

大学生创新训练项目申请书

项目编号 s201910536029

项目名称 一种新型节能环保的低温化学镀镍液的研制

项目负责人 李昕 联系电话 15367485487

所在学院 化学与食品工程学院

学 号 201733090722 专业班级 化工与制药 1707

指导教师 吴道新

E - m a i l 1364733301@qq.com

申请日期 2019 年 04 月 30 号

起止年月 2019 年 5 月-2021 年 5 月

长沙理工大学

填 写 说 明

1、本申请书所列各项内容均须实事求是，认真填写，表达明确严谨，简明扼要

2、申请人可以是个人，也可为创新团队，首页只填负责人。“项目编号”一栏不填。

3、本申请书为大16开本（A4），左侧装订成册。可网上下载、自行复印或加页，但格式、内容、大小均须与原件一致。

4、负责人所在学院认真审核，经初评和答辩，签署意见后，将申请书（一式两份）报送长沙理工大学项目管理办公室。

一、基本情况

项目名称	一种新型节能环保的低温化学镀镍液的研制						
所属学科	学科一级门	理学			学科二级类	化学类	
申请金额	2.0 万元	起止年月			2019 年 5 月至 2021 年 5 月		
负责人姓名	李昕	性别	女	民族	汉族	出生年月	2000 年 3 月
学号	20173309072 2	联系电话	手机:15367485487				
指导教师	吴道新	联系电话	手机:13574851446				
负责人曾经参与科研的情况	<p>1.本项目组成员敢于创新，对实验和科研都有着浓厚的兴趣，且都有一定的实验基础和经验，在化学知识方面经常做一些深入的探讨和交流。</p> <p>2.小组成员在学习的同时积极参与各项比赛，并获得较好成绩。李昕同学参加《第十一届“节能减排”社会实践与科技竞赛校内推选赛》荣获二等奖。</p>						
指导教师承担科研课题情况	<p>1. 核壳纳米 TiO₂/WO₃ 制备及其可见光光解水制氢研究，湖南省自然科学基金，主持；</p> <p>2. 纳米核壳金属氧化物的组装与光催化研究，湖南省科技厅资助项目，主持；</p> <p>3. 新型耐磨紫外光固化氟碳涂料研制，长沙市科技局科技计划项目，主持；</p> <p>4. 复合 WO₃-TiO₂ 微结构调控及其光催化性能研究，湖南省科技厅资助项目，主持；</p> <p>5. 新型无机防火保温一体化板材研制，长沙市科技局科技计划项，主持。</p>						

指导教师对本项目的支持情况		指导教师能够给该项目组提供实验场地，实验材料和检测条件。			
项目 组 主 要 成 员	姓 名	学号	专业班级	所在学院	项目中的分工
	李昕	20173309072 2	化工与制药 1707	化学与食品工程学院	项目负责
	梁奥博	20173309020 5	化工与制药 1702	化学与食品工程学院	配方试验
	高瑞	20173309021 7	化工与制药 1702	化学与食品工程学院	配方优化
	朱家雨	20173309071 9	化工与制药 1707	化学与食品工程学院	测试表征
	万兴	20173309070 2	化工与制药 1707	化学与食品工程学院	效果分析

二、 立项依据（可加页）

（一） 项目简介

化学镀是指当加入还原剂后导致金属离子在基体表面发生的自催化还原的金属沉积过程，通常情况下也叫做无电解镀或者自催化镀。其本质是反应过程中有电子转移但是没有外接电源的氧化还原沉积过程。

该项目研制一种新型节能环保的低温化学镀镍液，通过试验优化配方降低化学镀镍工艺生产时的温度，达到与高温化学镀镍时相同的质量与性能效果，简化工艺流程，达到生产所需的镍层厚度（ $\geq 5\mu\text{m}$ ）。

（二） 研究目的

研制一种新型节能环保的低温化学镀镍液，并用于印刷电路板铜基板上沉积均匀致密的镍金属防护层，探索低温化学镀镍表面处理技术，降低镀液温度不仅可以提高镀液稳定性、降低生产成本，而且可以减少镀液挥发量，从而起到节约能源和保护环境的双重功效。

（三）研究内容

1) 通过多种配方实验比较, 提出低温化学镀镍液溶液配比的最佳方法, 并在此配方基础上研究添加剂的选择、组分浓度、反应温度、反应时间、溶液 pH 等条件对化学镀镍镀速、外观、镀液稳定性以及镀层的性能的影响, 确定低温化学镀镍的最佳制备工艺条件。

2) 研究添加剂种类、浓度对化学镀镍层沉积速度和镀液稳定性的影响, 找到适合于低温化学镀镍的有效添加剂。

3) 根据结合单因素实验以及探讨的最佳工艺条件设计 6 因素 5 水平的正交实验寻求在该工艺条件下最佳的实验配方。

4) 运用仪器进行表征, 对实验结果进行分析与总结。

（四）国、内外研究现状和发展动态

近年来, 由于计算机和通讯等高科技产业的迅猛发展, 为印刷线路板化学镀镍提供了广阔的发展空间。印刷电路板(PCB)是实现电子元件整体功能的重要部件。随着电子工业的高速发展, PCB的需求量与日俱增。经过几十年的发展, PCB行业已成为全球性行业, 但近几年总产能呈现低速发展趋势。中商产业研究院数据显示, 2016年全球 PCB市场产值达到542亿美元, 虽相比2015年的市场产值下降2%, 但仍是电子元件细分产业中比重最大的产业。未来在全球电子信息产业持续发展的带动下, 全球 PCB市场有望维持2%左右增速。

过去十年, 全球PCB持续向亚洲尤其是中国大陆迁移, 中国大陆迅速成为电子产品和PCB生产大国。在2000年以前, 全球PCB产值70%分布在欧洲、美洲(主要是北美)、日本等三个地区。而随着产能转移的不断进行, 现在亚洲地区PCB产值接近全球的90%, 是全球PCB的主导, 而中国大陆成为了全球PCB产能最高的地区。同时, 亚洲地区内产能在近几年内呈现出由日韩及台湾地区向中国大陆地区转移的趋势, 使得大陆地区PCB产能以高于全球水平5%~7%的速度增长。2017 年中国 PCB产值将达到289.72 亿美元, 占全球总产值的50%以上。具体情况见图:



图1全球PCB生产产值规模

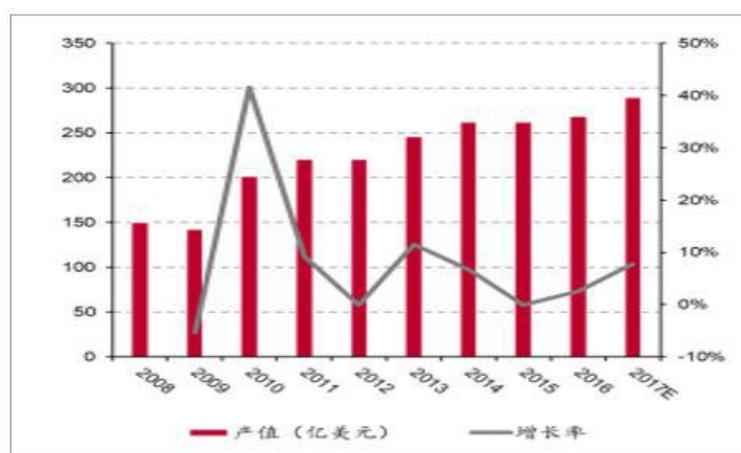


图2 中国PCB生产产值规模

在上世纪70年代后化学镀镍出现了长足的发展，出现了次亚磷酸钠为还原剂得到Ni-P镀层的化学镀镍磷工艺^[1]，硼氢化钠作为还原剂得到的Ni-B镀层的化学镀镍硼工艺^[2]，以及肼作为还原剂的化学镀镍工艺^[3]。目前在化学镀镍液中，次亚磷酸钠是最常见的还原剂，在Ni沉积过程中，通常伴有P的沉积，根据Ni-P层中的P含量又可以分为高磷层（9-12 wt%）、中磷层（5-8 wt%）和低磷层（1-4 wt%），P含量越高，镀层的晶粒越小。

在化学镀镍液中加入少量的化学试剂，以达到稳定镀液、加速镍沉积、改善镀层质量等效果。因而根据其用途可以分为加速剂、稳定剂、缓冲剂、光亮剂等，而根据添加剂的属性可以分为无机添加剂和有机添加剂。无机添加剂主要是铋、铈、铅等。这些金属离子在催化金属表面的吸附，并与同时吸附在金属表面上的 $H_2PO_2^-$ 相互作用，在沉积过程中起加速作用。孙硕等^[4]发明了一种低温酸性化学镀镍-磷合金的溶液。该工艺保留了酸性高温镀液镀层结晶细，光亮，耐蚀性优异，

镀液稳定性好的优点，沉积速度达 $15 \sim 20 \mu\text{m/h}$ 。解决目前在化学镀镍-磷技术存在的酸性镀液施镀温度高，能耗大，和碱性低温镀液制备的镀层结晶粗大，耐蚀性差等问题。张冬梅等^[5]研究丁二酸钠对 Ni-P 合金镀层沉积速率、组织和 P 含量的影响，发现当Ni-P合金镀液中加入丁二酸钠的质量浓度达到 18 g/L 时，镀层连续致密，表面平整，胞状组织尺寸较小，镀层的质量最好。

有机添加剂主要包括表面活性剂，高分子聚合物。这些有机物能吸附在镀层表面，从而影响沉积过程。不同类型的有机分子具有不同的作用，如提升镀层的均匀性，致密性等。吴锋景等^[6]研究非钯活化的化学镀镍工艺，发现高浓度的硫脲能有效降低铜表面电极电位，使得铜置换镀镍反应得以进行，开发出的非钯活化镀镍工艺制备的镍镀层主要由Ni和P元素组成，厚度约为 $5.95 \mu\text{m}$ ，表面均匀、平整、致密。镀层与基体结合优良，耐冲击性能良好。Xie^[7]等研究了硫酸铵在镀液中对沉积速率，次磷酸盐效率，镀液稳定性和化学镀镍-磷层特性的影响。发现添加硫酸铵可以提高化学镀镍-磷的沉积速率，并且硫酸铵的最佳浓度可以减小晶粒尺寸，改善微观结构并改善耐腐蚀性。Park^[8]等研究了硝酸铅稳定剂浓度对灰铸铁化学镀镍镀层性能的影响。发现特定的临界稳定剂浓度改变了化学镀镍涂层性质。在临界稳定剂浓度或更高浓度下，镀层速率和化学镀镍涂层的化学组成发生变化，因为过量的稳定剂浓度会抑制Ni和P的沉积。

在目前低温化学镀镍体系相对成熟的情况下，通过对添加剂的研究是提高镀液和镀镍层性能的趋势之一。国内有较多研究低温化学镀镍的工艺，并用于实际生产中，但该低温化学镀镍液组分复杂、实际生产工艺操作复杂，并未被广泛应用。在国外最新工艺中，也有很多机构在研究低温化学镀镍的具体配方和改进低温镀镍工艺，但大多都处于研究阶段，仍存在许多问题，并未成熟，如：有的低温化学镀镍液效果不好，不能满足工业需要；有的工艺过于复杂，成本太高，工业生产可行性不高。这些缺陷使得目前低温化学镀镍工艺的研究还处于实验室阶段。若要在工业生产中采用低温化学镀镍工艺，有很大的难度。

那么，是哪些因素影响低温化学镀镍的工业化发展呢？其限制因素主要有两大类：一是低温化学镀镍液组分复杂，工业生产操作复杂；二是低温化学镀镍液本身不稳定造成的。低温化学镀镍过程中有着一系列潜在的化学反应，这是影响化学镀镍镀层各项性能的根本。

因此，研究性能稳定的低温化学镀镍液很有必要。其实质就是在降低化学镀镍温度的情况下，其镀层厚度和耐蚀性等也能达到PCB生产要求。

参考文献

- [1] In Kwon Hong, Hyungjin Kim, Seung Bum Lee. Optimization of barrel plating process for electroless Ni-P plating[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(5): 3767-3774.
- [2] Arkadeb Mukhopadhyaya, Tapan Kumar Barman, Prasanta Sahoo. Effect of Heat Treatment on the Characteristics of Electroless Ni-B, Ni-B-W and Ni-B-Mo Coatings[J]. Materials Today: Proceedings.2018, 5(2) : 3306–3315.
- [3] 王文昌, 刘启发, 佟卫莉, 陈智栋. 水合肼和次磷酸钠为还原剂的化学镀Ni-P合金研究[J]. 电镀与精饰, 2008(03): 5-8.
- [4] 沈阳工业大学. 一种低温酸性化学镀镍-磷合金的溶液: 中国, 201810286363.4[P].
- [5] 张东梅, 赵丹, 徐旭仲, 等. 丁二酸钠对化学镀Ni-P合金镀层的影响[J]. 电镀与精饰, 2017, 39(05): 43-46.
- [6] 吴锋景, 翟文奎, 刘小娟, 肖鑫. PCB铜基表面非钯活化化学镀镍的研究[J]. 材料保护, 2017, 50(11): 78-81.
- [7] Zhihui Xie, Gang Yu, Bonian Hu, et al. Effects of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ on the characteristics of the deposits and properties of an electroless Ni - P plating solution[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(11): 5025-5031.
- [8] Il-Cho Park, Seong-Jong Kim. Effect of lead nitrate concentration on electroless nickel plating characteristics of gray cast iron[J]. Surface & Coatings Technology, 2018.

(五) 创新点与项目特色

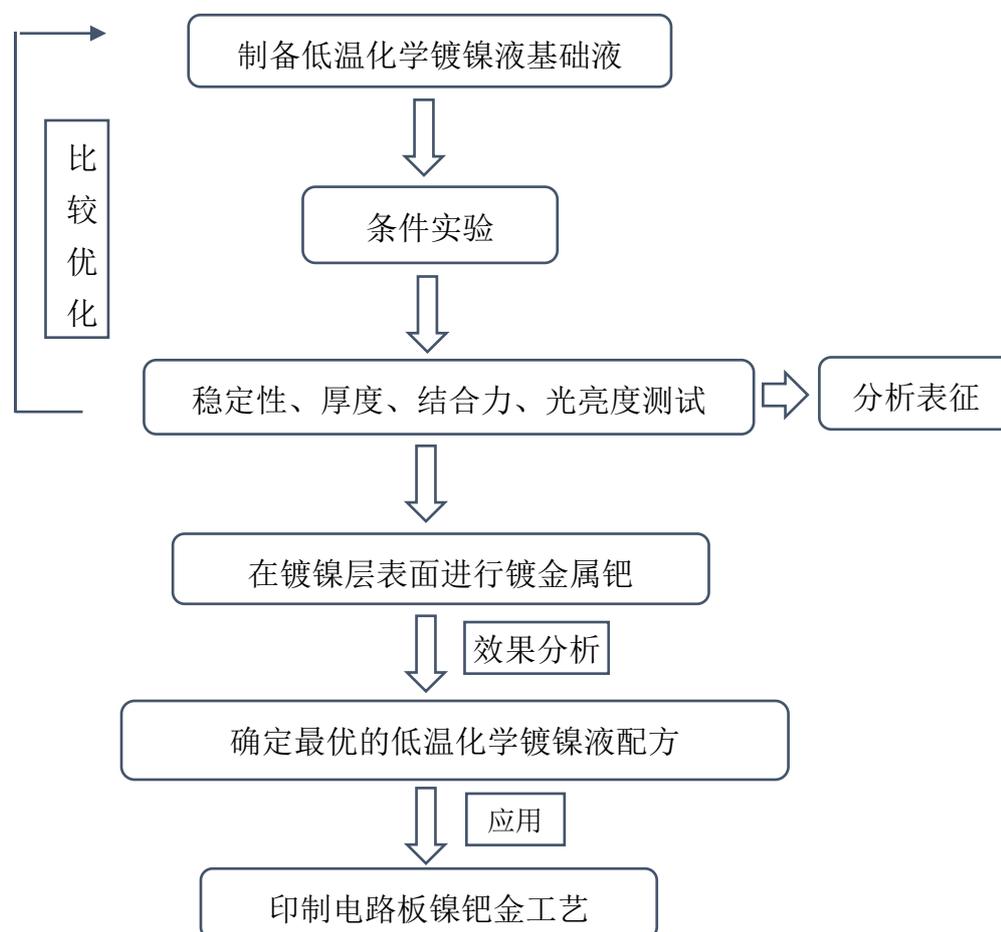
1、新研制的低温化学镀镍液镀速能与高温镀镍液相当，镀液寿命更长，低温化学镀镍液不仅可以提高镀液稳定性、降低生产成本，而且可以减少镀液挥发量，从而起到节约能源和保护环境的双重功效；

2、研制的低温化学镀镍液能够解决生产工艺中高温能耗大，操作不便，以及降低槽体材料、过滤机、加热材料对耐高温和防镀覆的要求，还可以缓解由于局部过热，造成的镍的析出；

3、由于5G终端天线对周边金属很敏感，即对印刷电路板提出了新的要求，需要PCB板与有金属的物体之间保持1.5mm的净空，并且采用的是柔性线路板，而本项目的研制也同时作用于柔性线路板上的化学镀镍。

(六) 技术路线、拟解决的问题及预期成果

a 项目的技术路线:



b. 拟解决的问题:

- 1、对于低温化学镀镍，主要是温度对镀速有很大的影响，温度每降低 10°C ，镀速降低一倍。所以找寻一种环保且能提高镀速的添加剂十分重要。
- 2、通过实验筛选，得到低温化学镀镍液的最佳制备方法，并对各组分质量浓度、温度、pH 等影响因素进行条件实验，确定影响低温化学镀镍镀速和稳定性的关键因素，研制出一种新型节能环保的低温化学镀镍液。

c. 预期成果:

- 1、研发一种新型环保节能的低温化学镀镍液，为 PCB 化学镀镍工艺提供应用。
- 2、研究成果主要以论文的形式提交，将在国内外核心学术期刊上发表相关研

究论文 1-2 篇，申请专利 1 项。

(七) 项目研究进度安排

1、2019.05—2019.07，低温化学镀镍的基础配方的构建。查找大量的文献专利，收集各种资料，找到合适的基础配方，并对配方做出调整进行优化。

2、2019.09-2020.07，开展实验并对实验结果进行表征。用表面分析技术包括 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)；电化学测试包括循环伏安 (CV)、交流阻抗 (EIS)、计时电流法等研究方法，分析表征镀镍液在修饰电极上的电化行为，优化各组份的比例，获得最佳的低温镀镍液配方。

3、2020.09-2021.05，对实验数据及结果进行分析总结。

(八) 已有基础

1. 与本项目有关的研究积累和已取得的成绩

a 与本项目有关的研究积累

本项目申请人李昕，梁奥博，高瑞，朱家雨，万兴在老师的指导下，依托我们学校较为先进的技术设备和老师丰厚的专业经验，已经得到了低温化学镀镍的初步配方，并结合各类电化学分析技术，比如电化学测试包括循环伏安 (CV)、计时电流法等研究方法，分析表征铜片在低温化学镀镍液中的电化行为，得出影响镀速快慢的因素以及低温化学镀镍的作用机理。

b 已取得的成绩

本小组已在实验室做了许多前期试验，已经研制出了初步的低温化学镀镍液配方，通过正交实验方法，得出了目前的最优低温化学镀镍液配方。初步结果显示，化学镀镍镀速、镀层质量和镀液稳定性都比较好，很有希望研制出节能环保的低温化学镀镍液。

2. 已具备的条件，尚缺少的条件及解决方法

a 已具备的条件

实验室具备制备，已有的仪器能够进行部分的分析和检测条件。

b 尚缺少的条件及解决方法

分析检测仪器如 SEM, XRD 等实验室不具备, 可以向其他院校实验室借助或者去检测机构进行检测。

三、 经费预算

开支科目	预算经费(元)	主要用途	阶段下达经费计划(元)	
			前半阶段	后半阶段
预算经费总额	20000		20000	0
1. 业务费	5000		5000	0
(1) 计算、分析、测试费	2000	分析, 检测	2000	0
(2) 能源动力费	0		0	0
(3) 会议、差旅费	1000	会议, 调研	1000	
(4) 文献检索费	0		0	0
(5) 论文出版费	2000	论文出版	2000	
2. 仪器设备购置费	0		0	0
3. 实验装置试制费	0		0	0
4. 材料费	15000	购买实验材料	15000	0
学校批准经费	20000		20000	0

四、 指导教师意见

该创新训练项目研发一种新型环保节能的低温化学镀镍液立意新颖, 有很好的应用价值, 研究方案可行, 技术路线合理, 项目小组进行了较多的前期工作, 实验室条件能够满足该项目实施。

同意指导!

导师(签章):

年 月 日

五、院系大学生创新创业训练计划专家组意见

推荐校级项目

专家组组长（签章）：

年 月 日

六、学校大学生创新创业训练计划专家组意见

负责人（签章）：

年 月 日

七、大学生创新创业训练计划领导小组审批意见

负责人（签章）：

年 月 日