



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105821465 A

(43)申请公布日 2016.08.03

(21)申请号 201610300081.6

(22)申请日 2016.05.09

(71)申请人 南昌航空大学

地址 330063 江西省南昌市丰和南大道696号

(72)发明人 赵晴 张弘弘 杜楠 周海飞
罗浩宇

(74)专利代理机构 南昌洪达专利事务所 36111
代理人 刘凌峰

(51) Int. Cl.

G25D 15/00(2006.01)

G25D 3/46(2006.01)

G25D 5/34(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种无氰体系银和石墨烯复合镀层的制备方法

(57)摘要

本发明公开一种无氰体系银和石墨烯复合镀层的制备方法,针对常见的氰化镀银污染严重,会对人体产生危害,同时镀银层存在一些缺陷的问题,本发明在无氰体系体系中加入分散后的石墨烯,在铜基体上进行复合电镀。本发明基本步骤如下:1)将基板进行除油抛光,并浸银处理;2)将硫代硫酸钠、焦亚硫酸钾、硝酸银配制成镀银液,将石墨烯粉末与一定量的去离子水和分散剂混合后加入镀银液中,并进行超声分散;3)以银板为阳极,基板为阴极,置于镀液中电镀,得到银-石墨烯复合镀层。与现有技术相比,该方法工艺简单,可控性好,适用范围广,且制得的银-石墨烯复合镀层抗高温氧化性能、抗硫性、机械性能和抗腐蚀能力好。

1. 一种无氰体系银和石墨烯复合镀层的制备方法,其步骤为:

1)基板处理:先进行化学除油、化学抛光、浸银处理,之后再用去离子水清洗;

2)电镀液配制:先将硫代硫酸钠、焦亚硫酸钾、硝酸银分别加水溶解,再将溶解完全的焦亚硫酸钠和硝酸银混合后加入硫代硫酸钠溶液中,得到镀银液;再将石墨烯粉末与去离子水和分散剂按一定比例混合,与镀银液混合后超声分散,石墨烯浓度为2~8g/L,充分搅拌,得到含石墨烯的电镀液;

3)电镀:以银板为阳极,经步骤1)处理的基板作为阴极,置于步骤2)的电镀液中,室温,电流密度为0.2~0.8A/dm²,在搅拌条件下电镀,得到银-石墨烯复合镀层。

2. 根据权利要求1所述的一种无氰体系银和石墨烯复合镀层的制备方法,其特征是,所述步骤1)浸银液组分为:

硫脲 120~180g/L;

硝酸银 20~25g/L。

3. 根据权利要求1所述的一种无氰体系银和石墨烯复合镀层的制备方法,其特征是,所述步骤2)配制的电镀液组分为:

硫代硫酸钠 200~250 g/L;

焦亚硫酸钾 40~45 g/L;

硝酸银 40~45g/L;

少层石墨烯 2~8g/L。

4. 根据权利要求1所述的一种无氰体系银和石墨烯复合镀层的制备方法,其特征是,所述步骤2)分散剂为0.1~0.6g/L十二烷基硫酸钠、0.1~0.6g/L十二烷基磺酸钠、0.01~0.06g/L十六烷基三甲基溴化铵中的一种或几种。

一种无氰体系银和石墨烯复合镀层的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于无氰复合电镀领域,涉及用于复合镀银的无氰型电镀液,具体涉及一种无氰体系银和石墨烯复合镀层的制备方法。

背景技术

[0002] 金属银具有优良的物理化学性能,使得银成为最为广泛的贵金属之一,电镀银以其相对较低的成本,成为获取银优良性能的主要途径。但纯银镀层有硬度较低、摩擦系数大、抗高温性能差、易变色等缺点,影响其在飞机仪器、电子产品、装饰品等中的应用。

[0003] 长期以来,氰化镀银工艺具有镀液稳定性好、电流效率高、分散能力好,所得镀层结晶细致光亮等优点,但氰化物有剧毒,在生产、运输、存储和使用过程中,会对人体产生危害,而且其电镀废液严重污染环境。

[0004] 在电镀的过程中加强相的固体颗粒并不会跟金属产生化学反应或者固溶,制备的镀层具有双重的特性,包括镶嵌的颗粒和基质金属所具有的特性,且复合电镀技术拥有许多的优点,不但能使所要制得的产品各种性能得到增强,还可以节约成本和原料,所以在我们生活与生产中得到了很多应用。

[0005] 石墨烯具有很多奇特的电子特性以及优异物理和化学性能。首先它不仅薄,而且很坚硬,其硬度超过金刚石,是目前人类已知最硬的材料。石墨烯具有良好的导电性,是现在已知的导电能力最出色的材料。除此之外,石墨烯还具有良好的导热性、高的比表面积、好的吸附性能、良好的光学性能等优良特性。

发明内容

[0006] 本发明针对现有技术不足,提供一种无氰体系银和石墨烯复合镀层的制备方法,该方法能够得到稳定的镀液,镀层结晶细致、表面平整,具有硬度高、耐磨性好、导电性好、抗高温,不易变色等优点,满足了多领域的应用。

[0007] 本发明采用的技术方案为:一种无氰体系银和石墨烯复合镀层的制备方法,其步骤为:

1)基板处理:先进行化学除油、化学抛光、化学抛光液的成分为:硝酸200~250mL/L,硫酸200~400mL/L,磷酸200~300mL/L,盐酸5~15mL/L,室温,时间3~20s;浸银处理,浸银液成分为:硫脲120~180g/L,硝酸银20~25g/L,稀硝酸调节pH值为1.0~2.0,室温,时间90~120s;之后再用去离子水清洗;

2)电镀液配制:先将硫代硫酸钠、焦亚硫酸钾、硝酸银分别加水溶解,再将溶解完全的焦亚硫酸钠和硝酸银混合后加入硫代硫酸钠溶液中,得到镀银液;再将石墨烯粉末与去离子水和分散剂按一定比例混合,室温下搅拌溶解,与镀银液混合后超声分散,进行超声分散1小时,石墨烯浓度为2~8g/L,充分搅拌,得到含石墨烯的电镀液;

3)电镀:以银板为阳极,经步骤1)处理的基板作为阴极,置于步骤2)的电镀液中,室温,电流密度为0.2~0.8A/dm²,在搅拌条件下电镀,得到银-石墨烯复合镀层。

[0008] 所述步骤1)浸银液组分为:

硫脲	120~180g/L;
硝酸银	20~25g/L。

[0009] 所述步骤2)配制的电镀液组分为:

硫代硫酸钠	200~250 g/L;
焦亚硫酸钾	40~45 g/L;
硝酸银	40~45g/L;
少层石墨烯	2~8g/L。

[0010] 所述步骤2)分散剂为0.1~0.6g/L十二烷基硫酸钠、0.1~0.6g/L十二烷基磺酸钠、0.01~0.06g/L十六烷基三甲基溴化铵中的一种或几种。

[0011] 本发明具有以下有益效果:与现有技术相比,本发明的突出优点包括:镀液稳定且毒性低,镀层结晶细致,硬度高、耐磨性好、导电性好、抗高温、不易变色,可满足装饰性电镀和功能性电镀等多领域的应用,具有很好的实用性,能够产生很好的经济效益和社会效益。

具体实施方式

[0012] 实施例1

1)基板处理:化学除油采用深圳俄真公司提供的 EZ-111 化学除油原液,温度60℃,时间30min。化学抛光液的成分为:硝酸200mL/L,硫酸200mL/L,磷酸200mL/L盐酸10mL/L。室温,时间20s。浸银液成分为:硫脲160g/L,硝酸银20g/L,稀硝酸调节pH值为1。室温,时间120s。

[0013] 2)电镀液配制:配制1L硫代硫酸盐体系石墨烯镀银液,其成分如下:

硫代硫酸钠	225 g/L
焦亚硫酸钾	45g/L
硝酸银	45g/L

将3g石墨烯加入20mL去离子水中,再与30mL的十二烷基硫酸钠(10g/L)溶液混合,室温下搅拌溶解,最后将其加入镀银液中,进行超声分散1小时。

[0014] 3)电镀:以银板为阳极,经步骤1)处理的基板作为阴极,置于步骤2)的电镀液中,室温,电流密度为0.5A/dm²,在机械搅拌速度为120r/min的条件下电镀,得到银-石墨烯复合镀层。

[0015] 实施例2

1)基板处理:化学除油采用深圳俄真公司提供的 EZ-111 化学除油原液,温度60℃,时间30min。化学抛光液的成分为:硝酸200mL/L,硫酸200mL/L,磷酸200mL/L盐酸10mL/L。室温,时间20s。浸银液成分为:硫脲160g/L,硝酸银20g/L,稀硝酸调节pH值为1。室温,时间120s。

[0016] 2)电镀液配制:配制1L硫代硫酸盐体系石墨烯镀银液,其成分如下:

硫代硫酸钠	225 g/L
焦亚硫酸钾	45g/L
硝酸银	45g/L。

[0017] 将3g石墨烯加入18mL去离子水中,再与12mL的十二烷基磺酸钠(25g/L)溶液混合,

室温下搅拌溶解,最后将其加入镀银液中,进行超声分散1小时。

[0018] 3)电镀:以银板为阳极,经步骤1)处理的基板作为阴极,置于步骤2)的电镀液中,室温,电流密度为 $0.5\text{A}/\text{dm}^2$,在机械搅拌速度为 $120\text{r}/\text{min}$ 的条件下电镀,得到银-石墨烯复合镀层。

[0019] 将上述两个实例得到的银-石墨烯复合镀层与纯银镀层进行对比,使用硬度为HRC为62的GCr15钢球作为摩擦副,测得银-石墨烯复合镀层的摩擦系数为0.2左右,而纯银镀层同样条件下测得的摩擦系数为0.6;对纯银镀层进行高温烘烤,350℃半小时出现黑点,一小时会出现变色现象,而银-石墨烯复合镀层在350℃烘烤一小时并未出现黑点且无变色现象。