

复合镀液、复合镀层的制备方法及电接触材料

本申请要求于 2022 年 11 月 18 日在中国专利局提交的、申请号为 202211447644.6、申请名称为“复合镀液、复合镀层的制备方法及电接触材料”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本申请涉及电镀液领域，尤其涉及一种复合镀液、复合镀层的制备方法及电接触材料。

背景技术

电接触材料是电器开关的核心组件和关键材料，负担接通、断开电路及负载电流的任务，材料性能决定了电器开关的开断能力和接触可靠性。

为保证良好的导电性，电接触材料通常会在基体表面镀上银镀层。

技术问题

相关技术的银镀层硬度低、抗熔焊性差，已难以满足迅猛发展的电设备的实际需求。

技术解决方案

本申请提供一种复合镀液、复合镀层的制备方法及电接触材料，旨在解决现有银镀层抗熔焊性差的问题。

第一方面，本申请提供一种复合镀液，包括水溶性含银化合物、氰化物、石墨烯、稀土氧化物、分散剂、润湿剂和水，其中，所述稀土氧化物包括氧化镧、氧化钪和氧化铈中的至少一种。

可选的，在本申请的一些实施例中，所述石墨烯和所述稀土氧化物的重量比为 1:1.2~3。

可选的，在本申请的一些实施例中，所述稀土氧化物的粒径为 10~120nm。

可选的，在本申请的一些实施例中，所述稀土氧化物为氧化钪和

氧化镧，且所述氧化钇和所述氧化镧的重量比为 1:7~9。

可选的，在本申请的一些实施例中，所述稀土氧化物为氧化钇和氧化铈，所述氧化钇和所述氧化铈的重量比为 1:6~8。

可选的，在本申请的一些实施例中，所述稀土氧化物为氧化钇、氧化铈和氧化镧，所述氧化钇、所述氧化铈和所述氧化镧的重量比为 1:1~1.5:5~8。

可选的，在本申请的一些实施例中，所述润湿剂包括 1,3,6-萘三磺酸钠盐、木素磺酸盐、烷基磺酸丁二酸酯盐中至少两种。

可选的，在本申请的一些实施例中，所述分散剂包括萘酚磺酸甲醛缩合物钠盐、萘磺酸钠甲醛缩合物、羧酸与苯乙烯磺酸共聚物钠盐、二烷基磺化琥珀酸钠、月桂基硫酸钠、聚氧乙烯烷基芳基醚中至少一种。

可选的，在本申请的一些实施例中，所述复合镀液中，银离子的浓度为 5~10g/L。

可选的，在本申请的一些实施例中，所述复合镀液中，所述石墨烯的浓度为 0.3~0.8g/L。

可选的，在本申请的一些实施例中，所述复合镀液中，所述稀土氧化物的浓度为 0.36~2.4g/L。

可选的，在本申请的一些实施例中，所述复合镀液中，所述分散剂浓度为 0.3~3.5g/L。

可选的，在本申请的一些实施例中，所述复合镀液中，所述氰化物的浓度为 90~210g/L；和/或，

所述氰化物包括氰化钾和氰化钠中的至少一种。

可选的，在本申请的一些实施例中，所述复合镀液中，所述润湿剂浓度为 0.3~2g/L；和/或，

所述复合镀液的 pH 为 7.5~10.5。

可选的，在本申请的一些实施例中，所述润湿剂和所述分散剂的重量比为 1:1~2。

可选的，在本申请的一些实施例中，所述复合镀液由水溶性含银

化合物、氰化物、石墨烯、稀土氧化物、分散剂、润湿剂和水组成，所述稀土氧化物由氧化镧、氧化钇和氧化铈中的至少一种组成；和/或，

所述复合镀液中：所述银离子的浓度为 5~10g/L，所述石墨烯的浓度为 0.3~0.8g/L，所述稀土氧化物的浓度为 0.36~2.4g/L，所述润湿剂浓度为 0.3~2g/L，所述分散剂浓度为 0.3~3.5g/L，所述氰化物的浓度为 90~210g/L；且所述复合镀液的 pH 为 7.5~10.5，所述石墨烯和所述稀土氧化物的重量比为 1:1.2~3。

第二方面，本申请提供一种复合镀层的制备方法，包括以下步骤：
提供基体和如上所述的复合镀液；

采用所述复合镀液在所述基体表面进行电镀，得到复合镀层。

可选的，在本申请的一些实施例中，所述电镀时，所述复合镀液的温度为 16~24℃。

可选的，在本申请的一些实施例中，所述电镀时，电流密度为 0.3~0.7A/dm²。

第三方面，本申请还提出一种电接触材料，包括基体和包覆在所述基体表面上的复合镀层，所述复合镀层包括如上所述的复合镀层，或者所述复合镀层由如上所述的制备方法制得。

有益效果

本申请提供的技术方案中，复合镀液包括水溶性含银化合物、氰化物、石墨烯、稀土氧化物、分散剂、润湿剂和水，通过添加石墨烯和稀土氧化物，使得复合镀液制得的复合镀层不仅能够兼具优异的导电性能、耐磨性能、硬度和抗熔焊性能，而且相应减少了银的用量，降低了成本；同时，稀土氧化物包括氧化镧、氧化钇和氧化铈中的至少一种，通过选用与石墨烯及其它组分相匹配的稀土氧化物，使得稀土氧化物能够在镀液中稳定存在；通过添加分散剂和润湿剂，协助石墨烯和稀土氧化物稳定且均匀地分散在镀液中，从而充分发挥出各自的优异特性。

附图说明

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他的附图。

图 1 是本申请实施例提出的一种复合镀层的制备方法的流程示意图。

本发明的实施方式

下面将结合本申请实施例中的附图，对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例，本领域技术人员在没有作出创造性劳动的前提下所获得的所有其它实施例，都属于本申请保护的范围。此外，应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本申请，并不用于限制本申请。在本申请中，在未作相反说明的情况下，使用的方位词如“上”和“下”具体为附图中的图面方向。另外，在本申请说明书的描述中，术语“包括”是指“包括但不限于”。本申请的各种实施例可以以一个范围的形式存在；应当理解，以一范围形式的描述仅仅是因为方便及简洁，不应理解为对本申请范围的硬性限制；因此，应当认为所述的范围描述已经具体公开所有可能的子范围以及该范围内的单一数值。例如，应当认为从 1 到 6 的范围描述已经具体公开子范围，例如从 1 到 3，从 1 到 4，从 1 到 5，从 2 到 4，从 2 到 6，从 3 到 6 等，以及所述范围内的单一数字，例如 1、2、3、4、5 及 6，此不管范围为何皆适用。另外，每当在本文中指出数值范围，是指包括所指范围内的任何引用的数字(分数或整数)。

在本申请中，“和/或”，描述关联对象的关联关系，表示可以存在三种关系，例如，A 和/或 B，可以表示：单独存在 A，同时存在 A 和 B，单独存在 B 的情况。其中 A，B 可以是单数或者复数。

在本申请中，“至少一个”是指一个或者多个，“多个”是指两个或两个以上。“至少一种”、“以下至少一项(个)”或其类似表达，是指的

这些项中的任意组合，包括单项（个）或复数项（个）的任意组合。例如，“a,b,或c中的至少一项（个）”，或，“a,b,和c中的至少一项（个）”，均可以表示：a, b, c, a-b（即a和b）, a-c, b-c, 或 a-b-c，其中a,b,c分别可以是单个，也可以是多个。

本申请实施例提出一种复合镀液，使用本复合镀液能够制备复合镀层。所述复合镀液包括水溶性含银化合物、氰化物、石墨烯、稀土氧化物、分散剂、润湿剂和水，其中，所述稀土氧化物包括氧化镧、氧化钇和氧化铈中的至少一种。

本申请提出的复合镀液包括水溶性含银化合物、氰化物、石墨烯、稀土氧化物、分散剂、润湿剂和水，其中，石墨烯具有高导电、高导热、高强度、柔韧度高、化学惰性强等优异性能，复合镀液通过添加石墨烯，可以提升复合镀层的灭弧性、抗熔焊、耐磨性和硬度等性能；通过添加稀土氧化物，有助于提升材料的抗熔焊性和硬度。总体来说，本复合镀液兼具优异的导电性能、耐磨性能、硬度和抗熔焊性能，且由于添加了高导电性的石墨烯，从而相应减少了银的用量，降低了成本。

石墨烯分散性较差，在水中易团聚，难以充分发挥其性能；同时，复合镀液稳定性较差，每多引入一种组分，就会引起镀液的稳定性下降，导致镀液发生分解、毒化等现象。针对上述问题，本申请一方面谨慎选择与石墨烯及其它组分相匹配的稀土氧化物，使得石墨烯和稀土氧化物均能够在镀液中稳定存在；另一方面，通过添加分散剂和润湿剂，协助石墨烯和稀土氧化物稳定且均匀地分散在镀液中，并在电镀时，能够顺利沉积到基体表面形成均匀分布的镀层，从而充分发挥出两种材料各自的优异特性，大大提升了复合镀层的性能。

在一些实施例中，所述稀土氧化物为氧化钇和氧化镧，且所述氧化钇和所述氧化镧的重量比为1:7~9，示例性地，所述氧化钇和所述氧化镧的重量比可以为1:7、1:7.2、1:7.5、1:8、1:8.5、1:8.7、1:9等等；通过控制稀土氧化物的混合比例，使得稀土氧化物、石墨烯和银离子能够很好地匹配，在确保复合镀液稳定性的情况下，使得氧化钇

和氧化镧能够充分发挥其优异性能，提高复合镀层的硬度和抗熔焊性。

在另一些实施例中，所述稀土氧化物为氧化钪和氧化铈，所述氧化钪和所述氧化铈的重量比为 1:6~8，示例性地，所述氧化钪和所述氧化镧的重量比可以为 1:6、1:6.5、1:7、1:7.2、1:7.5、1:8 等等；通过控制稀土氧化物的混合比例，使得稀土氧化物、石墨烯和银离子能够很好地匹配，在确保复合镀液稳定性的情况下，使得氧化钪和氧化铈能够充分发挥其优异性能，提高复合镀层的硬度和抗熔焊性。

在又一些实施例中，所述稀土氧化物为氧化钪、氧化铈和氧化镧，所述氧化钪、所述氧化铈和所述氧化镧的重量比为 1:1~1.5:5~8，示例性地，所述氧化钪、氧化铈和氧化镧的重量比可以为 1:1:5、1:1.2:5、1:1.5:5、1:1:6、1:1:7、1:1:8、1:1.5:6、1:1.5:7、1:1.5:8 等等；通过控制稀土氧化物的混合比例，使得稀土氧化物、石墨烯和银离子能够很好地匹配，在确保复合镀液稳定性的情况下，使得氧化钪、氧化铈和氧化镧能够充分发挥其优异性能，提高复合镀层的硬度和抗熔焊性。

在一些实施例中，所述石墨烯的浓度为 0.3~0.8g/L，例如，所述石墨烯的浓度可以为 0.3g/L、0.5g/L、0.6g/L、0.7g/L、0.8g/L 等等，在此范围内，有助于提高复合镀层中石墨烯的含量，有助于提高镀层的导电性、灭弧性、抗熔焊、耐磨性和硬度等性能。

在一些实施例中，所述石墨烯和所述稀土氧化物的重量比为 1:1.2~3，例如，石墨烯和稀土氧化物的重量比可以是 1:1.2、1:1.3、1:1.5、1:1.7、1:2、1:2.2、1:2.5、1:2.8、1:3 等等；本实施例通过将石墨烯和稀土氧化物按适宜的比例配合，一方面有助于确保石墨烯的分散性，另一方面，能够确保镀层中石墨烯和稀土氧化物均匀分布。进一步地，在一些实施例中，所述稀土氧化物的浓度为 0.36~2.4g/L，例如，0.36g/L、0.4g/L、0.5g/L、0.8g/L、1g/L、1.5g/L、2g/L、2.2g/L、2.4g/L 等等，同时，所述复合镀液中，所述石墨烯的浓度可以为 0.3~0.8g/L，通过控制镀液中石墨烯和稀土氧化物的比例及浓度，有助于提升电镀时，石墨烯和稀土氧化物在镀液中的迁移速率，使得石墨烯和稀土氧化物快速且速度相匹配地迁移至待电镀区域，确保镀层

中石墨烯和稀土氧化物均匀分布，同时，确保镀层中石墨烯和稀土氧化物充分发挥各自优异性能的平衡点，在确保导电性的同时，提高硬度、抗熔焊、耐磨性等性能。

在一些实施例中，所述稀土氧化物的粒径为 10~120nm，例如，粒径可以是 10~20nm、20~50nm、40~60nm、60~80nm、80~100nm、100~120nm 等等，在此范围内，有助于颗粒在镀层中均匀分布。

通过添加润湿剂，有助于降低石墨烯表面张力，使其与分散剂结合，从而提高石墨烯的分散性，避免发生团聚。进一步地，在一些实施例中，所述润湿剂包括 1,3,6-萘三磺酸钠盐、木素磺酸盐、烷基磺酸丁二酸酯盐中至少两种，上述种类中的任意两种或两种以上搭配使用时，能够协同增效，加强对石墨烯分散性的提升效果。具体来说，本技术方案采用的润湿剂包括所列成份中至少两种，为复配型润湿剂，该复配型润湿剂不仅对石墨烯起到一定润湿作用，提升石墨烯表面润湿性，而且，复配型润湿剂中两种及以上成分的协同作用将对已团聚或多层石墨烯起到再次剥离的作用，达到不仅有效分散石墨烯的作用，同时还具有减少石墨烯团聚的作用，分散效果更佳，分散时间更持久。

所述分散剂包括萘酚磺酸甲醛缩合物钠盐、萘磺酸钠甲醛缩合物、羧酸与苯乙烯磺酸共聚物钠盐、二烷基磺化琥珀酸钠、月桂基硫酸钠、聚氧乙烯烷基芳基醚中至少一种；通过添加分散剂，与润湿剂配合，有助于提高石墨烯和稀土氧化物在镀液中的分散效果。

在一些实施例中，所述润湿剂浓度为 0.3~2g/L，例如，0.3g/L、0.4g/L、0.5g/L、1g/L、1.5g/L、1.8g/L、2g/L 等等；在另一些实施例中，所述分散剂浓度为 0.3~3.5g/L，例如，0.3g/L、0.4g/L、0.5g/L、1g/L、1.5g/L、1.8g/L、2g/L、3g/L、3.5g/L 等等。通过控制润湿剂和分散剂浓度在此范围内，有助于提高镀液中各组分分散性，在保证镀液稳定性的同时保证银离子、稀土氧化物和石墨烯在镀液中具有较高的迁移速率。

此外，在一些实施例中，所述润湿剂和所述分散剂的重量比为 1:1~2，例如，重量比可以为 1:1、1:1.2、1:1.3、1:1.5、1:1.7、1:2 等

等，如此，有助于润湿剂和分散剂更好地协同、配合。

所述氰化物可以选自本领域常见的任意一种氰化物，例如，氰化钾、氰化钠中的至少一种。

在一些实施例中，所述氰化物的浓度为 90~210g/L，例如，90g/L、95g/L、100g/L、105g/L、110g/L、120g/L、130g/L、150g/L、160g/L、180g/L、200g/L、210g/L 等等。进一步地，在一些实施例中，所述氰化物为氰化钾，所述复合镀液中，氰化钾的浓度可以为 100~210g/L。

此外，在一些实施例中，所述水溶性含银化合物可以包括硝酸银。所述复合镀液中，所述银离子的浓度为 5~10g/L，例如，5g/L、6g/L、7g/L、8g/L、9g/L、10g/L 等等。

在一些实施例中，所述复合镀液的 pH 为 7.5~10.5，例如，7.5、8、8.5、9、10、10.5 等等。

在一具体实施例中，所述复合镀液由水溶性含银化合物、氰化物、石墨烯、稀土氧化物、分散剂、润湿剂和水组成，所述稀土氧化物由氧化镧、氧化钇和氧化铈中的至少一种组成。

进一步地，在另一实施例中，所述复合镀液由银离子 5~10g/L、氰化物 90~210g/L、石墨烯 0.3~0.8g/L、稀土氧化物 0.36~2.4g/L、分散剂 0.3~3.5g/L、润湿剂 0.3~2g/L 和水组成，所述稀土氧化物由氧化镧、氧化钇和氧化铈中的至少一种组成，所述复合镀液的 pH 为 7.5~10.5，且所述石墨烯和所述稀土氧化物的重量比为 1:1.2~3。

基于上述实施例，本申请进一步提出所述复合镀液的制备方法，具体地，所述制备方法包括将水分为三部分；将氰化物和水溶性含银化合物加入到一部分水中，搅拌混匀制成镀液；将润湿剂加入到一部分水中制成润湿剂溶液；将分散剂加入到剩下的水中制成分散剂溶液；边搅拌边将润湿剂溶液、分散剂溶液、石墨烯和稀土氧化物依次加入到镀液中，调节 pH，制得复合镀液。

此外，本申请还提出一种复合镀层，所述复合镀层的材料包括稀土氧化物、石墨烯和银，所述稀土氧化物包括氧化镧、氧化钇和氧化铈中的至少一种。

本申请提出的复合镀层包括稀土氧化物、石墨烯和银，其中，石墨烯具有高导电、高导热、高强度、柔韧度高、化学惰性强等优异性能，在复合镀层加入石墨烯，可以提升复合镀层的灭弧性、抗熔焊、耐磨性和硬度等性能；同时，通过添加稀土氧化物，有助于提升复合镀层的抗熔焊性和硬度。总体来说，本复合镀层兼具优异的导电性能、耐磨性能、硬度和抗熔焊性能，且由于添加了高导电性的石墨烯，从而相应减少了银的用量，降低了成本。

在一些实施例中，所述复合镀层的厚度为 25~40 μm 。

在一些实施例中，所述复合镀层中，所述石墨烯和所述稀土氧化物的重量比为 1:1.2~3。

在一些实施例中，所述稀土氧化物为重量比为 1:7~9 的氧化钕和氧化镧的组合物；在另一些实施例中，所述稀土氧化物为重量比为 1:6~8 的氧化钕和氧化铈的组合物；在又一些实施例中，所述稀土氧化物为重量比为 1:1~1.5:5~8 的氧化钕、氧化铈和氧化镧的组合物。

此外，本申请一种复合镀层的制备方法，参阅图 1，所述制备方法包括以下步骤：

步骤 S10，提供基体和如上文所述的复合镀液。

步骤 S20，采用所述复合镀液在所述基体表面进行电镀，得到复合镀层。

其中，所述基体可以是任意一种待制备镀膜的基材，所述基材的材料可以包括但不限于铜、银、金、铂中的至少一种或者其合金等。

其中，所述复合镀液包括水溶性含银化合物、氰化物、石墨烯、稀土氧化物、分散剂、润湿剂和水，其中，所述稀土氧化物包括氧化镧、氧化钕和氧化铈中的至少一种。

在一些实施例中，所述电镀时，所述复合镀液的温度为 16~24 $^{\circ}\text{C}$ ，例如，16 $^{\circ}\text{C}$ 、17 $^{\circ}\text{C}$ 、18 $^{\circ}\text{C}$ 、19 $^{\circ}\text{C}$ 、20 $^{\circ}\text{C}$ 、22 $^{\circ}\text{C}$ 、24 $^{\circ}\text{C}$ 等等；在另一些实施例中，所述电镀时，电流密度为 0.3~0.7A/dm²，例如，0.3A/dm²、0.4A/dm²、0.5A/dm²、0.6A/dm²、0.7A/dm²等等。

此外，本申请还提出一种电接触材料，包括基体和包覆在所述基

体表面上的复合镀层，所述复合镀层包括如上文所述的复合镀层，或者所述复合镀层由上文所述复合镀层的制备方法制得。

下面通过具体实施例、对比例和实验例对本申请的技术方案及技术效果进行详细说明，以下实施例仅仅是本申请的部分实施例，并非对本申请作出具体限定。

实施例1

(1) 复合镀液包括硝酸银、氰化钾、石墨烯、稀土氧化物、分散剂、润湿剂和水，其中：银离子的浓度为 8g/L，石墨烯的浓度为 0.6g/L，稀土氧化物的浓度为 1.2g/L，润湿剂浓度为 0.3g/L，分散剂浓度为 0.3g/L，氰化钾的浓度为 105g/L，所述复合镀液的 pH 为 8.5。稀土氧化物为氧化钇和氧化镧，且氧化钇和氧化镧的重量比为 1:8，稀土氧化物的粒径范围为 10~50nm；分散剂为萘酚磺酸甲醛缩合物钠盐和羧酸与苯乙烯磺酸共聚物钠盐，重量比为 1:6；润湿剂为 1,3,6-萘三磺酸钠盐、木素磺酸盐和烷基磺酸丁二酸酯盐，重量比为 7:2:1。

(2) 复合镀液的制备：将水分三部分；将氰化钾和硝酸银加入到一部分水中，搅拌混匀制成镀液；将润湿剂加入到一部分水中制成润湿剂溶液；将分散剂加入到剩下的水中制成分散剂溶液；边搅拌边将润湿剂溶液、分散剂溶液、石墨烯和稀土氧化物依次加入到镀液中，调节 pH 至 8.5，制得复合镀液。

(3) 电接触材料的制备：提供铜片；将铜片置于上述制得的复合镀液中，设置电流密度为 $0.7\text{A}/\text{dm}^2$ ；电镀温度（复合镀液的温度）为 20°C ，进行电沉积，得到厚度为 $30\mu\text{m}$ 的复合镀层。

实施例2

本实施例与实施例1基本相同，区别仅在于，本实施例中：

稀土氧化物改为氧化钇和氧化镧，且氧化钇和氧化镧的重量比为 1:7。

实施例3

本实施例与实施例1基本相同，区别仅在于，本实施例中：

稀土氧化物改为氧化钇和氧化镧，且氧化钇和氧化镧的重量比为

1:9。

实施例4

本实施例与实施例1基本相同，区别仅在于，本实施例中：

稀土氧化物改为氧化钇和氧化铈，且氧化钇和氧化铈的重量比为

1:6。

实施例5

本实施例与实施例1基本相同，区别仅在于，本实施例中：

稀土氧化物改为氧化钇和氧化铈，且氧化钇和氧化铈的重量比为

1:7。

实施例6

本实施例与实施例1基本相同，区别仅在于，本实施例中：

稀土氧化物改为氧化钇和氧化铈，且氧化钇和氧化铈的重量比为

1:8。

实施例7

本实施例与实施例1基本相同，区别仅在于，本实施例中：

稀土氧化物改为氧化钇、氧化铈和氧化镧，且氧化钇、氧化铈和氧化镧的重量比为1:1:5。

实施例8

本实施例与实施例1基本相同，区别仅在于，本实施例中：

稀土氧化物改为氧化钇、氧化铈和氧化镧，且氧化钇、氧化铈和氧化镧的重量比为1:1.2:6。

实施例9

本实施例与实施例1基本相同，区别仅在于，本实施例中：

稀土氧化物改为氧化钇、氧化铈和氧化镧，且氧化钇、氧化铈和氧化镧的重量比为1:1.5:8。

实施例10

本实施例与实施例1基本相同，区别仅在于，本实施例中：

稀土氧化物改为氧化铈和氧化镧，且氧化钇和氧化镧的重量比为1:7。

实施例11

本实施例与实施例1基本相同，区别仅在于，本实施例中：

石墨烯浓度由 0.6g/L 改为 0.8g/L；稀土氧化物的浓度由 1.2g/L 改为 2.4g/L。

实施例12

本实施例与实施例1基本相同，区别仅在于，本实施例中：

石墨烯浓度由0.6g/L改为0.3g/L；稀土氧化物浓度由1.2g/L改为 0.36g/L。

实施例13

本实施例与实施例1基本相同，区别仅在于，本实施例中：

润湿剂改为1,3,6-萘三磺酸钠盐和十二烷基苯磺酸钠的组合物，且二者的重量比为1:1。

实施例14

本实施例与实施例1基本相同，区别仅在于，本实施例中：

润湿剂改为十二烷基苯磺酸钠和木素磺酸盐的组合物，且二者的重量比为2:1；分散剂改为萘磺酸钠甲醛缩合物。

实施例15

本实施例与实施例1基本相同，区别仅在于，本实施例中：

润湿剂的浓度由0.3g/L改为1g/L；分散剂的浓度由0.3g/L改为2g/L；且分散剂改为二烷基磺化琥珀酸钠、月桂基硫酸钠、聚氧乙烯烷基芳基醚的组合物，重量比为1:1:1。

实施例16

本实施例与实施例1基本相同，区别仅在于，本实施例中：

润湿剂的浓度由0.3g/L改为2g/L；分散剂的浓度由0.3g/L改为 3.5g/L。

实施例17

本实施例与实施例1基本相同，区别仅在于，本实施例中：

银离子的浓度由8g/L改为5g/L；复合镀液的pH由8.5改为7.5；制备电接触材料时，电流密度由0.7A/dm²改为0.3A/dm²，电镀温度（复

合镀液的温度)由20℃改为16℃,复合镀层的厚度由30μm改为25μm。

实施例18

本实施例与实施例1基本相同,区别仅在于,本实施例中:

氰化钾的浓度由105g/L改为210g/L;银离子的浓度由8g/L改为10g/L;复合镀液的pH由8.5改为10.5;制备电接触材料时,电镀温度(复合镀液的温度)由20℃改为24℃,复合镀层的厚度由30μm改为40μm。

实施例19

本实施例与实施例1基本相同,区别仅在于,本实施例中:

(1) 复合镀液包括硝酸银、氰化钾、石墨烯、稀土氧化物、分散剂、润湿剂和水,其中:银离子的浓度为 7g/L,石墨烯的浓度为 0.3g/L,稀土氧化物的浓度为 0.8g/L,润湿剂浓度为 0.3g/L,分散剂浓度为 0.3g/L,氰化钾的浓度为 100g/L,所述复合镀液的 pH 为 8.5。稀土氧化物为氧化镧,稀土氧化物的粒径范围为 100~120nm;分散剂为萘酚磺酸甲醛缩合物钠盐和羧酸与苯乙烯磺酸共聚物钠盐,重量比为 1:6;润湿剂为 1,3,6-萘三磺酸钠盐、木素磺酸盐和烷基磺酸丁二酸酯盐,重量比为 7:2:1。

(2) 复合镀液的制备:将水分三部分;将氰化钾和硝酸银加入到一部分水中,搅拌混匀制成镀液;将润湿剂加入到一部分水中制成润湿剂溶液;将分散剂加入到剩下的水中制成分散剂溶液;边搅拌边将润湿剂溶液、分散剂溶液、石墨烯和稀土氧化物依次加入到镀液中,调节 pH 至 8.5,制得复合镀液。

(3) 电接触材料的制备:提供铜片;将铜片置于上述制得的复合镀液中,设置电流密度为0.6A/dm²;电镀温度(复合镀液的温度)为20℃,进行电沉积,得到厚度为28μm的复合镀层。

对比例1

本对比例与实施例1基本相同,区别仅在于,本对比例中:

减去稀土氧化物,其它组分不变。

对比例2

本对比例与实施例1基本相同，区别仅在于，本对比例中：
将稀土氧化物改为氧化钇、氧化铈和氧化镧，且氧化钇、氧化铈和氧化镧的重量比为1:1:9。

对比例3

本对比例与实施例1基本相同，区别仅在于，本对比例中：
稀土氧化物改为氧化钇、氧化铈和氧化镧，且氧化钇、氧化铈和氧化镧的重量比为1:2:4。

对比例4

本对比例与实施例1基本相同，区别仅在于，本对比例中：
稀土氧化物改为氧化钇和氧化铈，且氧化钇和氧化铈的重量比为1:9。

对比例5

本对比例与实施例1基本相同，区别仅在于，本对比例中：
稀土氧化物改为氧化钇、氧化铈和氧化钐，且氧化钇、氧化铈和氧化镧的重量比为1:1:5。

对比例6

本对比例与实施例1基本相同，区别仅在于，本对比例中：
稀土氧化物改为氧化钐。

对比例7

本对比例与实施例1基本相同，区别仅在于，本对比例中：
分散剂改为十二烷基硫酸钠。

对比例8

本对比例与实施例1基本相同，区别仅在于，本对比例中：
润湿剂改为1,3,6-萘三磺酸钠盐。

对比例9

本对比例与实施例1基本相同，区别仅在于，本对比例中：
减去润湿剂，其它组分不变。

对比例10

本对比例与实施例1基本相同，区别仅在于，本对比例中：

减去分散剂，其它组分不变。

对比例11

本对比例与实施例1基本相同，区别仅在于，本对比例中：分散剂改为byk-110，其它组分不变。

对比例12

本对比例与实施例1基本相同，区别仅在于，本对比例中：稀土氧化物的浓度由1.2g/L改为3g/L。

对比例13

本对比例与实施例1基本相同，区别仅在于，本对比例中：减去石墨烯，其它组分不变。

对比例14

本对比例与实施例1基本相同，区别仅在于，本对比例中：减去石墨烯、稀土氧化物、分散剂和润湿剂。

实验例1

检测上述实施例1~18和对比例2~11制得的复合镀液的zeta电位，将测得的zeta电位的绝对值记入表一中。

表一

	Zeta电位/mV		Zeta电位/mV
实施例1	48.8	实施例16	48.7
实施例2	48.2	实施例17	48.5
实施例3	48	实施例18	48.6
实施例4	47.2	实施例19	49.6
实施例5	47.9	对比例2	31.6
实施例6	48	对比例3	30.9
实施例7	46.5	对比例4	35.9

实施例8	46.9	对比例5	33
实施例9	45.9	对比例6	37.2
实施例10	47.5	对比例7	39.2
实施例11	49.1	对比例8	41
实施例12	49	对比例9	28.4
实施例13	48.2	对比例10	22.5
实施例14	48.5	对比例11	34.9
实施例15	48.5	对比例12	39.3

由表一可知：

相较对比例2~6，各实施例具有较高的zeta电位的绝对值，说明实施例制得的复合镀液具有更好的分散性和稳定性，说明本申请采用氧化钪、氧化铈和氧化镧中的至少一种作为稀土氧化物按照特定比例加入到复合镀液中，能够保证所有组分兼容到镀液中，确保镀液稳定性。进一步地，相较对比例12，实施例1具有较高的分散性，说明按照所述石墨烯和所述稀土氧化物的重量比为1:1.2~3添加稀土氧化物有助于改善镀液中物质的分散性。

相较对比例7~11，各实施例具有较高的zeta电位的绝对值，说明实施例制得的复合镀液具有更好的分散性和稳定性，说明本申请通过选用特定分散剂和润湿剂组合，不同分散剂间、分散剂和润湿剂间可以起到很好的协同作用，有助于提高镀液的分散性和稳定性。

实验例2

检测上述实施例1~19和对比例1、12~14制得的复合镀层的性能，检测项目包括复合镀层的耐磨性、抗熔焊性、硬度，结果记入表二中。

表二

	熔焊力 (g)	硬度 (HV)	耐磨性能 (次/ μm)
实施例1	3.77	116	1955
实施例2	3.82	116	1934
实施例3	3.87	114	1950
实施例4	3.82	110	1890
实施例5	3.97	112	1882
实施例6	4.02	109	1891
实施例7	3.79	114	1919
实施例8	3.92	112	1923
实施例9	3.85	115	1934
实施例10	4.76	108	1876
实施例11	3.79	116	1951
实施例12	3.79	117	1949
实施例13	3.82	116	1953
实施例14	3.78	112	1954
实施例15	3.77	115	1957
实施例16	3.77	119	1955
实施例17	3.91	111	1945
实施例18	3.86	113	1938
实施例19	4.23	102	1852
对比例1	7.11	96	1818
对比例12	5.01	101	1848

对比例13	6.89	98	1833
对比例14	11.01	90	/

由表二可知：

相较于对比例1、13和14，实施例1~19制得的复合镀层均表现出较高的硬度、耐磨性和抗熔焊性，说明本申请提出的复合镀液，通过同时添加石墨烯和稀土氧化物，大大提升了镀层的硬度、耐磨性和抗熔焊性；

对比实施例1~10、以及19，其中，实施例1至3制得的复合镀层具有更高的硬度、耐磨性和抗熔焊性，说明本申请采用氧化钪和氧化镧作为稀土氧化物加入到复合镀液中，不仅能够保证所有组分兼容到镀液中，确保镀液稳定性，而且能够有效地同时提高镀层的硬度、耐磨性和抗熔焊性；

对比实施例1和对比例12，可以看出，实施例1的硬度、耐磨性和抗熔焊性优于对比例，说明通过控制稀土氧化物在0.36~2.4g/L范围内，不仅能够改善镀液的稳定性，而且有助于提高镀层的综合性能。

以上对本申请实施例所提供的复合镀液、复合镀层的制备方法 & 电接触材料进行了详细介绍，本文中应用了具体个例对本申请的原理及实施方式进行了阐述，以上实施例的说明只是用于帮助理解本申请的方法及其核心思想；同时，对于本领域的技术人员，依据本申请的思想，在具体实施方式及应用范围上均会有改变之处，综上所述，本说明书内容不应理解为对本申请的限制。

权利要求书

1. 一种复合镀液，其中，包括水溶性含银化合物、氰化物、石墨烯、稀土氧化物、分散剂、润湿剂和水，其中，所述稀土氧化物包括氧化镧、氧化钇和氧化铈中的至少一种。
2. 根据权利要求1所述的复合镀液，其中，所述石墨烯和所述稀土氧化物的重量比为1:1.2~3。
3. 根据权利要求1或2所述的复合镀液，其中，所述稀土氧化物的粒径为10~120nm。
4. 根据权利要求1至3任一项所述的复合镀液，其中，所述稀土氧化物为氧化钇和氧化镧，且所述氧化钇和所述氧化镧的重量比为1:7~9。
5. 根据权利要求1至3任一项所述的复合镀液，其中，所述稀土氧化物为氧化钇和氧化铈，所述氧化钇和所述氧化铈的重量比为1:6~8。
6. 根据权利要求1至3任一项所述的复合镀液，其中，所述稀土氧化物为氧化钇、氧化铈和氧化镧，所述氧化钇、所述氧化铈和所述氧化镧的重量比为1:1~1.5:5~8。
7. 根据权利要求1至6任一项所述的复合镀液，其中，所述润湿剂包括1,3,6-萘三磺酸钠盐、木素磺酸盐、烷基磺酸丁二酸酯盐中至少两种。
8. 根据权利要求1至7任一项所述的复合镀液，其中，所述分散剂包括萘酚磺酸甲醛缩合物钠盐、萘磺酸钠甲醛缩合物、羧酸与苯乙烯磺酸共聚物钠盐、二烷基磺化琥珀酸钠、月桂基硫酸钠、聚氧乙烯烷基芳基醚中至少一种。
9. 根据权利要求1至8任一项所述的复合镀液，其中，所述复合镀液中，银离子的浓度为5~10g/L。
10. 根据权利要求1至9任一项所述的复合镀液，其中，所述复合镀液中，所述石墨烯的浓度为0.3~0.8g/L。

11. 根据权利要求 1 至 10 任一项所述的复合镀液, 其中, 所述复合镀液中, 所述稀土氧化物的浓度为 0.36~2.4g/L。

12. 根据权利要求 1 至 11 任一项所述的复合镀液, 其中, 所述复合镀液中, 所述分散剂浓度为 0.3~3.5g/L。

13. 根据权利要求 1 至 12 任一项所述的复合镀液, 其中, 所述复合镀液中, 所述氰化物的浓度为 90~210g/L; 和/或,

所述氰化物包括氰化钾和氰化钠中的至少一种。

14. 根据权利要求 1 至 13 任一项所述的复合镀液, 其中, 所述复合镀液中, 所述润湿剂浓度为 0.3~2g/L; 和/或,

所述复合镀液的 pH 为 7.5~10.5。

15. 根据权利要求 1 至 14 任一项所述的复合镀液, 其中, 所述复合镀液中, 所述润湿剂和所述分散剂的重量比为 1:1~2。

16. 根据权利要求 1 至 15 任一项所述的复合镀液, 其中, 所述复合镀液由水溶性含银化合物、氰化物、石墨烯、稀土氧化物、分散剂、润湿剂和水组成, 所述稀土氧化物由氧化镧、氧化钪和氧化铈中的至少一种组成; 和/或,

所述复合镀液中: 所述银离子的浓度为 5~10g/L, 所述石墨烯的浓度为 0.3~0.8g/L, 所述稀土氧化物的浓度为 0.36~2.4g/L, 所述润湿剂浓度为 0.3~2g/L, 所述分散剂浓度为 0.3~3.5g/L, 所述氰化物的浓度为 90~210g/L; 且所述复合镀液的 pH 为 7.5~10.5, 所述石墨烯和所述稀土氧化物的重量比为 1:1.2~3。

17. 一种复合镀层的制备方法, 其中, 包括以下步骤:

提供基体和如权利要求 1 至 16 任一项所述的复合镀液;

采用所述复合镀液在所述基体表面进行电镀, 得到复合镀层。

18. 根据权利要求 17 所述的制备方法, 其中, 所述电镀时, 所述复合镀液的温度为 16~24℃。

19. 根据权利要求 17 或 18 所述的制备方法, 其中, 所述电镀时, 电流密度为 0.3~0.7A/dm²。

20. 一种电接触材料, 其中, 包括基体和包覆在所述基体表面上

的复合镀层,所述复合镀层由权利要求 17 至 19 任一项所述的制备方法制得。