



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105714360 B

(45)授权公告日 2017.12.29

(21)申请号 201410728980.7

(22)申请日 2014.12.04

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105714360 A

(43)申请公布日 2016.06.29

(73)专利权人 中国科学院宁波材料技术与工程研究所

地址 315201 浙江省宁波市镇海区庄市大道519号

(72)发明人 曾志翔 于全耀 刘刚 乌学东 薛群基 曹慧军

(74)专利代理机构 南京利丰知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 32256

代理人 王锋

(51)Int.Cl.

G25D 15/00(2006.01)

G25D 3/12(2006.01)

(56)对比文件

CN 103938255 A,2014.07.23,

CN 102703887 A,2012.10.03,

CN 102747389 A,2012.10.24,

CN 103943226 A,2014.07.23,

CN 103103590 A,2013.05.15,

CN 103811766 A,2014.05.21,

HU Qing-hua 等.Synthesis of Ni/graphene sheets by an electroless Ni-plating method.《NEW CARBON MATERIALS》.2012,第27卷(第1期),第35-41页.

审查员 阮斌

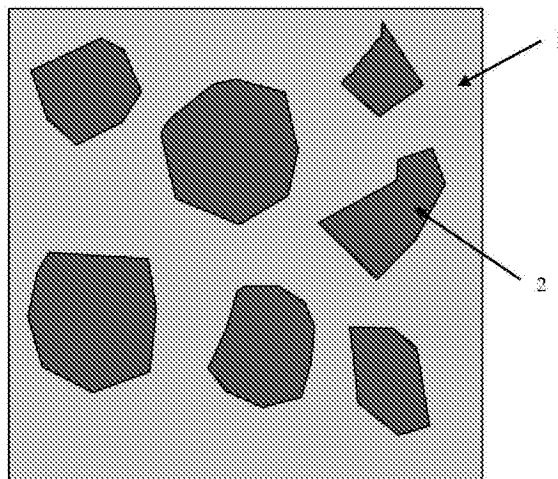
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

碱性石墨烯-镍电镀液、其制备方法及应用

(57)摘要

本发明公开了一种碱性石墨烯-镍电镀液、其制备方法及应用。该电镀液包含镍盐、络合剂、作为溶剂的水、还原剂、稳定剂以及石墨烯等,所述石墨烯均匀分散于所述电镀液内,且所述电镀液呈碱性。利用该电镀液制备石墨烯-镍复合镀层的方法包括:将待电镀的工件作为阴极、纯镍件作为阳极置于前述电镀液内进行电镀操作,从而在所述工件的金属表面形成所述镀层。本发明的电镀液中,无需添加任何表面活性剂而石墨烯可以均匀分散和稳定存在,利用此电镀液,可借助简单电沉积工艺形成石墨烯-镍复合镀层,无需复杂设备,工艺简单可控,成本低廉,适合大面积生产,且所获镀层平整致密,石墨烯分布均匀,具有优良综合性能,对基材具有更好的防护效果。



1. 一种碱性石墨烯-镍电镀液,其特征在于包含:镍盐20~60g/L、还原剂1~40g/L、络合剂10~20g/L、稳定剂10~50g/L、石墨烯0.01~50mg/L、碱性物质以及作为溶剂的水;所述石墨烯均匀分散于所述电镀液内,所述碱性物质采用氨水,所述电镀液的pH值为9~14,并且所述电镀液不含表面活性剂。

2. 根据权利要求1所述的碱性石墨烯-镍电镀液,其特征在于:所述镍盐选自硫酸镍、氯化镍中的任一种。

3. 根据权利要求1所述的碱性石墨烯-镍电镀液,其特征在于:所述络合剂选自柠檬酸、柠檬酸钠、硼酸、硼酸钠、焦磷酸钾钠、焦磷酸钠中的任一种。

4. 根据权利要求1所述的碱性石墨烯-镍电镀液,其特征在于:所述还原剂选自氨基硼烷、盐酸羟胺、硼氢化钠、甲醛、水合肼中的任一种。

5. 根据权利要求1所述的碱性石墨烯-镍电镀液,其特征在于:所述稳定剂选自二甲基甲酰胺、二甲基亚砷中的任一种。

6. 权利要求1-5中任一项所述碱性石墨烯-镍电镀液的制备方法,其特征在于包括:

提供电镀镍溶液,所述电镀镍溶液包含镍盐和络合剂;

提供电镀石墨烯溶液,所述电镀石墨烯溶液包含稳定剂、还原剂和均匀分散于所述电镀石墨烯溶液中的石墨烯;

以及,将所述电镀镍溶液与所述电镀石墨烯溶液均匀混合,再以碱性物质调节混合溶液的pH值为9~14,从而获得所述碱性石墨烯-镍电镀液。

7. 权利要求1-5中任一项所述的碱性石墨烯-镍电镀液在金属表面制备石墨烯-镍复合镀层的用途。

8. 一种石墨烯-镍复合镀层的制备方法,其特征在于包括:将待电镀的工件作为阴极、纯镍件作为阳极置于权利要求1-5中任一项所述的碱性石墨烯-镍电镀液内进行电镀沉积,从而在所述工件的金属表面形成所述石墨烯-镍复合镀层。

9. 一种装置,其特征在于包含利用权利要求1-5中任一项所述的碱性石墨烯-镍电镀液形成的石墨烯-镍复合镀层或由权利要求8所述方法制备的石墨烯-镍复合镀层。

碱性石墨烯-镍电镀液、其制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种电镀液,特别涉及一种石墨烯-镍复合电镀液、其制备方法及其用途,属于电镀技术领域。

背景技术

[0002] 石墨烯,作为一种二维碳材料,2010年英国曼彻斯特大学教授因对石墨烯的研究工作获得了诺贝尔化学奖。近几年来,由于石墨烯具有诸多优点,比如高导电、高导热、高强度高模,优良的气体阻隔性能,使得石墨烯在多个方面具有很大的应用前景。由于石墨烯优良的化学惰性和气体阻隔性能,可以对基底金属进行非常好的保护。最近有研究报道,在金属表面沉积一层石墨烯,可以使得金属基底的腐蚀电流下降几个数量级【Zhou Feng et.al. ACS Nano. 2013; 7: 6939-47】。然而,利用这些技术,石墨烯仅仅是简单附着于材料表面,易于被消除,进而失去对材料表面的防护。

[0003] 近来,研究人员发现,通过电镀或者化学镀等液相沉积的方法将石墨烯与金属复合而成的复合镀层,可以消除以上石墨烯易于被消除的问题【例如,请参阅CN103589282A; RSC advances. 2014; 4: p36245-36252】,但是所获的石墨烯复合镀层内石墨烯分布不均匀,而镀层表面的光亮、平整度亦较差,腐蚀电流在 10^{-6} A/cm²量级。

发明内容

[0004] 本发明的目的之一在于提供一种碱性石墨烯-镍电镀液,利用该电镀液形成的石墨烯-镍复合镀层内石墨烯分布均匀,镀层表面平整光洁,耐腐蚀性良好,从而克服了现有技术中的不足。

[0005] 本发明的目的之二在于提供一种制备所述碱性石墨烯-镍电镀液的方法。

[0006] 本发明的目的之三在于提供所述碱性石墨烯-镍电镀液于金属表面制备石墨烯-镍复合镀层的用途。

[0007] 本发明的目的之四在于提供一种于物品的金属表面制备所述石墨烯-镍复合镀层的方法。

[0008] 为实现上述发明目的,本发明所采用的技术方案包括:

[0009] 一种碱性石墨烯-镍电镀液,包含镍盐、络合剂、作为溶剂的水、还原剂、稳定剂以及浓度为0.01~50mg/L的石墨烯,所述石墨烯均匀分散于所述电镀液内,且所述电镀液的pH值为9~14。

[0010] 作为较为优选的实施方案之一,所述碱性石墨烯-镍电镀液包含:镍盐 20~60g/L、还原剂 1~40g/L、络合剂 10~20g/L、稳定剂 10~50g/L。

[0011] 前述任一种碱性石墨烯-镍电镀液的制备方法,包括:

[0012] 提供电镀镍溶液,所述电镀镍溶液包含镍盐和络合剂;

[0013] 提供电镀石墨烯溶液,所述电镀石墨烯溶液包含稳定剂、还原剂和均匀分散于所述电镀石墨烯溶液中的石墨烯;

[0014] 以及,将所述电镀镍溶液与所述电镀石墨烯溶液均匀混合,再以碱性物质调节混合溶液的pH值为9~14,从而获得所述碱性石墨烯-镍电镀液。

[0015] 前述任一种碱性石墨烯-镍电镀液于金属表面制备石墨烯-镍复合镀层的用途。

[0016] 一种石墨烯-镍复合镀层的制备方法,包括:将待电镀的工件作为阴极、纯镍件作为阳极置于前述任一种碱性石墨烯-镍电镀液内进行电镀操作,从而在所述工件的金属表面形成所述石墨烯-镍复合镀层。

[0017] 一种装置,包含利用前述任一种碱性石墨烯-镍电镀液形成的石墨烯-镍复合镀层或前述任一种所述方法制备的石墨烯-镍复合镀层。

[0018] 与现有技术相比,本发明的有益效果包括:

[0019] (1)本发明提供的石墨烯-镍电镀液为碱性,其中石墨烯可以均匀分散,且稳定存在,不易出现团聚,同时原料来源广泛,成本低廉,易于制备;

[0020] (2)利用本发明的石墨烯-镍电镀液,配合电沉积方法,可以在基材表面形成平整致密的石墨烯-镍复合镀层,且石墨烯纳米片均匀分散在镀层中,能够对基材起到更好的防护作用,并显著提高镀层的综合性能,例如耐腐蚀、耐磨损性、力学强度、硬度以及室温塑性等;

[0021] (3)本发明石墨烯-镍复合镀层的制备方法原位可控,成本低廉,操作简单,无需复杂设备,适合大面积生产,具有广泛应用前景。

附图说明

[0022] 图1A-图1B分别是本发明一较佳实施方案中所获的一种石墨烯-镍复合镀层的横向剖面结构示意图及纵向剖面结构示意图;

[0023] 图2为本发明实施例1所制备的石墨烯-镍复合镀层的SEM照片。

具体实施方式

[0024] 鉴于现有技术的不足,本案发明人经长期研究和实践,得以提出了本发明的技术方案,并藉此获得了具有良好形貌和综合性能的石墨烯-镍复合镀层。

[0025] 本发明的一个方面提供了一种碱性石墨烯-镍电镀液,其包含镍盐、络合剂、作为溶剂的水、还原剂、稳定剂以及浓度为0.01~50mg/L的石墨烯,所述石墨烯均匀分散于所述电镀液内,且所述电镀液的pH值为9~14。

[0026] 在一较为优选的实施方案之中,所述碱性电沉积石墨烯-镍溶液以水为溶剂,并包含以下各组分溶质:镍盐 20~60g/L、还原剂 1~40g/L、络合剂 10~20g/L、稳定剂 10~50g/L、石墨烯 0.01~50mg/L。

[0027] 进一步的,所述镍盐可选自任何合适的可溶性镍盐,例如可优选自但不限于硫酸镍、氯化镍等。

[0028] 进一步的,所述还原剂可优选自但不限于氨基硼烷、盐酸羟胺、硼氢化钠、甲醛、水合肼中的一种或多种。

[0029] 进一步的,所述络合剂可优选自但不限于柠檬酸、柠檬酸钠、硼酸、硼酸钠、焦磷酸钾钠、焦磷酸钠中的一种或多种。

[0030] 进一步的,所述的稳定剂优选但不限于二甲基甲酰胺、二甲基亚砷中的一种或多

种。

[0031] 进一步的,在本发明的碱性石墨烯-镍电镀液内,还可包含碱性物质,用以将所述电镀液的pH值调节至9~14,这些碱性物质可选用任何合适的无机或有机碱性物质,例如,可优选自但不限于氨水、氢氧化钠等。

[0032] 本发明的石墨烯-镍电镀液为碱性,在该电镀液中,无需添加任何表面活性剂,石墨烯即可以均匀分散且稳定存在,不易出现团聚,利于在后续电镀过程中石墨烯的处理和均匀沉积,同时所述电镀液原料来源广泛,成本低廉,易于制备。

[0033] 本发明的另一个方面提供了一种碱性石墨烯-镍电镀液的制备方法,包括:

[0034] 提供电镀镍溶液,所述电镀镍溶液包含镍盐和络合剂;

[0035] 提供电镀石墨烯溶液,所述电镀石墨烯溶液包含稳定剂、还原剂和均匀分散于所述电镀石墨烯溶液中的石墨烯;

[0036] 以及,将所述电镀镍溶液与所述电镀石墨烯溶液均匀混合,再以碱性物质调节混合溶液的pH值为9~14,从而获得所述碱性石墨烯-镍电镀液。

[0037] 本发明的又一个方面提供了所述碱性石墨烯-镍电镀液于物品的金属表面制备石墨烯-镍复合镀层的用途。

[0038] 前述的物品可以是金属物品,或者也可以是表面具有金属层,例如金属包裹层、金属镀层的物品等。

[0039] 本发明的再一个方面提供了一种石墨烯-镍复合镀层的制备方法,包括:将待电镀的工件作为阴极、纯镍件作为阳极置于前述任一种碱性石墨烯-镍电镀液内进行电镀操作,从而在所述工件的金属表面形成所述石墨烯-镍复合镀层。

[0040] 进一步的,在一较为优选的实施方案之中,所述石墨烯-镍复合镀层的制备方法可以包括如下步骤:

[0041] (1)对待电镀的工件的金属表面进行前处理,所述前处理包括除油、除氧化膜处理;

[0042] (2)将所述工件置于,特别是将其金属表面浸渍于所述碱性石墨烯-镍电镀液中进行电镀处理,且在电镀过程中持续搅拌镀液或者移动阴极,从而在所述工件的金属表面形成所述均匀的石墨烯-镍复合镀层。

[0043] 较为优选的,所述电镀操作的条件包括:镀液温度为50~85℃,阴极电流密度为15~60mA/cm²,沉积时间为1~2小时。

[0044] 较为优选的,所述电镀操作的条件还可包括:镀层沉积速度为0.2~1.0μm/min。

[0045] 在所述石墨烯-镍复合镀层的制备方法中,因采用的石墨烯-镍电镀液为碱性,石墨烯可以稳定存在,不易出现团聚,而由此电镀液制备得到的石墨烯-镍复合镀层表面平整致密,并可充分发挥石墨烯的优良的化学惰性和离子阻隔性等性能,使形成的石墨烯-镍复合镀层具有优良耐腐蚀性,同时还表现出优良耐磨损性、高强高硬以及优异的室温塑性,大大扩展了具有此镀层的物品的使用范围。

[0046] 在所述石墨烯-镍复合镀层的制备方法中,当采用氨水作为碱性物质时,由于氨水和还原剂的存在,对石墨烯在水相中的稳定存在起着保护作用,并且可在镀液中引入非金属元素磷、碳、氮中的至少一种,促进了平整镀层表面形貌的形成。

[0047] 在所述石墨烯-镍复合镀层的制备方法中,可以通过对电镀液中石墨烯含量、阴极

电流大小和镀液温度中任一者或多种进行调整,可以控制形成的复合镀层中石墨烯含量的多少,从而较为方便的达到对复合镀层性能上进行调控的目的。

[0048] 在前述步骤(1)中,金属表面的除油优选采用以下过程:在质量百分比浓度为5%~20%的氢氧化钠或氢氧化钾溶液中加入适量十二烷基硫酸钠,将金属基底放入该混合溶液中,在清洗温度为40℃~70℃下清洗3分钟~10分钟。

[0049] 其中,十二烷基硫酸钠在混合溶液中的浓度优选为0.5g/L~10g/L,进一步优选为2g/L。

[0050] 其中,清洗温度优选为60℃~70℃。

[0051] 在前述步骤(1)中,金属表面的除氧化膜处理优选采用机械抛光、化学抛光等方式。

[0052] 本发明的再一个方面提供了一种石墨烯-镍复合镀层,其属于非晶纳米晶复合镀层,并主要由镍、碳以及非金属元素磷、氮中的至少一种组成。

[0053] 在一较为典型的实施方案之中,请参阅图1A-图1B所示,该石墨烯-镍复合镀层包含多晶金属镍镀层1以及均匀分散在多晶金属镍镀层内的石墨烯纳米片2。

[0054] 在所述石墨烯-镍复合镀层内,石墨烯与沉积金属镍相容性更好,镀层平整光滑,并且因石墨烯均匀分散在镀层之中,极大的提高了镀层的耐腐蚀性能,能够对基材起到更好防护作用。

[0055] 本发明的再一个方面提供了一种装置,包含前述的石墨烯-镍复合镀层。该装置可以是任何合适的金属构件或金属与非金属无机材料或有机材料形成的复合构件。

[0056] 以下通过具体实施例对本发明作进一步详细说明,需要指出的是,以下所述实施例旨在便于对本发明的理解,而对其不起任何限定作用。

[0057] 实施例1:

[0058] 在本实施例中,碱性石墨烯-镍电镀液的溶剂为去离子水,并包含:硫酸镍20g/L,水合肼5g/L,硼酸10g/L,二甲基亚砷 20g/L,石墨烯1mg/L。

[0059] 使用上述电镀液制备石墨烯-镍复合镀层的工艺如下:

[0060] (1) 金属基底为低碳钢;将金属基底表面进行除油、除氧化膜预处理,具体过程为:在质量百分比浓度为10%的NaOH溶液中加入适量十二烷基硫酸钠,得到混合溶液,十二烷基硫酸钠在混合溶液中的浓度为1g/L,将金属基底放入该混合溶液中,在清洗温度为50℃下清洗8分钟,然后采用机械抛光对金属基底进行表面氧化膜去除处理;

[0061] (2) 用去离子水将硫酸镍、硼酸配制成镍镀液,其中各组分浓度为:硫酸镍20g/L,水合肼5g/L,硼酸10g/L;

[0062] (3) 用二甲基亚砷、水合肼、石墨烯配制成石墨烯分散液,其比例为:20g(二甲基亚砷):5g(水合肼):1mg(石墨烯);

[0063] (4) 将步骤(1)与步骤(2)配制的溶液进行混合,配制成混合溶液,用氨水调节pH值为12;

[0064] (5) 将步骤(1)处理后的金属基底置于步骤(4)配制的混合溶液中进行电沉积,其条件是:阳极为纯镍板,阴极电流密度为20mA/cm²,镀液温度为60℃,沉积时间为2小时,沉积过程中阴极移动,搅拌镀液;沉积后取出金属基底,水洗,其表面获得30μm厚度的镀层。

[0065] 上述金属基底表面的镀层光亮平整,结构致密,镀层经X射线衍射仪检测表征为面

心立方结构,耐腐蚀性能较好,腐蚀电流密度达到 10^{-7} A/cm²量级。

[0066] 图2为本发明实施例1制备的石墨烯-镍复合镀层的SEM照片。虚线标注区域为石墨烯在镀层表面的分散区域,说明石墨烯在镀层中分散均匀,与基体镍相容性好。

[0067] 实施例2:

[0068] 在本实施例中,碱性石墨烯-镍电镀液的溶剂为去离子水,并包含:氯化镍15g/L,柠檬酸10g/L,二甲氨基硼烷6g/L,二甲基甲酰胺10g/L,石墨烯0.1mg/L。

[0069] 使用上述碱性石墨烯-镍电镀液制备石墨烯-镍复合镀层的工艺如下:

[0070] (1) 金属基底为低碳钢;将金属基底表面进行除油、除氧化膜预处理,具体过程为:在质量百分比浓度为15%的KOH溶液中加入适量十二烷基硫酸钠,得到混合溶液,十二烷基硫酸钠在混合溶液中的浓度为5g/L,将金属基底放入该混合溶液中,在清洗温度为60℃下清洗5分钟,然后采用化学抛光对金属基底进行表面氧化膜去除处理;

[0071] (2) 用去离子水将氯化镍和柠檬酸钠配置成镍镀液,其中重量百分比浓度为:氯化镍15g/L,柠檬酸10g/L;

[0072] (3) 用二甲基甲酰胺、二甲氨基硼烷、石墨烯配制成石墨烯分散液,其比例为:10g(二甲基甲酰胺):6g(二甲氨基硼烷):0.1mg(石墨烯);

[0073] (4) 将步骤(1)与步骤(2)配制的溶液进行混合,配制成混合溶液,用氨水调节pH值为14;

[0074] (5) 将步骤(1)处理后的金属基底置于步骤(4)配制的混合液中进行电沉积,其条件是:阳极为纯镍板,阴极电流密度为30mA/cm²,镀液温度为55℃,沉积时间为1.5小时,沉积过程中空气搅拌镀液;沉积后取出金属基底,水洗,其表面获得30μm厚度的镀层。

[0075] 上述金属基底表面的镀层黑亮平整,结构致密,耐腐蚀性能较好,检测腐蚀电流密度为 6×10^{-8} A/cm²。镀层经X射线衍射仪检测表征为面心立方细晶结构。

[0076] 实施例3:

[0077] 在本实施例中,碱性石墨烯-镍电镀液的溶剂为去离子水,并包含:氯化镍50g/L,水合肼5g/L,硼酸10g/L,二甲基甲酰胺 20g/L,石墨烯5mg/L。

[0078] 使用上述碱性石墨烯-镍电镀液制备石墨烯-镍复合镀层的工艺如下:

[0079] (1) 金属基底为低碳钢;将金属基底表面进行除油、除氧化膜预处理,具体过程为:在质量百分比浓度为10%的NaOH溶液中加入适量十二烷基硫酸钠,得到混合溶液,十二烷基硫酸钠在混合溶液中的浓度为1g/L,将金属基底放入该混合溶液中,在清洗温度为50℃下清洗8分钟,然后采用机械抛光对金属基底进行表面氧化膜去除处理;

[0080] (2) 用去离子水将氯化镍、硼酸配制成镍镀液,其中重量百分比浓度为:硫酸镍50g/L,水合肼5g/L,硼酸10g/L;

[0081] (3) 用二甲基亚砷、水合肼、石墨烯配制成石墨烯分散液,其比例为:20g(二甲基甲酰胺):5g(水合肼):5mg(石墨烯);

[0082] (4) 将步骤(1)与步骤(2)配制的溶液进行混合,配制成混合溶液,用氨水调节pH值为14;

[0083] (5) 将步骤(1)处理后的金属基底置于步骤(4)配制的混合液中进行电沉积,其条件是:阳极为纯镍板,阴极电流密度为20mA/cm²,镀液温度为80℃,沉积时间为2小时,沉积过程中阴极移动,搅拌镀液;沉积后取出金属基底,水洗,其表面获得30μm厚度的镀层。

[0084] 上述金属基底表面的镀层光亮平整,结构致密,镀层经X射线衍射仪检测表征为面心立方结构,耐腐蚀性能较好,检测腐蚀电流密度为 1×10^{-7} A/cm²。

[0085] 以上所述的实施例对本发明的技术方案和有益效果进行了详细说明,应理解的是以上所述仅为本发明的具体实施例,并不用于限制本发明,凡在本发明的原则范围内所做的任何修改和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

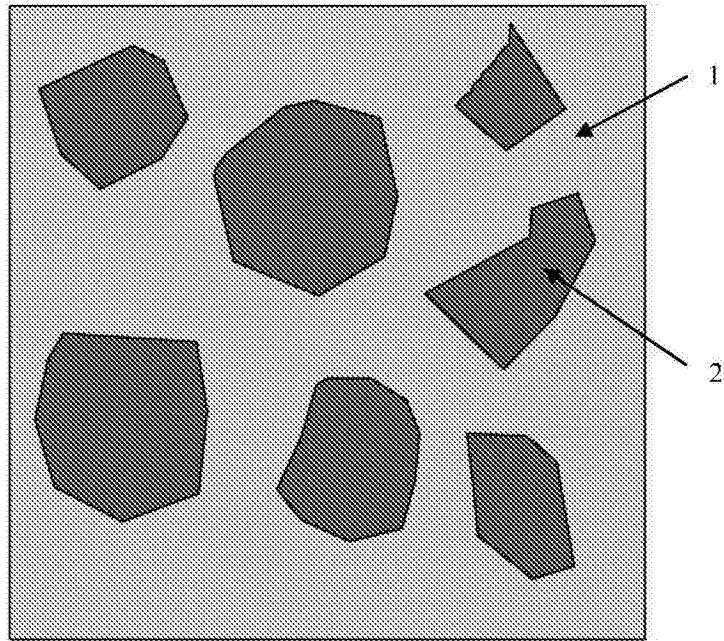


图1A

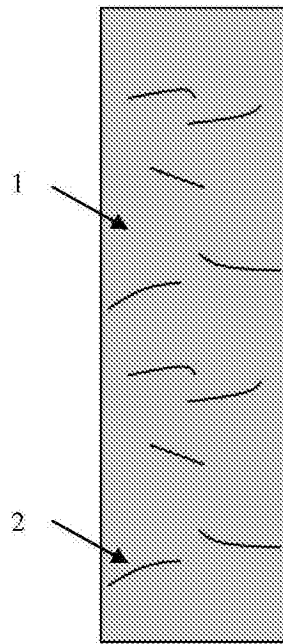


图1B

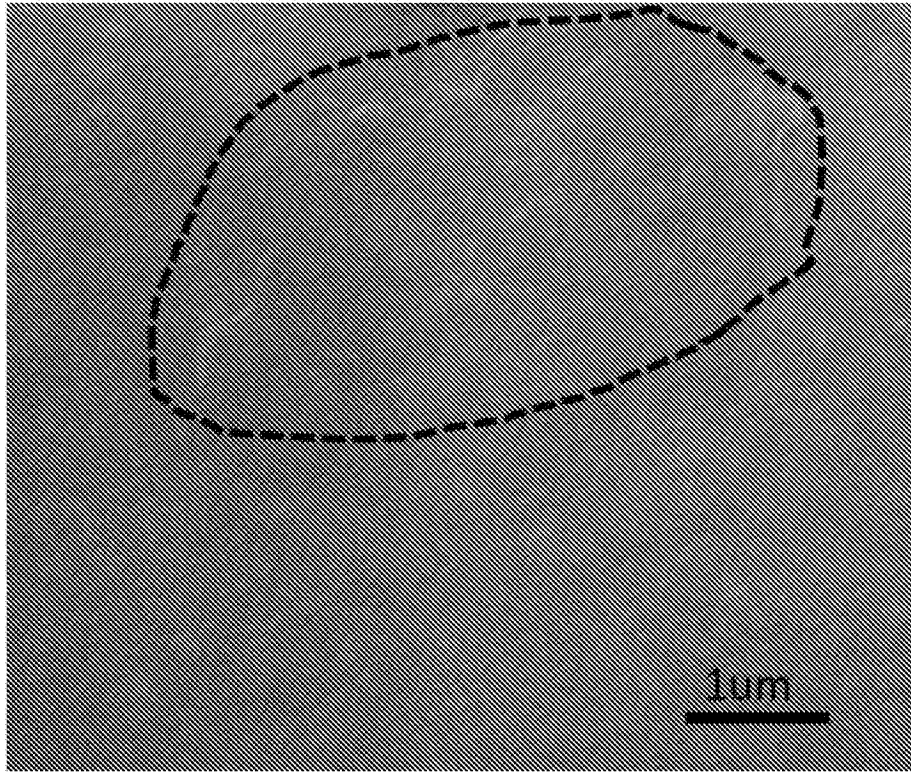


图2