

说明书

发明名称: 电镀添加剂溶液及制备方法、硬银石墨烯电镀混合液

[0001] 本申请要求在2023年10月23日提交中国专利局、申请号为202311386283.3的中国专利申请的优先权，以上申请的全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

[0002] 本申请涉及电镀技术领域，尤其涉及一种电镀添加剂溶液及制备方法、硬银石墨烯电镀混合液。

背景技术

[0003] 传统的接插件外通常会镀有银层，随着科技的发展在接插件外电镀银石墨烯混合镀层成为了更优的选择，能够进一步提高接插件的导电性能。

发明概述

[0004] 接插件的拔插次数较高，相关技术的银石墨烯镀层的硬度较低，使得接插件的寿命较低，急需一种硬度高且导电性能好的银石墨烯镀层。

[0005] 有鉴于此，本申请提供一种电镀添加剂溶液及制备方法、硬银石墨烯电镀混合液，旨在改善相关技术的银石墨烯镀层的硬度不高的问题。

[0006] 第一方面，本申请实施例提供一种电镀添加剂溶液，包括金属氧化物、甘油、碱金属氢氧化物、水；

[0007] 所述金属氧化物、甘油、碱金属氢氧化物、水的质量比为1:(1-3): (3-6): (8-15)。

[0008] 可选的，在一些实施例中，所述金属氧化物包括三氧化二锑、氧化铋、氧化锰中的一种或多种。

[0009] 可选的，在一些实施例中，所述金属氧化物、甘油、碱金属氢氧化物、水的质量比为1:(1-3): (3-6): (8-15)。

[0010] 第二方面，本申请实施例提供一种如上文所述的电镀添加剂溶液的制备方法，包括：

[0011] 将碱金属氢氧化物与甘油混合，并搅拌，得到第一溶液；

- [0012] 将金属氧化物和水加入所述第一溶液，搅拌并加热，得到第二溶液；
- [0013] 将所述第二溶液静置，取上层澄清液体作为电镀添加剂溶液。
- [0014] 可选的，在一些实施例中，所述第一溶液的搅拌时间为5–15分钟；
- [0015] 所述第二溶液的加热时间为4–6小时，加热温度为70–80℃；
- [0016] 所述第二溶液静置的时间为4–6小时。
- [0017] 第三方面，本申请实施例提供一种包括如上文所述的电镀添加剂溶液的硬银石墨烯电镀混合液，电镀混合液还包括银盐、络合剂、石墨烯、分散剂。
- [0018] 可选的，在一些实施例中，所述银盐包括氰化银钾；和/或
- [0019] 所述络合剂包括氰化钾；和/或
- [0020] 所述分散剂包括苯磺酸缩合物钠盐和磺酸钠盐中的一种或多种。
- [0021] 可选的，在一些实施例中，所述苯磺酸缩合物钠盐包括一苯磺酸钠缩合物、邻苯磺酸钠缩合物、三苯磺酸钠缩合物中的一种或多种。
- [0022] 可选的，在一些实施例中，所述磺酸钠盐包括2–2乙基己基磺酸钠、三乙酸二乙酯磺酸钠和苯磺酸钠中的一种或多种。
- [0023] 可选的，在一些实施例中，所述电镀混合液中，所述银盐的浓度为10–30g/L；和/或
- [0024] 所述电镀混合液中，所述石墨烯的浓度为0.5–4g/L；和/或
- [0025] 所述电镀混合液中，所述分散剂的浓度为3–7g/L；和/或
- [0026] 所述电镀混合液中，所述电镀添加剂溶液的浓度为3–10ml/L；和/或
- [0027] 所述电镀混合液中，所述络合剂浓度155–190g/L。
- [0028] 可选的，在一些实施例中，所述分散剂包括浓度为1–2g/L的苯磺酸缩合物钠盐和浓度为2–5g/L的磺酸钠盐。

有益效果

- [0029] 本申请所述的电镀添加剂包括金属氧化物和甘油，将其用于电镀混合液中时，金属氧化物能稳定可靠地细化镀层结晶，提高阴极极化反应，从而增加最终形成的镀层的硬度。碱金属氢氧化物能够与甘油反应，反应得到的产物会与金属氧化物络合，使得金属氧化物在电镀混合液中不会沉淀，便于后期电镀。

[0030] 此外，本申请所述的电镀混合液中具有石墨烯和分散剂，在电镀混合液中加入前述电镀添加剂后，甘油还可以对石墨烯表面起到润滑作用，防止石墨烯团聚。甘油与分散剂还具有协同作用，两者协同对石墨烯、金属氧化物进行分散，不仅降低了分散剂的用量，同时也使得各离子、金属氧化物和石墨烯在电镀混合液中达到理想迁移速率，从而有利于制备得到导热性、导电性和硬度俱佳的镀层。

附图说明

[0031] 为了更清楚地说明本申请实施例中的技术方案，下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例，对于本领域技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其它的附图。

[0032] 图1是本申请实施例提供的一种电镀添加剂溶液的制备方法的流程图。

本发明的实施方式

[0033] 第一方面，本申请实施例提供一种电镀添加剂溶液，主要用于硬银石墨烯电镀混合液中，用于提升使用该电镀混合液制备得到的镀层的硬度。

[0034] 本申请的电镀添加剂溶液包括金属氧化物、甘油、碱金属氢氧化物和水。其中，金属氧化物能稳定可靠地细化镀层结晶，提高阴极极化反应，从而增加最终形成的镀层的硬度。可选地，金属氧化物包括但不限于三氧化二锑、氧化铋、氧化锰中的一种或多种。碱金属氢氧化物能够与甘油反应，反应得到的产物会与金属氧化物络合，使得金属氧化物在电镀混合液中不会沉淀，便于后期电镀。在使用该电镀混合液制作镀件时，可以使银离子、金属氧化物和石墨烯按比例同步迁移，进而银离子、金属氧化物和石墨烯能够均匀分散在镀层中，从而提高了镀层整体的硬度。可选地，碱金属氢氧化物包括但不限于氢氧化钠、氢氧化钾中的一种或多种。

[0035] 电镀添加剂溶液中，金属氧化物、甘油、碱金属氢氧化物、水的质量比为1:(1-3):(3-6):(8-15)，例如，1:(1-2.8):(3-5):(8-13)、1:(1-2.4):(4-6):(10-12)、1:(2-2.5):(3-4):(13-15)、1:(2-3):(5-6):(9-11)、1:(1-1.5):(3-6):(8-10)、1:(1.2-2.6):

(4-5):(11-13)、1:(1.8-2.2):(3.5-4.5):(10-14)等。在前述比例范围内，将电镀添加剂用于硬银石墨烯电镀混合液中时，碱金属氢氧化物与甘油的反应产物能够充分防止金属氧化物沉淀，甘油具有较好的分散性能，有利于甘油将金属氧化物分散且银离子、金属氧化物和石墨烯按比例同步迁移，金属氧化物能够均匀分布在镀层中且能够稳定可靠地细化镀层结晶，增加最终形成的镀层的硬度。

[0036] 第二方面，请参阅图1，本申请实施例还提供一种电镀添加剂溶液的制备方法，包括以下步骤：

[0037] 步骤S100，将3-6份碱金属氢氧化物与1-3份甘油混合，并搅拌5-15分钟，得到第一溶液；

[0038] 步骤S200，将1份金属氧化物和8-15份水加入第一溶液，搅拌并加热4-6小时，加热温度为70-80℃，得到第二溶液；

[0039] 步骤S300，将第二溶液静置4-6小时，取上层澄清液体作为电镀添加剂溶液。

[0040] 本实施例中，碱金属氢氧化物与甘油混合反应后，反应产物会与金属氧化物络合，使得金属氧化物在电镀混合液中不会沉淀。

[0041] 第三方面，本申请实施例还提供一种硬银石墨烯电镀混合液。该电镀混合液包括银盐、络合剂、石墨烯、分散剂和上文所述的电镀添加剂溶液。

[0042] 银盐包括但不限于氰化银钾。

[0043] 络合剂包括但不限于氰化钾。

[0044] 分散剂包括但不限于苯磺酸缩合物钠盐和磺酸钠盐中的一种或多种。

[0045] 本实施例的硬银石墨烯电镀混合液中，银盐的浓度为10-30g/L，例如，15-25g/L、10-18g/L、22-30g/L、18-23g/L、11-14g/L等。在上述浓度范围内，有利于得到银离子、石墨烯和金属氧化物分散性较好的电镀混合液，有效地细化镀层结晶，提高阴极极化反应，从而提高镀层的硬度和耐磨性。

[0046] 可选择地，本实施例的电镀混合液中，络合剂的浓度为155-190g/L，例如，170-185g/L、155-165g/L、175-190g/L、175-180g/L、157-163g/L、180-190g/L等。在上述浓度范围内，络合剂有利于得到银离子、石墨烯和金属氧化物分散性较好的电镀混合液，有效地细化镀层结晶，提高阴极极化反应，从而提高镀层的硬度和耐磨性。

- [0047] 本实施例的硬银石墨烯电镀混合液中，石墨烯的浓度为0.5–4g/L，例如1–3g/L、2–4g/L、0.5–1.5g/L、1.8–3g/L、2.4–3.5g/L、3.2–4g/L等。在上述浓度范围内，有利于得到银离子、石墨烯和金属氧化物分散性较好的电镀混合液，有效地细化镀层结晶，提高阴极极化反应，从而提高镀层的硬度和耐磨性。
- [0048] 本实施例的硬银石墨烯电镀混合液中，分散剂的浓度为3–7g/L，例如4–6g/L、3–4g/L、6–7g/L、3.5–4.5g/L、5–6.5g/L、3.5–4.8g/L等。在上述浓度范围内，有利于得到银离子、石墨烯和金属氧化物分散性较好的电镀混合液，有效地细化镀层结晶，提高阴极极化反应，从而提高镀层的硬度和耐磨性。
- [0049] 本实施例的硬银石墨烯电镀混合液中，电镀添加剂溶液的浓度为3–10ml/L，例如5–8ml/L、3–5 ml/L、8–10 ml/L、4–6 ml/L、7–9 ml/L、6–7 ml/L等。在上述浓度范围内，有利于得到银离子、石墨烯和金属氧化物分散性较好的电镀混合液，有效地细化镀层结晶，提高阴极极化反应，从而提高镀层的硬度和耐磨性。
- [0050] 可选择地，本实施例的电镀混合液中，分散剂包括苯磺酸缩合物钠盐和磺酸钠盐。其中，苯磺酸缩合物钠盐的浓度为1–2g/L，例如，1–1.5g/L、1.5–2g/L、1.2–1.8g/L、1.4–1.6g/L、1.2–1.5g/L、1.7–2.0g/L等；磺酸钠盐的浓度为2–5g/L，例如，3–4 g/L、2–3 g/L、4–5 g/L、2.5–3.5 g/L、3.5–4.5 g/L、2.8–3.8 g/L等。在上述浓度范围内，苯磺酸缩合物钠盐和磺酸钠盐能够协同配合，有利于得到银离子、石墨烯和金属氧化物分散性较好的电镀混合液，有效地细化镀层结晶，提高阴极极化反应，从而提高镀层的硬度和耐磨性。
- [0051] 可选择地，苯磺酸缩合物钠盐包括一苯磺酸钠缩合物、邻苯磺酸钠缩合物、三苯磺酸钠缩合物中的一种或多种；磺酸钠盐包括2–2乙基己基磺酸钠、三乙酸二乙酯磺酸钠和苯磺酸钠中的一种或多种。
- [0052] 本申请的电镀混合液包括分散剂和上文所述的电镀添加剂溶液，电镀添加剂溶液包括甘油和金属氧化物。金属氧化物能稳定可靠地细化镀层结晶，提高阴极极化反应，从而增加最终形成的镀层的硬度。碱金属氢氧化物能够与甘油反应，反应得到的产物会与金属氧化物络合，使得金属氧化物在电镀混合液中不会沉淀，便于后期电镀。进而在使用该电镀混合液制作镀件时，可以使金属氧

化物均匀的分散在镀层中，从而提高镀层整体的硬度。甘油还可以对石墨烯表面起到润滑作用，防止石墨烯团聚。甘油与分散剂还具有协同作用，两者协同对石墨烯、金属氧化物进行分散，不仅降低了分散剂的用量，同时也使得各离子、金属氧化物和石墨烯在电镀混合液中达到理想迁移速率，从而有利于制备得到导热性、导电性和硬度俱佳的镀层。

[0053] 第四方面，本申请实施例还提供一种镀件，镀件的至少一表面结合有镀层，镀层由上文所述的硬银石墨烯电镀混合液通过电镀等方法制备得到。

[0054] 下面通过具体实施例来对本申请进行具体说明，以下实施例仅是本申请的部分实施例，不是对本申请的限定。

[0055] 电镀混合液实施例1

[0056] 电镀添加剂溶液的制备：

[0057] 将4.5份氢氧化钾与2份甘油混合，并搅拌5-15分钟，得到第一溶液；

[0058] 将1份金属氧化物和11份水加入第一溶液，搅拌并加热4-6小时，加热温度为70-80℃，得到第二溶液；

[0059] 将第二溶液静置4-6小时，取上层澄清液体作为电镀添加剂溶液。

[0060] 其中，1份金属氧化物包括0.4份三氧化二锑、0.4份氧化铋、0.2份氧化锰。

[0061] 利用电镀添加剂溶液制备硬银石墨烯电镀混合液。硬银石墨烯电镀混合液包括电镀添加剂溶液6ml/L、氰化银钾22g/L、氰化钾175g/L、石墨烯2g/L、一苯磺酸钠缩合物1.5g/L、2-2乙基己基磺酸钠4g/L。

[0062] 电镀混合液实施例2

[0063] 本电镀混合液实施例包括电镀添加剂溶液8ml/L、氰化银钾15g/L、氰化钾185g/L、石墨烯3.5g/L，一苯磺酸钠缩合物2g/L、2-2乙基己基磺酸钠3g/L；电镀添加剂溶液中包括1份金属氧化物、5份氢氧化钾、3份甘油、10份水，其中，1份金属氧化物包括0.5份三氧化二锑、0.2份氧化铋、0.3份氧化锰。

[0064] 电镀混合液实施例3

[0065] 本电镀混合液实施例包括电镀添加剂溶液6ml/L、氰化银钾22g/L、氰化钾175g/L、石墨烯2g/L、一苯磺酸钠缩合物1.5g/L、2-2乙基己基磺酸钠4g/L；

电镀添加剂溶液中包括1份金属氧化物、4.5份氢氧化钾、2份甘油、11份水，其中，1份金属氧化物包括0.6份三氧化二锑、0.4份氧化锰，不含氧化铋。

[0066] 电镀混合液实施例4

[0067] 本电镀混合液实施例包括电镀添加剂溶液6ml/L、氰化银钾22g/L、氰化钾175g/L、石墨烯2g/L、一苯磺酸钠缩合物1.5g/L、2-2乙基己基磺酸钠4g/L；电镀添加剂溶液中包括1份金属氧化物、4.5份氢氧化钾、2份甘油、11份水，其中，1份金属氧化物包括0.7份三氧化二锑、0.3份氧化铋，不含氧化锰。

[0068] 电镀混合液实施例5

[0069] 本电镀混合液实施例包括电镀添加剂溶液6ml/L、氰化银钾22g/L、氰化钾175g/L、石墨烯2g/L、一苯磺酸钠缩合物1.5g/L、2-2乙基己基磺酸钠4g/L；电镀添加剂溶液中包括1份金属氧化物、4.5份氢氧化钾、2份甘油、11份水，其中，1份金属氧化物包括0.5份氧化铋、0.5份氧化锰，不含三氧化二锑。

[0070] 电镀混合液实施例6

[0071] 本电镀混合液实施例包括电镀添加剂溶液6ml/L、氰化银钾22g/L、氰化钾175g/L、石墨烯2g/L、一苯磺酸钠缩合物1.5g/L、2-2乙基己基磺酸钠4g/L；电镀添加剂溶液中包括1份金属氧化物、4.5份氢氧化钾、2份甘油、11份水，其中，1份金属氧化物包括1份三氧化二锑，不含氧化铋和氧化锰。

[0072] 电镀混合液实施例7

[0073] 本电镀混合液实施例包括电镀添加剂溶液6ml/L、氰化银钾22g/L、氰化钾175g/L、石墨烯2g/L、一苯磺酸钠缩合物1.5g/L、2-2乙基己基磺酸钠4g/L；电镀添加剂溶液中包括1份金属氧化物、4.5份氢氧化钾、2份甘油、11份水，其中，1份金属氧化物包括1份氧化铋，不含三氧化二锑和氧化锰。

[0074] 电镀混合液实施例8

[0075] 本电镀混合液实施例包括电镀添加剂溶液6ml/L、氰化银钾22g/L、氰化钾175g/L、石墨烯2g/L、一苯磺酸钠缩合物1.5g/L、2-2乙基己基磺酸钠4g/L；电镀添加剂溶液中包括1份金属氧化物、4.5份氢氧化钾、2份甘油、11份水，其中，1份金属氧化物包括1份氧化锰，不含三氧化二锑和氧化铋。

[0076] 电镀混合液实施例9

- [0077] 本电镀混合液实施例包括电镀添加剂溶液6ml/L、氰化银钾22g/L、氰化钾175g/L、石墨烯2g/L、一苯磺酸钠缩合物1.5g/L、2-2乙基己基磺酸钠4g/L；电镀添加剂溶液中包括1份金属氧化物、4.5份氢氧化钾、1份甘油、11份水，其中，1份金属氧化物包括0.4份三氧化二锑、0.4份氧化铋，0.2份氧化锰。
- [0078] 电镀混合液实施例10
- [0079] 本电镀混合液实施例包括电镀添加剂溶液6ml/L、氰化银钾22g/L、氰化钾175g/L、石墨烯2g/L、一苯磺酸钠缩合物1.5g/L、2-2乙基己基磺酸钠4g/L；电镀添加剂溶液中包括1份金属氧化物、4.5份氢氧化钾、1.5份甘油、11份水，其中，1份金属氧化物包括0.4份三氧化二锑、0.4份氧化铋，0.2份氧化锰。
- [0080] 电镀混合液实施例11
- [0081] 本电镀混合液实施例包括电镀添加剂溶液6ml/L、氰化银钾22g/L、氰化钾175g/L、石墨烯2g/L、一苯磺酸钠缩合物1.5g/L、2-2乙基己基磺酸钠4g/L；电镀添加剂溶液中包括1份金属氧化物、4.5份氢氧化钾、2.5份甘油、11份水，其中，1份金属氧化物包括0.4份三氧化二锑、0.4份氧化铋，0.2份氧化锰。
- [0082] 电镀混合液实施例12
- [0083] 本电镀混合液实施例包括电镀添加剂溶液6ml/L、氰化银钾22g/L、氰化钾175g/L、石墨烯2g/L、一苯磺酸钠缩合物1.5g/L、2-2乙基己基磺酸钠4g/L；电镀添加剂溶液中包括1份金属氧化物、3份氢氧化钾、2份甘油、11份水，其中，1份金属氧化物包括0.4份三氧化二锑、0.4份氧化铋，0.2份氧化锰。
- [0084] 电镀混合液实施例13
- [0085] 本电镀混合液实施例包括电镀添加剂溶液6ml/L、氰化银钾22g/L、氰化钾175g/L、石墨烯2g/L、一苯磺酸钠缩合物1.5g/L、2-2乙基己基磺酸钠4g/L；电镀添加剂溶液中包括1份金属氧化物、6份氢氧化钾、2份甘油、11份水，其中，1份金属氧化物包括0.4份三氧化二锑、0.4份氧化铋，0.2份氧化锰。
- [0086] 电镀混合液实施例14
- [0087] 本电镀混合液实施例包括电镀添加剂溶液6ml/L、氰化银钾22g/L、氰化钾175g/L、石墨烯2g/L、一苯磺酸钠缩合物1.5g/L、2-2乙基己基磺酸钠4g/L；

电镀添加剂溶液中包括1份金属氧化物、4.5份氢氧化钾、2份甘油、8份水，其中，1份金属氧化物包括0.4份三氧化二锑、0.4份氧化铋，0.2份氧化锰。

[0088] 电镀混合液实施例15

[0089] 本电镀混合液实施例包括电镀添加剂溶液6ml/L、氰化银钾22g/L、氰化钾175g/L、石墨烯2g/L、一苯磺酸钠缩合物1.5g/L、2-2乙基己基磺酸钠4g/L；电镀添加剂溶液中包括1份金属氧化物、4.5份氢氧化钾、2份甘油、15份水，其中，1份金属氧化物包括0.4份三氧化二锑、0.4份氧化铋，0.2份氧化锰。

[0090] 电镀混合液实施例16

[0091] 本电镀混合液实施例包括电镀添加剂溶液6ml/L、氰化银钾22g/L、氰化钾175g/L、石墨烯2g/L、一苯磺酸钠缩合物1g/L、2-2乙基己基磺酸钠2g/L；电镀添加剂溶液中包括1份金属氧化物、4.5份氢氧化钾、2份甘油、11份水，其中，1份金属氧化物包括0.4份三氧化二锑、0.4份氧化铋，0.2份氧化锰。

[0092] 电镀混合液实施例17

[0093] 本电镀混合液实施例包括电镀添加剂溶液6ml/L、氰化银钾22g/L、氰化钾175g/L、石墨烯2g/L、一苯磺酸钠缩合物2g/L、2-2乙基己基磺酸钠5g/L；电镀添加剂溶液中包括1份金属氧化物、4.5份氢氧化钾、2份甘油、11份水，其中，1份金属氧化物包括0.4份三氧化二锑、0.4份氧化铋，0.2份氧化锰。

[0094] 电镀混合液对比例1

[0095] 本电镀混合液实施例包括电镀添加剂溶液6ml/L、氰化银钾22g/L、氰化钾175g/L、石墨烯2g/L、一苯磺酸钠缩合物1.5g/L、2-2乙基己基磺酸钠4g/L；电镀添加剂溶液中包括4.5份氢氧化钾、11份水。本电镀混合液中不含金属氧化物和甘油。

[0096] 电镀混合液对比例2

[0097] 本电镀混合液实施例包括电镀添加剂溶液6ml/L、氰化银钾22g/L、氰化钾175g/L、石墨烯2g/L、一苯磺酸钠缩合物1.5g/L、2-2乙基己基磺酸钠4g/L；电镀添加剂溶液中包括4.5份氢氧化钾、2份甘油、11份水。本电镀混合液中不含金属氧化物。

[0098] 电镀混合液对比例3

- [0099] 本电镀混合液实施例包括电镀添加剂溶液6ml/L、氰化银钾22g/L、氰化钾175g/L、石墨烯2g/L、一苯磺酸钠缩合物1.5g/L、2-2乙基己基磺酸钠4g/L；电镀添加剂溶液中包括1份金属氧化物、4.5份氢氧化钾、11份水，其中，1份金属氧化物包括0.4份三氧化二锑、0.4份氧化铋，0.2份氧化锰。本电镀混合液中不含甘油。
- [0100] 电镀混合液对比例4
- [0101] 本电镀混合液实施例包括电镀添加剂溶液6ml/L、氰化银钾22g/L、氰化钾175g/L、石墨烯2g/L、一苯磺酸钠缩合物3g/L、2-2乙基己基磺酸钠6g/L；电镀添加剂溶液中包括1份金属氧化物、4.5份氢氧化钾、2份甘油、11份水，其中，1份金属氧化物包括0.4份三氧化二锑、0.4份氧化铋，0.2份氧化锰。
- [0102] 镀件实施例1
- [0103] 本实施例的镀件的至少一表面设置有镀层，所述镀层通过在镀件的表面电镀本电镀混合液实施例1的硬银石墨烯电镀混合液得到。
- [0104] 镀件实施例2~17
- [0105] 镀件实施例2~17与镀件实施例1基本相同，区别在于，镀件实施例2~17的镀层采用的是电镀混合液实施例2~17的硬银石墨烯电镀混合液。
- [0106] 镀件对比例1~4
- [0107] 镀件对比例1~4与镀件实施例1基本相同，区别在于，镀件对比例1~4的镀层采用的是电镀混合液对比例1~4的硬银石墨烯电镀混合液。
- [0108] 对镀件实施例1~17及镀件对比例1~4的镀件的镀层分别进行耐磨性能测试和硬度测试，分别得到镀层平均每微米可承受摩擦次数和硬度。其中，耐磨性能测试通过钢丝绒耐摩擦试验仪对镀层进行检测；硬度测试采用硬度检测仪进行测试。测试结果参表一。
- [0109] 表一：
- [0110] [表1_sm_0001]

	平均每微米可承受摩擦次数（次）	硬度（HV）
镀件实施例1	937.8	155

	平均每微米可承受摩擦次数（次）	硬度（HV）
镀件实施例2	913.7	152
镀件实施例3	903.7	151
镀件实施例4	925.3	152
镀件实施例5	894.4	150
镀件实施例6	897.0	151
镀件实施例7	884.9	149
镀件实施例8	855.4	148
镀件实施例9	846.9	145
镀件实施例10	901.2	150
镀件实施例11	888.1	151
镀件实施例12	883.1	149
镀件实施例13	891.9	150
镀件实施例14	898.0	151
镀件实施例15	850.5	147
镀件实施例16	840.8	145
镀件实施例17	852.4	148
镀件对比例1	661.2	130
镀件对比例2	674.9	131
镀件对比例3	691.6	134
镀件对比例4	749.0	137

[0111] 由表一可知：

- [0112] 相较于镀件对比例1~4的镀层的平均每微米可承受摩擦次数，镀件实施例1~17的镀层的平均每微米可承受摩擦次数更高，耐磨次数提升了12%以上，原因是，镀件实施例1~17的镀层制备时采用的硬银石墨烯电镀混合液中包括本申请的电镀添加剂溶液，电镀添加剂溶液中包括碱金属氢氧化物、甘油和金属氧化物。金属氧化物能稳定可靠地细化镀层结晶，提高阴极极化反应，从而增加最终形成的镀层的耐磨性。碱金属氢氧化物能够与甘油反应，反应得到的产物会与金属氧化物络合，使得金属氧化物在电镀混合液中不会沉淀，从而使得镀层具有良好的硬度。
- [0113] 相较于镀件对比例1~4的镀层的硬度，镀件实施例1~17的镀层的硬度更高，原因是，镀件实施例1~17的镀层制备时采用的硬银石墨烯电镀混合液中包括本申请的电镀添加剂溶液，电镀添加剂溶液中包括甘油和金属氧化物。金属氧化物能稳定可靠地细化镀层结晶，提高阴极极化反应，从而增加最终形成的镀层的硬度。碱金属氢氧化物能够与甘油反应，反应得到的产物会与金属氧化物络合，使得金属氧化物在电镀混合液中不会沉淀，从而使得镀层具有良好的硬度。
- [0114] 相较于镀件对比例4，镀件实施例1的镀层硬度更高，镀层的平均每微米可承受摩擦次数更高，且苯磺酸缩合物钠盐、磺酸钠盐的用量更少，原因是，镀件实施例1的镀层制备时采用的硬银石墨烯电镀混合液中包括本申请的电镀添加剂溶液，电镀添加剂溶液中包括甘油。甘油与分散剂具有协同作用，两者协同对石墨烯、金属氧化物进行分散，不仅降低了分散剂的用量，同时也使得各离子、金属氧化物和石墨烯在电镀混合液中达到理想迁移速率，从而有利于制备得到导热性、导电性和硬度俱佳的镀层。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种电镀添加剂溶液，
所述电镀添加剂溶液包括金属氧化物、甘油、碱金属氢氧化物、水；
所述金属氧化物、甘油、碱金属氢氧化物、水的质量比为1:(1-3):(3-6):(8-15)。
- [权利要求 2] 如权利要求1所述的电镀添加剂溶液，其中，
所述金属氧化物包括三氧化二锑、氧化铋、氧化锰中的一种或多种。
- [权利要求 3] 一种如权利要求1-2任一项所述的电镀添加剂溶液的制备方法，
所述方法包括：
将碱金属氢氧化物与甘油混合，并搅拌，得到第一溶液；
将金属氧化物和水加入所述第一溶液，搅拌并加热，得到第二溶液；
将所述第二溶液静置，取上层澄清液体作为电镀添加剂溶液。
- [权利要求 4] 如权利要求3所述的电镀添加剂溶液的制备方法，其中，
所述第一溶液的搅拌时间为5-15分钟；
所述第二溶液的加热时间为4-6小时，加热温度为70-80℃；
所述第二溶液静置的时间为4-6小时。
- [权利要求 5] 一种包括如权利要求1-2任一项所述的电镀添加剂溶液的硬银石墨烯电镀混合液，
所述电镀混合液还包括银盐、络合剂、石墨烯、分散剂。
- [权利要求 6] 如权利要求5所述的硬银石墨烯电镀混合液，其中，
所述银盐包括氰化银钾；和/或
所述络合剂包括氰化钾；和/或
所述分散剂包括苯磺酸缩合物钠盐和磺酸钠盐中的一种或多种。
- [权利要求 7] 如权利要求6所述的硬银石墨烯电镀混合液，其中，

所述苯磺酸缩合物钠盐包括一苯磺酸钠缩合物、邻苯磺酸钠缩合物、三苯磺酸钠缩合物中的一种或多种。

[权利要求 8] 如权利要求6所述的硬银石墨烯电镀混合液，其中，
所述磺酸钠盐包括2-2乙基己基磺酸钠、三乙酸二乙酯磺酸钠和苯磺酸钠中的一种或多种。

[权利要求 9] 如权利要求5所述的硬银石墨烯电镀混合液，其中，
所述电镀混合液中，所述银盐的浓度为10-30g/L；和/或
所述电镀混合液中，所述石墨烯的浓度为0.5-4g/L；和/或
所述电镀混合液中，所述分散剂的浓度为3-7g/L；和/或
所述电镀混合液中，所述电镀添加剂溶液的浓度为3-10ml/L；和/或
所述电镀混合液中，所述络合剂浓度155-190g/L。

[权利要求 10] 如权利要求9所述的硬银石墨烯电镀混合液，其中，
所述分散剂包括浓度为1-2g/L的苯磺酸缩合物钠盐和浓度为2-5g/L的磺酸钠盐。