



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103556136 B

(45) 授权公告日 2015. 10. 28

(21) 申请号 201310374029. 1

(22) 申请日 2013. 08. 26

(73) 专利权人 上海应用技术学院

地址 200235 上海市徐汇区漕宝路 120 号

(72) 发明人 韩生 武慧慧 缪树婷 郁平

孙揭阳 高峰 祝俊 朱贤

王爱民

(74) 专利代理机构 上海申汇专利代理有限公司

31001

代理人 吴宝根

(51) Int. Cl.

C23C 18/36(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102856638 A, 2013. 01. 02,

CN 103201405 A, 2013. 07. 10,

CN 1544707 A, 2004. 11. 10,

Weidong Qu, et al..Magnetic loading of graphene-nickel nanoparticle hybrid for electrochemical sensing of carbohydrates.《Biosensors and Bioelectronics》.2012, 第 42 卷

审查员 赵睿

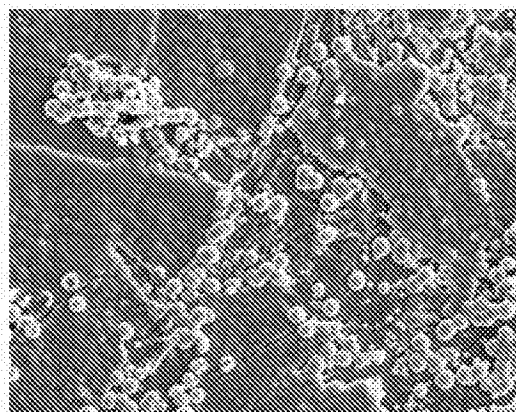
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种石墨烯镍磷化学镀液及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种石墨烯镍磷镀液及其制备方法和应用,所述石墨烯镍磷镀液按每升计算,由 0. 25-1g 石墨烯、20-25g 硫酸镍、15-20g 次亚磷酸钠、15g 乙酸钠、8-10g 柠檬酸、4ml 乳酸、4ml 丙酸、41mg 复合稳定剂和余量的蒸馏水组成;所述的复合稳定剂,由硫脲、碘酸钾和碘化钾组成,按质量比计算,即硫脲:碘酸钾:碘化钾为 1:20:20。其制备方法即将石墨烯、硫酸镍、次亚磷酸钠、乙酸钠、柠檬酸、乳酸、丙酸和复合稳定剂依次加入蒸馏水中溶解,然后调节 pH 值 4. 2-5. 6,即得石墨烯镍磷化学镀液。该石墨烯镍磷镀液用于在钢铁合金的工件的表面进行施镀即形成耐磨性好,硬度高的镍磷石墨烯复合镀镀层。



1. 一种石墨烯镍磷镀液, 其特征在于按每升石墨烯镍磷镀液计算, 其组成及含量如下:

石墨烯	0.25-1g
硫酸镍	20-25g
次亚磷酸钠	15-20g
乙酸钠	15g
柠檬酸	8-10g
乳酸	4ml
丙酸	4ml
复合稳定剂	41mg

余量为蒸馏水;

所述的复合稳定剂, 由硫脲、碘酸钾和碘化钾组成, 按质量比计算, 即硫脲:碘酸钾:碘化钾为 1:20:20;

上述的一种石墨烯镍磷镀液通过如下步骤的方法制备:

将石墨烯、硫酸镍、次亚磷酸钠、乙酸钠、柠檬酸、乳酸、丙酸和复合稳定剂依次加入蒸馏水中溶解, 然后用浓度为 10% 的氢氧化钠溶液调节 pH 值至 4.2-5.6, 即得石墨烯镍磷化学镀液。

2. 如权利要求 1 所述的一种石墨烯镍磷镀液用于在钢铁合金的表面形成石墨烯镍磷复合镀镀层。

一种石墨烯镍磷化学镀液及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种石墨烯镍磷化学镀液及其制备方法和应用,即在钢铁合金的表面形成石墨烯镍磷复合镀镀层。

背景技术

[0002] 化学镀是加强材料防腐性、耐磨性,延长材料使用寿命的一种最为经济的手段。化学复合镀是在原有的单一的化学镀上发展而来的一种表面处理工艺,并兼有基质金属与复合颗粒两类物质的综合性能。研究表明,加入的复合颗粒有利于改变镀层的组织结构和性能,不同的颗粒种类对镀层有不同的作用。研究人员相继研制出不同粒子的复合镀层,如石墨、金刚石、 Al_2O_3 等。但是此前得到的镀层耐磨性普遍不高,其磨痕截面积在 $50-60\mu m^2$ 范围内。

[0003] 石墨烯是以其独特的二维结构和优异的电学、光学、热学 and 机械性能,倍受科研机构的大力关注,已经成为化学、物理等领域的热点研究课题。大量理论和实验研究表明,石墨烯及其衍生物在纳米器件、半导体材料、生物传感器、信息存储、太阳能电池和储氢材料等领域具有潜在的重要应用价值。

[0004] 然而,目前尚未有关于含有石墨烯的化学镀液的研究。

[0005] 将石墨烯加入到化学镀液中制成复合镀层的报告,如胡庆华采用化学镀镍方法,以氧化石墨烯薄片为基体,在硫酸镍溶液中制备了 Ni-石墨烯,对其进行表征后发现沉积在石墨烯片表面 Ni 的质量分数很高,并且具有高度的分散性,但这一方法并未延伸到将 Ni 石墨烯共同沉积到基体材料上。

发明内容

[0006] 本发明的目的之一在于为了解决上述的 Ni-石墨烯未能共同沉积到基体材料的技术问题而提供一种石墨烯镍磷化学镀液。

[0007] 本发明的目的之二在于提供上述的一种石墨烯镍磷化学镀液的制备方法。

[0008] 本发明的目的之三在于将上述的石墨烯镍磷化学镀液应用于钢铁合金的表面以形成石墨烯镍磷复合镀镀层,最终所得的石墨烯镍磷复合镀镀层具有很强的耐磨性。

[0009] 本发明的技术方案

[0010] 一种石墨烯镍磷化学镀液,按每升石墨烯镍磷镀液计算,其组成及含量如下:

[0011]	石墨烯	0.25-1g
[0012]	硫酸镍	20-25g
[0013]	次亚磷酸钠	15-20g
[0014]	乙酸钠	15g
[0015]	柠檬酸	8-10g
[0016]	乳酸	4ml
[0017]	丙酸	4ml

[0018] 复合稳定剂 41mg

[0019] 余量为蒸馏水；

[0020] 所述的复合稳定剂,由硫脲、碘酸钾和碘化钾组成,按质量比计算,即硫脲:碘酸钾:碘化钾为1:20:20。

[0021] 上述的一种石墨烯镍磷镀液通过如下步骤的方法制备:

[0022] 将石墨烯、硫酸镍、次亚磷酸钠、乙酸钠、柠檬酸、乳酸、丙酸和复合稳定剂依次加入蒸馏水中溶解,然后用浓度为10%的氢氧化钠溶液调节pH值至4.2-5.6,即得石墨烯镍磷化学镀液。

[0023] 上述的石墨烯镍磷化学镀液应用于钢铁合金的表面以形成石墨烯镍磷复合镀层的方法,具体包括如下步骤:

[0024] (1)、钢铁合金工件的表面的预处理

[0025] 将钢铁合金工件的表面依次经320#和280#砂纸磨光除污,然后,用温度为80-100℃、质量百分比浓度为27%的氢氧化钠水溶液洗15-20min,用蒸馏水冲洗2min;

[0026] 然后,再用质量百分比浓度为10%的盐酸酸洗30s,用蒸馏水冲洗2min;

[0027] 最后,用质量百分比浓度为5%的盐酸活化30s,用蒸馏水冲洗2min;

[0028] (2)、将步骤(1)经预处理后的钢铁合金工件放入石墨烯镍磷镀液中,通入空气搅拌30-60min后,取出,用蒸馏水进行洗净后控制温度为15-25℃进行干燥后,即得到表面镀有石墨烯镍磷复合镀层的钢铁合金工件。

[0029] 上述所得的表面镀有石墨烯镍磷复合镀层的钢铁合金工件上的石墨烯镍磷复合镀层,即以化学镀镍的方式,将石墨烯微粒随镍磷合金共同沉积到镀层中形成石墨烯镍磷复合镀层,所形成的石墨烯镍磷复合镀层的结构呈胞状、非晶体结构。

[0030] 本发明的有益效果

[0031] 本发明的一种石墨烯镍磷化学镀液,由于采用了石墨烯作为复合粒子加入到化学镀液中,因此在基体耐磨性方面有了比加入其它粒子更好的性能。

[0032] 本发明的一种石墨烯镍磷化学镀液,由于在原有的镍磷化学镀中加入了硬度极高的石墨烯,因此应用该石墨烯镍磷化学镀液在钢铁合金工件表面施镀时,最终所形成的石墨烯镍磷复合镀层的耐磨性增强,解决了镍磷化学镀层耐磨性差的问题。即通过石墨烯的抗磨性,阻止外界对石墨烯镍磷复合镀层的摩擦,增强石墨烯镍磷复合镀层的耐磨性。

[0033] 利用本发明的一种石墨烯镍磷化学镀液施镀后,所得的石墨烯镍磷复合镀层为酸性高温耐磨复合型镀层,其表现硬度比单纯的镍磷化学镀要好,并且对基体材料的物理性能无任何影响;该石墨烯镍磷复合镀层为含有石墨烯的镍磷合金,因此,最终所形成的石墨烯镍磷复合镀层同样具有非常良好的耐腐蚀性能。

附图说明

[0034] 图1、应用实施例1所得的表面镀有石墨烯镍磷复合镀层的钢铁合金镀件A的镀层表面的扫描电镜图;

[0035] 图2、应用实施例2所得的表面镀有石墨烯镍磷复合镀层的钢铁合金镀件B的镀层表面的扫描电镜图;

[0036] 图3、应用实施例3所得的表面镀有石墨烯镍磷复合镀层的钢铁合金镀件C的镀层表面的扫描电镜图；

[0037] 图4、应用实施例4所得的表面镀有石墨烯镍磷复合镀层的钢铁合金镀件D的镀层表面的扫描电镜图。

具体实施方式

[0038] 下面结合具体的实施例对本发明的技术方案做进一步的描述，但本发明并不限于下述实施例。

[0039] 本发明各实施例中所用的各种原料，如无特殊说明，均为市售。

[0040] 实施例1

[0041] 一种石墨烯镍磷化学镀液，按每升石墨烯镍磷镀液计算，其组成及含量如下：

[0042] 石墨烯 0.25g

[0043] 硫酸镍 20g

[0044] 次亚磷酸钠 15g

[0045] 乙酸钠 15g

[0046] 柠檬酸 9g

[0047] 乳酸 4ml

[0048] 丙酸 4ml

[0049] 复合稳定剂 41mg

[0050] 余量为蒸馏水；

[0051] 所述的复合稳定剂，由硫脲、碘酸钾和碘化钾组成，按质量比计算，即硫脲：碘酸钾：碘化钾为1:20:20；

[0052] 上述的一种石墨烯镍磷镀液通过如下步骤的方法制备：

[0053] 将石墨烯、硫酸镍、次亚磷酸钠、乙酸钠、柠檬酸、乳酸、丙酸和复合稳定剂依次加入蒸馏水中溶解，然后用浓度为10%的氢氧化钠溶液调节pH值至4.2，即得石墨烯镍磷化学镀液。

[0054] 应用实施例1

[0055] 将实施例1所得的石墨烯镍磷化学镀液应用于钢铁合金的表面以形成石墨烯镍磷复合镀层，具体包括如下步骤：

[0056] (1)、钢铁合金工件表面预处理

[0057] 首先，将钢铁合金工件表面依次经320#和280#砂纸磨光除污后，依次用80-100℃、质量百分比浓度为27%的氢氧化钠水溶液中洗涤15-20min，用蒸馏水冲洗2min；

[0058] 然后，依次用质量百分比浓度为10%的盐酸水溶液洗涤30s，用蒸馏水冲洗2min；

[0059] 最后，依次用质量百分比浓度为5%的盐酸水溶液洗涤30s，用蒸馏水冲洗2min；

[0060] (2)、将步骤(1)表面预处理好的钢铁合金工件放入实施例1所得的石墨烯镍磷化学镀液中，空气条件下搅拌30-60min后，取出，用蒸馏水洗净后控制温度为15-25℃进行干燥后，即得表面镀有石墨烯镍磷复合镀层的钢铁合金镀件A。

[0061] 上述所得的表面镀有石墨烯镍磷复合镀层的钢铁合金镀件A的镀层表面，用扫

描电镜进行扫描所得的图如 1 所示,从图 1 中可以看出石墨烯均匀的覆镀在钢铁合金基体的表面,为胞状、非晶体结构。

[0062] 上述所得的表面镀有石墨烯镍磷复合镀镀层的钢铁合金镀件 A 采用对比磨痕截面积的方法(Ni-P- 金刚石化学复合镀层耐磨性能研究),MMD-1 多功能摩擦磨损试验机进行检测,其磨痕截面积在 $20-30/\mu\text{m}^2$,由此表明所得的石墨烯镍磷复合镀镀层具有很强的耐磨性。

[0063] 实施例 2

[0064] 一种石墨烯镍磷化学镀液,按每升石墨烯镍磷镀液计算,其组成及含量如下:

[0065]	石墨烯	1g
[0066]	硫酸镍	25g
[0067]	次亚磷酸钠	20g
[0068]	乙酸钠	15g
[0069]	柠檬酸	10g
[0070]	乳酸	4ml
[0071]	丙酸	4ml
[0072]	复合稳定剂	41mg

[0073] 余量为蒸馏水;

[0074] 所述的复合稳定剂,由硫脲、碘酸钾和碘化钾组成,按质量比计算,即硫脲:碘酸钾:碘化钾为 1:20:20;

[0075] 上述的一种石墨烯镍磷镀液通过如下步骤的方法制备:

[0076] 将石墨烯、硫酸镍、次亚磷酸钠、乙酸钠、柠檬酸、乳酸、丙酸和复合稳定剂依次加入蒸馏水中溶解,然后用浓度 10% 的氢氧化钠溶液调节 pH 值至 5.6,即得石墨烯镍磷化学镀液。

[0077] 应用实施例 2

[0078] 将实施例 2 所得的石墨烯镍磷化学镀液应用于钢铁合金的表面以形成石墨烯镍磷复合镀镀层,具体步骤同应用实施例 1,最终得到表面镀有石墨烯镍磷复合镀镀层的钢铁合金镀件 B。

[0079] 上述所得的表面镀有石墨烯镍磷复合镀镀层的钢铁合金镀件 B 的镀层表面,用扫描电镜进行扫描所得的图如图 2 所示,从图 2 中可以看出石墨烯均匀的覆镀在钢铁合金基体的表面,为胞状、非晶体结构。

[0080] 上述所得的表面镀有石墨烯镍磷复合镀镀层的钢铁合金镀件 B 采用对比磨痕截面积的方法进行检测,其磨痕截面积在 $20-30/\mu\text{m}^2$,由此表明所得的石墨烯镍磷复合镀镀层具有很强的耐磨性。

[0081] 实施例 3

[0082] 一种石墨烯镍磷化学镀液,按每升石墨烯镍磷镀液计算,其组成及含量如下:

[0083]	石墨烯	0.75g
[0084]	硫酸镍	25g
[0085]	次亚磷酸钠	15g
[0086]	乙酸钠	15g

[0087]	柠檬酸	10g
[0088]	乳酸	4ml
[0089]	丙酸	4ml
[0090]	复合稳定剂	41mg

[0091] 余量为蒸馏水；

[0092] 所述的复合稳定剂，由硫脲、碘酸钾和碘化钾组成，按质量比计算，即硫脲：碘酸钾：碘化钾为 1:20:20；

[0093] 上述的一种石墨烯镍磷镀液通过如下步骤的方法制备：

[0094] 将石墨烯、硫酸镍、次亚磷酸钠、乙酸钠、柠檬酸、乳酸、丙酸和复合稳定剂依次加入蒸馏水中溶解，然后用浓度 10% 的氢氧化钠溶液调节 pH 值至 4.8，即得石墨烯镍磷化学镀液。

[0095] 应用实施例 3

[0096] 将实施例 3 所得的石墨烯镍磷化学镀液应用于钢铁合金的表面以形成石墨烯镍磷复合镀层，具体步骤同应用实施例 1，最终得到表面镀有石墨烯镍磷复合镀层的钢铁合金镀件 C。

[0097] 上述所得的表面镀有石墨烯镍磷复合镀层的钢铁合金镀件 C 的镀层表面，用扫描电镜进行扫描所得的图如图 3 所示，从图 3 中可以看出石墨烯均匀的覆镀在钢铁合金基体的表面，为胞状、非晶体结构。

[0098] 上述所得的表面镀有石墨烯镍磷复合镀层的钢铁合金镀件 C 采用对比磨痕截面积的方法进行检测，其磨痕截面积在 20-30/ μm^2 ，由此表明所得的石墨烯镍磷复合镀层具有很强的耐磨性。

[0099] 实施例 4

[0100] 一种石墨烯镍磷化学镀液，按每升石墨烯镍磷镀液计算，其组成及含量如下：

[0101]	石墨烯	0.75g
[0102]	硫酸镍	20g
[0103]	次亚磷酸钠	15g
[0104]	乙酸钠	15g
[0105]	柠檬酸	8g
[0106]	乳酸	4ml
[0107]	丙酸	4ml
[0108]	复合稳定剂	41mg

[0109] 余量为蒸馏水；

[0110] 所述的复合稳定剂，由硫脲、碘酸钾和碘化钾组成，按质量比计算，即硫脲：碘酸钾：碘化钾为 1:20:20。

[0111] 上述的一种石墨烯镍磷镀液通过如下步骤的方法制备：

[0112] 将石墨烯、硫酸镍、次亚磷酸钠、乙酸钠、柠檬酸、乳酸、丙酸和复合稳定剂依次加入蒸馏水中溶解，然后用浓度 10% 的氢氧化钠溶液调节 pH 值至 4.8，即得石墨烯镍磷化学镀液。

[0113] 应用实施例 4

[0114] 将实施例 4 所得的石墨烯镍磷化学镀液应用于钢铁合金的表面以形成石墨烯镍磷复合镀镀层,具体步骤同应用实施例 1,最终得到表面镀有石墨烯镍磷复合镀镀层的钢铁合金镀件 D。

[0115] 上述所得的表面镀有石墨烯镍磷复合镀镀层的钢铁合金镀件 D 的镀层表面,用扫描电镜进行扫描所得的图如图 4 所示,从图 4 中可以看出石墨烯均匀覆镀在钢铁合金基体的表面,为胞状、非晶体结构。

[0116] 上述所得的表面镀有石墨烯镍磷复合镀镀层的钢铁合金镀件 D 采用对比磨痕截面积的方法进行检测,其磨痕截面积在 $20-30/\mu\text{m}^2$,由此表明所得的石墨烯镍磷复合镀镀层具有很强的耐磨性。

[0117] 综上所述,应用本发明的一种石墨烯镍磷化学镀液于钢铁合金的表面,最终形成石墨烯镍磷复合镀镀层中,石墨烯均匀的覆镀在钢铁合金基体的表面,为胞状、非晶体结构,具有很强的耐磨性。

[0118] 上述内容仅为本发明构思下的基本说明,而依据本发明的技术方案所作的任何等效变换,均应属于本发明的保护范围。

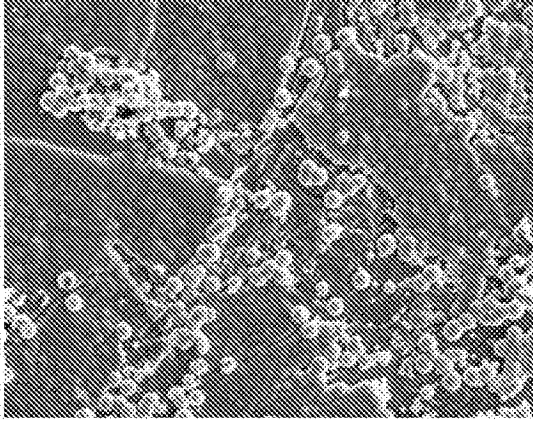


图 1

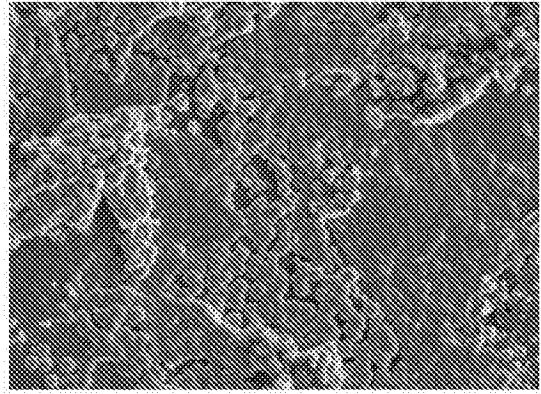


图 2

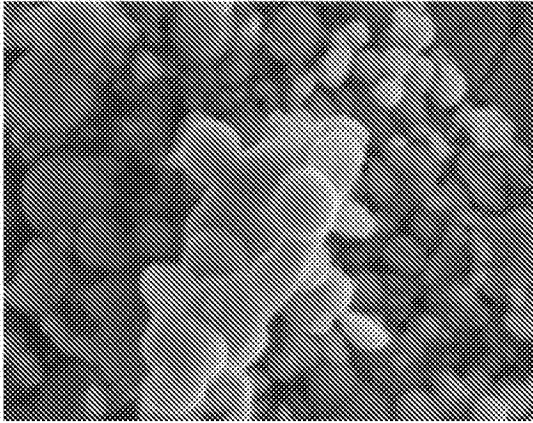


图 3

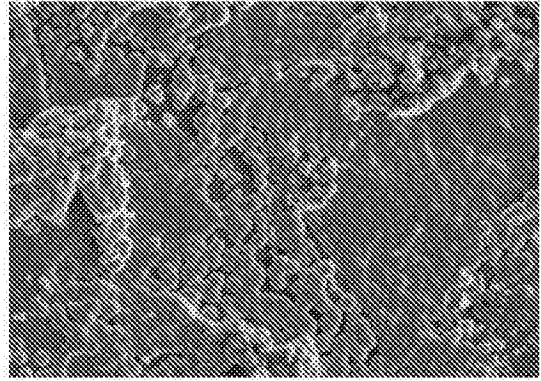


图 4