数是显微镜下每英寸长度上的可视孔(pore)数，而孔径是指网络单元(cell)直径(见图 1)。泡沫镍的孔径太大太小都不好，太大活性物质易脱落，导致活性物质的利用率降低；太小电极易产生浓差极化。MH/Ni, Cd/Ni 电池工业中常用泡沫镍为 80-110 PPI。泡沫镍孔径的测试可采用金相法^[38]，其组织结构的研究可采用 SEM 等技术手段^[39]。

3.3 良好的导电性

作为电极基板，导电性是泡沫镍的一个重要指标，泡沫镍的导电性与其孔隙率有直接关系。Langlois 等人^[32]研究发现，泡沫镍的表观电阻率与致

密镍电阻率有如下关系:

$$\rho_{\text{foam}} = \frac{4}{1-\theta} \rho(\text{Ni}) \quad (3)$$

而刘培生等人^[40]假设泡沫镍具有体心立方晶格式八面体结构单元,推导出泡沫镍表观电阻的计算公式为

$$\rho_{\text{foam}} = K[1-0.121(1-\theta)^{1/2}] \frac{3}{1-\theta} \rho(\text{Ni}) \quad (4)$$

式(3), (4)中 ρ_{foam} 为泡沫镍的表观电阻率, $\rho(\text{Ni})$ 为纯镍镀层的电阻率, θ 为泡沫镍的总孔隙率, K 为取决于泡沫镍制备工艺条件的常数,它具有方向性。并研究了制备工艺条件对泡沫镍表观电阻率的影响^[41]。

常用的连续泡沫镍表观电阻率 ρ_{foam} 为 $4 \times 10^{-6} \sim 12 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ 。

3.4 较好的抗拉强度

连续泡沫镍在加工过程以及电极制作过程都要承受一定拉力,因此应具有较好的抗拉强度。刘培生等人^[42, 43]假设泡沫镍具有体心立方晶格式八面体结构单元,推导出泡沫镍表观抗拉强度的计算公式。

$$\sigma = K(1-\theta)\sigma_0 \quad (5)$$

$$\sigma = K(1-\theta)^{1.5}\sigma_0 \quad (6)$$

$$\sigma = \frac{(1-\theta)^2}{K_1(1-\theta)^{0.5} + K_2(1-\theta)} \sigma_0 \quad (7)$$

式(5)~(7)中 σ 为泡沫镍的表观抗拉强度, σ_0 为纯镍材料的抗拉强度, θ 为泡沫镍的总孔隙率, K 为取决于制备工艺条件的常数,并具有方向性。而 NITECH 公司 Croset 等人^[27]的测试结果表明,泡沫镍抗拉强度随面密度呈线性增加(见图 10),这一结果符合公式(5)。

刘培生等人^[44]还研究了不同制备工艺条件对泡沫镍抗拉强度的影响,结果表明化学镀和导电胶这 2 种导电化方法,制得的泡沫镍具有基本相同的抗拉强度。

适用于 MH/Ni, Cd/Ni 电池生产要求的连续泡沫镍抗拉强度应为:纵向 $\geq 1.25 \text{ MPa}$, 横向 $\geq 1.00 \text{ MPa}$ 。

3.5 良好的延伸率和柔韧性

在制造泡沫镍电极的辊压和卷绕过程中,泡沫

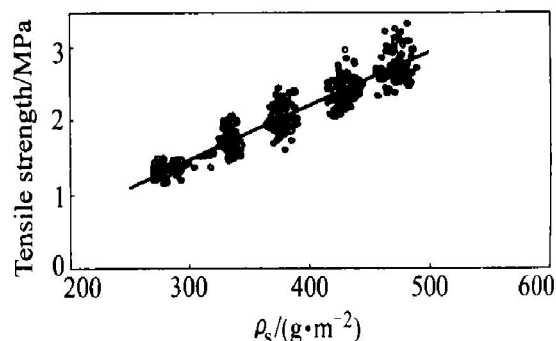


图 10 泡沫镍的抗拉强度与面密度的关系

Fig. 10 Relationship between tensile strength and surface density of nickel foam

镍要承受一定变形,因此必须具有一定的延伸率和柔韧性。刘培生等人^[45]给出泡沫镍延伸率的计算公式:

$$\delta = K[1-0.53(1-\theta)^{1/2}] \quad (8)$$

式中 δ 为泡沫镍的延伸率, K 为取决于泡沫镍制备工艺的常数,并具有方向性。 θ 为泡沫镍的总孔隙率。适用于 MH/Ni, Cd/Ni 电池生产要求的连续泡沫镍延伸率为:纵向 4%~5%, 横向 8%~15%。

泡沫镍的柔韧性检测方法有 2 种:一种是将泡沫镍对折 180°, 展开不断裂为合格;另一种是用绕直径 25 mm 的芯轴弯折次数表示,纵向 ≥ 5 次,横向 ≥ 12 次,可满足电池电极卷绕不断裂的要求。

3.6 高比表面积

比表面积是泡沫镍的一个重要参数。连续泡沫镍的比表面积大,有利于基体和活性物质的接触,提高后者的利用率。Langlois 等人^[32]利用 BET 方法测量了不同型号泡沫镍的比表面积(见表 3),结果表明泡沫镍的真实表面积是表观面积的数十倍。

3.7 均匀的面密度

泡沫镍的面密度直接影响电池的性能,均匀的面密度是提高电池均一性的必要条件。用平切的泡沫塑料制造泡沫镍,由于泡沫本身的结构比较均匀,因此泡沫镍的面密度偏差较小(偏差为 $\pm 5 \text{ g/m}^2$)(见图 11(a))。用卷切(旋切)的泡沫塑料制造泡沫镍,由于卷切泡沫结构本身具有周期性,这样制得的泡沫镍面密度也具有周期性,其面密度偏差较大(见图 11(b))^[27]。

在连续泡沫镍的生产过程中,已实现面密度的自动控制,误差可控制在 $\pm(25 \sim 30) \text{ g/m}^2$,能够满

表 3 BET 方法测不同型号泡沫镍的比表面积

Table 3 Values deduced for specific surface area by BET method

Foam	Adsorbed specific surface / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Specific surface area/ ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$)
G100	0.155	41 000
G60	0.125	30 000
G45	0.095	19 000

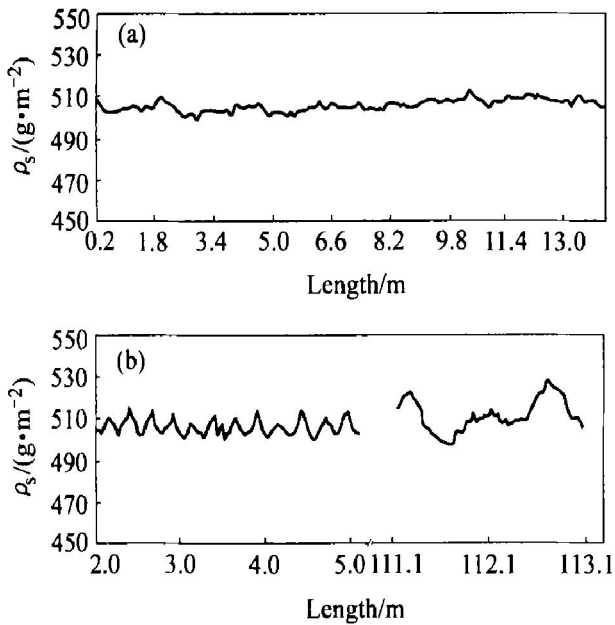


图 11 不同泡沫基体对泡沫镍面密度的影响

Fig. 11 Effect of different foam matrix on surface density distribution of nickel foam

(a) —Horizontal splitting; (b) —Peeling

足 MH/Ni, Cd/Ni 电池的生产需求。

3.8 良好的可焊性

泡沫镍作电极时,要在它的一边点焊一个或多个极耳。因此泡沫镍应有一定的可焊性。通常以极耳与泡沫镍的结合强度表示其可焊性的好坏,当极耳从泡沫镍上拉下时,泡沫镍上有焊斑为合格。

3.9 厚度分布系数

泡沫镍的厚度分布系数 (DTR, distribution thickness ratio) 是:在泡沫镍的厚度方向上,表面镀层与中间镀层厚度之比,理想值为 1.0。泡沫镍的 DTR 大,内部结构较脆,在电极的卷绕和辗压过程中,会出现破裂和断筋现象。泡沫镍的 DTR 取决于不同的导电化方法、电镀液的组成及电镀参数的控制。导电化方法对泡沫镍的 DTR 的影响见表 4,结果表明采用导电胶方法制造泡沫镍的 DTR 偏大。

表 4 不同导电化方法对泡沫镍 DTR 的影响

Table 4 Effect of different conductive treatment on DTR of nickel foam

Electroless nickel	Electroconductive adhesive	Vacuum vapor deposition
1.37	1.65	1.44

Brannan 等人^[6]利用如图 12 所示的电镀装置,研究了电镀参数对泡沫镍 DTR 的影响(见表 5),结果表明,只要控制合适的电流密度,可以得到

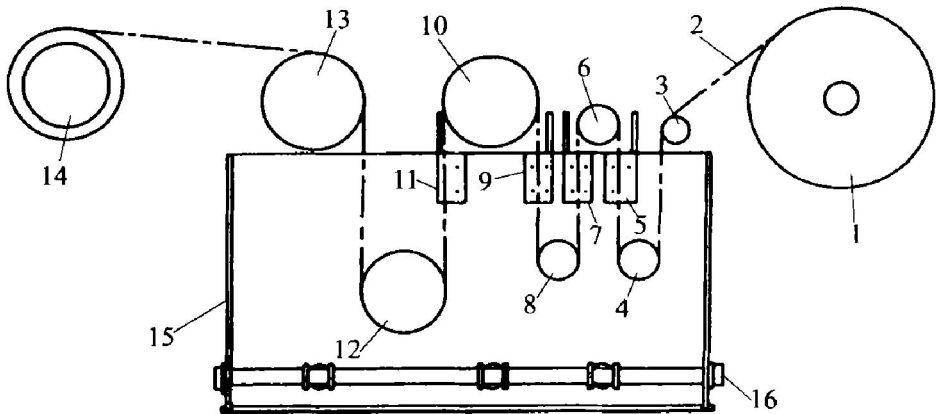


图 12 连续泡沫镍电沉积装置示意图

Fig. 12 Electrodeposition equipment of continuous nickel foam

(1—Deliver roll; 2—Strip; 3—Feed roll; 4, 8, 12—Idler roll; 5, 7, 9, 11—Anode; 6, 10, 13—Cathode roll; 14—Take-up roll; 15—Tank; 16—Cycle pipe)

表 5 电镀参数对泡沫镍 DTR 的影响

Table 5 Effect of plating parameters on DTR of nickel foam

Electroplating conditions	Sample 1	Sample 2	Sample 3
1st zone plating current density / (mA·cm ⁻²)	500	500	500
2nd zone plating current density / (mA·cm ⁻²)	600	340	260
Plating time / s	326	595	697
Current amount / (A·min)	3.26	3.37	3.02
Electroplating conditions	Sample 4	Sample 5	
1st zone plating current density / (mA·cm ⁻²)	500	500	
2nd zone plating current density / (mA·cm ⁻²)	110	13	
Plating time / s	1 647	15 360	
Current amount / (A·min)	3.02	2.82	
Nickel Sheet	Sample 1	Sample 2	Sample 3
ρ _s / (g·m ⁻²)	627	600	620
PPI	75	75	75
DTR	4.4:1	2.5:1	2.0:1
Average surface pore diameter / μm	320	330	335
Nickel Sheet	Sample 4	Sample 5	
ρ _s / (g·m ⁻²)	650	650	
PPI	75	75	
DTR	1.6:1	1.2:1	
Average surface pore diameter / μm	320	340	

DTR 较小的泡沫镍。图中第 1 镀区是辊 6 对应的 2 个阳极,第 2 镀区是辊 10 对应的 2 个阳极。

他们还研究了 DTR 对电池性能的影响,结果见表 6。结果表明,泡沫镍的 DTR 在 1.1~ 3.5:1 范围内时,电池容量高、寿命长^[6]。

不同厂家生产的连续泡沫镍产品对比见表 7。

4 清洁生产技术

关于连续泡沫镍制造技术,有的研究者^[27]认为:浸涂导电胶法获得的导电层电阻大,制造的泡沫镍结晶粗糙、面密度不均匀、抗拉强度和延伸率低。但作者研究却发现:采用导电胶方法,只要在电沉积过程中,优化配置阳极,并引入超声波发生装置,制造的泡沫镍,无论在微观形貌,还是产品性能等方面,都不逊于化学镀镍和真空气相沉积方法制造的;同时还能降低成本,并实现了清洁生产,显示了较大的优越性。

图 13~ 15 为不同导电化方法制造的泡沫镍的形貌。不同导电化方法制造的泡沫镍的性能见表 8。

表 6 DTR 对电池性能的影响

Table 6 Effect of DTR on battery performance

Sample No.	DTR	Nickel sheet before filling and after thickness adjustment		Nickel electrode after paste filling and pressing		Capacity test at 0.2 C discharge battery capacity / (mA·h)	500 cycle test 1 C discharge / (mA·h)
		Thickness/mm	Porosity/%	Thickness/mm	Active material filling density		
1	3.7	0.960	94.2	0.557	2.51	683	481
2	1.7	0.958	94.3	0.539	2.60	680	519
3	1.6	0.954	94.3	0.536	2.63	713	533
4	1.4	0.945	94.6	0.528	2.63	728	534
5	1.2	0.945	94.2	0.530	2.66	740	548

表 7 不同厂家泡沫镍产品的比较

Table 7 Performance figures of different companies' nickel foam

Manufacturer	Grade / PPI	Tensile strength/MPa	Elongation/%	Specific surface area/ (m ² ·g ⁻¹)	Maximum width/mm	Length per coil/m	Number of welding
SOMITOMO	60~ 110	1.1~ 1.2		0.01~ 0.03			
ELTECH	60~ 110				800		
KATAYAMA	60~ 110	0.92					
NITECH	60~ 110	1.25 (L)	> 4 (L)	0.095~ 0.155	1 140	300	2 per 100 m
		1.00 (T)	> 10 (T)				
INCO	60~ 110	1.88	> 8		1 000	250	
		1.88	> 8				
LYRUN	60~ 110	1.25 (L)	> 5 (L)		900	200	4 per 200 m
		1.00 (T)	> 12 (T)				
CHAMPOWER	60~ 110	1.50 (L)	5 (L)		1 000	200	3 per 200 m
		1.00 (T)	15 (T)				

L—Longitudinal; T—Transverse.



图 13 用化学镀镍法制造泡沫镍的表面形貌

Fig. 13 SEM images of nickel foam made by electroless plating

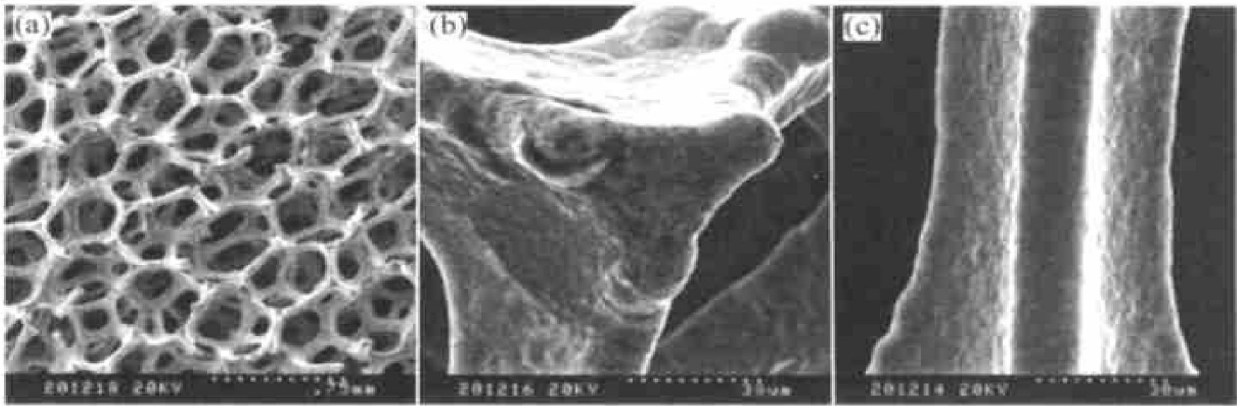


图 14 导电胶方法制造泡沫镍的表面形貌

Fig. 14 SEM images of nickel foam made by coating conductive colloid

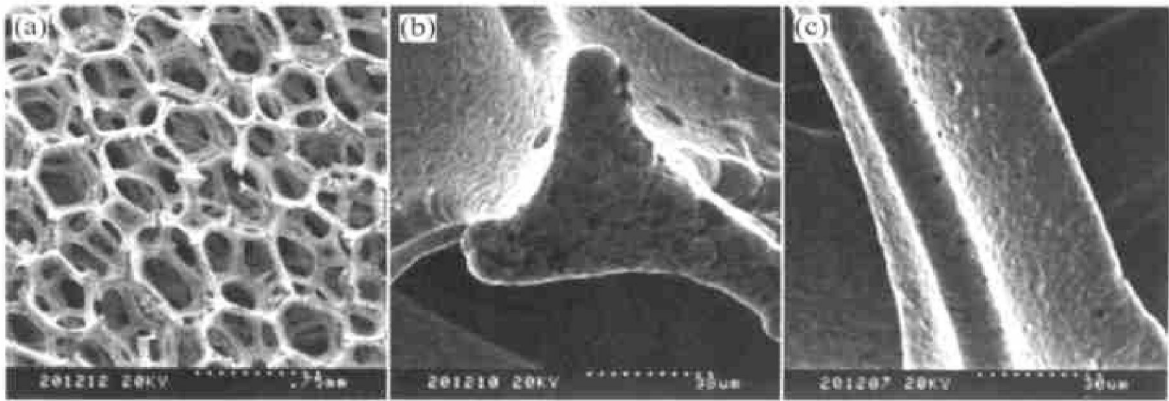


图 15 真空气相沉积法制造泡沫镍的表面形貌

Fig. 15 SEM images of nickel foam made by vacuum vapor deposition

表 8 不同导电化方法制造泡沫镍的性能

Table 8 Performances of nickel foam made by different conductive treatments

Technology	Tensile strength/		Elongation/ %	
	MPa			
	Longitudinal	Transverse	Longitudinal	Transverse
Electroless nickel	1. 86	1. 41	6. 59	16. 48
Conductive collide coating	1. 81	1. 39	9. 00	15. 67
Vacuum vapor deposition	1. 76	1. 38	9. 39	15. 49

5 结语

目前, 中国已成为 MH/Ni 及 Cd/Ni 电池的生产大国, 产量不断扩大, 连续拉浆设备的使用越来越多, 连续泡沫镍的需求量会逐渐增加。MH/Ni 电池被看作是环保型电池, 许多汽车制造商视其为混合动力车(HEV)的首选电池^[46~ 50]。考虑到电池工业, 特别是 HEV 电池的发展, 预计到 2005 年, 全球连续泡沫镍的需求量将达 2 000~ 3 000 万 m²/a, 10 并且新的研究、开发仍在不断进行^[48~ 52],

未来连续泡沫镍的应用会越来越广,需求会越来越多。尽管我国已能生产连续泡沫镍,并且产能也在不断提高,但如何用清洁生产工艺制造高品质的泡沫镍,仍是今后连续泡沫镍制造技术的研究与发展方向。同时立足于连续泡沫镍制造技术,开发其他泡沫金属,也应引起人们的高度重视。

REFERENCES

- [1] Marracino J M, Coeuret F, Langlois S. A first investigation of through porous electrodes made of metallic felts or foams [J]. *J Electrochim Acta*, 1987, 32 (9): 1303 - 1309.
- [2] 余根新. 蓄电池发泡镍基板开发[J]. *电池*, 1995, 25 (6): 140 - 144.
YU Gen-xin. Development of formed nickel substrate for storage battery [J]. *Battery Bimonthly*, 1995, 25 (6): 140 - 144.
- [3] Pate P. Foam collector for electrochemical cells [P]. US Patent: 6214490, 2001 - 04 - 10.
- [4] 原鲜霞, 邓晓燕, 王荫东, 等. 纤维镍电极与泡沫镍电极的比较[J]. *电池*, 2000, 30 (4): 166 - 167.
YUAN Xian-xia, DENG Xiao-yan, WANG Yin-dong, et al. Comparison of fiber nickel electrode and foam nickel electrode [J]. *Battery Bimonthly*, 2000, 30 (4): 166 - 167.
- [5] Metzger W, Westfall R, Hermann A, et al. Nickel foam substrate for nickel metal hydride electrodes and lightweight honeycomb substrate [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 1998, 23 (11): 1025 - 1029.
- [6] Brannan J R, Vaccaro A J, Healy J P. High density, high capacity battery electrode [P]. US Patent: 5374491, 1994 - 12 - 20.
- [7] 钟发平, 陶维正. 连续带状泡沫镍与镍氢镍镉电池[A]. 第二十四届中国化学与物理电源学术年会论文集[C]. 哈尔滨: 中国化学与物理电源行业协会, 2000. 204 - 205.
ZHONG Fa-ping, TAO Wei-zheng. Continuous strip nickel foam for MH/Ni and Cd/Ni battery [A]. 24th Academic Annual Meeting of Chemical and Physical Power Source of China [C]. Harbin: China Industrial Association of Power Sources, 2000. 204 - 205.
- [8] Bispo F I, Aggar J, Sarrazin C, et al. Possible improvements in making carbon electrodes for organic supercapacitors [J]. *J Power Sources*, 1999, 79 (2): 238 - 241.
- [9] Cognet P, Berlan J, Lacoste G. et al. Application of metallic foams in an electrochemical pulsed flow reactor (2): oxidation of benzyl alcohol [J]. *J Appl Electrochem*, 1996, 26 (6): 631 - 637.
- [10] Stavart A, Leroy C, Lierde A. Potential use of carbon felt in gold hydrometallurgy [J]. *Miner Eng*, 1999, 12 (5): 545 - 558.
- [11] Kim J H, Shin K H, Jin C S, et al. The effect of nickel foam current collector in carbon electrode based electric double layer capacitor [J]. *Electrochemistry*, 2001, 69 (11): 853 - 857.
- [12] Kamijo E, Murakami K, Tani K. Process for continuous production of porous metal [P]. US Patent: 4326931, 1982 - 04 - 27.
- [13] Brannan J R, Bean A S, Vaccaro A J, et al. Continuous electroplating of conductive foams [P]. US Patent: 4978431, 1990 - 12 - 18.
- [14] Brannan J R, Bean A S, Vaccaro A J, et al. Continuous electroplating of conductive foams [P]. US Patent: 5098544, 1992 - 03 - 24.
- [15] Sugikama, Hirofumi. Method for manufacturing a metallic porous sheet [P]. EP Patent: 0392082, 1990 - 10 - 17.
- [16] Bugnet B, Doniat D. Porous metal structure and method of manufacturing of said structure [P]. US Patent: 4882232, 1989 - 11 - 21.
- [17] Babjak J, Ettel V A, Paserin V. Method of forming nickel foam [P]. US Patent: 4957543, 1990 - 09 - 18.
- [18] 钟发平. 连续化带状泡沫镍整体电镀槽[P]. 中国专利: 2337160, 1999 - 09 - 08.
ZHONG Fa-ping. Integer electroplating bath of continuous strip nickel foam [P]. CN Patent: 2337160, 1999 - 09 - 08.
- [19] 钟发平. 表面粗糙化的泡沫镍及其生产新工艺[P]. 中国专利: 1249541, 2000 - 04 - 05.
ZHONG Fa-ping. Surface roughness treatment of nickel foam and new production technique [P]. CN Patent: 1249541, 2000 - 04 - 05.
- [20] 付超, 吕明, 朱彦文. 连续制造卷式发泡金属带材的技术[P]. 中国专利: 1201842A, 1998 - 12 - 16.
FU Chao, LU Ming, ZHU Yan-wen. Continuous manufacture technique of coil porous metal strip [P]. CN Patent: 1201842A, 1998 - 12 - 16.
- [21] XIA Shen-ling, WU Hua, JIA Hu-qing. Study on technical specifications for high tensile continuous nickel foam [A]. *Proceedings of CIBF 2001* [C]. Beijing: China Industrial Association of Power Sources, 2001. 156 - 160.
- [22] 惠志林, 张景怀. 泡沫镍的制备方法[J]. *稀有金属*, 1997, 21 (6): 447 - 450.
HUI Zhi-lin, ZHANG Jing-huai. Preparation method of nickel foam [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 1997,

- 21 (6) : 447 - 450.
- [23] 张景怀, 惠志林, 方政秋. 泡沫镍的制备工艺与性能 [J]. 稀有金属, 2001, 25 (3) : 230 - 234.
ZHANG Jing-huai, HUI Zhi-lin, FANG Zheng-qiu. Preparation and performance of nickel foam [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2001, 25 (3) : 230 - 234.
- [24] Robert L, Goideberg, Sharon, et al. Electroplating process [P]. US Patent: 5500106, 1996 - 03 - 19.
- [25] 何醒民, 贺菊香. 泡沫镍的工艺设计及产品性能改进 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2000, 36(6) : 30 - 33.
HE Xing-ming, HE Ju-xiang. Technique design of nickel foam and produce performances improvement [J]. Rare Metals and Hard Alloy, 2000, 36(6) : 30 - 33.
- [26] 刘培生, 梁开明, 顾守仁, 等. 多孔金属电极基体材料 [J]. 稀有金属, 2000, 24(6) : 440 - 444.
LIU Pei-sheng, LIANG Kai-ming, GU Shou-ren, et al. Substrate materials of porous metal electrode [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2000, 24(6) : 440 - 444.
- [27] Croset M, Pruyn W. High performance nickel foam used in Cd/Ni and MH/Ni battery [A]. Proceedings of CIBF 1997 [C]. Beijing: China Industrial Association of Power Sources, 1997. 59 - 69.
- [28] Ferrier D, Martinez R, Yakobson E. Process for preparing a nonconductive substrate for electroplating [P]. US Patent: 5536386, 1996 - 07 - 16.
- [29] Matsumoto I, Iwaki T, Yanagihara N. Battery electrode [P]. US Patent: 4251603, 1981 - 02 - 17.
- [30] Pruyn W A. Method for the production of a metal foam [P]. US Patent: 5584983, 1996 - 12 - 17.
- [31] 王殿龙, 戴长松, 吴宁, 等. 泡沫镍连续单极电镀优化设计 [A]. 2001 年全国电子电镀年会论文集 [C]. 深圳: 中国电子学会生产技术学会电镀专业委员会, 2000. 85 - 87.
WANG Dian-long, DAI Chang-song, WU Ning, et al. Continuous single pole electroplating' optimal design of nickel foam [A]. 2001 China Electrical Electroplating Annual Meeting Paper Collection [C]. Shenzhen: Electroplating Council of Production Technology Branch, Chinese Institute of Electronics, 2000. 85 - 87.
- [32] Langlois S, Coeuret F. Flow-through and flow-by porous electrodes of nickel foam. (I) : material characterization [J]. J Appl Electrochem, 1989, 19 (1) : 43 - 50.
- [33] 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]. J Appl Electrochem, 1989, 19 (1) : 51 - 60.
- [34] Langlois S, Coeuret F. Flow-through and flow-by porous electrodes of nickel foam. (III) : theoretical electrolyte and the foam [J]. J Appl Electrochem, 1990, 20 (5) : 740 - 748.
- [35] Langlois S, Coeuret F. Flow-through and flow-by porous electrodes of nickel foam. (IV) : experimental electrodes potential distribution in flow-by configuration [J]. J Appl Electrochem, 1990, 20 (5) : 749 - 755.
- [36] Montillet A, Comiti J, Legrand J. Application of metallic foams in electrochemical reactors of filter-press type. Part I : flow characterization [J]. J Appl Electrochem, 1993, 23 (10) : 1045 - 1050.
- [37] Doherty T, Sunderland J G, Ruberts E P L, et al. An improved model of potential and current distribution within a flow-through porous electrode [J]. Electrochimica Acta, 1996, 41 (4) : 519 - 526.
- [38] 梅林颖. 泡沫镍孔径进金相测定方法的研究 [J]. 电源技术, 2000, 24 (4) : 221 - 222.
MEI Lin-ying. Study on metallographic determination of pore size of nickel foam [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2000, 24 (4) : 221 - 222.
- [39] 刘培生, 李铁藩, 付超, 等. 电沉积法制备泡沫 Ni 的组织结构 [J]. 金属学报, 1999, 35 (5) : 509 - 512.
LIU Pei-sheng, LI Tie-fan, FU Chao, et al. Structure of the nickel foam prepared by electrodeposition [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 35 (5) : 509 - 512.
- [40] 刘培生, 付超, 李铁藩. 高孔率金属材料表观电阻率的计算公式 [J]. 中国科学 (E 辑), 1999, 29 (3) : 193 - 199.
LIU Pei-sheng, FU Chao, LI Tie-fan. Calculation formula for apparent electrical resistive of high porosity metal materials [J]. Sci China (Ser E), 1999, 29 (3) : 193 - 199.
- [41] Liu P S, Chen H, Liang K M, et al. Relationship between apparent electrical conductivity and preparation conditions for nickel foam [J]. J Appl Electrochem, 2000, 30(10) : 1183 - 1186.
- [42] 刘培生, 付超, 李铁藩. 高孔率材料抗拉强度与孔率的关系 [J]. 中国科学 (E 辑), 1999, 29 (2) : 112 - 117.
LIU Pei-sheng, FU Chao, LI Tie-fan, et al. Relationship between tensile strength and porosity for high porosity [J]. Sci China (Ser E), 1999, 29 (2) : 112 - 117.
- [43] LIU Pei-sheng, FU Chao, LI Tie-fan. Approximate means for evaluating tensile strength of porosity materials [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9 (1)

- : 70 - 78.
- [44] 刘培生, 付超, 李铁藩. 制备工艺条件对泡沫镍抗拉强度的影响[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9 (Supl. 1): 45 - 50.
- LIU Pei-sheng, FU Chao, LI Tie-fan. Influence of technology condition on tensile strength of nickel foam [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9 (Supl. 1): 45 - 50.
- [45] 刘培生, 付超, 李铁藩. 高孔率金属延伸率的理论计算[J]. 金属学报, 1999, 35(4): 357 - 361.
- LIU Pei-sheng, FU Chao, LI Tie-fan. Theoretical calculation of elongation after fracture for high porosity metals [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 35(4): 357 - 361.
- [46] 胡信国, 阎智刚, 章宁琳, 等. 国外电动车电池的发展近况[J]. 电池, 2001, 31(3): 138 - 141.
- HU Xin-guo, YAN Zhi-gang, ZHANG Ning-lin, et al. Recent development of overseas batteries use for electric vehicles [J]. Battery Bimonthly, 2001, 31(3): 138 - 141.
- [47] 郭志强. 电动车用金属氢化物-镍电池[J]. 电源技术, 2001, 25(3): 235 - 241.
- GUO Zhi-qiang. Nickel-metal hydride batteries for electric vehicle [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2001, 25(3): 235 - 241.
- [48] Yang X G, Liaw B Y. Fast Charging nickel-metal hydride traction batteries [J]. J Power Sources, 2001, 102 (2): 158 - 166.
- [49] Oria M L, Chacon J, Hernandez J C, et al. Metal hydride electrodes and Ni/MH batteries for automotive high power applications [J]. J Power Sources, 2001, 102 (1 - 2): 97 - 104.
- [50] Ramesh T N, Jayashree R S, Kamath P V, et al. Effect of lightweight supports on specific discharge capacity of beat-nickel hydroxide [J]. J Power Sources, 2002, 104 (2): 295 - 298.
- [51] Zhong S, Howes A, Wang G, et al. A new process for fabrication of metal hydride batteries [J]. J Alloy Compd, 2002, 330 (1): 760 - 765.
- [52] LIU Pei-sheng, YU Bing, HU An-min, et al. Development in application of porous metals [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2001, 11 (5): 629 - 638.

Production technology of continuous nickel foam

DAI Chang-song, WANG Dian-long, HU Xin-guo, JIANG Zhao-hua, WU Ning, DING Fei
(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract Continuous nickel foam became the ideal material of electrode plate of MH/Ni and Cd/Ni battery, because of its excellent three-dimensional reticulated structure, high porosity, high specific surface area and uniform quality, and was widely used in many other fields. This paper described the production technique of continuous nickel foam. It includes technique of conductive treatment methods, nickel electrodesposition, pyrolysis and reduction. Through comparison of conductive colloid coating, vacuum vapor phase deposition and electroless nickel, the advantages and disadvantages of different methods of conductive treatment were shown. Moreover, production methods and equipments of continuous nickel foam of main manufacturers were introduced. Meanwhile, performance figures and evaluation means of continuous nickel foam used in MH/Ni or Cd/Ni were emphatic given, and spacious market outlook and development direction was previewed.

Key word: nickel foam; electrode; conductive treatment; electrodeposition

(编辑 陈爱华)