

DOI: 10.11918/j.issn.0367-6234.201706100

超声辅助喷射电沉积 Ni-Gns 复合镀层制备工艺

吴迪^{1,2}, 何嘉武^{1,2}, 谭俊¹, 郑晓辉¹, 杜建华^{1,2}

(1.陆军装甲兵学院 装备维修与再制造工程系,北京 100072; 2.陆军装甲兵学院 科研学术处,北京 100072)

摘要: 针对传统的石墨负极存在着比容量低、充电时体积膨胀大导致电极结构不稳定、倍率性能差等缺点,提出采用镍-石墨烯纳米薄片(Ni-Gns)复合镀层作为锂离子电池负极材料的解决方案。为验证该材料的性能,创新研制超声辅助喷射电沉积实验装置,在不同的工艺条件下制得 Ni-Gns 复合镀层,并制成电池负极。采用正交实验法,以电极充放电循环 50 次后的放电容量为评价指标,测定最优的电沉积工艺参数组合。结果表明,电沉积参数显著性顺序为:Gns 的掺量 $m >$ 镀层厚度 $h >$ 电流密度 $D >$ 镀液温度 T ,最优数值组合为: $m = 0.75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $h = 30 \text{ } \mu\text{m}$, $D = 33 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, $T = 35 \text{ } ^\circ\text{C}$ 。观察在此条件下制得的镀层的表面形貌和微观结构,发现 Ni-Gns 复合镀层结构致密,界面结合良好,Gns 在其中弥散分布;给出碳族纳米纤维(晶须)作为增强相的过渡族金属-碳族复合材料电沉积过程机理模型。研究认为:超声波起到提升电沉积效率、改善镀层组织结构的作用;在功率超声和电沉积的协同作用下,Ni(基体相)和 Gns(增强相)之间形成由“镍桥”搭接构成的密集且分布均匀的“逾渗导电网络”,结合 Gns 的多层细密蜂窝状薄片结构和自身优异的力学、电化学性能,因此该材料的导电性能优异、结构稳定,适合用作锂离子电池负极材料。

关键词: 超声辅助喷射电沉积;Ni-Gns 锂离子电池负极材料;正交试验;镍桥;逾渗导电网络;辐射状锂离子迁移模型

中图分类号: TQ153.4+3; TM911

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2018)05-0083-10

Preparing technique of Ni-Gns composite coating by ultrasonic assisted jet electrodeposition

WU Di^{1,2}, HE Jiawu^{1,2}, TAN Jun¹, ZHENG Xiaohui¹, DU Jianhua^{1,2}

(1. Department of Equipment Maintenance and Remanufacturing Engineering, Army Armored Force Academy, Beijing 100072, China;

2. Department of Scientific Research, Army Armored Force Academy, Beijing 100072, China)

Abstract: Aiming at the shortcomings of traditional graphite negative electrode, such as low specific capacity, large volume expansion of charging, resulting in instability of electrode structure and poor rate performance, it is proposed to use nickel graphene nanosheet (Ni-Gns) composite coating as a cathode electrode material for lithium-ion battery. To verify the performance of this material, a new ultrasonic assisted jet electrodeposition experiment device is developed, and the Ni-Gns composite coating is prepared under different process conditions. Then, the battery negative electrode is fabricated based on such composite materials.. An orthogonal experimental method is employed to measure the discharge capacity of the electrode over 50 charge/discharge cycles, and the electrodeposition process parameters are optimized. The results show that the dominant electrodeposition parameters sequences: added amount of Gns $m >$ coating thickness $h >$ current density $D >$ bath temperature T ; optimized process parameters: $m = 0.75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $h = 30 \text{ } \mu\text{m}$, $D = 33 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, $T = 35 \text{ } ^\circ\text{C}$. The surface morphology and microstructure of the optimized coating are observed, which show the Ni - Gns composite coating has a compact structure and a good interface bonding. For transition metal-carbon composite materials, the mechanism model for the electrodeposition process of carbon nanofibers (whiskers) as reinforcement in this composite is proposed. The study suggests that the ultrasonic wave can improve the efficiency of electrodeposition and the structure of the coating. Under the synergistic action of power ultrasonic and electrodeposition, Ni (matrix) and Gns (reinforcing phase) connected by “nickel bridge” between the overlapping form dense and uniform distribution of “percolation conductive network”. Combined with Gns' s multilayer thin honeycomb lamella structure and its excellent mechanical and electrochemical properties, the material has excellent conductivity and stable structure, and is suitable for lithium ion battery cathode material.

Keywords: Ultrasonic assisted jet electrodeposition; Ni-Gns lithium ion cathode material; orthogonal experiment; nickel bridge; percolation conductive network; radiative transfer model of lithium ion

收稿日期: 2017-06-16

基金项目: 装备预研基金项目(9140C850202100C85)

作者简介: 吴迪(1979—),男,博士;

谭俊(1961—),男,教授,博士生导师。

通信作者: 谭俊, tanjuncn@163.com

锂离子电池主要采用天然石墨作为负极材料,其存在着储锂容量低、充电时体积膨胀较大导致电极结构不稳定、循环性能差等缺点,不能满足高性能

需求^[1-7]. 研究表明:金属/合金-碳族复合材料结构稳定、体积膨胀小,有望用作负极材料^[2-4]. 当前研究的热点是:找到适合的金属和碳族材料,优选制备方法和工艺,制得结构优良的复合材料,实现商业化应用^[8-9].

经过理论推算(第一性原理、平衡相图法)^[2]和实验测试发现^[1-2]:过渡族金属元素镍(Ni)与石墨烯纳米薄片(Graphene nano sheets, Gns)的复合材料 Ni-Gns,预期电化学性能高,满足锂离子电池对负极材料的绝大多数指标要求^[10-14]. 其优点是:1) 镍的加入,可增强碳负极的石墨化程度,增大其层间距^[10-13];2) 沉积到碳负极表面的镍氧化物可消除表面活性缺陷,增加储锂的活性点,提高可逆容量与循环性^[11];3) Gns 具有蜂窝状二维片层结构,其层状间隙较大且小尺寸效应强^[8,11],既可在减小 Li⁺嵌入脱出的行程和深度的同时,为离子的扩散提供快速通道,又可缓解消散 Li⁺在嵌入和脱嵌时负极产生的内应力,解决负极因“体积膨胀”带来的结构坍塌失效难题,进而提高电极的循环寿命^[14-15]. 亟待解决的难题是^[1,14]:1) Gns 的分散性有明显改进;2) Gns 的纳米结构及其优异性能能够有效的传递给基体,即要求复合镀层界面良好,Gns 在其中弥散、均匀分布.

目前,金属-石墨烯复合材料的制备主要有三种方法^[15-22]:1) 氧化还原法;2) 化学气相沉积法(CVD);3) 电沉积法. 氧化还原法制得的材料电化学性能下降很大,需要后处理恢复或增强^[15-17]. CVD 适合大面积材料的制备,工艺复杂且成本高^[18-22]. 电沉积是制备金属基碳族纳米复合材料的主要方法,但纳米微粒(短纤维或晶须)容易自发团聚的问题需要解决^[19].

美军军备和研发工程中心和韩国科学技术院使用电沉积法分别制备出数种金属基石墨烯复合材料,但它们的电化学性能均较低;分析认为,主要原因是石墨烯的自发团聚导致复合镀层微观结构不良,使得导电性降低^[1].

超声辅助喷射电沉积技术,是把超声强化作用和喷射电沉积特点有机结合在一起的新型技术适合金属-碳纳米复合材料的制备. 使用超声辅助喷射电沉积技术制备 Ni-Gns 复合材料并将其用作锂离子电池负极的研究未见报道.

本文研制超声辅助喷射电沉积试验装置,制得 Ni-Gns 锂离子电池负极材料. 设计并实施正交实验,求得对该材料电极性能影响的最优工艺条件组合,并对超声辅助喷射电沉积 Ni-Gns 复合镀层的影响机理进行探讨.

1 实验概况

1.1 实验装置

实验装置原理见图 1. 超声喷射装置固定在支架上,它发出超声波并直接作用于溶液. 三坐标数控平台通过支架实时控制超声射流装置的位置和移动速度;待镀件与超声喷射装置分别连接电源的阴极和阳极. 带有超声振子的喷嘴和实验装置的其他部分实行一体化设计和制造. 喷嘴总成中的钛合金转接头,其一端连接喷嘴,另一端插入超声波发生器,侧边开口将受压电解液压入喷嘴总成. 该装置综合了喷射电沉积和功率超声的优点,为射流提供超声能量,利于在电解液和待镀件接触面上提升离子传送速度、改善分布状况^[23-25]. 超声能量在沉积区域产生声热能,促进纳米粒子的共沉积,进而提高电镀质量^[26-29].

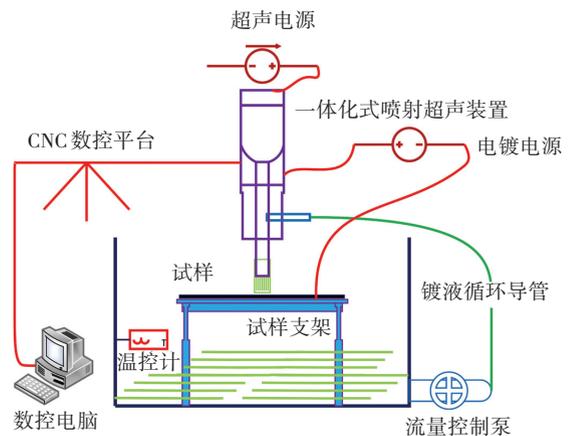


图 1 超声辅助喷射电沉积装置示意

Fig. 1 Schematic illustration of ultrasonic assisted jet electrodeposition test device

1.2 Gns 的稳定分散及与 Ni 基体的润湿

针对 Gns 极易团聚且与金属基体的润湿性较差^[17-20,22]的问题,采用以下方案解决:

1) 添加适量的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),促进 Gns 的分散^[30-35]. CTAB 是阳离子型表面活性剂,其分子式^[36]为 $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$,易在水溶液中分解,得到 $CH_3(CH_2)_{15}(CH_3)_3N^+$. 后者中的亲水基团指向溶液方向,而憎水基团易吸附于 Gns 的表面,这就使得 Gns 表面带有正电荷,能阻止纳米粒子的团聚^[37],增大其与 Ni 基体的润湿角^[38].

2) 采用超声分散+机械分散+镀液循环泵送相结合的手段,保持镀液良好的分散性. 经功率超声作用后,CTAB 中的烃链会与 Gns 碳层上的活性基团发生枝接反应,进而把 Gns 包覆,Gns 的层间距离被“撑大”,层间力被削弱,自发团聚倾向被抑制,Gns 与 Ni 基体的润湿性得到增强^[39-41].

1.3 正交实验设计

不考虑超声波输出参数的情况下,增强相掺量

m 、电流密度 D 、镀液温度 T 和镀层厚度 h , 对使用超声辅助喷射电沉积技术制得的 Ni-Gns 复合镀层的电极性能影响最为显著^[29,40-41]. 因此,采用 $L_{16}(4^4)$ 正交表,即 4 因素 4 水平的正交实验^[42-45],求得电极性能最优的工艺参数值及显著性顺序. 因素及水平情况如表 1 所列.

表 1 因素-水平表

Tab.1 Factors and levels of orthogonal test

序号	Gns 掺量 $m/$ ($g \cdot L^{-1}$)	电流密度 $D/$ ($A \cdot dm^{-2}$)	镀液 温度 $T/^\circ C$	镀层厚度 $h/$ μm
1	0.25	27	25	30
2	0.50	33	30	40
3	0.75	40	35	50
4	1.00	46	40	60

实验取 $m_1 = 0.25 g \cdot L^{-1}$, $m_2 = 0.50 g \cdot L^{-1}$, $m_3 = 0.75 g \cdot L^{-1}$, $m_4 = 1.00 g \cdot L^{-1}$, 4 个水平;取 $D_1 = 27 A \cdot dm^{-2}$, $D_2 = 33 A \cdot dm^{-2}$, $D_3 = 40 A \cdot dm^{-2}$, $D_4 = 46 A \cdot dm^{-2}$, 4 个水平;取 $T_1 = 25 ^\circ C$, $T_2 = 30 ^\circ C$, $T_3 = 35 ^\circ C$, $T_4 = 40 ^\circ C$, 4 个水平;取 $h_1 = 30 \mu m$, $h_2 = 40 \mu m$, $h_3 = 50 \mu m$, $h_4 = 60 \mu m$, 4 个水平.

1.4 实验材料及表征

底板材料为正火态的 45 钢,尺寸为 $50 mm \times 15 mm \times 5 mm$. 选用的 Gns 由南京吉仓纳米科技提供,型号为 JCGNP-10-5,其厚度为 $5 \sim 8 nm$,片径为 $10 \sim 20 nm$,属于纳小尺寸、高纯. 试验采用的镍基镀液配方如表 2 所列. 该溶液 $pH = 4.0$,密度为 $1.20 g \cdot cm^{-3}$. 除正交实验外,其他工艺参数见表 3.

表 2 试验镀液的主要成分和浓度

Tab.2 Main composition and concentration of plating solution used in this experiment

主要成分	浓度/($g \cdot L^{-1}$)
NiSO ₄	270
NiCl ₂	45
H ₃ BO ₃	35
SDS	0.1

表 3 其他工艺参数

Tab.3 Other process parameters

参数	数值
镀液 pH 值	4
喷嘴形状	圆形
喷嘴高度/mm	8
喷嘴直径/mm	6
喷嘴移动扫描速度/($mm \cdot min^{-1}$)	500
镀液射流速度/($m \cdot s^{-1}$)	3.58
超声波频率/kHz	20
超声波功率/W	200

试验工艺流程为:基体预处理(打磨→电净→

活化→打底)→复合镀液制备→超声辅助喷射电沉积→镀后处理→镀液调整.

1.5 样品表征

采用 Nova Nano SEM 650 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察复合镀层的表面形貌;采用 FEI Tecnai 20 型透射电镜(TEM)观察复合镀层的微观组织结构及形貌特征;采用 Metrohm Autolab PGSTAT128N 型多通道电化学工作站进行电极性能试验;采用 ZHCH518D 型充放电一体机进行电池充放电实验.

1.6 电极性能测试

制得镀层试样后,在其上截取 $\Phi 10mm$ 的薄片,制成电极片,并使用干燥皿干燥,之后在净化手套箱组装成纽扣型 2016 式电池. 使用 EC(碳酸乙烯酯) + DEC(碳酸二乙酯) + EMC(碳酸甲乙酯)的混合溶液为电解液,体积比为 $1:1:1$,隔膜是聚丙烯微孔膜(Celgard 2300).

2 实验结果与分析

2.1 正交实验结果

以复合材料充放电循环 50 次后的放电容量为评价指标^[2,10-14],对 Gns 掺量 m 、电流密度 D 、镀液温度 T 、镀层厚度 h 这 4 个参数进行正交试验,试验方案及数据见表 4,数据直观分析结果见表 5.

表 4 试验方案及试验数据

Tab.4 Experimental scheme and data

试验号	Gns 掺量 $m/$ ($g \cdot L^{-1}$)	电流密度 $D/$ ($A \cdot dm^{-2}$)	镀液 温度 $T/^\circ C$	镀层厚度 $h/$ μm	试验指标 γ 放电容量/ ($mAh \cdot g^{-1}$)
1	0.25	27	25	30	352.6
2	0.25	33	30	40	327.2
3	0.25	40	35	50	300.7
4	0.25	46	40	60	280.6
5	0.50	27	30	50	322.5
6	0.50	33	25	60	318.8
7	0.50	40	40	30	335.2
8	0.50	46	35	40	330.3
9	0.75	27	35	60	352.3
10	0.75	33	40	50	378.8
11	0.75	40	25	40	407.0
12	0.75	46	30	30	402.6
13	1.00	27	40	40	383.1
14	1.00	33	35	30	417.7
15	1.00	40	30	60	322.5
16	1.00	46	25	50	308.4

表 5 试验结果分析

Tab.5 Experimental result analysis

计算指标	$m/(g \cdot L^{-1})$	$D/(A \cdot dm^{-2})$	$T/(^{\circ}C)$	$h/(nm)$
数据和 K_1	1 261.100	1 410.500	1 386.800	1 508.100
数据和 K_2	1 306.800	1 442.500	1 374.800	1 447.600
数据和 K_3	1 540.700	1 366.100	1 401.000	1 310.400
数据和 K_4	1 431.700	1 321.900	1 377.700	1 274.200
均值 k_1	315.275	352.625	336.700	377.025
均值 k_2	326.700	360.625	343.700	361.900
均值 k_3	385.175	341.525	350.250	327.600
均值 k_4	357.925	330.475	347.425	318.550
极差 R	69.900	30.150	6.550	58.475

由表 5 的极差值分析得知^[42-45],各参数对电极性能的影响按显著性顺序由高到低排列为: m 、 h 、 D 、 T 。当 $m = 0.75 g \cdot L^{-1}$, $h = 30 \mu m$, $D = 33 A \cdot dm^{-2}$, $T = 35 ^{\circ}C$ 时,电极性能最优。

2.2 试验结果分析

2.2.1 Gns 掺量

Gns 掺量对镀层电极性能的影响和机理分别如图 2、3 所示。

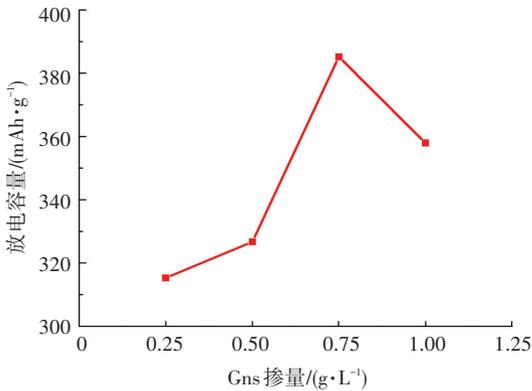


图 2 Gns 掺量对 Ni-Gns 复合镀层电极性能的影响

Fig.2 Effect of Gns concentration on electrode performance of Ni-Gns composite coating

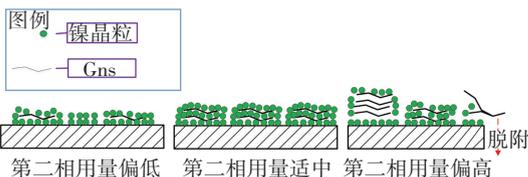


图 3 Gns 掺量对 Ni-Gns 复合镀层的影响机理示意

Fig.3 Schematic diagram of effect mechanism of Gns concentration on Ni-Gns composite coating

可看出:随着 Gns 的掺量的增加,镀层的电极性能先提高后降低,在 $m = 0.75 g \cdot L^{-1}$ 时达到最优。这一结论也可由纳米复合镀层电导率增强模型^[46-49]分析得:

$$\sigma_c = \sigma_m(1 - V_i) + \sigma_i V_i = \sigma_m + (\sigma_i - \sigma_m) V_i \quad (1)$$

式中: V_i 为增强相的体积分数; σ_i 为增强相的电导率; σ_m 为基体材料的电导率; σ_c 为复合材料的电导率。影响复合材料电导率的因素主要有:基体材料的电导率;增强相的电导率;增强相的体积分数。

由上述模型结合超声空化效应理论及“渗滤理论”^[17-18,20-22,50-54]分析得知,在超声空化和声流效应的共同作用下,Gns 的团聚减轻,分散度提高,电沉积过程加速,Gns 的复合量与其掺量成正比增长;继续增加 Gns 的掺量达到阈值时,Gns 的复合量达到最大,此时镀层的电极性能最优;Gns 掺量超过阈值后,其团聚程度增强,镀液扩散传质速度降低,镀层中 Gns 含量下降,导电性降低^[40]。

2.2.2 电流密度

电流密度对 Ni-Gns 复合镀层电极性能的影响见图 4。可以看出,随电流密度的增加,电极性能先升高后降低, $D = 33 A \cdot dm^{-2}$ 时达到最优。

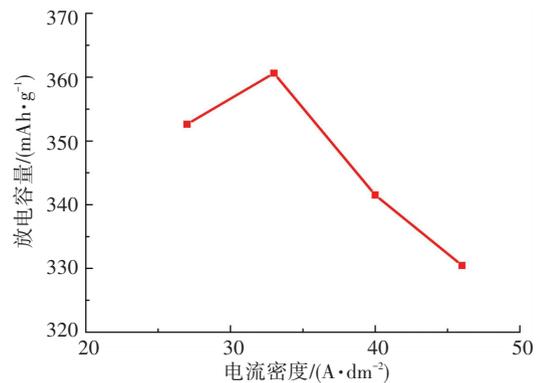


图 4 电流密度对 Ni-Gns 复合镀层电极性能的影响

Fig.4 Effect of current density on electrode performance of Ni-Gns composite coating

由 Guglilelmi 理论分析可知,电流密度的大小决定基体相金属 Ni^{2+} 离子沉积速度的快慢,进而影响复合镀层中 Ni 与 Gns 的相对含量。随着电流密度的增加,Gns 的复合量呈现先升高后降低的趋势,其机理见图 5。

电流密度低时, Ni^{2+} 的沉积速度慢,Ni 在阴极表面的沉积过程也随着喷枪的往复运动而处于不稳定状态,效率较低,因而不能均匀地与增强相即 Gns 形成共沉积并对其包覆;镀液处于循环流动状态,易造成未被牢固包覆的 Gns 脱落,降低复合镀层中 Gns 的复合量^[40,51];平均电流密度增大,则降低晶粒的形核势垒,形核率增大且晶粒细化,电沉积效率随之提高,Gns 的复合量增加,电极性能增强^[55-56];当电流密度较大时, Ni^{2+} 沉积速率较快,沉积量明显增多,也会导致复合镀层中 Gns 的相对含量降低^[56]。这两种因素的综合作用导致电极性能的降低。

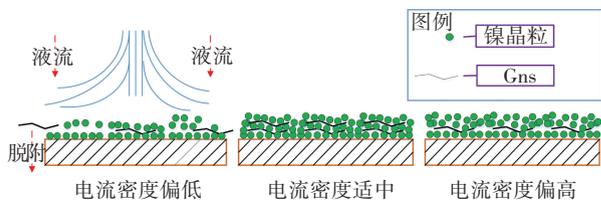


图5 电流密度对 Ni-Gns 复合镀层的影响机理示意

Fig.5 Schematic diagram of effect mechanism of current density on Ni-Gns composite coating

2.2.3 镀液温度

镀液温度对 Ni-Gns 镀层电极性能的影响见图6, 可看出, 电极性能先升高后降低, 在 $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时达到最优。

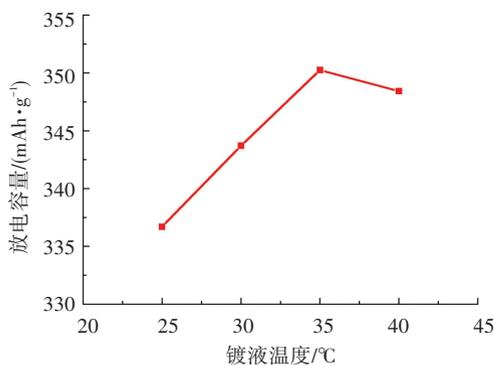


图6 镀液温度对 Ni-Gns 复合镀层电极性能的影响

Fig.6 Effect of deposition temperature on electrode performance of Ni-Gns composite coating

根据 Fick 扩散定律^[57] 和希乌尔公式^[58-59] 分析得知, 镀液温度较低时, 粒子运动速度和阴极反应速度都较缓慢, 形核数目较少, 镀层不够致密, 导电性能不强; 镀液温度升高, 加快阴极反应速度, 促进镀液中离子的扩散运动, 粒子冲击和碰撞镀件表面的速度加快, 对镀件表面的冲刷作用增强, 从而使镀件表面催化活性点的数目增加, 提高 Ni^{2+} 的沉积速度, 改善 Gns 在复合镀层中的分布状况, 促进导电逾渗网络的形成^[1]. 这时晶粒的生长比较均衡, 松装密度变化比较小, 导电性能随之增强^[60-63]; 镀液温度继续升高时, 粒子的运动速度进一步加快, 当粒子速度达到某一极限值时, 阴极过电位进一步减小, 电场力持续减弱, 粒子表面的电荷密度随之减小, 其表面对正离子的吸附能力降低, 导致镀层中 Gns 的复合量下降; 并且由于粒子碰撞时的反射作用, 粒子在镀件金属表面停留时间会随着粒子运动速度的加快而缩短, 这些因素都不利于金属离子的沉积^[64-66]. 另一方面, 由于镀液黏度持续下降, 阴极表面对粒子的吸附力也随之下落, Ni 粒子嵌入镀层愈加困难, 而且也会使已经吸附的 Ni 粒子易于从基体表面脱落, 形成游离的金属镍碎片, 导致镀液中 Ni^{2+} 的浓度持

续降低^[56]; 另外, 温度升高, 晶粒在轴向的生长加速, 易生成疏松的镀层, 从而导致复合镀层的松装密度减小, 厘米电阻增大, 导电性能随之降低^[57].

此外, 根据非均质形核率公式可知, 形核率随着温度的变化一般均呈现反 C 曲线的形式, 即存在一个最大形核率温度, 在该温度施行反应可获得最小的形核尺寸, 从而细化复合镀层组织, 增强导电性^[67-68].

2.2.4 镀层厚度

镀层厚度对 Ni-Gns 复合镀层电极性能的影响见图7. 随着镀层厚度的增加, 复合材料的电极性能下降, 在 $h = 30\text{ }\mu\text{m}$ 时, 电极具有最优性能。

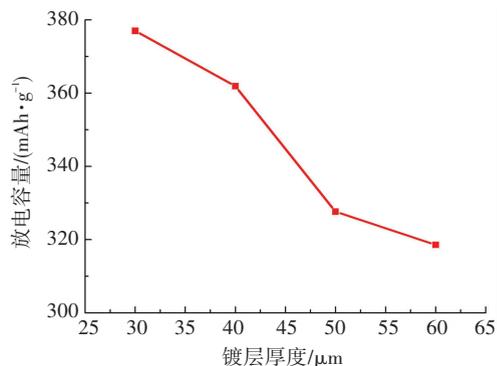


图7 镀层厚度对 Ni-Gns 复合镀层电极性能的影响

Fig.7 Effect of deposition thickness on electrode performance of Ni-Gns composite coating

根据形核原理, 在复合电沉积中, Ni^{2+} 离子先于 Gns 在底板表面形核, 降低了两相界面的表面能, 然后在较小的过冷度下 Gns 形核, 此过程是非均质形核^[1]. 由非均质形核功:

$$G = \Delta G_0 (2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta)^2 / 4 \quad (2)$$

可知, ΔG 与润湿角 θ 成近似正比关系, θ 越小则形核越容易达成^[67-75]. 因此, 复合镀液在基质金属板表面的润湿性能对凝固过程影响较大^[40, 67-69, 72-75]. 过往大量试验结果也表明^[19, 40, 56-58, 60-63], 在相同的镀液温度与喷射倾角条件下用较粗糙的基质金属板比用平滑的基质金属板制得的复合材料, 其微观组织更优. 因此可知, 由于基质金属(45 钢)表面较为粗糙, 整洁度较低, 会留有许多微小的凹坑、凸起和缝隙, 电沉积初始阶段会促进 Gns 的粘附与成核生长^[40, 69], Gns 的复合量更多; 其次, 根据接触电阻计算公式可知, 基质金属表面越粗糙, 则形核时两相接触面积越小, 接触电阻随着接触面积减小而减小, 导电性得到提高^[40, 76]. 再次, 镀层厚度越小, Gns 的复合量相对就越高, 电极性能越优^[22, 40, 76].

2.3 复合镀层的微观组织结构及形貌

根据正交实验结果, 当 $m = 0.75\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $h = 30\text{ }\mu\text{m}$, $D = 33\text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 电极具有最

优的循环性能. 在此条件下制得 Ni-Gns 复合镀层, 其低倍表面形貌(1 000 倍)和微观形貌分别见图 8、9. 可看出: 镀层致密平整, Gns 弥散在 Ni 镀层中且分布均匀, Gns 镶嵌于 Ni 镀层的晶粒及晶界中, 既有单片状的 Gns, 也有相互连接的 Gns, 其在镀层中的分散状态较好. 从高分辨形貌来看(图 9(b)), 镀层中的 Gns 与金属 Ni 界面的结合良好.

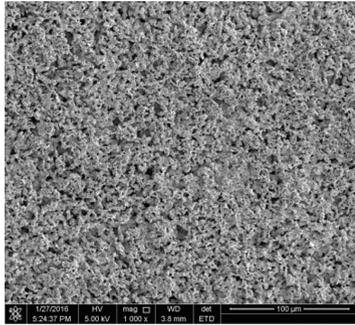


图 8 最优参数组合下制得的 Ni-Gns 复合镀层的 SEM 形貌(1 000 倍)

Fig.8 SEM image (1 000 times) of Ni-Gns composite coating prepared under optimal parameter combination



(a) 衍衬形貌 (b) 高分辨形貌

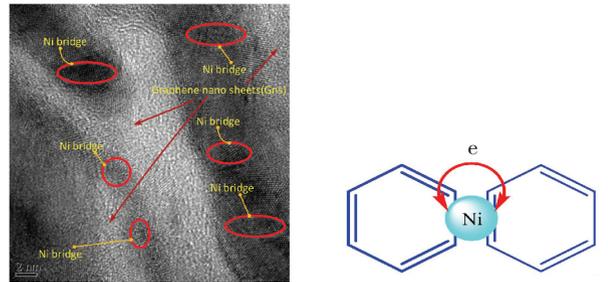
图 9 最优参数组合下制得的 Ni-Gns 复合镀层的 TEM 形貌
Fig.9 TEM images of Ni-Gns composite coating prepared under optimal parameter combination

2.4 Ni-Gns 复合镀层增强导电性的机理

Ni-Gns 复合镀层增强导电性的机理可用“粒子导电”理论、“渗滤理论”^[1]和“辐射状锂离子迁移模型”(Radial model)^[6]来分析和解释, 见图 10. 作为增强相的 Gns 具有出色的导电性能, 而复合镀层中的纳米 Ni 粒子可看作是 Ni-Gns 复合镀层中的功能填料^[3,17,69], 它们吸附在 Gns 边缘的 π 键上, 形成“镍桥(Ni bridge)”, 使得 Gns 之间有物理搭接(图 10a). 具体增强机理是(图 10b): 1) 单个 Gns 中, 电子在每个 Gns 边缘的 $\pi-\pi$ 共扼结构中流动; 2) Gns 之间, 电子通过“镍桥”流动和传输, 镀层中分布均匀的 Gns 桥接成一张复合的传感导电网, 从而增强镀层的导电性.

由图 3 得知, Ni-Gns 的电极性能随着 Gns 掺量的增加而增强, 当 Gns 掺量超过 $0.75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 之后, 导电性能开始下降, 这是缘于 Gns 易自发团聚的

特性. 在本实验条件下, 当 Gns 掺量较少时(不超过 $0.75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), 其分散状态较优, 逾渗导电网络骨架形成, 随着 Gns 掺量的增加, 复合镀层的导电性随镀层中“镍桥”的数量增长而增强; 又由于 Gns 具有优异的导电性, 将其加入复合材料中可改善电导率, 这也从另一侧面印证 Gns 与 Ni 基体界面结合程度较好, 界面对电子散射或转换损失所造成的影响较小^[49]; 而当镀液中 Gns 掺量较多时(高于 $0.75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), 一是镀层中 Gns 复合量下降, 二是复合在镀层中的 Gns 团聚在一起, 并且分布不均匀, 使得复合镀层中的“镍桥”数量负增长, 并且造成镀层内部出现裂缝、气泡等缺陷, 镀层的成形质量和致密度随之下降, 进而导致电子的散射增多, 导电性降低^[48-49]. Gns 的掺量 $0.75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 即为复合镀层在该试验条件下导电网络的“渗滤阈值”.



(a) “镍桥”微观形貌 (b) “镍桥”机理示意

图 10 Ni-Gns 复合镀层导电性增强的机理

Fig.10 Schematic diagram of the mechanism of conductivity enhancement of Ni-Gns composite coatings

实验中制得的 Ni-Gns 复合材料, 具有晶体粒径小、比表面积大、Gns 在其中分布均匀等优点. 由“辐射状锂离子迁移模型”(Li⁺ radial model)可知^[6], 晶粒越小, 利用率就越高, 不可逆容量越小; 小的粒径使粒子之间紧密接触, Li⁺ 嵌入和脱嵌的深度小, 体积变化小, 在保持负极结构稳定的同时减小 Li⁺ 的扩散路径, 提高扩散率, 保证大电流充放电时的容量衰减变小; Gns 分布均匀能提高 Li⁺ 在充放电时的利用率, 减少不可逆容量. 大的比表面积能够提供更多的扩散通道, 保证电解液的充分浸泡. 研究表明^[5,17-22,51-53]: 纳米电极材料除储锂机理外还有表面吸附机制, 表面吸附锂的量与晶粒大小成反比, 晶粒越小吸附效应越明显, 电极的理论容量及库仑效率就越高. 综上可知, Ni-Gns 是理想的锂离子电池负极材料.

2.5 超声辅助喷射电沉积 Ni-Gns 复合镀层作用机理

与常见增强相不同的是, Gns 自身的导电性能优异, 其比表面积较大、长径比高, 且具有蜂窝状多层结构, 在液相中容易产生自发性聚结. 传统的电沉积过程理论都是针对复合镀层增强相为非导体且

未施加超声辅助的情况,因而并不适用于解释超声辅助喷射电沉积 Ni-Gns 的过程和机理。超声辅助喷射电沉积 Ni-Gns 复合镀层的反应进程如下:

- 1) 在复合电沉积初期,由于 Ni^{2+} 的电化学反应较快,因而在阴极工件表面会首先生成金属 Ni;
- 2) 在超声射流和重力的作用下,Gns 被迅速送到阴极表面,在电场作用下发生极化,易团聚;
- 3) 在超声射流、泵送力和重力的共同作用下,Gns 被迅速送往阴极表面。当 Gns 到达阴极表面时,被即时充上负电荷,因而 Gns 之间及其与阴极表面间会产生静电排斥力,再加上超声波的空化效应和射流的剪切冲击,Gns 在镀液中分散开来;
- 4) Gns 到达阴极表面后,被沉积的金属 Ni 包裹掩埋,形成 Ni-Gns 复合镀层;
- 5) 随着反应的进行,Gns 在阴极表面的弥散沉积,会减缓初生相界面的长大速度,原本吸附在 Gns 表面缺陷处及端面处的 Ni 晶体的生长被阻碍和延缓,其原有晶面取向也被打断;随着 Gns 复合量的增加而不断产生相异的新晶面取向并向外延生长,在达到 Gns 掺量的阈值之前,形成一个利于复合镀层表面平整、组织结构细化的循环过程。上述过程模型见图 11。

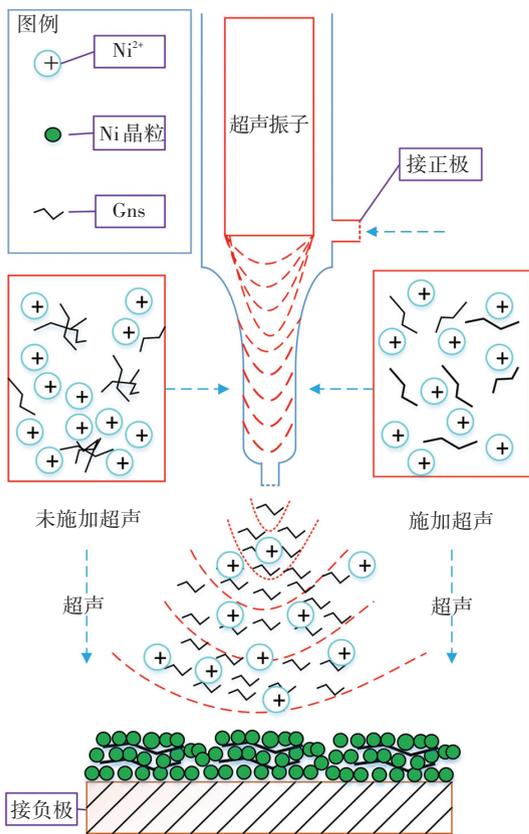


图 11 超声辅助喷射电沉积 Ni-Gns 复合镀层过程模型

Fig.11 Procedural model of ultrasonic assisted jet electrodeposition Ni-Gns composite coatings

在这一过程中,超声波直接作用于镀液,超声空化效应使之形成微射流,迅捷地把 Ni^{2+} 和 Gns 送到阴极表面,降低阴极表面的浓度梯度,提升电沉积效率。超声波主要发挥下列作用。

- 1) 强化电沉积过程。超声空化产生的微射流和紊流可强化复合镀液的传质过程,降低镀液的浓差极化,加快反应进程。
- 2) 细化镀层晶粒。超声波的空化效应可减小 Ni^{2+} 的还原位能,促进形核;空化效应和声流效应还可将大晶粒打碎,降低临界晶核半径,形成细晶。
- 3) 除气和除杂作用。超声波可去除吸附在阴极表面的氢气和杂质,改善镀层质量,降低镀层内应力。
- 4) 清洗和活化作用。超声波的空化效应和声流效应可增强阴极表面的活化,提升电沉积效率,同时抑制钝化过程,提高复合镀层结合强度。
- 5) 搅拌分散作用。超声波的机械搅拌作用可打破 Gns 的团聚,提高复合镀层中分散的均匀性,改善镀层质量。

3 结 论

1) 电沉积参数对电极性能的影响按显著性顺序由高到低排列为: m 、 h 、 D 、 T 。当 $m = 0.75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $h = 30 \text{ } \mu\text{m}$, $D = 33 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, $T = 35 \text{ } ^\circ\text{C}$ 时,电极性能最优。

2) Ni-Gns 复合镀层增强导电性的机理可用“粒子导电”理论、“渗滤理论”和“辐射状锂离子迁移模型”来分析和解释。由于 Gns 在复合镀层中弥散、均匀分布,其自身具有纳米蜂窝状薄片层结构和优异的力学、电化学性能,可使负极的结构在脱嵌锂过程中保持稳定,增强电池耐用性。Ni-Gns 适合用作锂离子电池负极材料。

3) 超声辅助喷射电沉积法制备 Ni-Gns 复合镀层的优势在于:超声波直接作用于镀液,能量损失小;超声空化效应及附带引起的机械效应、声流和紊流效应、热效应等协同在一起,能打破镀液中纳米粒子的团聚,加快反应速度,降低阴极表面的浓差梯度,提升电沉积效率,镀层质量和电化学性能提高。

参考文献

[1] 吴迪. 超声辅助喷射电沉积 Ni-CNTs(Gr) 复合镀层的组织性能及其机理研究[D]. 北京: 装甲兵工程学院, 2016.
WU Di. Research on the microstructure and properties and mechanism of Ni-CNTs (Gr) composite coating deposited by ultrasonic assisted jet electrodeposition [D]. Beijing: Academy of Armored Force Engineering, 2016.

[2] 朴正基. 锂离子电池原理与应用[M]. 张治安, 杜柯, 任秀. 译.

- 北京:机械工业出版社, 2016: 19-21.
- PARK J. Principles and application of lithium secondary batteries [M]. Beijing: China Machine Press, 2016: 19-21.
- [3] 中国科学院武汉文献情报中心, 材料科学战略情报研究中心. 材料发展报告-新型与前沿材料[M]. 北京:科学出版社, 2014: 44-45.
- Chinese Academy of Sciences Wuhan Centre for Documentation and Information, Materials science Strategic Information Research Centre. Landscape of material development [M]. Beijing: Science Press, 2014: 44-45.
- [4] 米黑尔·罗科, 查德·米尔金, 马克·赫尔萨姆. 面向2020年社会需求的纳米科技研究[M]. 白春礼, 赵宇亮, 吴树仙, 等. 译. 北京:科学出版社, 2014: 227-228.
- MIHAIL C R, CHAD A M, MARK C H. Nanotechnology research directions for societal needs in 2020 [M]. Beijing: Science Press, 2014: 227-228.
- [5] 时德芹, 黎阳, 黄小华, 等. 纳米 SiO₂-ZrO₂ 复合薄膜的制备与电化学性能研究 [C] // 中国材料研究学会. 纳米材料与技术应用进展-第四届全国纳米材料会议论文集. 北京:冶金工业出版社, 2005: 373-374.
- SHI Deqin, LI Yang, HUANG Xiaohua, et al. Preparation and electrochemical properties of SiO₂-ZrO₂ nanocomposite film [C] // C-MRS. The New Progress on Nanomaterials Research and Technology Application-Proceeding of the 4th Nanomaterials conference. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 373-374.
- [6] 杨斌. 昆明理工大学真空冶金及材料研究所论文选[M]. 北京:冶金工业出版社, 2009:267-275.
- YANG Bin. Thesis of institute of Kunming University of science and technology for vacuum metallurgy and materials research [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 267-275.
- [7] 张明龙, 张琼妮. 美国材料领域的创新信息概述[M]. 北京:企业管理出版社, 2016: 258-259.
- ZHANG Minglong, ZHANG Qiongni. American materials in the field innovation overview [M]. Beijing: Enterprise Management Publishing House, 2016: 258-259.
- [8] FARGHALIA A A, BAHGATB M, ROUBYA W M A, et al. Preparation, decoration and characterization of graphene sheets for methyl green adsorption [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 5 (5): 193-200.
- [9] DAVIES A G, THOMPSON J M T. Advances in nanoengineering [M]. Beijing: China Machine Press, 2012: 20-21.
- [10] 小泽一范. 锂离子充电电池[M]. 赵铭妹, 宋晓平. 译. 北京:机械工业出版社, 2014: 172-173.
- KAZUNORI O. Lithium ion rechargeable batteries [M]. Beijing: China Machine Press, 2014: 172-173.
- [11] 徐艳辉, 李德成, 胡博, 等. 锂离子电池活性电极材料[M]. 北京:化学工业出版社, 2017:323-324.
- XU Yanhui, LI Decheng, HU Bo, et al. Active electrode material for lithium battery [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2017: 323-324.
- [12] CARDARELLI F. Materials handbook a concise desktop reference; Volume II [M]. 2nd ed. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2014: 124-127.
- [13] CARDARELLI F. Materials handbook a concise desktop reference; Volume IV [M]. 2nd ed. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2014: 565.
- [14] 王恒国, 段潜, 李艳辉, 等. 锂离子电池与无机纳米电极材料[M]. 北京:化学工业出版社, 2017: 215-216.
- WANG Hengguo, DUAN Qian, LI Yanhui, et al. Inorganic nano-materials for lithium ion batteries [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2017: 215-216.
- [15] 周国裙, 叶志凯, 石微微, 等. 三维(3D)石墨烯及其复合材料的应用[J]. 化学进展, 2014, 26(6): 950-960. DOI:10.7536/PC131250.
- ZHOU Guoqun, YE Zhikai, SHI Weiwei, et al. Applications of three-dimensional graphene and its composite materials [J]. Progress in Chemistry, 2014, 26(6): 950-960. DOI: 10.7536/PC131250.
- [16] 任真. 石墨烯基硒和碲纳米复合物的制备及电化学发光分析[D]. 合肥:安徽大学, 2013.
- REN Zhen. Preparation and electrochemiluminescence of graphene-based Se and Te nanocomposites [D]. Hefei: Anhui University, 2013.
- [17] 张丹慧, 张成茂, 杨厚波, 等. 贵金属/石墨烯纳米复合材料的合成及性能[M]. 北京:国防工业出版社, 2015: 16-17.
- ZHANG Danhui, ZHANG Chengmao, YANG Houbo, et al. Synthesis and properties of precious metals-graphene nanocomposites [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2015: 16-17.
- [18] 孙立, 杨颖, 江艳. 晶态纳米碳基材料的制备与电容储能应用[M]. 北京:国防工业出版社, 2015: 65-66.
- SUN Li, YANG Ying, JIANG Yan. Preparation of nanocrystal line carbon based materials and their applications in capacitor storage [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2015:65-66.
- [19] 石建军. 超声电化学合成纳米复合材料及其分析应用[D]. 南京:南京大学, 2011.
- SHI Jianjun. Sonoelectrochemical synthesis of nanocomposites and their analytical applications [D]. Nanjing: Nanjing University, 2011.
- [20] 杨子平. 石墨烯纳米复合材料的制备及性能研究[D]. 上海:复旦大学, 2013.
- YANG Ziping. Preparation and properties of graphene nanocomposites [D]. Shanghai: Fudan University, 2013.
- [21] 许达. 石墨烯及其聚烯烃复合材料的制备与性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨理工大学, 2012.
- XU Da. Preparation and properties of graphene and its polyolefin based composites [D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2012.
- [22] 刘鹏伟. 石墨烯基金属纳米复合材料的制备及其电学性能研究[D]. 兰州:西北师范大学, 2012.
- LIU Pengwei. Graphene-based metal nanocomposites: synthesis and their electrical properties [D]. Lanzhou: Northwest Normal University, 2012.
- [23] VON G, VIGLIOTTI D R, WICKRAMASINGHE H K. Acoustic-jet plating of gold and copper at 7.5MHz [J]. Appl. Phys. Lett. 1987, 50(7): 383-385.
- [24] REISSE J, FRANCOIS H, VANDERCAMMEN J, et al. Sono electrochemistry in aqueous electrolyte; a new type of sonoelectroreactor [J]. Electrochimica Acta, 1994, 39 (1): 37-39.
- [25] SAGAR A, GADKARI M, TAYSIR H, et al. Micro fabrication using electrodeposition and ultrasonic acoustic liquid manipulation [J]. Int J Adv Manuf Technol. 2008, (39): 107-117.
- [26] RAJPUT M S, PANDEY P M, JHA S. Experimental investigations into ultrasonic assisted jet electrodeposition process [J]. Proc IMechE, Part B: J Engineering Manufacture. Epub ahead of print 24 October 2013. DOI: 10.1177/ 0954405413506198.
- [27] ARAI S, ENDO M, KANKO N. Ni-deposited multiwalled carbon

- nanotubes by electrodeposition [J]. *Carbon*, 2004, 42(2): 641-644.
- [28] 谭俊, 吴迪, 兰龙, 等. 一种选择性金属电沉积装置及其应用; 中国, ZL 2013 1 0162627.2 [P]. 2016-02-24.
TAN Jun, WU Di, LAN Long, et al. Selective metal electrodeposition device and application thereof: China Patent, ZL 2013 1 0162627.2 [P]. 2016-02-24.
- [29] 吴迪, 宋金琳, 兰龙, 等. 超声功率对喷射电沉积 Ni 镀层组织与硬度的影响[J]. 装甲兵工程学院学报, 2016, 30(4): 94-97. DOI: 10.3969/j.issn.1672-1497.2016.04.019.
WU Di, SONG Jinlin, LAN Long, et al. Effects of ultrasonic power on the microstructure and hardness of Ni coating obtained by jet electrodeposition [J]. *Journal of Academy of Armored Force Engineering*, 2016, 30(4): 94-97. DOI: 10.3969/j.issn.1672-1497.2016.04.019.
- [30] MASUO H, KIYOSHI N, MAKIO N. Nanoparticle technology handbook: Volume I [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2015: 159-162.
- [31] MASUO H, KIYOSHI N, MAKIO N. Nanoparticle technology handbook: Volume II [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2015: 588-590.
- [32] 赵世民. 表面活性剂-原理、合成、测定及应用[M]. 2版. 北京: 中国石化出版社, 2017: 175-180.
ZHAO Shimin. Surfactant-principle, synthesis, determination and application [M]. 2nd ed. Beijing: Sinopec Press, 2017: 175-180.
- [33] DIPAK K B, HAREKRISHNA B, PRIYANKA S, et al. Synthesis and UV-vis spectroscopic study of silver nanoparticles in aqueous SDS solution [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2009, 145: 33-37.
- [34] PHILIP C, SULJO L. Shape and size-specific chemistry of Ag nanostructures in catalytic ethylene epoxidation [J]. *Chem. Cat. Chem.*, 2010, 2: 78-83.
- [35] LONGO A, CALANDRA P, CASALETTO M P, et al. Synthesis and physic-chemical characterization of gold nanoparticles softly coated by AOT [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2006, 96: 66-72.
- [36] 肖进新, 赵振国. 表面活性剂应用原理[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2015: 212-220.
XIAO Jinxin, ZHAO Zhenguo. Application principle of surfactant [M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2015: 212-220.
- [37] 罗森·米尔顿, 康嘉普·乔伊. 表面活性剂和界面现象[M]. 崔正刚, 蒋建中. 译. 4版. 北京: 化学工业出版社, 2015: 190-193.
ROSON M J, KUNJAPPU J T. Surfactants and interfacial phenomena [M]. 4th ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2015: 190-193.
- [38] 崔正刚. 表面活性剂、胶体与界面化学基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015: 170-175.
CUI Zhenggang. Fundamentals of surfactants, colloids, and interface chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015: 170-175.
- [39] TANYAKOM M, NORIYAKI S, SHIN I Y, et al. Facile strategy for stability control of gold nanoparticles synthesized by aqueous reduction method [J]. *Current Applied Physics*, 2010, 10: 708-714.
- [40] 吴迪, 谭俊, 石晶, 等. 超声辅助喷射电沉积 Ni-CNTs 复合镀层制备工艺[J]. 装甲兵工程学院学报, 2016, 30(6): 107-112. DOI: 10.3969/j.issn.1672-1497.2016.06.020.
WU Di, TAN Jun, SHI Jing, et al. Preparing technology of Ni-CNTs composite coating by ultrasonic assisted jet electrodeposition [J]. *Journal of Academy of Armored Force Engineering*, 2016, 30(6): 107-112. DOI: 10.3969/j.issn.1672-1497.2016.06.020.
- [41] 周生刚, 竺培显. 金属基层状复合功能材料的研制与性能[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2015: 55-57.
ZHOU Shenggang, ZHU Peixian. Preparation and properties of metal matrix composite functional materials [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2015: 55-57.
- [42] 何为, 薛卫东, 唐斌. 优化试验设计方法及数据分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016: 7-10.
HE Wei, XUE Weidong, TANG Bin. Optimization experiment design method and data analysis [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2016: 7-10.
- [43] 王岩, 隋思涟. 试验设计与 MATLAB 数据分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 2012: 159-160.
WANG Yan, SUI Silian. Experimental design and MATLAB data analysis [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2012: 159-160.
- [44] 蒯诗松, 周纪芾, 陈颖. 试验设计[M]. 2版. 北京: 中国统计出版社, 2012: 114-115.
MOU Shisong, ZHOU Jixiang, CHEN Ying. Experimental design [M]. 2nd ed. Beijing: China Statistics Press, 2012: 114-115.
- [45] 李云雁, 胡传荣. 试验设计与数据处理[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2008: 128-130.
LI Yunyan, HU Chuanrong. Experimental design and data processing [M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 128-130.
- [46] 田保红, 宋克兴, 刘平, 等. 高性能弥散强化铜基复合材料及其制备技术[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 230-232.
TIAN Baohong, SONG Kexing, LIU Ping, et al. High performance dispersion strengthened copper matrix composite and its preparation technology [M]. Beijing: Science Press, 2011: 230-232.
- [47] 姚嵘, 张玉波, 王栋民. 粉煤灰在自诊断压敏水泥基材料中的应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 68-70.
YAO Rong, ZHANG Yubo, WANG Dongmin. Application of fly ash in self-diagnosis pressure sensitive cement-based material [M] Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 68-70.
- [48] 黄惠, 郭忠诚. 导电聚苯胺复合阳极材料的制备[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2016: 41-43.
HUANG Hui, GUO Zhongcheng. Preparation of conductive polyaniline based composite anode material [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2016: 41-43.
- [49] 赵乃勤, 何春年. 原位合成碳纳米相增强金属基复合材料[M]. 北京: 科学出版社, 2014: 259-262.
ZHAO Naiqin, HE Chunian. In situ synthesis of carbon nano-reinforced metal matrix composites [M]. Beijing: Science Press, 2014: 259-262.
- [50] 张启复, 王文清. 铸造流涂新工艺[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998: 82-84.
ZHANG Qifu, WANG Wenqing. New technology of casting flow coating [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998: 82-84.
- [51] 郭忠诚, 杨显万. 电沉积多功能复合材料的理论与实践[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 110-112.
GUO Zhongcheng, YANG Xianwan. Theory and practice of electrodeposited composite materials [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 110-112.
- [52] 李云峰. 碳纳米管水泥基功能复合材料及其应用[M]. 济南: 山东大学出版社, 2016: 122-125.
LI Yunfeng. Carbon nanotubes cement-based functional composites and their applications [M]. Ji'nan: Shandong University Press, 2016: 122-125.
- [53] 米耀荣, 于中振. 聚合物纳米复合材料[M]. 杨彪. 译. 北京: 机

- 械工业出版社, 2010: 435-437.
- MAI Yiuwing, YU Zhongzhen. Polymer nanocomposites [M]. Beijing: China Machine Press, 2010: 435-437.
- [54] 孙海珠, 祖龙飞, 张恺. 纳米粒子与聚合物功能复合材料导论 [M]. 长春: 东北师范大学出版社, 2015: 84-87.
- SUN Haizhu, ZU Longfei, ZHANG Kai. Introduction to nanoparticles and polymer functional composites [M]. Changchun: Northeast Normal University Press, 2015: 84-87.
- [55] 刘家琴, 吴玉程, 舒霞, 等. Ni-W 合金纳米晶组织与性能研究 [C]//中国材料研究学会. 纳米材料与技术应用进展-第四届全国纳米材料会议论文集. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 493-495.
- LIU Jiaqin, WU Yucheng, SHU Xia, et al. Microstructure and properties of electrodeposition Ni-W alloy nanocrystalline [C]//C-MRS. The New Progress on Nanomaterials Research and Technology Application-Proceeding of the 4th Nanomaterials Conference. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 493-495.
- [56] 张凯峰, 卢振, 王长文, 等. 纳米材料成形理论与技术 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2012: 55-57.
- ZHANG Kaifeng, LU Zhen, WANG Changwen, et al. Theory and technology of nano material forming [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2012: 55-57.
- [57] 朱晓云, 郭忠诚, 曹梅. 有色金属特种功能粉体材料制备技术及应用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2011: 392-394.
- ZHU Xiaoyun, GUO Zhongcheng, CAO Mei. Preparation and application of nonferrous metal powder with special function [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2011: 392-394.
- [58] 袁宝国. 置氢钛合金组织与性能 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2015: 185-186.
- YUAN Baoguo. Microstructure and property of hydrogenated titanium alloy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2015: 185-186.
- [59] 穆尔蒂·巴沙尔, 山科尔·彭斯, 雷智·宝德福, 等. 纳米科学与纳米技术 [M]. 谢娟, 王虎, 张晗凌. 译. 北京: 科学出版社, 2014: 36-38.
- MURTY B S, SHANKAR P, RAJ B, et al. Textbook of nanoscience and nanotechnology [M]. Beijing: Science Press, 2014: 36-38.
- [60] 李雪松, 吴化, 杨友, 等. 纳米金属材料的制备及性能 [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2012: 67-68.
- LI Xuesong, WU Hua, YANG You, et al. Preparation and properties of nano metal materials [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2012: 67-68.
- [61] 朱心昆, 陶静梅. 块体纳米结构材料 [M]. 北京: 科学出版社, 2014: 122-123.
- ZHU Xinkun, TAO Jingmei. Bulk nanostructured materials [M]. Beijing: Science Press, 2014: 122-123.
- [62] 赵时璐. 多弧离子镀 Ti-Al-Zr-Cr-N 系复合硬质膜 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2014: 42-43.
- ZHAO Shilu. Multi arc ion plating Ti-Al-Zr-Cr-N composite hard film [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2014: 42-43.
- [63] 王常春. 高性能陶瓷颗粒增强铜基复合材料的组织与性能研究 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2015: 95-107.
- WANG Changchun. Microstructure and properties of high performance ceramic particle reinforced Cu-based composite [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2015: 95-107.
- [64] 闻立时. 固体材料界面研究的物理基础 [M]. 北京: 科学出版社, 2011: 166-171.
- WEN Lishi. Physical basis of the interface study of solid materials [M]. Beijing: Science Press, 2011: 166-171.
- [65] 邵光杰. Ni-P、(Ni-P)-SiC 镀层的电沉积及其组织性能 [D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2002.
- SHAO Guangjie. Electro-deposition processes microstructures and properties of Ni-P & (Ni-P)-SiC coatings [D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2002.
- [66] 曹梅. Ti 基 Pb/Pb-WC-PANI 复合阳极材料制备及其电化学性能研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013.
- CAO Mei. Preparation and electrochemical properties of Ti-Pb/Pb-WC-PANI composite anode materials [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013.
- [67] 雍岐龙. 钢铁材料中的第二相 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 282-285.
- YONG Qilong. Secondary phases in steels [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006: 282-285.
- [68] 祖方遒. 材料成形基本原理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2016: 65-70.
- ZU Fangqiu. Fundamentals of materials forming processes [M]. Beijing: China Machine Press, 2016: 65-70.
- [69] 管仁国, 马伟民. 金属半固态成形理论与技术 [D]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 93-95.
- GUAN Renguo, MA Weimin. Theory and technology of metal semi solid forming [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 93-95.
- [70] BHUSHAN B. Handbook of nanotechnology. 5, molecularly thick-films for lubrication [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2013: 44-45.
- [71] BHUSHAN B. Handbook of nanotechnology. 7, application of nanotechnology [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2013: 1709-1711.
- [72] 凯尔顿·肯内斯, 格里尔·林德赛. 凝聚态物质中的形核: 材料和生物学中的应用 [M]. 蒋青, 文子. 译. 北京: 国防工业出版社, 2015: 333-336.
- KELTON K F, GREER A L. Nucleation in condensed matter: applications in materials and biology [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2015: 333-336.
- [73] 李宝让. 纳米熔岩合成技术 [M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2014: 27-33.
- LI Baorang. Synthesis technology of nano lava [M]. Beijing: China Building Materials Industry Press, 2014: 27-33.
- [74] 闫洪, 胡勇. 原位自生复合材料制备与流变成形 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2013: 83-85.
- YAN Hong, HU Yong. Fabrication and rheoforming of in-situ synthesized composites [M]. Beijing: China Machine Press, 2013: 83-85.
- [75] 王晶. 金属醇盐法高纯氧化铝制备工艺及性能 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2015: 133-134.
- WANG Jing. Preparation and properties of high purity alumina by metal alkoxide method [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2015: 133-134.
- [76] 王剑莉. 表面改性铁基合金的电化学性能研究 [D]. 大连: 大连海事大学, 2007.
- WANG Jianli. Study on electrochemical performance of surface modification Fe-base alloy for proton exchange membrane fuel cell [D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2007.