



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103409779 A

(43) 申请公布日 2013. 11. 27

(21) 申请号 201310320472. 0

(22) 申请日 2013. 07. 26

(71) 申请人 中国矿业大学

地址 221008 江苏省徐州市大学路 1 号中国  
矿业大学科研院

(72) 发明人 刘洪涛 汪雪梅

(74) 专利代理机构 南京瑞弘专利商标事务所  
(普通合伙) 32249

代理人 杨晓玲

(51) Int. Cl.

C25D 5/06 (2006. 01)

C25D 5/14 (2006. 01)

C25D 15/00 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种纳米复合电刷镀制备超疏水表面的方法

(57) 摘要

一种纳米复合电刷镀制备超疏水表面的方法,属于制备疏水表面的方法。方法步骤:步骤1、镀层制备:首先将碳钢基体抛光,表面粗糙度Ra0.8,清洗后烘干;按照电净-二号活化-三号活化-镀底层-镀纳米C/Ni复合镀层-镀纳米Cu/Ni复合镀层的工序顺序在碳钢基体上沉积出具有微纳米双重粗糙结构的双层纳米复合镀层,每一个步骤完成后用去离子水冲洗试样,然后再进行下一个步骤;将刷镀完的试样放入酒精中,并在超声波清洗器中清洗30分钟,再放入60℃烘箱中烘干1小时;步骤2、表面化学改性:将烘干的试样放入配制的氟硅烷溶液中,氟硅烷溶液中十三氟辛基三甲氧基硅烷与无水乙醇的质量比为1:49,在60℃下浸泡40分钟,取出在100℃的烘箱中烘干1小时,即可。

1. 一种纳米复合电刷镀制备超疏水表面的方法,其特征是:制备的超疏水表面方法分两个步骤:

步骤 1、纳米复合镀层制备:

首先将 Q345 碳钢基体抛光,表面粗糙度 Ra0.8,清洗后烘干;

配制电刷镀所需的电净液、二号活化液、三号活化液、特殊镍溶液、纳米 C 颗粒复合 Ni 镀液、纳米 Cu 复合 Ni 镀液;

按照电净 - 二号活化 - 三号活化 - 镀底层 - 镀纳米 C/Ni 复合镀层 - 镀纳米 Cu/Ni 复合镀层的工序顺序在碳钢基体上沉积出具有微纳米双重粗糙结构的双层纳米复合镀层,每一个步骤完成后用去离子水冲洗试样,然后再进行下一个步骤;

每一工序的刷镀工艺参数:电净工序,施加电压 +6V,时间 30s,相对运动速度 4—8m/min;二号活化工序,施加电压 -6V,时间 30s,相对运动速度 5—10m/min;三号活化工序,施加电压 -8V,时间 30s,相对运动速度 5—10m/min;镀底层工序,施加电压 +10V,时间 90s,相对运动速度 6—8m/min;镀纳米 C/Ni 复合镀层工序,施加电压 +15V,时间 90s,相对运动速度 6—8m/min;镀纳米 Cu/Ni 复合镀层工序,施加电压 +15V,时间 90s,相对运动速度 8—12m/min;

将刷镀完的试样放入酒精中,并在超声波清洗器中清洗 30 分钟,再放入 60℃ 烘干箱中烘干 1 小时;

步骤 2、表面化学改性:

将烘干的试样放入配制的氟硅烷溶液中,氟硅烷溶液中十三氟辛基三甲氧基硅烷与无水乙醇的质量比为 1:49,在 60℃ 下浸泡 40 分钟,取出在 100℃ 的烘箱中烘干 1 小时,即可;

所述的电净液包括:氢氧化钠(NaOH),浓度 25.0g/L、碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ),浓度 21.7g/L、磷酸三钠( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ),浓度 50.0g/L 和氯化钠(NaCl),浓度 2.4g/L;

所述的二号活化液包括:盐酸(HCl),浓度 25.0g/L 和氯化钠(NaCl),浓度 140.0g/L;

所述的三号活化液包括:氯化镍( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),浓度 3.0g/L、柠檬酸三钠( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),浓度 142.2g/L、柠檬酸( $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ),浓度 94.2g/L 和草酸铵(NaCl),浓度 0.1g/L;

所述的特殊镍溶液包括: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,浓度 400g/L、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,浓度 20g/L、 $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,浓度 68g/L 和 HCl(浓度 30%),浓度 20g/L;

所述的纳米 C 颗粒复合 Ni 镀液包括: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,浓度 254g/L、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $\text{NH}_3$  含量 25%—28%),浓度 105mL/L、 $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ,浓度 56g/L、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,浓度 23g/L、十二烷基硫酸钠( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ ),浓度 0.1g/L、草酸铵( $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ),浓度 0.1g/L 和纳米碳粉,浓度 15g/L;

所述的纳米 Cu 颗粒复合 Ni 镀液包括: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,浓度 254g/L、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $\text{NH}_3$  含量 25%—28%),浓度 105mL/L、 $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ,浓度 56g/L、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,浓度 23g/L、 $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,浓度 56g/L、十二烷基硫酸钠( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ ),浓度 0.1g/L、草酸铵( $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )浓度 0.1g/L、纳米铜粉,浓度 5g/L 和添加剂 X,浓度 56g/L。

## 一种纳米复合电刷镀制备超疏水表面的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备疏水表面的方法,特别是一种纳米复合电刷镀制备超疏水表面的方法。

### 背景技术

[0002] 超疏水表面由于有许多优异的性能,比如自清洁功能、防水、抗结冰、防腐蚀等等,在许多领域都有广阔的应用前景。最为熟知的超疏水表面就是荷叶,荷叶具有优异的超疏水性能和非凡的自清洁功能。超疏水表面的制备和应用研究一直以来都是科学家的研究热点。研究人员总结出了制备超疏水表面的两个方法:一种是在低表面能的材料上制备微纳米双重粗糙结构,一种是在表面能比较高的材料上先制备出微纳米双重粗糙结构,再用低表面能的物质对其进行修饰,以降低粗糙结构表现得表面能。对于光滑的固体材料,即使它具有最低的表面能,它与水的接触角也最多能达到  $120^\circ$ ,因此在材料表面构建微纳米双重粗糙结构是制备超疏水表面的关键。

[0003] 目前已有许多在金属表面制备超疏水表面的方法,如溶液浸泡法、电化学沉积法、化学腐蚀法、阳极氧化法、化学沉积法等。但是现有的技术还存在许多不足,如表面机械强度不高,工艺过程比较复杂,表面耐磨性持久性不足,对设备的要求比较高,难以实现大范围的制备。因此目前超疏水表面仍旧处于基础性研究阶段,其规模化的实际应用受到限制。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是要提供一种纳米复合电刷镀制备超疏水表面的方法,解决目前超疏水表面制备过程中存在的表面机械强度不高,工艺过程比较复杂,表面耐磨性持久性不足,难以实现大面积制备的问题。

[0005] 本发明的目的是这样实现的:制备的超疏水表面方法分两个步骤:

[0006] 步骤 1、纳米复合镀层制备:首先将碳钢基体抛光,表面粗糙度  $Ra0.8$ ,清洗后烘干;

[0007] 配制电刷镀所需的电净液、二号活化液、三号活化液、特殊镍溶液、纳米 C 颗粒复合 Ni 镀液、纳米 Cu 复合 Ni 镀液;

[0008] 按照电净-二号活化-三号活化-镀底层-镀纳米 C/Ni 复合镀层-镀纳米 Cu/Ni 复合镀层的工序顺序在碳钢基体上沉积出具有微纳米双重粗糙结构的双层纳米复合镀层,每一个步骤完成后用去离子水冲洗试样,然后再进行下一个步骤;

[0009] 每一工序的刷镀工艺参数:电净工序,施加电压 +6V,时间 30s,相对运动速度 4—8m/min;二号活化工序,施加电压 -6V,时间 30s,相对运动速度 5—10m/min;三号活化工序,施加电压 -8V,时间 30s,相对运动速度 5—10m/min;镀底层工序,施加电压 +10V,时间 90s,相对运动速度 6—8m/min;镀纳米 C/Ni 复合镀层工序,施加电压 +15V,时间 90s,相对运动速度 6—8m/min;镀纳米 Cu/Ni 复合镀层工序,施加电压 +15V,时间 90s,相对运动速度 8—12m/min;

[0010] 将刷镀完的试样放入酒精中,并在超声波清洗器中清洗 30 分钟,再放入 60℃ 烘干箱中烘干 1 小时;

[0011] 步骤 2、表面化学改性:

[0012] 将烘干的试样放入配制的氟硅烷溶液中,氟硅烷溶液中十三氟辛基三甲氧基硅烷与无水乙醇的质量比为 1:49,在 60℃ 下浸泡 40 分钟,取出在 100℃ 的烘箱中烘干 1 小时,即可;

[0013] 所述的电净液包括:氢氧化钠(NaOH),浓度 25.0g/L、碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ),浓度 21.7g/L、磷酸三钠( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ),浓度 50.0g/L 和氯化钠(NaCl),浓度 2.4g/L;

[0014] 所述的二号活化液包括:盐酸(HCl),浓度 25.0g/L 和氯化钠(NaCl),浓度 140.0g/L;

[0015] 所述的三号活化液包括:氯化镍( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),浓度 3.0g/L、柠檬酸三钠( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),浓度 142.2g/L、柠檬酸( $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ),浓度 94.2g/L 和草酸铵(NaCl),浓度 0.1g/L;

[0016] 所述的特殊镍溶液包括: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,浓度 400g/L、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,浓度 20g/L、 $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,浓度 68g/L 和 HCl (浓度 30%),浓度 20g/L;

[0017] 所述的纳米 C 颗粒复合 Ni 镀液包括: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,浓度 254g/L、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{NH}_3$  含量 25%~28%),浓度 105mL/L、 $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ,浓度 56g/L、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,浓度 23g/L、十二烷基硫酸钠( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ ),浓度 0.1g/L、草酸铵( $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ),浓度 0.1g/L 和纳米碳粉,浓度 15g/L;

[0018] 所述的纳米 Cu 颗粒复合 Ni 镀液包括: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,浓度 254g/L、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{NH}_3$  含量 25%~28%),浓度 105mL/L、 $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ,浓度 56g/L、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,浓度 23g/L、 $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,浓度 56g/L、十二烷基硫酸钠( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ ),浓度 0.1g/L、草酸铵( $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 浓度 0.1g/L、纳米铜粉,浓度 5g/L 和添加剂 X,浓度 56g/L。

[0019] 有益效果,由于采用了上述方案,采用纳米复合电刷镀技术制备了超疏水表面,对超疏水表面大面积制备技术及其应用有重要意义。充分应用了电刷镀技术具有的设备轻便、工艺灵活、镀层种类多样、镀层结合强度高、高效及可制备大面积镀层优点,采用合适的工艺条件在碳钢基体上刷镀纳米 C/Ni 和纳米 Cu/Ni 二层复合镀层可以制备出超疏水表面,镀层表面为微纳米双重粗糙结构,与荷叶表面微观结构相似;当工作电压为 15V,刷镀速度为 8m/min,纳米铜颗粒浓度为 5g/L 左右时为最佳工艺参数,镀层的接触角最大,可以达到  $155.5 \pm 0.9^\circ$ ,滚动角为  $5^\circ$ ;镀层与基体碳钢相比有较好的摩擦性能和耐腐蚀性能。能对舰船表面及船体表面设备的保护。舰船在水中运行,其表面将会受到水和大气中的氧的腐蚀,镀覆纳米镀层后,实现表面超疏水,减小水和氧对基体的腐蚀。解决了目前超疏水表面制备过程中存在的表面机械强度不高,工艺过程比较复杂,表面耐磨性持久性不足,难以实现大面积制备的问题。

[0020] 优点:

[0021] 1、可实现超疏水表面的大面积制备,为超疏水表面的工业化应用提供了可行性;

[0022] 2、设备简单可靠。电刷镀设备仅为一台刷镀电源,体积小,重量轻,易移动,可便携,价格低;

[0023] 3、镀层表面为微纳米双重粗糙结构,与荷叶表面微观结构相似,镀层的接触角可

以达到  $155.5 \pm 0.9^\circ$  ,滚动角仅为  $5^\circ$  ,疏水效果良好。

[0024] 4、镀层与基体碳钢相比有较好的摩擦性能和耐腐蚀性能,使用寿命长久。

### 具体实施方式

[0025] 实施例 1 :制备的超疏水表面方法分两个步骤 :

[0026] 步骤 1、纳米复合镀层制备 :

[0027] 首先将 Q345 碳钢基体抛光,表面粗糙度 Ra0.8,清洗后烘干。

[0028] 配制电刷镀所需的电净液、二号活化液、三号活化液、特殊镍溶液、纳米 C 颗粒复合 Ni 镀液、纳米 Cu 复合 Ni 镀液 ;

[0029] 按照电净 - 二号活化 - 三号活化 - 镀底层 - 镀纳米 C/Ni 复合镀层 - 镀纳米 Cu/Ni 复合镀层的工序顺序在碳钢基体上沉积出具有微纳米双重粗糙结构的双层纳米复合镀层,每一个步骤完成后用去离子水冲洗试样,然后再进行下一个步骤 ;

[0030] 每一工序的刷镀工艺参数 :电净工序,施加电压 +6V,时间 30s,相对运动速度 4—8m/min ;二号活化工序,施加电压 -6V,时间 30s,相对运动速度 5—10m/min ;三号活化工序,施加电压 -8V,时间 30s,相对运动速度 5—10m/min ;镀底层工序,施加电压 +10V,时间 90s,相对运动速度 6—8m/min ;镀纳米 C/Ni 复合镀层工序,施加电压 +15V,时间 90s,相对运动速度 6—8m/min ;镀纳米 Cu/Ni 复合镀层工序,施加电压 +15V,时间 90s,相对运动速度 8—12m/min ;

[0031] 将刷镀完的试样放入酒精中,并在超声波清洗器中清洗 30 分钟,再放入  $60^\circ\text{C}$  烘干箱中烘干 1 小时 ;

[0032] 步骤 2、表面化学改性 :

[0033] 将烘干的试样放入配制的氟硅烷溶液中,氟硅烷溶液中十三氟辛基三甲氧基硅烷与无水乙醇的质量比为 1 :49,在  $60^\circ\text{C}$  下浸泡 40 分钟,取出在  $100^\circ\text{C}$  的烘箱中烘干 1 小时,即可 ;

[0034] 所述的电净液包括 :氢氧化钠 (NaOH),浓度 25.0g/L、碳酸钠 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ),浓度 21.7g/L、磷酸三钠 ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ),浓度 50.0g/L 和氯化钠 (NaCl),浓度 2.4g/L ;

[0035] 所述的二号活化液包括 :盐酸 (HCl),浓度 25.0g/L 和氯化钠 (NaCl),浓度 140.0g/L ;

[0036] 所述的三号活化液包括 :氯化镍 ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),浓度 3.0g/L、柠檬酸三钠 ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),浓度 142.2g/L、柠檬酸 ( $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ),浓度 94.2g/L 和草酸铵 (NaCl),浓度 0.1g/L ;

[0037] 所述的特殊镍溶液包括 : $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,浓度 400g/L、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,浓度 20g/L、 $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,浓度 68g/L 和 HCl (浓度 30%),浓度 20g/L ;

[0038] 所述的纳米 C 颗粒复合 Ni 镀液包括 : $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,浓度 254g/L、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{NH}_3$  含量 25%—28%),浓度 105mL/L、 $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ,浓度 56g/L、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,浓度 23g/L、十二烷基硫酸钠 ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ ),浓度 0.1g/L、草酸铵 ( $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ),浓度 0.1g/L 和纳米碳粉,浓度 15g/L ;

[0039] 所述的纳米 Cu 颗粒复合 Ni 镀液包括 : $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,浓度 254g/L、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{NH}_3$  含量 25%—28%),浓度 105mL/L、 $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ,浓度 56g/L、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,浓度 23g/L、 $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,

浓度 56g/L、十二烷基硫酸钠 ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ ), 浓度 0.1g/L、草酸铵 ( $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 浓度 0.1g/L、纳米铜粉, 浓度 5g/L 和添加剂 X, 浓度 56g/L。