doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.2016.04.003

电流密度对超临界石墨烯电铸层微观结构与性能的影响*

沈 宇^a, 雷卫宁^{a,b}, 王云强^a, 刘维桥^{a,b}, 钱海峰^{a,b}, 张桂尚^a (江苏理工学院 a, 机械工程学院, b, 江苏省高性能材料绿色成形技术与装备重点实验室, 江苏常州 213001)

摘 要:为获得电流密度对于超临界石墨烯复合铸层微观结构和力学性能的影响规律,在超临界二氧化碳流体(SCF-CO₂)环境下进行了镍基石墨烯复合电铸试验,采用扫描电镜、数显式显微硬度计、微摩擦磨损试验机、光学轮廓仪等 对镍基石墨烯复合电铸层进行表征。结果表明:当电流密度从3 A/dm²逐渐增大至9 A/dm²时,石墨烯复合电铸层的显 微硬度、耐磨性呈持续增大趋势;当进一步增大电流密度时,复合电铸层显微硬度和耐磨性开始降低。在压力为 10 MPa,温度为52 ℃,电铸时间为50 min,电流密度为9 A/dm²时,石墨烯复合电铸层的显微硬度达到最大860 HV_{0.2}, 磨痕截面积最小1 145 µm²,石墨烯含量达最大0.713%。与普通电铸条件相比,SCF-CO₂电铸条件制备的石墨烯复合电 铸层显微硬度和耐磨性分别提高了1.25倍和1.31倍。

关键词:超临界二氧化碳流体;石墨烯;复合电铸;电流密度;力学性能

中图分类号: TG174.44; TQ153.4 文献标识码: A 文章编号: 1007-9289(2016)04-0023-07

Effects of Current Density on Microstructure and Properties of Graphene Composite Electroforming Layer Under Supercritical Fluids

SHEN Yu^a, LEI Wei-ning^{a, b}, WANG Yun-qiang^a, LIU Wei-qiao^{a, b}, QIAN Hai-feng^{a, b}, ZHANG Gui-shang^a

(a. School of Mechanical Engineering, b. Jiangsu Key Laboratory for Technology and Equipment of High-performance Materials Green Forming, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, Jiangsu)

Abstract: The influence of current density on the microstructure and mechanical properties of the graphene composite electroforming layer based on nickel were investigated under supercritical carbon dioxide fluid (SCF-CO₂). Graphene composite electroforming layer based on nickel was characterized by scanning electron microscope (SEM), digital micro hardness tester, micro friction and wear testing machine, optical profiler and so on. The results indicate that the microhardness and the wear resistance of the composite electroforming layer increase gradually with the growing current density from 3 A/dm² to 9 A/dm². When the current density keeps increasing, the microhardness and the wear resistance of composite electroforming layer begin to fall. In the cases of 10 MPa, 52 °C, 50 min and 9 A/dm², the microhardness of graphene composite electroforming layer reaches the maximum of 860 HV_{0.2}, the cross section wear scar area attains the minimum of 1 145 μ m², and the content runs up to the maximum of 0.713%. Compared with the conventional electroforming, the microhardness and the wear resistance of graphene composite electroforming layer fabricated by electroforming under supercritical CO₂ are increased by 1.25 times and 1.31 times, respectively.

Keywords: supercritical CO₂ fluid; graphene; composite electroforming; current density; mechanical property

收稿日期: 2016-01-08; 修回日期: 2016-06-04; 基金项目: *国家自然科学基金(51275222); 江苏省自然科学基金(BK20161198) 通讯作者: 雷卫宁(1963一), 男(汉),教授,博士;研究方向: 精密、微细特种加工; Tel: (0519) 8695 3061; E-mail: leiweining@jsut.edu.cn

网络出版日期: 2016-07-21 12:00; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20160721.1200.010.html

引文格式: 沈宇, 雷卫宁, 王云强, 等. 电流密度对超临界石墨烯电铸层微观结构与性能的影响[J]. 中国表面工程, 2016, 29(4): 23-29. SHEN Y, LEI W N, WANG Y Q, et al. Effects of current density on microstructure and properties of graphene composite electroforming layer under supercritical fluids[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(4): 23-29.

0 引 言

传统的复合电铸技术具有适用范围广、工艺 设备要求低等优点,在航空航天、高端装备制造 等领域应用广泛^[1-3],但同时存在电铸过程中传质 效果不佳、颗粒之间易发生团聚和阴极易析氢形 成铸层气孔等工艺问题,直接影响到复合电铸层 的表面质量和力学性能。传统复合电铸技术已经 难以满足产品制造高性能的要求,因此研究和探 索新的复合电铸技术具有重要的现实意义。

超临界CO₂(SCF-CO₂)是介于气态和液态之间 的一种物质状态,有着极好的流动性和传递性 能^[4-5]。Kihara Yoshiaki^[6-8]等人开展了SCF-CO₂条件 下金属镍电沉积技术研究,发现SCF-CO₂传质性 能优越,对于细化镍薄膜晶粒、提升镍薄膜力学 性能具有重要作用,相比于普通电铸工艺,在 SCF-CO₂条件制得的材料拥有更好的表面质量。 利用该技术优异的传质特性,有效解决了传统复 合电铸技术存留的传质效果不佳、颗粒间易团聚 等问题,为提升复合铸层的表面质量和力学性能 提供了一种新方法。电流密度是对复合电铸技术是 彰响最大的参数。超临界状态下复合电铸技术是 单金属电沉积技术的延伸,是发展较快的前沿技 术之一,目前尚未见系统的研究报告。

由碳原子组成的只有一层原子厚度的二维晶体结构使石墨烯自身拥有众多优异的性能,如透 光率高达97.7%、强度达130 GPa、比表面积约 2 630 m²/g、热导率约为5 000 J/(m·K·s)^[9-11]等。以 石墨烯作为第二相引入到金属基复合材料中可显 著提升复合材料性能。复合电沉积是制备金属基 石墨烯复合材料的有效方法,可避免石墨烯在高 温熔体中的界面反应,保持其自身的特征结构尺 寸不发生损坏或缺失^[12-13]。

文中以力学性能优越的石墨烯纳米薄片添加 物为研究对象,将超临界流体电沉积技术应用于 复合电铸领域,开展电流密度参数对于SCF-CO2镍基石墨烯复合电铸层表面微观形貌、显微 硬度和耐磨性的影响规律的研究,并与普通制备 条件下获得的石墨烯复合电铸层进行对比分析。

1 试验与方法

1.1 试样制备

镍基石墨烯复合电铸试验装置,如图1所

示^[14]。高压泵和恒温装置提供SCF-CO₂复合电铸 工作所需的压力和温度(压力高于7.38 MPa,温度 高于31.2 ℃)。超临界试验所选材料:阳极材料为 纯镍板,25 mm×25 mm;阴极材料为铜板,20 mm× 20 mm;两极板间距为20 mm。电铸液组成:300 g/L Ni(SO₃NH₂)₂·4H₂O,15 g/L NiCl₂·6H₂O,30 g/L H₃BO₃,所用试剂均为分析纯。



1—Thermostat; 2—Magnetic stirrer; 3—Cathode; 4—Anode; 5—Pressure gauge; 6—Power supply; 7—Valve; 8—Trap

图 1 SCF-CO₂ 电铸试验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the SCF-CO₂ electroforming experimental apparatus

超临界复合电铸试验过程如下:① 阴阳极处 理。选用不同型号的砂纸分别对阴极、阳极进行 打磨、抛光,再用胶水将其粘贴在电铸装置两极 的固定板上,并确保其导电。②复合电铸液配 制。配制65 mL电铸液,超声搅拌30 min至溶液清 澈为止; 另配35 mL氧化石墨烯溶液(水溶性较 好,厚度0.6~1.0 nm,片层直径0.5~5 µm),超声 搅拌2h, 其中氧化石墨烯添加量为0.015g; 随后 将事先配好的电铸液倒入氧化石墨烯溶液中,添 加0.1 mL表面活性剂混合超声搅拌1 h, 配制溶液 过程中搅拌速度均为360 r/min。③试验过程。将 配好的复合电铸液注入反应釜中,利用其自带的 搅拌装置实现持续搅拌。设定温度52 ℃, CO₂压 力10 MPa。随后分别设定电流密度为3、6、9和 12 A/dm²,调节电压至7 V,开始电铸试验并计时 50 min。④ 试样后处理。电铸结束后分别用去离 子水和酒精对试样进行清洗处理,待测。

镍基石墨烯复合铸层的普通制备条件:选用 与超临界试验相同的材料,试验过程与上述超临 界试验过程基本一致,无需通入CO₂,直接在设 定电流密度、电压等工艺条件下进行电铸试验。 完成4组超临界试样的表征和性能测试,发现电流 密度为9 A/dm²时超临界石墨烯复合铸层性能最 好,因此普通条件下选取9 A/dm²与其进行对比。

1.2 分析与表征

采用S-3400型扫描电镜对镍基石墨烯复合电 铸层的表面微观形貌进行观察;采用HD-Xpert PRO型X射线衍射仪对石墨烯复合铸层表面物相进 行分析,Cu靶,扫描范围:10°~80°,步长:0.013°; 通过Nanovea PS50型光学轮廓仪对石墨烯复合铸 层表面粗糙度进行测试,扫描直线长度6 mm,步 长10 μm,扫描速度3.33 mm/s。

通过CS-2800型碳硫分析仪对石墨烯复合电铸 层含碳量进行测定,以低碳标准进行测试,样品 重量0.15g,分析时间40s。试验中添加的表面活 性剂为聚乙二醇三甲基壬基醚,其化学稳定性 好,添加量只有0.1mL。同时,每组试验添加等 量表面活性剂,对测得碳含量变化趋势没有太大 影响,通过测量复合铸层中的碳含量计算出石墨 烯的含量。

采用HXD-1000TMS/LCD型显微硬度计对复 合电铸层的显微硬度进行检测,加载载荷为 0.2 N,保荷时间为10 s,在每个试样上选取5个点 进行测试,最终硬度值为5个点的平均值。

采用Nanovea TRB型摩擦磨损试验机对复合 电铸层进行耐磨性测试,对偶件为Φ6mm的陶瓷 球,载荷10N,旋转半径5mm,转速400r/min, 时间15min,室温,干摩擦。用Nanovea PS50型光 学轮廓仪分析复合电铸层磨痕表面形貌,扫描面 积2mm×2mm,步长10μm,扫描速度3.33mm/s。

2 结果与分析

2.1 对复合电铸层中石墨烯嵌入量的影响

图2为不同电流密度下石墨烯复合电铸层的形 貌,从图2(a)~(d)中可以发现:随着电流密度的增 大,越来越多的石墨烯纳米薄片与金属镍混合共 沉积在复合电铸层表面,这是因为随着电流密度 增加,阴极过电位会随着升高,对共沉积石墨烯 纳米薄片的吸附力增强,电铸层中石墨烯纳米薄 片含量逐渐增加。当电流密度进一步增加时,复 合铸层中石墨烯薄片的嵌入量反而有减少的趋 势,其原因是随着电流密度的加强,镍离子的沉 积速率随之上升并高于石墨烯,石墨烯与金属镍 不能实现同步共沉积,复合铸层中石墨烯嵌入量 出现下降趋势。

普通条件下制备的石墨烯复合铸层的表面形 貌见图2(e),石墨烯复合铸层表面粗糙,铸层致密 性差,石墨烯含量少,而超临界条件制备的石墨 烯复合铸层致密性良好,石墨烯含量多,主要是 因为超临界具有优越的传质性能和混溶性,能有 效提升铸层的致密性及石墨烯含量。

为进一步验证上述分析,通过CS-2800型碳硫 分析仪对石墨烯复合电铸层含碳量进行测定。电 流密度与复合电铸层石墨烯含量之间的关系见 图3。随着电流密度的增大复合铸层中石墨烯含量 呈先上升后下降的趋势,当电流密度较高(大于



(a) 3 A/dm², SCF-CO₂







(d) 12 A/dm², SCF-CO,

(e) 9 A/dm², normal condition

图 2 不同电流密度下石墨烯复合电铸层的形貌

Fig. 2 Morphologies of the graphene composite electroforming layer under different current density

9 A/dm²)时铸层中石墨烯含量下降,验证了高电流 密度时石墨烯沉积速率低于镍离子的沉积速率这 一观点,因为高电流密度下只有当镍离子沉积速 率大于石墨烯沉积速率时,石墨烯沉积速率降 低,铸层中石墨烯含量才会有下降趋势。超临界 条件制得复合铸层石墨烯含量最高为0.713%,而 普通条件电流密度9 A/dm²下制备铸层中石墨烯含 量只有0.116%。





Fig. 3 Content of the graphene in composite electroforming layer under different current density

2.2 对镍基石墨烯复合电铸层厚度及粗糙度的影响

表1为不同电流密度下石墨烯复合电铸层的厚 度及表面粗糙度。在SCF-CO₂条件下当电流密度 较小时,阴极电流效率较低,石墨烯与镍离子沉 积速率稳定,电铸层的厚度也趋于稳定,保持在 40 µm左右;随着电流密度的增大,阴极极化程度 提高,镍离子沉积速率增大;与此同时,阴极过 电位会随着升高,对共沉积石墨烯颗粒的吸附力 增强,石墨烯复合电铸层厚度得到显著提高。随 着电流密度的增大,复合铸层表面粗糙度呈上升 趋势,这是由于上升的电流密度致使阴极析氢及 电铸液浓差极化逐步加剧,铸层晶粒逐渐粗大,

表 1 不同电流密度下石墨烯复合电铸层的厚度及粗糙度 Table 1 Thickness and roughness of the graphene composite electroforming layer under different current density

Current density / (A·dm ⁻²)	Preparation condition	Thickness / µm	Ra / µm
3	SCF-CO ₂	39.95	1.49
6	SCF-CO ₂	40.33	2.06
9	SCF-CO ₂	52.03	3.37
12	SCF-CO ₂	61.62	5.07
9	Normal	85.35	8.86

表面粗糙度上升。

而在普通电铸条件下,当电流密度为9 A/dm² 时,复合铸层厚度较大,达到85.35 μm,表面较 为粗糙,粗糙度为8.86 μm,这是因为普通电铸条 件没有超临界电铸体系所拥有的优良传质性能和 混溶性,使铸层致密性差,表面不够光亮平整。

2.3 不同制备条件下复合电铸层的镍结晶择优取向

对电铸后的石墨烯复合铸层表面进行水洗、 丙酮超声清洗、烘干后,采用HD-XpertPRO型X射 线衍射仪标定复合铸层的晶体取向和物相,如图4 所示。图中各晶面织构系数*TC*(Texture coefficient) 可通过下列公式求得^[15]:

$$TC_{hkl} = \frac{I_{hkl}/I_{0(hkl)}}{\sum_{i=1}^{n} I_{hkl}/I_{0(hkl)}}$$
(1)

式中: *I*_{0(*hkl*)}、*I*_{*hkl}分别表示标准Ni试样、复合* 铸层试样(*hkl*)晶面的X衍射强度; *n*为衍射峰个 数,文中取*n*为3。若某(*hkl*)晶面的*TC*值大于平均 值33.3%,则该晶面呈择优取向。石墨烯复合铸层 (*hkl*)晶面X射线衍射强度和织构系数见表2。由表2 可知:普通制备条件下石墨烯复合铸层在(111)和 (220)晶面上出现择优取向,但(220)晶面的择优性 更强。超临界条件的引入使复合铸层只在(220)晶 面出现择优取向,弱化了(111)晶面的结晶取向。</sub>

根据Scherrer公式可知,随半峰宽增大,铸层 晶粒将细小。

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta_{hkl}}$$
(2)

式中: D_{hkl} 表示(hkl)晶面上晶粒尺寸,nm; K为Scherrer常数; λ 为X射线波长,nm; β_{hkl} 为半



图 4 不同制备条件下石墨烯复合电铸层的XRD图谱

Fig. 4 XRD patterns of the graphene composite electroforming layer fabricated by different methods

峰宽,rad; θ_{hkl}为衍射角,rad。由图4可知:与普通情况下的复合电铸层相比,超临界环境下 (111)、(200)和(220)晶面的衍射峰强度有所减弱, 半峰宽明显增大。其原因是超临界电铸体系具有 优良的传质性能和混溶性,在相同的晶面衍射峰 处,超临界条件制得的石墨烯复合铸层有着较大 的半峰宽。故制备的铸层晶粒细小,组织致密, 这说明超临界环境不仅对镍晶面结晶取向有一定 影响,而且对细化铸层晶粒起到重要作用。

表 2 石墨烯复合电铸层(*hkl*)晶面X射线衍射强度及其织构 系数

 Table 2
 XRD intensity and texture coefficient of the graphene composite electroforming layer in crystal plane (*hkl*)

I _{0(hkl)}	Preparation condition					
	Normal		SCF-CO ₂			
	Diffraction intensity	TC_{hkl} / %	Diffraction intensity	TC _{hkl} / %		
100(111)	3 417	33.37	2 378	31.15		
42(200)	1 246	28.97	1 014	31.62		
21(220)	810	37.66	597	37.23		

2.4 对镍基石墨烯复合电铸层力学性能的影响

2.4.1 对显微硬度的影响

电流密度对复合电铸层的显微硬度的影响见 图5。从图中可以看出:电流密度在3~9 A/dm²时,随着电流密度的增加,复合电铸层的硬度呈现上 升趋势,硬度最高值达到860 HV_{0.2},之后随着电 流密度继续增大硬度出现下降;而在普通电铸条 件下,当电流密度为9 A/dm²时,复合电铸层显微 硬度只有688 HV_{0.2}。这是因为随着电流密度增 加,阴极过电位会随着升高,对共沉积石墨烯颗 粒的吸附力增强,电铸层中的石墨烯纳米薄片含







量逐渐增加,从而抑制晶粒生长,促进形核率, 且均匀分布的石墨烯颗粒,起到强化电铸层的作 用,有效提升电铸层硬度,此外对同一铸层不同 区域进行多次硬度测试,硬度值误差较小。当电 流密度进一步增强时,镍离子的沉积速率随之增 加,石墨烯沉淀速率逐渐落后于镍离子的沉积速 率,复合电铸层中石墨烯嵌入量下降,其硬度也 出现下降。

2.4.2 对耐磨性的影响

对不同电流密度条件制备得到的石墨烯复合 电铸层进行摩擦磨损测试,测试完成后再通过光 学轮廓仪得到复合电铸层表面形貌3D视图及其磨 痕截面轮廓图,详见图6。SCF-CO₂条件下,相对 于图6(a)(b)(e),图6(c)表面磨痕较浅,仅表层出现 轻微磨粒磨损现象。图6(a)(b)的磨痕截面积较 大,图6(e)次之,表明当电流密度在9 A/dm²时, 复合电铸层的耐磨性最好。相对于电流密度同为 9 A/dm²的普通条件,SCF-CO₂条件制得的石墨烯 复合铸层磨痕截面积较小,耐磨性较高。具体结 果见表3。

通过Nanovea PS50型光学轮廓仪自带的 Professional 3D软件可计算出复合电铸层磨痕截面 面积,试验选取5个点,取其平均值。电流密度与 复合电铸层平均磨痕截面积之间的关系见图7。

从图7中可以清楚地发现: 电流密度在9 A/dm² 时,复合电铸层的磨痕截面积最小,为1 145 μm², 此时铸层耐磨性最好;而在普通电铸条件下,当 电流密度为9 A/dm²时,复合电铸层的磨痕截面积 达1 500 μm²。

电流密度在3~9 A/dm²之间,复合电铸层磨痕 截面积出现下降,铸层耐磨性呈上升趋势;当继 续增大电流密度,磨痕截面积呈现上升趋势,但 复合电铸层耐磨性却在下降。这是因为随着电流 密度的增大,阴极过电位会随着升高,对共沉积 石墨稀纳米薄片的吸附力增强,复合电铸层中的 石墨烯频粒含量逐渐增加,铸层中均匀分散的石 墨烯纳米薄片起到强化电铸层的作用,有效提升 了复合电铸层耐磨性。当电流密度增大到一定程 度后,石墨烯沉淀速率逐渐落后于镍离子的沉积 速率,复合电铸层中石墨烯嵌入量下降,石墨烯 对复合铸层的强化作用变弱,铸层硬度下降,其 耐磨性也呈现出下降趋势。



图 6 不同电流密度和制备条件下石墨烯复合电铸层的3D视图及其截面轮廓图

Fig. 6 3D view and outline view in cross section of graphene composite electroforming layer under different current density and different preparation condition

石墨烯复合申铸层耐磨性测试结果

表 3

Table 3 Test data of the wear resistance of the graphene composite electroforming layer						
Current density / (A·dm ⁻²)	Preparation condition	Maximum depth / µm	Cross section wear scar area / µm ²	Wear rate / $(10^{-4} \text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1})$		
3	SCF-CO ₂	11.9	1 648	1.648		
6	SCF-CO ₂	5.22	1 532	1.532		
9	SCF-CO ₂	12.5	1 223	1.223		
12	SCF-CO ₂	3.54	1 345	1.345		
9	Normal	18.5	1 500	1.500		





Fig. 7 Cross section wear scar area of the graphene composite electroforming layer under different current density

3 结 论

通过电流密度对SCF-CO₂镍基石墨烯复合电 铸层表面微观形貌、显微硬度和耐磨性影响规律

的研究,可得出以下结论:

(1)随着电流密度的增大,复合电铸层中石墨 烯纳米薄片的嵌入量逐步升高。当电流密度从 3 A/dm²逐渐增大至9 A/dm²,石墨烯复合电铸层的 显微硬度、耐磨性持续增大;当进一步增大电流 密度时,复合电铸层显微硬度和耐磨性开始 降低。

(2) 压力为10 MPa,温度为52 ℃,电铸时间 为50 min,电流密度为9 A/dm²时,石墨烯复合电 铸层的显微硬度达最大值860 HV_{0.2},磨痕截面积 最小1 145 μm²,石墨烯含量达最大值0.713%;相 比于普通电铸条件,SCF-CO₂电铸条件制得的石 墨烯复合电铸层显微硬度和耐磨性分别提高了 1.25倍和1.31倍。

(3) 超临界条件的引入对于石墨烯复合电铸的

镍结晶择优取向存在一定影响,且对细化铸层晶 粒起到重要作用。

参考文献

- [1] TANABE Y, NISHIKAWA H, SEKI Y, et al. Electroforming of Ni mold for imprint lithography using high-aspect-ratio PMMA microstructures fabricated by proton beam writing[J]. Microelectronic Engineering, 2011, 88(8): 2145-2148.
- [2] TANG P T. Electroforming: from rocket engines to nanotweezers[J]. Micro and Nanosystems, 2011, 3(3): 180-187.
- [3] HART T, WATSON A. Electroforming[J]. Metal Finishing, 2000, 98(1): 388-399.
- [4] MCHARDY J, SAWAN S P. Supercritical fluid cleaning[M]. New Jersey: Noyes Publications, 1991.
- [5] TAYLOR L T. Supercritical fluid extraction[M]. New York: John Wiley & Sons, 1996.
- [6] KIHARA Y, NAGOSHI T, CHANG T-F M, et al. Tensile behavior of micro-sized specimen fabricated from nanocrystalline nickel film[J]. Microelectronic Engineering, 2015, 141(11): 17-20.
- [7] 雷卫宁,刘维桥,曲宁松,等.超临界电化学沉积技术的研究进展[J].材料工程,2010(11): 83-87.
 LEI W N, LIU W Q, QU N S, et al. The progress of electroplating technology in supercritical fluids[J]. Materials Engineering, 2010(11): 83-87 (in Chinese).
- [8] 刘维桥, 雷卫宁, 曲宁松, 等. 基于SCF-CO₂电沉积制备纳
 米材料的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(11):
 2064-2068.

LIU W Q, LEI W N, QU N S, et al. Progress in study of nanomaterials preparation by electroplating in SCF-CO₂[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(11): 2064-2068 (in Chinese).

- [9] LEE C G, WEI X D, KYSAR J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. Science, 2008, 321(3): 385-388.
- [10] CHAE H K, SIBERIO-PEREZ D Y, KIM J. A route to high surface area,porosity and inclusion of large nolecules in crystals[J]. Nature, 2004, 427(6): 523-527.
- [11] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W Z, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. Nano Letters, 2008, 8(3): 902-907.
- [12] 匡达. 石墨烯/镍基复合材料的制备和性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2012.
 KUANG D. Fabrication and properties of the nckel matrix graphene composites[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2012 (in Chinese).
- [13] 李娟. 石墨烯/镍复合材料的制备和性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2015.

LI J. Study on the preparation and performance of graphene/Ni[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2015 (in Chinese).

- [14] 雷卫宁,李仁兴,于赟,等. 超临界流体微细电铸成型工艺及其装置[P]. 中国: CN101092716A, 2007-12-26.
 LEI W N, LI R X, YU Y, et al. Molding process and instrument of micro-elecforming under supercritical fluids[P].
 China: CN101092716A, 2007-12-26 (in Chinese).
- [15] 许书楷,杨防祖,周绍民. 电沉积条件对锌镀层织构的影响
 [J]. 电化学, 1995, 1(4): 408-414.
 XU S K, YANG F Z, ZHOU S M. Effect of deposition conditions on the texture of zinc deposits[J]. Electrochemistry, 1995, 1(4): 408-414 (in Chinese).

(责任编辑: 黄艳斐)