

挂镀法制备镍-63 放射源工艺研究

杨海东, 孙涛, 杨博程, 田迪, 魏谦

(成都中核高通同位素股份有限公司, 成都 610095)

摘要: 为了解决传统电沉积工艺制备镍-63放射源过程中出现的效率低、装置复杂等问题。以氯化镍(Ni-63)为原料,以镍为衬底,结合挂镀工艺开发了一套高效制备镍-63放射源的工艺。研究电镀液的pH、电镀温度、电镀时间、电镀电流密度对镍-63放射源产品质量的影响。在氯化镍(Ni-63)浓度为7 g/L, pH为1~3、电镀温度为常温、电镀时间为180 s、电流密度为6.5 mA/cm²的条件下,制备镍-63放射源。结果表明,该工艺与传统的电沉积工艺相比,摆脱电镀槽设计的限制,克服传统电沉积工艺中电镀器具设计复杂的缺点,可以灵活的设计放射源活性区的形状,解决了生产过程需要频繁拆卸电镀器具的问题,同时提升了生产效率。

关键词: 镍-63; 放射源; 挂镀; 电沉积

中图分类号: TL929

文献标志码: A

文章编号: 1000-7512(2024)02-0133-06

doi: 10.7538/tws.2024.37.02.0133

Preparation of Ni-63 Radioactive Source by Hanging Plating Method

YANG Haidong, SUN Tao, YANG Bocheng, TIAN Di, WEI Qian

(Chengdu Gaotong Isotope Co., Ltd, Chengdu 610095, China)

Abstract: In order to optimize the problems of low efficiency and complex equipment in the preparation of nickel-63 radioactive sources using traditional electrodeposition processes. A high-efficiency process for preparing nickel-63 radiation sources has been developed using nickel chloride (Ni-63) as raw material, nickel as substrate, and hanging plating process. The effects of pH value of electroplating solution, electroplating temperature, electroplating time, and electroplating current density on the quality of nickel-63 radioactive source products were studied. Under the conditions of nickel chloride (Ni-63) concentration of 7 g/L, pH value 1-3, electroplating temperature at room temperature, electroplating time of 180 seconds, and current density of 6.5 mA/cm², qualified nickel-63 radiation source products were efficiently prepared. The results show that compared with traditional electrodeposition processes, this process breaks the limitations of electroplating tank design and overcomes the complex design of electroplating equipment in traditional electrodeposition processes. It can flexibly design the shape of the active zone of the radioactive source, solve the problem of frequent disassembly of electroplating equipment in the production process, and improves the production efficiency.

Key words: nickel-63; radioactive source; hanging plating; electrodeposition

Ni-63 是一种长半衰期(100 a), 低能(66 keV)放射性核素, 其发射的低能纯 β 粒子能量适中, 对半导体无损害, 因此镍-63 放射源具有使用寿命长、安全性能好、易于微型化和集成化等优点^[1]。长期以来, 镍-63 放射源作为离子源被广泛用于 ECD 型气相色谱仪、毒品爆炸物检测仪、离子迁移谱仪等仪器的核心元件——电子捕获检测器中, 其工作活性区为单面。电沉积法是目前制备镍-63 放射源的重要方法之一^[2-6]。利用此工艺制成的源为固体源, 牢固性好, 不会脱落, 不污染空气而且物理、化学性能稳定, 在高温情况下(400~500 °C 时)不发生化学反应。黄小丽等^[7]利用脉冲电沉积法在碳气凝胶中成功还原出镍金属粒子, 制备出了镍掺杂碳气凝胶复合材料。罗婷等^[8]利用电沉积法, 以紫铜为材质, 电沉积 1 h 条件下制备出了满足微型核电池应用的 Ni-63 放射源。许书河等^[9]利用晶体管稳压直流电源制备出低能 β 放射源。传统的电沉积工艺通过控制电镀器具的结构和形状来制备不同规格的镍-63 放射源, 同时对放射源的活性区域进行控制, 电镀器具结构复杂, 加工技术要求高, 制备不同放射源需要开发不同的电镀器具, 电镀器具的开发周期较长。此外, 在传统电沉积工艺制备镍-63 放射源的过程中, 需要频繁拆卸电镀器具, 工艺流程复杂, 影响生产效率, 而且有电镀液洒漏的风险。因此, 开发一种无需频繁拆卸电镀器具, 生产效率高, 适合各种规格的镍-63 放射源制备的电沉积工艺具有重要的意义。

本研究拟以电沉积法为基础, 结合挂镀法重新设计镍-63 放射源的电制备工艺, 通过实验研究电镀液的 pH、电镀温度、电镀时间、电镀电流密度对镍-63 放射源产品质量的影响, 得到最优电镀参数, 并对在最优电镀参数条件下制备的镍-63 放射源的活度均匀性、表面牢固性、安全性能进行检验, 拟为制备合格的镍-63 放射源提供技术参数。

1 实验仪器及试剂

1.1 实验仪器

直流稳压电源: E36312A, 铂金电极; 数码超声波清洗机: DK-400D; 电镀装置: 自制; 放射源电离电流测试仪: ZZ-8; 扫描电镜: 日本日立

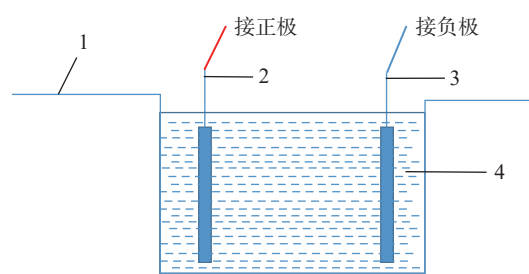
SU8020, SEM 点分辨率 50 nm; α/β 计数器: 阿洛卡 TCS362。

1.2 实验试剂

氯化镍 [$^{63}\text{NiCl}_2$]: 进口溶液, 化学纯度 99%, 活度浓度 1 Ci/mL, 镍-63 核纯度大于 99%; 硼酸 (H_3BO_3)、盐酸 (HCl)、十二烷基硫酸钠 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$)、氯化镍 ($\text{NiCl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$): 分析纯, 国产试剂。

1.3 实验装置

自制挂镀法制备放射源装置包括聚四氟乙烯电镀槽和铂金电极两个部分, 示意图示于图 1。实验中根据放射源的活性区不同对阴极镍片进行遮蔽后, 直接与直流电源阴极连接放入电镀槽中, 通过外加聚四氟乙烯盖子可以控制阴阳极间距。通电条件下, 电场强度集中分布在铂金阳极与镍片阴极之间, 发生电沉积。通过该装置一是可以突破电镀槽对放射源形状和活性区的限制, 二是简化了挂具的设计, 三是避免了挂具电沉积的问题。



1——电镀槽; 2——铂金电极; 3——镍片; 4——电镀液

图 1 挂镀装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the hanging plating device

2 实验方法

2.1 衬底清洗

镍片在油污清洗剂中超声清洗 1 min, 随后在去离子水中超声清洗 1 min, 烘干。

2.2 衬底遮蔽

使用绝缘材料对尺寸为 31 mm×10 mm 的镍片其中一面以及尾部进行遮蔽。镍片遮蔽效果示于图 2。其中灰色部分为活性区区域, 蓝色部分为遮蔽层。

2.3 电镀液配置

取适量的氯化镍 [Ni-63] 溶液, 分别加入硼酸、十二烷基硫酸钠, 配置氯化镍 [Ni-63]、硼酸、十二烷基硫酸钠浓度为 7 g/L、40 g/L、1 g/L

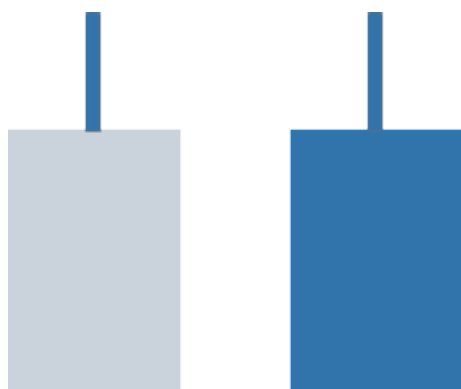


图2 镍片遮蔽效果示意图

Fig.2 Schematic diagram of the masking effect of nickel flakes

电镀液。

2.4 电镀

在电镀槽中加入 20 mL 电镀液, 将镍片固定在电镀槽盖子中保持阴阳极间距 20 mm, 开启直流电源进行电镀。

2.5 活度测量

Ni-63 β 放射源发射射线主要类型为 β 射线, 射线能量约为 66 keV, 采用 ZZ-8 电离电流测量仪测量源表面饱和和电离电流的方式对其活度进行间接测量。

测得放射源表面饱和和电离电流, 根据 EJ/T 651-1992 中源表面饱和和电离电流与活度的对应关系, 即可得出相应的放射源活度。

2.6 安全性能检验

将被检源放入 ECD 池内, 连同 ECD 池一起按照 GB4075-2009 的要求开展检验。ECD 池示于图 3。

3 结果与讨论

3.1 十二烷基硫酸钠浓度对电镀的影响

取适量的氯化镍, 加入硼酸; 配置氯化镍、硼酸浓度为 7 g/L、40 g/L 电镀液。取 4 份 20 mL 电镀液分别加入十二烷基硫酸钠, 浓度分



图3 ECD池

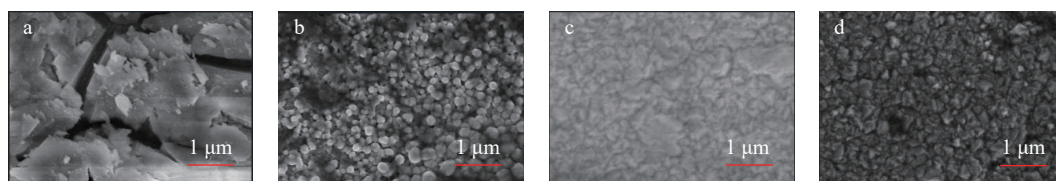
Fig.3 ECD pool

别达到 0.5 g/L、0.75 g/L、1 g/L、1.25 g/L, 31 mm×10 mm 镍片为衬底, 电镀电流 10 mA, 电镀液 pH=3, 电镀时间为 120 s, 使用扫描电镜观察镀层表面, 结果示于图 4。由图 4 结果可见, 浓度为 1 g/L 时镀层的结晶细致紧密、孔隙率小, 镀层质量最好。

3.2 电镀温度对电镀的影响

取适量的氯化镍, 分别加入硼酸、十二烷基硫酸钠; 配置氯化镍、硼酸、十二烷基硫酸钠浓度为 7 g/L、40 g/L、1 g/L 电镀液。取 20 mL 电镀液, 使用 31 mm×10 mm 镍片作为衬底, 调节不同的电镀温度, 在电镀电流为 10 mA, 电镀液 pH=3 条件下电镀 120 s。

不同电镀温度下镀层结果列于表 1, 镀层外观示于图 5, 实验结果表明, 不同温度下电镀镀层外观无明显差异, 镀层外观均呈现出同镍基底一致的光亮金属色, 且均匀、致密。因此选择常温进行电镀。



a—0.5 g/L; b—0.75 g/L; c—1 g/L; d—1.25 g/L

图4 不同十二烷基硫酸钠浓度时镀层扫描电镜图

Fig.4 Scanning electron microscope images of coatings at different concentrations of sodium lauryl sulfate

表 1 不同电镀温度下镀层外观

Table 1 Coating quality at different plating temperatures

编号	电流/mA	电镀时间/s	电镀温度/℃	镀层外观
1#	10	120	20	光亮、均匀、致密
2#	10	120	30	光亮、均匀、致密
3#	10	120	40	光亮、均匀、致密
4#	10	120	50	光亮、均匀、致密
5#	10	120	60	光亮、均匀、致密

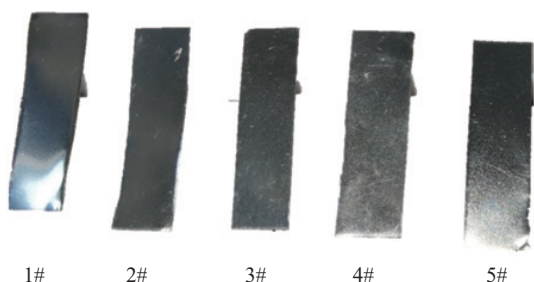


图 5 不同电镀温度下镀层外观
Fig.5 Appearance of coating at different plating temperature

3.3 电镀液 pH 对电镀的影响

取适量的氯化镍, 分别加入硼酸、十二烷基硫酸钠; 配置氯化镍、硼酸、十二烷基硫酸钠浓度为 7 g/L、40 g/L、1 g/L 电镀液。取 20 mL 电镀液 31 mm×10 mm 镍片为衬底, 使用 1 mol/L 的盐酸调节电镀液 pH, 电镀电流 10 mA 条件下, 电镀 120 s。

不同电镀液 pH 下镀层结果列于表 2, 镀层外观示于图 6。实验结果表明, 当 pH 保持在 1~3 范围时镀层效果最好。

表 2 不同 pH 下的镀层

Table 2 Different pH results

编号	电流/mA	电镀时间/s	pH	镀层外观
1#	10	120	1	光亮、均匀、致密
2#	10	120	2	光亮、均匀、致密
3#	10	120	3	光亮、均匀、致密
4#	10	120	4	轻微泛白
5#	10	120	5	泛白、起皮

3.4 电镀电流对电镀的影响

取适量的氯化镍, 分别加入硼酸、十二烷基硫酸钠; 配置氯化镍、硼酸、十二烷基硫酸钠浓度为 7 g/L、40 g/L、1 g/L 电镀液。取 20 mL 电

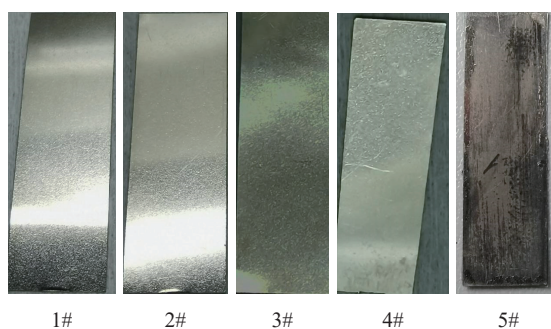


图 6 不同 pH 下镀层外观
Fig.6 Appearance of coating at different pH

镀液, 31 mm×10 mm 镍片为衬底, 调节不同电镀电流, 电镀液 pH=2, 电镀 120 s。

不同电镀条件下的电镀结果列于表 3, 镀层外观示于图 7, 由结果可以看出, 当电流在 5~20 mA 时镀层质量较好; 在电化学基础理论中, 一般情况下, 电镀电流越大电镀效率越高, 因此在本实验条件下, 电流为 20 mA 时, 即电流密度为 6.5 mA/cm² 时电镀效果最好。

表 3 不同电镀条件下的电镀结果

Table 3 Experimental results of different electroplating currents

编号	电流/mA	电镀时间/s	衬底尺寸	镀层外观
1#	5	120	31 mm×10 mm	光亮、均匀、致密
2#	10	120	31 mm×10 mm	光亮、均匀、致密
3#	20	120	31 mm×10 mm	光亮、均匀、致密
4#	30	120	31 mm×10 mm	轻微发黑
5#	40	120	31 mm×10 mm	发黑、松散

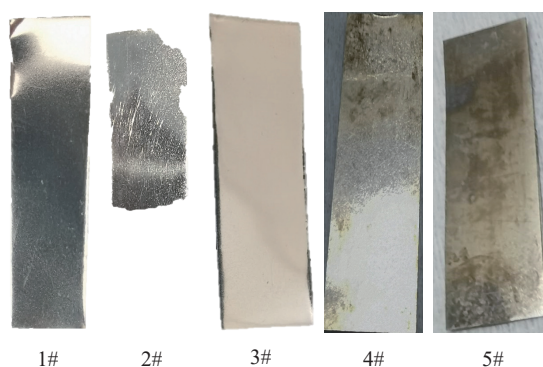


图 7 不同电镀电流下镀层外观
Fig.7 Appearance of coating under different plating currents

3.5 电镀时间对放射源活度的影响

取适量的氯化镍 [Ni-63] 溶液, 分别加入硼

酸、十二烷基硫酸钠, 配置氯化镍 [Ni-63]、硼酸、十二烷基硫酸钠浓度为 7 g/L、40 g/L、1 g/L 电镀液。取 20 mL 电镀液, 31 mm×10 mm 镍片为衬底, 电镀电流 20 mA, 电镀液 pH=2, 调节不同电镀时间, 测量放射源活度。

镍-63 放射源在不同电镀时间下放射源活度结果列于表 4, 由表 4 可以看出, 满足电子捕获检测器用放射源要求时, 电镀时间需要达到 180 s, 即电流密度为 6.5 mA/cm²。图 8 为不同电镀时间下镀层外观, 可以看出在 120~200 s 区间内, 镀层外观均光亮、均匀、致密。

表 4 不同电镀时间下的放射性活度

Table 4 Experimental results for different plating times

编号	电镀时间/S	电流/mA	pH	活度/mCi	镀层外观
33001#	200	20	2	15	光亮、均匀、致密
33002#	180	20	2	10	光亮、均匀、致密
33003#	160	20	2	2.5	光亮、均匀、致密
33004#	140	20	2	2.5	光亮、均匀、致密
33005#	120	20	2	1.5	光亮、均匀、致密

3.6 镀层牢固性检验

参考 GBT9286-1998 使用百格测试法对放射源镀层牢固性进行检验。使用美工刀在 2 枚放射源活性区一侧表面划线, 将活性区划分为 1 mm×1 mm 的小方格; 使用 3M 胶粘贴在镍片网格表面上用力按压, 静置 3 min; 快速撕下单

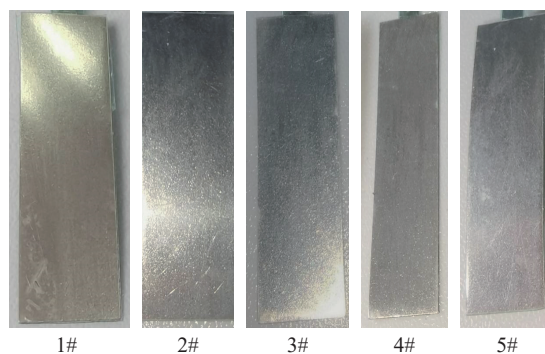


图 8 不同电镀时间下镀层外观

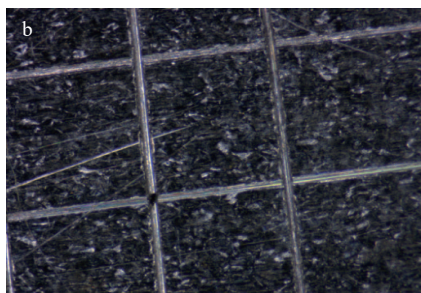
Fig.8 Appearance of coating under different plating times

面胶并观察单面胶上粘贴的镍金属量, 目视观察镍片表面情况, 对比标准要求确定等级。

百格测试的结果示于图 9, 可以看出在经过测试后, 放射源表面无脱落现象, 分割交叉点也无起皮脱落, 证明放射源镀层牢固, 结合紧密, 达到 GBT9286-1998 5B 等级要求。

3.7 不均匀度检验

随机抽取 3 枚放射源进行检验。将放射源活性区 (31 mm×10 mm) 分为 15 等份, 每份测量一个点的计数, 点直径为 2 mm, 测量点外区域使用铝板遮蔽, 测量距离为 50 mm, 仪器为 α/β 计数器, 计数时间为 10 s。不均匀度由相对标准偏差公式计算, 结果列于表 5。由表 5 结果可以看出, 放射源不均匀度小于 5%。



a——快速撕下后单面胶表面情况; b——镀层划线局部细节

图 9 百格测试牢固性

Fig.9 Hundred grid test results

表 5 不均匀度

Table 5 Unevenness test results

源号	测量点															不均匀度/%
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
1#	85	87	82	87	87	85	81	81	81	81	84	82	86	85	85	2.8
2#	83	83	81	86	85	87	83	83	82	81	80	84	81	88	88	3.1
3#	88	84	84	84	82	85	86	83	87	81	81	85	85	81	81	2.7

3.8 安全性能检验

依据 EJ/T651-1992 要求, 以 GB4075/2009/C 43211 等级为标准, 使用模拟源开展了一系列的安全性检验, 检验指标及结果列于表 6。

表 6 分级安全性

Table 6 Grading test results

检验项目	级别	技术指标	检验结果
温度	4	-40 ℃(20 min)+400 ℃(1 h) 及400 ℃到20 ℃的热冲击	合格
压力	3	0.025~2 Mpa(绝对压力)	合格
冲击	2	锤重50 g, 下落距离1 m或等值冲击能	合格
振动	1	免检	/
穿刺	1	免检	/

根据分级试验技术指标进行试验, 结果证明按照本研究所述的生产工艺制备的放射源满足 GB4075/2009/C 43211 要求。

4 结论

结合挂镀法设计的电镀装置, 采用比活度为 1 Ci/mL 的氯化镍(Ni-63)溶液, 在溶液 pH 为 1~3, 氯化镍 [Ni-63]、硼酸、十二烷基硫酸钠浓度为 7 g/L、40 g/L、1 g/L, 电镀时间为 180 s, 电镀电流密度为 6.5 mA/cm² 时成功制备了镀层光亮、均匀、结合力紧密的放射源。验证了装置高效、便捷的特性, 生产效率较传统工艺得到提升。

在活性区为 31 mm×10 mm 时, 制备的放射源活度可达 15 mCi, 不均匀度小于 5%, 安全性能达到 GB4075/2009/C43211 等级, 镀层牢固性达 GBT9286-1998 5B 等级, 满足电子捕获检测器应用放射源的要求。

参考文献:

[1] 褚金奎, 朴相镐, 吴红超. 基于 β 辐射伏特效应的同位素微电池理论模型研究[J]. 核动力工程, 2006, 27(6): 113-118.
Chu Jinkui, Piao Xianggao, Wu Hongchao. Theoretical model study of radioisotope microbattery based on β -

radio-voltaic effect[J]. Nuclear Power Engineering, 2006, 27(6): 113-118 (in Chinese).
[2] Uhm Y R, Choi B G, Kim J B, et al. Study of a betavoltaic battery using electroplated nickel-63 on nickel foil as a power source[J]. Nuclear Engineering and Technology, 2016, 48(3): 773-777.
[3] 韩翔, 李轶, 吴文刚, 等. 用于 MEMS 的单晶硅上无电镀铜、镀镍工艺[J]. 半导体学报, 2005, 26(5): 1059-1064.
Han Xiang, Li Yi, Wu Wengang, et al. Electroless copper and nickel plating on single-crystal silicon for MEMS applications[J]. Chinese Journal of Semiconductors, 2005, 26(5): 1059-1064 (in Chinese).
[4] 徐仰涛, 黄凯, 朱珍旭. 工业电解液中镍阴极沉积和阳极溶出过程的 EQCM 研究[J]. 表面技术, 2019, 48(9): 293-299, 314.
Xu Yangtao, Huang Kai, Zhu Zhenxu. EQCM of nickel cathode deposition and anode dissolution in industrial electrolyte[J]. Surface Technology, 2019, 48(9): 293-299, 314 (in Chinese).
[5] 傅绍燕. 电镀车间工艺设计手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017.
[6] 郭国才. 电镀电化学基础[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2016.
[7] 黄小丽, 付志兵, 易勇, 等. 镍掺杂碳气凝胶的脉冲电沉积法制备及表征[J]. 原子能科学技术, 2014, 48(3): 559-563.
Huang Xiaoli, Fu Zhibing, Yi Yong, et al. Preparation and characterization of Ni-doped carbon aerogel by pulse electrodeposition method[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2014, 48(3): 559-563 (in Chinese).
[8] 罗婷, 苏冬萍, 梁帮宏, 等. 电沉积法制备镍-63 放射源工艺研究[J]. 同位素, 2022, 35(5): 382-389.
Luo Ting, Su Dongping, Liang Banghong, et al. Study on preparation process of Ni-63 radioactive sources by electrodeposition[J]. Journal of Isotopes, 2022, 35(5): 382-389 (in Chinese).
[9] 许书河, 张锦荣. 大面积⁶³Ni 低能 β 放射源的研制[J]. 原子能科学技术, 1996, 30(5): 410-413.
Xu Shuhe, Zhang Jinrong. Development of large area low-energy β source of ⁶³Ni[J]. Atomic Energy Science and Technology, 1996, 30(5): 410-413 (in Chinese).