

# 多孔 Cu/Ni 复合材料的电沉积法制备及其性能

杨碧莲, 李星吾, 阮莹, 魏炳波

(西北工业大学, 陕西 西安 710072)

**摘要:**采用电沉积法制备了孔隙分布均匀且沉积层为 2~5 层的多孔 Cu/Ni 复合材料。研究了不同工艺参数下多孔 Cu/Ni 复合材料的宏观形貌、微观结构和力学性能。多孔 Cu/Ni 复合材料的微观结构及表征参数与沉积层数密切相关, 其平均孔径、孔隙率随沉积层数增加而减小, 其比表面积、表观密度随沉积层数增加而增大, 多孔 Cu/Ni 复合材料的铜层与镍层之间由于原子扩散形成固溶体合金层。材料的力学性能随沉积层数增加而提高, 抗压缩强度由 246 kPa 提升至 1736 kPa, 杨氏模量由 3.94 MPa 增大到 19.02 MPa, 单位体积吸能能力由 59.03 Pa·m 提升至 824.51 Pa·m。

**关键词:** 多孔复合材料; 电沉积; 力学性能; 吸能能力

中图分类号: TF125.6; TB331

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)10-3215-06

作为一种兼具功能与结构特征的新型材料, 多孔金属除具有金属材料的优异性能外, 其特有的三维骨架结构通过减轻金属质量提高了金属资源利用率, 同时还具有较高的比表面积、良好吸能能力、优异透气性、抗热冲击等特点<sup>[1-6]</sup>。因此, 多孔金属在催化、吸附、过滤、分离、吸声降噪等技术领域中应用广泛<sup>[7,8]</sup>。电沉积技术制备多孔金属一般选取高分子泡沫材料作为基体, 经过表面导电化、电沉积与热处理等工艺, 获得与高分子泡沫材料形状相似的孔隙率高、孔隙分布均匀的三维开孔多孔金属<sup>[7,9-13]</sup>。

Fathi Dehkharghani<sup>[7]</sup>等采用电沉积法制备出多孔铜, 获得了电沉积液中 CuSO<sub>4</sub> 含量、温度以及 pH 的最佳值。Liu<sup>[14]</sup>等利用电沉积法成功制备了孔隙率高达 96% 的多孔镍, 并研究了儿种不同复层结构在 2000~4000 Hz 人耳敏感声频内的吸声行为。Kopanidis<sup>[4]</sup>等利用有限元方法探究了多孔铝的孔隙率与其传热行为的相关性。李宇<sup>[15]</sup>等基于十四面体三棱柱模型对多孔铜的压缩屈服应力和有效热导率进行了有限元模拟, 建立了有效热导率、屈服强度与孔隙率的关系。

目前, 对多孔金属性能的研究主要集中在电化、吸声和传热等方面<sup>[4,7,14]</sup>。前期作者利用电沉积法制备了高孔隙率的多孔铜并研究了其力学行为。本实验为了提高多孔金属的应用性能, 在多孔铜的基础上利用分层电沉积技术制备出多孔 Cu/Ni 复合材料, 研究了样品在不同参数控制下的宏观形貌与微观结构, 并分析了沉积层数对表征多孔金属特征的参数的影响, 对

多孔材料的力学性能进行了研究。

## 1 实验

多孔 Cu/Ni 复合材料的制备流程如图 1 所示。采用孔隙率高于 90% 的聚氨酯泡沫为基体, 将其依次浸入蒸馏水、稀 NaOH 溶液和稀 HCl 溶液中搅拌清洗, 除去泡沫表面的油污等杂质, 再放入 CrO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的混合液中粗化, 打开泡沫内部可能存在的盲孔, 增大聚氨酯泡沫表面的粗糙度。将石墨导电胶涂覆于泡沫表面并固化处理使得高分子泡沫导电化。以铜片(纯度 99.9%)为阳极, 导电泡沫为阴极, 在 CuSO<sub>4</sub> + NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 体系<sup>[16]</sup>中电沉积 Cu 2 h。再将样品置于 NiSO<sub>4</sub> + NiCl<sub>2</sub> 体系<sup>[17,18]</sup>中电沉积 Ni 3 h。重复此步骤后, 将样品置于惰性气体氛围中在 250~300 °C 下保温

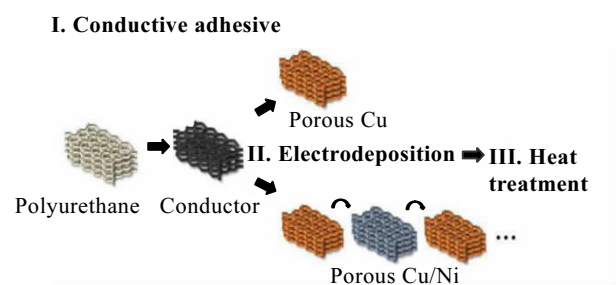


图 1 多孔金属电沉积法制备流程

Fig.1 Preparation process of porous metal using electrodeposition

收稿日期: 2019-01-23

基金项目: 国家自然科学基金(U1806219, U1660108, 51327901); 中央高校基本科研业务费(3102018jgc009)

作者简介: 杨碧莲, 女, 1995 年生, 硕士生, 西北工业大学理学院, 陕西 西安 710072, 电话: 029-88431669, E-mail: 1443492123@qq.com

2~4 h, 除去内部的聚氨酯泡沫基体后即得到三维多孔 Cu/Ni 复合材料。采用交替电沉积法制备多孔 Cu/Ni 复合材料需要同步更换电沉积层与阳极金属, 避免因电沉积时间过长导致沉积层表面出现麻点、毛刺或者瘤状物等降低沉积层质量的缺陷<sup>[19]</sup>。本实验溶液所需试剂均为分析纯, 蒸馏水配置。

多孔材料的主要结构表征参数有孔隙率、表观密度和比表面积等, 是衡量多孔材料的重要指标<sup>[20,21]</sup>, 与多孔金属的性能密切相关。

多孔金属的孔隙率为孔隙所占体积与材料的表观体积之比, 可表示为:

$$\theta = \frac{V - V_m}{V} \quad (1)$$

式中,  $V$  为多孔金属的表观体积, 对于本实验制备的长方体形状的多孔 Cu/Ni 复合材料可通过测量样品的长宽高后利用体积公式得到。 $V_m$  为多孔金属所占体积, 可将清洗后的多孔样品浸入一定体积的蒸馏水中用排液法测得。

多孔金属的表观密度为多孔材料的质量与表观体积之比, 可表示为:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2)$$

式中,  $m$  为多孔样品的质量, 可由天平测量得到。 $V$  为多孔金属的表观体积。

多孔金属的比表面积为其所具有的表面积与表观体积之比, 可表示为:

$$S_v = \frac{S_{\text{foam}}}{V_m} \quad (3)$$

式中,  $V_m$  为多孔金属的表观体积。 $S_{\text{foam}}$  为多孔金属的表面积。

通过多孔 Cu/Ni 复合材料的应力-应变曲线可研究其力学性能。使用 Instron 5969 万能试验机对多孔 Cu/Ni 复合材料进行单向准静态压缩试验, 压缩速率 2 mm/min, 试样平均尺寸 14 mm×14 mm×35 mm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 多孔 Cu/Ni 复合材料沉积层的形貌结构

图 2 为多孔 Cu/Ni 双层复合材料的宏观形貌。其孔隙分布均匀, 沉积层表面光滑均匀且具有金属光泽。多孔 Cu/Ni 复合材料的截面形貌随沉积层数  $n$  变化如图 3 所示。图中上部为导电胶, 中部为金属沉积层, 下部为孔隙, 与导电胶相邻的为金属 Cu (图 3 中显黄色), 多层样品中 Cu 层外沉积 Ni 层 (图 3 中显绿色)。沉积层平整且致密, 无断裂、气孔等缺陷。并且金属 Ni 层的厚度明显厚于金属 Cu 层, 这与金属 Cu/Ni

的导电能力以及金属的电沉积量不同有关。多孔 Cu/Ni 复合材料的沉积层厚度随沉积层数增加, 沉积层厚度从 8.7  $\mu\text{m}$  增加为 47.1  $\mu\text{m}$ , 具体变化如表 1 所示。

为了研究沉积层中 Cu 与 Ni 元素分布情况, 对 2 层及 2 层以上样品的沉积层截面进行 EDS 线扫描, 结果如图 4 所示。Cu 与 Ni 元素含量均呈现连续分布, 在 Cu/Ni 沉积层交界处原子并未出现断层分布, 这表明多层样品的沉积层中, Cu 与 Ni 在沉积层界面处存在原子扩散现象。Cu 原子的晶格点阵结构为面心立方结构 (fcc), 原子半径为 0.1278 nm, Ni 原子的晶格点阵结构亦为面心立方结构 (fcc), 原子半径为 0.1246 nm, 两者的晶格点阵结构相同, 原子半径相似, 易形成置换固溶体<sup>[22,23]</sup>。

### 2.2 多孔 Cu/Ni 复合材料的结构参数

对多孔 Cu/Ni 复合材料的结构参数进行了测量计算。为了减小误差, 对每个数据采集点准备 3 个样品并多次测量。对样品的孔隙率与表观密度的测量结果如图 5 所示。随着沉积层数  $n$  的增加, 孔隙率  $\theta$  从 94.8% 降低至 86.1%, 表观密度  $\rho$  由 0.181  $\text{g}/\text{cm}^3$  增大至 0.261  $\text{g}/\text{cm}^3$ 。在电沉积 Cu 过程中, 阴极与阳极附近溶液浓度差随着电沉积时间的增加而增大, 析氢反应加剧且铜片表面析出的草酸铜会阻碍电荷传输, 这些因素导致电流效率减小, 使得沉积层厚度难以增加<sup>[24,25]</sup>。采用交替电沉积 Cu/Ni 的方式, 通过更换镀液和阳极金属则可以避免上述不利因素, 从而有效地增加了沉积层厚度。

对于本实验制备的高孔隙率的开孔多孔金属, 其横截面形貌一般为三角形<sup>[4,15,26,27]</sup>, 因此可将多孔 Cu/Ni 复合材料的骨架部分简化为中空三棱柱模型如图 6 所示, 其表面积可表示为:

$$S_v = lh \quad (4)$$

式中,  $l$  为三角形的周长, 可通过测量得到。 $h$  为等效

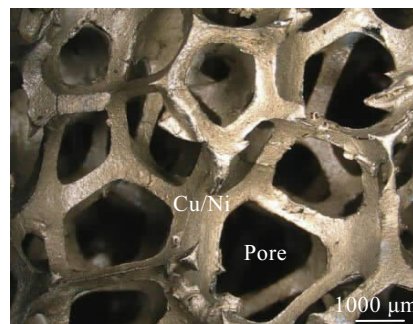


图 2 多孔 Cu/Ni 双层复合材料的宏观形貌

Fig.2 Macro-appearance of porous Cu/Ni composites with two layers

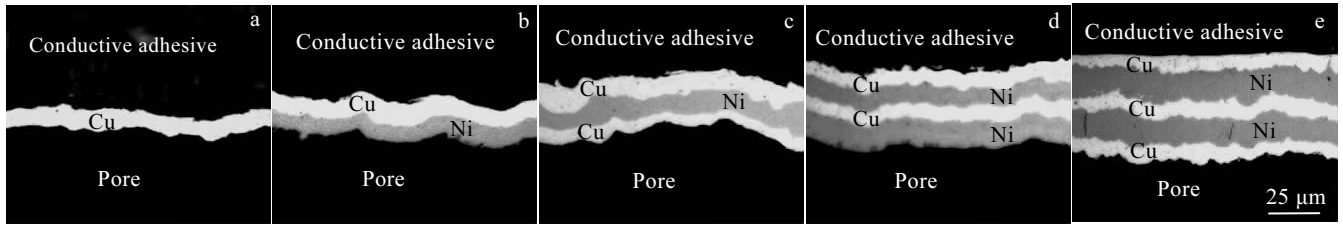


图 3 不同层数多孔 Cu/Ni 复合材料的沉积层截面形貌

Fig.3 Cross-sectional morphologies of porous Cu/Ni composites with different layer numbers: (a) Cu, (b) Cu-Ni, (c) Cu-Ni-Cu, (d) Cu-Ni-Cu-Ni, and (e) Cu-Ni-Cu-Ni-Cu

表 1 不同层数多孔 Cu/Ni 复合材料的沉积层厚度  
Table 1 Thickness of deposited layer of porous Cu/Ni composites with different layer numbers

<i>n</i>	1	2	3	4	5
Thickness/ $\mu\text{m}$	8.7	16.3	24.2	33.4	47.1

中空三棱柱的高,可通过中空三棱柱的体积公式得到:

$$h = \frac{V_m}{S} \tag{5}$$

式中,  $V_m$  为中空三棱柱的体积。  $S$  为中空三棱柱的底面面积, 可通过测量法得到。

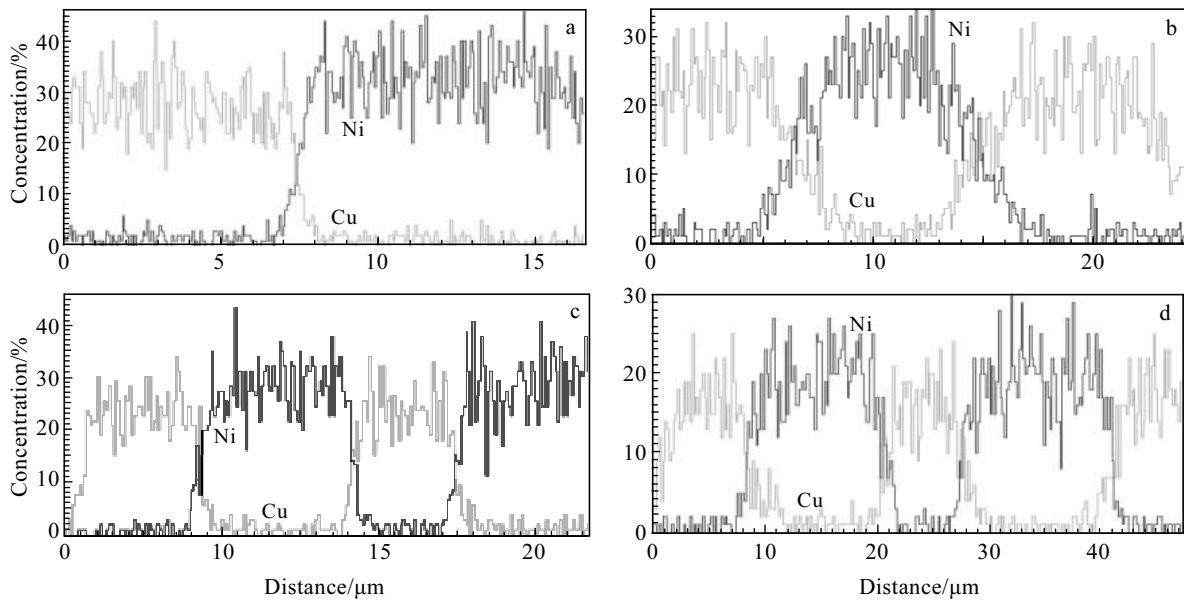


图 4 多孔 Cu/Ni 复合材料沉积层截面 EDS 线扫描谱图

Fig.4 Line scanning of deposition-censored lines for porous Cu/Ni composites: (a) Cu-Ni, (b) Cu-Ni-Cu, (c) Cu-Ni-Cu-Ni, and (d) Cu-Ni-Cu-Ni-Cu

计算多孔金属的比表面积可通过测量样品的孔隙率  $\theta$  和孔径  $d$ , 根据多孔金属八面体单元简化模型<sup>[28]</sup> 得到:

$$S_v' \approx \frac{K_s}{d} [(1-\theta)^{\frac{1}{2}} - (1-\theta)] \cdot (1-\theta)^n \tag{6}$$

式中,  $K_s$  为材料常数, 取决于多孔金属的制备工艺和成分,  $n$  是与材料孔隙结构有关的几何修正因子。将实验测得的多孔 Cu/Ni 复合材料的孔隙率  $\theta$ 、孔径  $d$

与通过中空三棱柱模型得到的比表面积  $S_v$  与式 (6) 进行拟合, 求得  $K_s=753.1$ ,  $n=-0.2267$ , 即

$$S_v' \approx \frac{753.1}{d} [(1-\theta)^{\frac{1}{2}} - (1-\theta)] \cdot (1-\theta)^{-0.2267} \tag{7}$$

图 7 是八面体简化模型拟合结果。表 2 为不同层数多孔 Cu/Ni 复合材料的孔隙率  $\theta$ 、平均孔径  $d$  和两种方法得到的比表面积  $S_v$  与  $S_v'$ 。可以看出, 其平均孔径、孔隙率随沉积层数增加而减小, 其比表面积随电沉

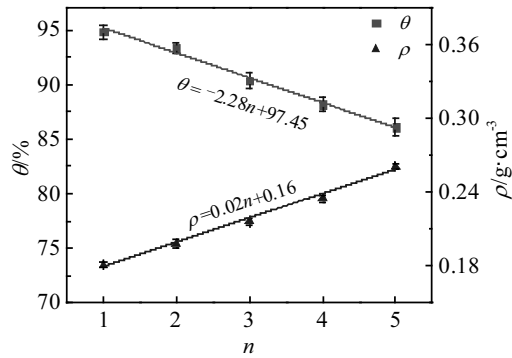


图 5 不同层数多孔 Cu/Ni 复合材料的孔隙率和表观密度  
Fig.5 Porosity ( $\theta$ ) and apparent density ( $\rho$ ) of porous Cu/Ni composites with different layer numbers

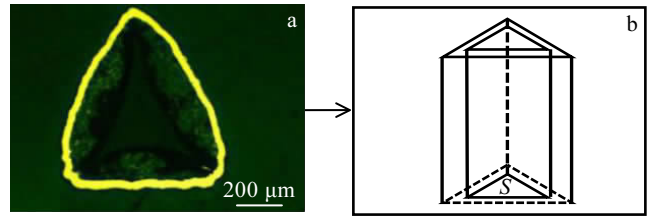


图 6 中空三棱柱简化模型  
Fig.6 Simplified model of a hollow triangular

积层数增加而增大。中空三棱柱简化模型与八面体单元简化模型的一致性较好，比表面积计算值的偏差范围仅在-0.7%~1.4 %之间。

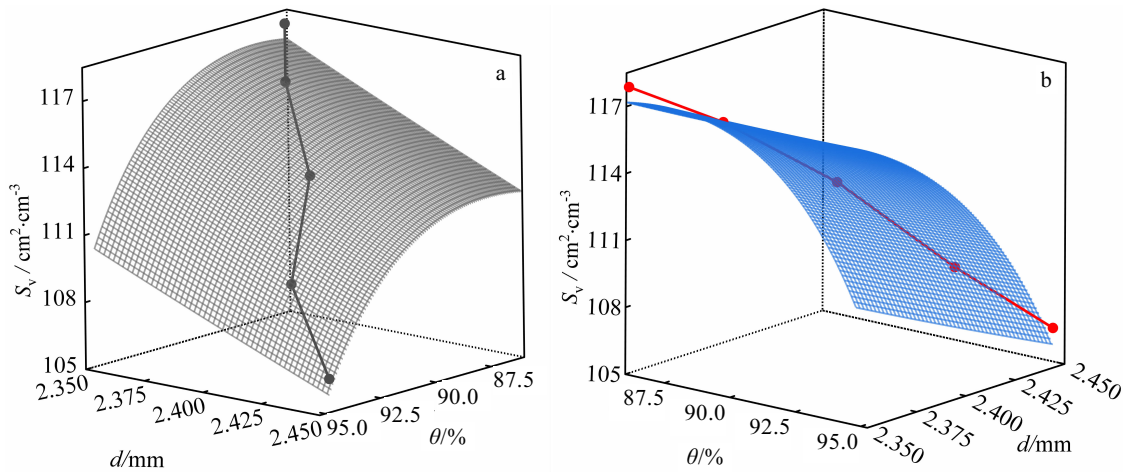


图 7 比表面积拟合曲面  
Fig.7 Fitting surfaces with specific surface area: (a)  $S_v$ - $d$ - $\theta$  and (b)  $S_v$ - $\theta$ - $d$

表 2 不同层数多孔 Cu/Ni 复合材料的孔隙率、平均孔径和比表面积值

Table 2 Porosity, pore size and specific surface area of deposited layer of porous Cu/Ni composites with different layer numbers

$n$	$\theta/\%$	$d/\text{mm}$	$S_v/\text{cm}^2\cdot\text{cm}^{-3}$	$S_v'/\text{cm}^2\cdot\text{cm}^{-3}$	$\frac{S_v - S_v'}{S_v}/\%$
1	94.8	2.45	106.5	105.8	-0.66
2	93.3	2.42	109.7	110.2	0.46
3	90.3	2.40	113.3	114.2	0.79
4	88.2	2.37	116.3	116.3	0.00
5	86.1	2.35	117.9	116.3	1.38

### 2.3 多孔 Cu/Ni 复合材料的力学性能

对多孔 Cu/Ni 复合材料进行单向准静态压缩试验，其应力-应变曲线如图 8a 所示。可以看出，多孔

Cu/Ni 复合材料的应力-应变曲线具有明显的规律性并且呈锯齿状，显示出脆性多孔材料的特征<sup>[15,29-31]</sup>。在压缩初始阶段，样品的应力  $\sigma$  和应变  $\varepsilon$  成线性关系， $\sigma$  随着  $\varepsilon$  的增大而上升，此时曲线的斜率即为杨氏模量  $E_s$ 。当  $\varepsilon$  增加到一定数值时， $\sigma$  达到线性增加的最大值，即样品的抗压缩强度  $\sigma_c$ ，此为线性弹性区域，样品发生弹性形变且整体无明显的断裂现象。随着  $\sigma$  的进一步增大，对样品施加的压力达到弹性极限，曲线出现明显的波动，这是由于多孔 Cu/Ni 复合材料中较脆的区域发生断裂塌陷，同时部分应力在断裂时释放所致。样品的孔隙形态、整体形貌发生变化，进入脆性破坏区。

在线性弹性区域内，样品的  $\sigma$  与  $\varepsilon$  成线性关系。从图 8b 中可以得出，多孔 Cu/Ni 复合材料的抗压缩强度  $\sigma_c$  和杨氏模  $E_s$  随沉积层数的增加而增大。 $\sigma_c$  从 246 kPa

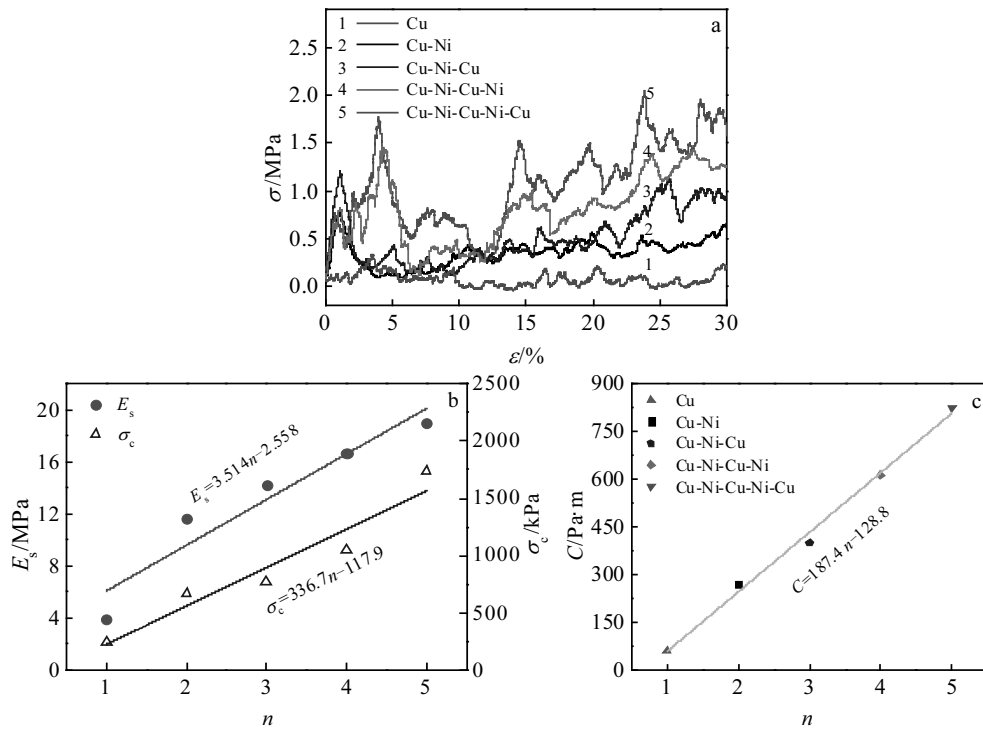


图 8 多孔 Cu/Ni 复合材料的力学性能

Fig.8 Mechanical property of porous Cu/Ni composites: (a) stress-strain curves, (b) Young's modulus and compressive strength, and (c) energy absorption capacity

增加至 1736 kPa,  $E_s$  从 3.94 MPa 增加至 19.02 MPa。

多孔金属的吸能能力与其力学性能密切相关, 多孔 Cu/Ni 复合材料的吸能能力可用多孔材料单位体积吸能量  $C$  表征:

$$C = \int_0^L \sigma d\epsilon \quad (8)$$

式中,  $L$  为设定的极限应变。多孔材料单位体积吸能能力的几何含义为应力-应变曲线下所包围的面积。从图 8a 中可以发现, 多孔 Cu/Ni 复合材料的曲线均位于多孔 Cu 的上方, 层数  $n$  较大的曲线在大部分区域位于层数较小的上方, 且随沉积层数的增加呈现出上移的趋势。对应力-应变曲线求面积积分可以得到多孔材料单位体积的吸能能力, 如图 8c 所示。多孔 Cu/Ni 复合材料的吸能能力随沉积层数的增加成线性增大趋势, 单位体积吸能能力从 59.03 Pa·m 提升至 824.51 Pa·m。

### 3 结 论

1) 以聚氨酯泡沫为基体, 采用电沉积法可以制备从 2 层到 5 层的三维网状多孔 Cu/Ni 复合材料, 且材料中孔隙分布均匀、沉积层光亮平整。

2) 当电沉积层数由单层增加至 5 层时, 孔隙率由 94.8% 减小至 86.1%, 表观密度从  $0.181 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  上升

到  $0.261 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 平均沉积层厚度从  $8.7 \mu\text{m}$  增加至  $47.1 \mu\text{m}$ , 多孔 Cu/Ni 复合材料的 Cu 层与 Ni 层间互扩散形成置换固溶体合金层。

3) 材料的力学性能随沉积层数的增加明显提升, 其抗压缩强度由 246 kPa 提升至 1736 kPa, 杨氏模量由 3.94 MPa 增大到 19.02 MPa, 单位体积吸能能力由 59.03 Pa·m 提升至 824.51 Pa·m。

### 参考文献 References

- [1] Lu W, Zhao C Y, Tassou S A. *International Journal of Heat and Mass Transfer*[J], 2006, 49(15): 2751
- [2] Duan D L, Li S, Ding X J et al. *Metal Science Journal*[J], 2008, 24(4): 461
- [3] Zhao C Y, Lu W, Tassou S A. *International Journal of Heat and Mass Transfer*[J], 2006, 49(15): 2762
- [4] Kopanidis A, Theodorakakos A, Gavaises E et al. *International Journal of Heat and Mass Transfer*[J], 2010, 53(11-12): 2539
- [5] Li Jiejie(李杰杰), Lu Binbin(鲁斌斌), Xian Yuehui(线跃辉). *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2018, 67(5): 211
- [6] Fang Xiumei(方秀梅), Lian Lixian(连利仙), Liu Ying(刘颖) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(11): 2753



- [7] Fathi Dehkharghani A M, Divandari M. *Transactions of the IMF*[J], 2015, 93(4): 186
- [8] Horcajada P, Chalati T, Serre C *et al.* *Nature Materials*[J], 2009, 9(2): 172
- [9] Zhou Yinghua(周颖华), Cen Shuqiong(岑树琼), Li Zelin(李则林) *et al.* *Acta Chimica Sinica*(化学学报)[J], 2007, 65(23): 2669
- [10] Liu Peisheng(刘培生). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2006, 16(4): 567
- [11] Hu Sijiang(胡思江), Li Qingyu(李庆余), Huang Shiwen(黄世稳) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2009, 19(11): 2006
- [12] Kostevšek N, Rožman K Ž, Pečko D *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2014, 125: 320
- [13] Jiang Wenquan(姜文全), Du Guangyu(杜广煜), Ba Dechun(巴德纯) *et al.* *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2015, 64(14): 246
- [14] Liu P S, Xu X B, Cheng W *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2018, 28(7): 1334
- [15] Li Yu(李宇), Shen Wei(沈伟), Zhao Peng(赵鹏) *et al.* *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2017, 35(1): 3
- [16] Portela A L, Teijelo M L, Lacconi G I. *Electrochimica Acta*[J], 2006, 51(16): 3261
- [17] Yang Z G. *Surface Technology*[J], 2009, 30(1): 511
- [18] Paserin V, Marcuson S, Shu J *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(6): 454
- [19] Anderson D, Haak R, Ogden C *et al.* *Journal of Applied Electrochemistry*[J], 1985, 15(5): 631
- [20] Chassaing E, Quang K V, Wiart R. *Journal of Applied Electrochemistry*[J], 1987, 17(6): 1267
- [21] Duan D L, Zhang R L, Ding X J *et al.* *Metal Science Journal* [J], 2006, 22(11): 1364
- [22] Pitois O, Lorenceau E, Louvet N *et al.* *Langmuir the ACS Journal of Surfaces and Colloids*[J], 2009, 25(1): 97
- [23] Ashby M F, Mehl Medalist R F. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1983, 14(9): 1755
- [24] Park J S, Hyun S K, Suzuki S *et al.* *Acta Materialia*[J], 2007, 55(16): 5646
- [25] Shin H C, Dong J, Liu M. *Advanced Materials*[J], 2010, 15(19): 1610
- [26] Huang Li(黄粒), Yang Donghui(杨东辉), Wang Hui(王辉) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2014, 24(3): 718
- [27] Bhattacharya A, Calmide V V, Mahajan R L. *International Journal of Heat and Mass Transfer*[J], 2002, 45(5): 1017
- [28] Liu Peisheng(刘培生). *Chinese Journal of Materials Research* (材料研究学报)[J], 2009, 23(4): 415
- [29] Liu Kaixin(刘凯欣), Zheng Wengang(郑文刚), Gao Lingtian(高凌天). *Chinese Journal of Computational Mechanics* (计算力学学报)[J], 2003, 20(2): 127
- [30] Hyun S K, Nakajima H, Boyko L V *et al.* *Materials Letters*[J], 2004, 58(6): 1082
- [31] Aly M S, Almajid A, Nakano S *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2009, 519(1-2): 211

## Electrodeposition Processing of Porous Cu/Ni Composites and Their Performance

Yang Bilian, Li Xingwu, Ruan Ying, Wei Bingbo

(Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** Porous Cu/Ni composites with uniform pore distribution were prepared by electrodeposition and its coating layer number was from 2 to 5. The effects of processing parameters on both microstructure and mechanical properties were studied. Results show that the microstructure morphology and characteristic parameters of porous Cu/Ni composites are strongly dependent on the coating layer number. As the coating layer number increases, the pore diameter and porosity decrease while the specific surface area and apparent density increase. The solid solution forms at the Cu and Ni interface due to the atomic diffusion. The mechanical properties of the composites are remarkably enhanced with the increase of coating layer number. As the coating layer number increases to 5 the compressive strength increases from 246 kPa to 1736 kPa and Young's modulus 3.94 MPa to 19.02 MPa. Moreover, the energy absorption of per unit volume increases from 59.03 Pa·m to 824.51 Pa·m.

**Key words:** porous composites; electrodeposition; mechanical properties; energy absorption capacity

Corresponding author: Ruan Ying, Professor, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88431669, E-mail: ruany@nwpu.edu.cn