## Journal of Electrochemistry

Volume 27 | Issue 4

2021-08-28

# A Preliminary Study on Graphene Film-Metal Composites Prepared by Electrodeposition

Shuang-Juan Liu

Hai-Jing Wang 2. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;, wanghaijing@ihep.ac.cn

Jing Guo

1. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100089, China;, guojing@ustb.edu.cn

Peng-Cheng Wang

Hao Zhou

Cai Meng

Han-Jie Guo

## **Recommended Citation**

Shuang-Juan Liu, Hai-Jing Wang, Jing Guo, Peng-Cheng Wang, Hao Zhou, Cai Meng, Han-Jie Guo. A Preliminary Study on Graphene Film-Metal Composites Prepared by Electrodeposition[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2021, 27(4): 396-404. DOI: 10.13208/j.electrochem.200614 Available at: https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol27/iss4/8

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

[Article]

**DOI**: 10.13208/j.electrochem.200614

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 电沉积法制备石墨烯纸-金属复合材料的 初步研究

刘双娟<sup>1</sup>,王海静<sup>2\*</sup>,郭 靖<sup>1\*</sup>,王鹏程<sup>2</sup>,周 吴<sup>1</sup>,孟 才<sup>2</sup>,郭汉杰<sup>1</sup> (1.北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083;2. 中国科学院高能物理研究所,北京 100049)

摘要: 石墨烯纸具有优良的导电导热性能,但强度和硬度较低。为了获得良好的综合力学性能以提高石墨烯纸的 实用价值,本文提出了制备石墨烯纸-金属复合材料的构想,从实验上初步研究了电沉积法制备石墨烯纸-金属复 合材料的可行性,并探究了石墨烯纸与电沉积金属界面结合情况。采用两种常见镀层金属 Cu、Cr,在实验室使用电 沉积法制备了石墨烯纸 -Cu,石墨烯纸 -Cr 两种复合镀层材料。利用扫描电镜对复合材料的表面形貌和横截面进 行了表征,结果显示石墨烯纸 -Cr 复合材料的界面结合相对紧密。本文首次将二维错配度应用到石墨烯纸与金属 镀层界面结合力分析中,通过计算分析,常温下 C 的(0001)面与 Cr 的(110)面的二维错配度为 7.26%,晶格匹配 度良好. 随温度升高,C-Cr 界面错配度值减小,即晶格匹配度增加,另外 C-Cr 二元相图显示 C 与 Cr 发生反应生成 的碳化物将进一步增强其界面结合。

关键词: 电沉积;石墨烯纸;二维错配度;铜;铬

## 1 引 言

随着电子、能源行业的发展,具有柔性储能、 良好导电导热性、耐蚀性及耐磨性能的复合材料 成为社会关注热点。石墨烯的出现<sup>111</sup>及其优良性 能<sup>[23]</sup>使其成为金属基复合材料理想的增强体<sup>[68]</sup>, 但石墨烯易团聚<sup>[9]</sup>,与金属界面之间的结合强度低, 很难直接应用于工业领域,石墨烯纸是将纳米尺 度的石墨烯微片组装成宏观材料,很好地解决了 上述问题<sup>[10,11]</sup>。石墨烯纸的厚度在几百纳米到几百 微米之间,尽管导电导热性能较石墨烯有所下降, 但仍十分可观。同时,石墨烯纸具有自支撑性和柔 性的优点,在能源储存方面有良好的应用前景<sup>[12,13]</sup>。 尽管如此,石墨烯纸仍存在强度硬度低、耐蚀性及 耐磨性能较差等问题,在多方面应用上受到很大 限制,故将石墨烯纸与金属复合提高综合性能成 为目前研究热点。

Dai 等<sup>[14]</sup>采用原位还原制备贵金属(Pt、Au 和 Ag)/石墨烯复合纸,其电导率比贵金属促进的自 组装 3D 结构高出 3 个数量级以上;Zan<sup>[15]</sup>将功能 化后的贵金属纳米材料通过浸涂转移到柔性石墨 烯纸上制备的混合电极,提高了电催化活性;Wang 等<sup>[16]</sup>在石墨烯纸表面磁控溅射铜颗粒得到的复合 材料,其导电性、散热性均得到提高,上述实验虽 然提高了石墨烯纸的复合性能,但实验成本较高。 电沉积金属实验具有成本低、易操作的优点,学者 们也开展了相关实验,例如,Kirihata 等<sup>[17]</sup>利用电沉 积方法制备了均匀分布的铜/单层碳纳米管(SWC-NT)复合镀层;Danilov 等<sup>[18]</sup>采用三价铬镀液电沉

引用格式: Liu S J, Wang H J, Guo J, Wang P C, Zhou H, Meng C, Guo H J. A preliminary study on graphene film-metal composites prepared by electrodeposition. J. Electrochem., 2021, 27(4): 396-404.

收稿日期: 2020-06-13, 修订日期: 2020-07-20. \* 通讯作者, Tel: (86-10) 88233183, E-mail: wanghaijing@ihep.ac.cn; Tel: (86-10) 62334964, E-mail: guojing@ustb.edu.cn

国家自然科学基金青年项目 (No. 11505195, No. 51704021) 和中央高校基本科研业务费 (No. RF-TP-20-004A3, No. FRF-TP-19-030A2, No. FRF-TP-16-079A1)资助

积方法得到纳米硬铬层;Cheng 等<sup>109</sup>利用电沉积法 在碳纤维表面得到均匀铜镀层。然而对于在石墨 烯纸上直接电化学沉积金属的研究甚少,南洋理 工大学 Gao 等<sup>200</sup>在石墨烯纸上电沉积铜纳米颗粒, 但并没有研究二者的界面结合情况。本文采用直 接在石墨烯纸上电沉积金属的实验方案,以两种 常见金属 Cu、Cr 为例,成功制备了石墨烯纸-金属 复合材料,并分析了石墨烯纸与金属两个材料间 的界面结合。错配度可以反映界面两侧晶体的晶 格匹配情况,例如,王鹏等<sup>[21]</sup>采用错配度计算分析 了稀土夹杂物与钢中 ε-Cu 的界面的匹配程度并 使其析出的可能性。因此可以利用错配度对石墨 烯纸和镀层金属的晶格匹配情况进行评价。

本文采用电沉积方法制备石墨烯纸-Cu 和石 墨烯纸-Cr 两种复合材料,利用错配度理论和相图 分析并使用扫描电镜观察了石墨烯纸与金属(Cu、 Cr)二者界面结合情况,为进一步制备石墨烯纸-金 属复合镀层材料提供了指导方向。

## 2 实 验

## 2.1 石墨烯纸-Cu/Cr 复合材料制备

石墨烯纸实验前需进行预处理,以促进界面结合。具体方法为:丙酮脱脂 2 min,蒸馏水清洗后放入质量分数为 30%的硝酸,粗化 5 min 后用蒸馏水洗涤,烘干。将处理后的石墨烯纸作阴极,分别使用纯铜片、不溶性阳极(dimensionally stable an-ode,DSA)<sup>120</sup>作阳极,外接直流电源通过适当电流使阳极解溶解(DSA 除外)生成相应离子或电解液中的阳离子定向移动,使其在阴极上沉积形成金属镀层,实验原理图如图 1 所示。



图1 电沉积实验原理图

Figure 1 Schematic diagram of electrodeposition experiment

将配好的电解液倒入烧杯至烧杯三分之二 处,放入做好的阳极和阴极。连接实验电路,将阳 极接电源的正极,阴极的石墨烯纸接电源的负极。 设置电流参数,并将烧杯放在加热台至一定温度。 主要镀液成分、电流密度、镀液温度及沉积时间分 别列于表 1,目的为得到相同厚度的镀层。

## 2.2 抓痕测试和热处理

以电沉积铜后的石墨烯纸复合材料为例,采 用抓痕法对其进行界面结合强弱的初步检测,并 进行热处理分析升温对界面结合的影响。选用 3 个样品,对每一个样品上的 7 处位置进行划痕操 作,观察铜镀层剥落情况,判定二者界面结合等 级。热处理过程是将样品放入小石墨坩埚中再将 坩埚放入管式炉中,排尽炉中的空气后,以每分钟 10 ℃ 的加热速度加热至 800 ℃,保温 10 h,保温结 束后均空冷至室温,保存待用。

将石墨烯纸-Cu及石墨烯纸-Cr的所有样品进行 Phenom ProX 电镜(上海复纳)观察。

## 3 理论分析

利用二维错配度理论和金属二元系相图分析 石墨烯纸与金属 Cu、Cr 界面结合情况,以便为石 墨烯纸与其他金属的复合提供理论基础。Bramfitt 认为原子排列不同的两个界面,依然可以有良好 的共格匹配,并在 1970 年提出了新的二维错配度 的计算公式<sup>[23]</sup>,见式(1):

$$\delta_{(hkl)_{a}}^{(hkl)_{a}} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{3} \left[ \frac{\left| d_{[uww]_{a}}^{i} \cos\theta - d_{[uww]_{a}}^{i} \right|}{d_{[uww]_{a}}^{i}} \right] \times 100\% \quad (1)$$

式中,(*hkl*)<sub>s</sub>:基底上的低指数晶面;(*hkl*)<sub>n</sub>:晶核上的低指数晶面;[*uvw*]<sub>s</sub>:(*hkl*)<sub>s</sub>上的低指数晶向;[*uvw*]<sub>n</sub>: (*hkl*)<sub>n</sub>上的低指数晶向; $d_{[uvw]_s}$ :沿[*uvw*]<sub>s</sub>晶向上的原 子间距; $d_{[uvw]_s}$ :沿[*uvw*]<sub>n</sub>晶向上的原子间距; $\theta$ :[*uvw*]<sub>s</sub> 和[*uvw*]<sub>n</sub>两个晶向间的夹角。其中 $\theta$ 可由式(2)计 算求解:

$$\cos\theta = \frac{u_1 u_2 + v_1 v_2 + w_1 w_2}{\sqrt{(u_1^2 + v_1^2 + w_1^2)(u_2^2 + v_2^2 + w_2^2)}}$$
(2)

Bramfitt 的结果认为,小于 6%的核心在异质 形核中最为有效,介于 6% ~ 12%之间的核心在异 质形核中等有效,而大于 12%的核心则无效,这是 错配度在金属凝固结晶方面的应用。考虑到二维 错配度能够较好地反映晶格结构不同的情况下基 底和晶核的点阵匹配,本文首次将该理论应用在 电沉积界面结合分析中。

#### 表1 电沉积实验参数

 Table 1
 Electrodeposition experiment parameters

Experiment type	Concentration of main bath components/ $(g \cdot L^{-1})$	Current density/ (mA·cm <sup>-2</sup> )	Bath temperature/ºC	Deposition time/h
Electrodeposited copper	Triethanolamine 12 Glycerol 20 Tetramethylammonium chloride 45 CH <sub>3</sub> OH 205, CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O 50	12.5	35	24
Electrodeposited chromium	CrCl <sub>3</sub> •6H <sub>2</sub> O 107 HCOONH <sub>4</sub> 50, NH <sub>4</sub> Cl 100 NaCl 200, H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 40 KBr 12 PEG400 4	150	30	1

原子间距需要根据晶格常数进行计算,而通 常资料上显示的数据是常温下的晶格常数,随温 度升高,晶体发生膨胀,晶格常数势必变化,常温 下的数据不再适用,故需得到温度与晶格常数之 间的关系。已知式(3)线膨胀系数α 的定义式<sup>[24]</sup>:

$$\bar{\mathbf{x}} = \frac{L_2 - L_1}{L_1 (T_2 - T_1)} \tag{3}$$

式中, $L_1$ 为物体初始长度; $T_1$ 为初始温度(K); $L_2$ 为物体膨胀后长度; $T_2$ 为发生热膨胀温度(K)。

由式(3)可推得:

 $\Delta L = \overline{\alpha} \cdot L \cdot \Delta T$  (4) 式中,L 为物体原长, $\Delta T$  为温差。根据式(4),在已 知 $\overline{\alpha}$ 及L 的条件下,可求得高温膨胀后物体的晶格 常数。

本文从金属二元系相图角度出发,结合 C-Cu、C-Cr相图分析温度对石墨烯纸与金属结合 界面行为。

## 4 结果与讨论

### 4.1 石墨烯纸-Cu 复合材料

在电流密度 12.5 mA·cm<sup>2</sup>, 镀液温度 35 ℃ 以 及沉积时间 24 h 的电沉积条件下得到的石墨烯纸 -Cu 复合材料的宏观图像和微观形貌如图 2 所示。 图 2(A)显示黄色的铜镀层成功沉积在石墨烯纸上, 插图为泛有银白金属光泽的石墨烯纸。在图 2(B) 中,深灰色为铜镀层,浅灰色为石墨烯纸层,可以看 出铜镀层分布均匀性有待改善,其分布不均匀的原 因可能是随着时间推移,镀液中部分离子或分子下 沉导致。图 2(C)显示复合材料横截面下部全为 C 元素,即为石墨烯纸层;上部为掺杂着少许 C 元素 的铜镀层,表明电沉积过程 C 元素向铜镀层的扩 散;中间黑色缝隙表明石墨烯纸与铜镀层间存在约 0.37 μm 的间隙,两界面结合不是很紧密。



**图 2** 电沉积所得石墨烯纸-Cu 复合材料的宏观图(A)以及微观表面图(B)和横截面元素分布图(C) (网络版彩图) **Figure 2** Macro picture (A), micro surface picture (B) and cross-sectional element distribution diagram (C) of GF (graphene film) -Cu coating material obtained by electrodeposition (color on line)

Table 2     GF-Cu coating sample scratch test results										
Sample number		Oh	amation	of each so	natah maai	tion				
lot number I0118097		Observation of each scratch position						Adhesion	Remark	
-Original sample number	1	2	3	4	5	6	7	- 10001		
-1	No	No	No	No	No	No	Yes	7	-	
-2	No	No	No	No	No	No	No	7	Overall flaking	
-3	No	No	No	No	No	No	No	7	Obvious flaking	

表 2 石墨烯纸-Cu 镀层样品划痕试验结果 Table 2 GF-Cu coating sample scratch test results

石墨烯纸-Cu 镀层样品划痕试验结果如表 2 所示。根据实验结果可知镀层与石墨烯纸界面结 合力评定为 7级,容易剥落。尽管铜镀层成功沉积 在石墨烯纸表面,但二者界面结合效果不佳,会影 响其实际应用功能。

为了提高石墨烯纸与铜镀层的界面结合,将 电沉积后的样品进行 800 ℃,保温 10 h 的热处理, 同时观察 C 和 Cu 元素扩散情况。图 3 给出了热处 理后石墨烯纸-Cu 扩散过渡区的横截面电镜图,可 以看到浅灰色的石墨烯纸与深灰色的铜镀层二者 的界面缝隙减小至 0.28 μm。石墨烯纸-Cu 复合材 料在热处理前后的 C 和 Cu 元素含量变化如图 4 所示,从图 4(A)中可以看出热处理前 C 元素在铜 镀层内的扩散距离小于 1 μm,而图 4(B)表明热处 理后 C 元素在铜镀层内进行了一定距离的热扩



**图 3** 热处理后石墨烯纸 -Cu 扩散过渡区的横截面电镜图 **Figure 3** Cross-sectional electron micrograph of GF-Cu diffusion transition zone after heat treatment



**图 4** 热处理前(A)和热处理后(B)石墨烯纸 -Cu 镀层材料 经线扫描后所得 C 和 Cu 元素含量的变化(网络版彩图) **Figure 4** Line scanning curves of C (red) and Cu (yellow) elements in the GF-Cu coating material before (A) and after (B) the heat treatments (color on line)

散,最长扩散距离能达到 2.86 μm。虽然经高温处 理后,铜镀层在石墨烯纸上的剥落情况得到一定 改善,但 C-Cu 界面结合的效果依旧有待增强。

## 4.2 石墨烯纸-Cr 复合材料

金属铬具有良好的耐磨性<sup>[2]</sup>和耐蚀性<sup>[2]</sup>,对塑 性、韧性影响不大且能提高电阻和导磁率,成为改 善石墨烯纸综合性能的备选金属材料。

在电流密度 150 mA·cm<sup>2</sup>, 镀液温度 30 ℃, 沉 积时间 1 h 的电沉积条件下得到石墨烯纸-Cr 复合 材料的宏观图和微观形貌如图 5 所示。石墨烯纸 与铬镀层颜色均为接近的银白色, 以横线区分, 图 5(A)中黑色横线以下为沉积的铬镀层, 表明了石墨 烯纸-Cr 复合材料的成功制备。图 5(B)显示了铬镀



图 5 电沉积所得石墨烯纸-Cr 复合材料的宏观图(A)以及微观表面图(B)和横截面图(C) Figure 5 Macro picture (A), micro surface picture (B) and cross-sectional diagram (C) of GF-Cr coating material obtained by electrodeposition

层表面的均匀性较好,覆盖率高,致密度大,沉积效果好。图 5(C)为复合镀层的横截面图,观察发现电解过后,石墨烯纸发生分层,这是由于石墨烯片堆叠而成的石墨烯纸发生了铬离子在插层间的沉积<sup>[27]</sup>,但石墨烯纸表面的铬镀层并没有脱落,二者的界面没有空隙,呈锯齿形交错,说明石墨烯纸与铬镀层间的界面结合相对较强。

## 4.3 理论分析结果

表3给出了常温和热处理温度(120℃、800℃) 下的晶体学参数。

选取 Cu、Cr 的三个低指数晶面(100)面、(110) 面、(111)面与 C 的(0001)面进行错配度计算。表 4 列出了 25 ℃ 下 C-Cu、C-Cr 界面错配度 δ,表 5 列出了两个界面在不同温度下得到的三组晶面的 最小值结果,图 6 给出了界面错配度随温度的变 化。

界面错配度是计算界面能的首要确定因素。 以石墨烯纸为基底,以 Cu、Cr 为镀层金属,从表 4 计算结果看出,25℃下,C的(0001)面与 Cr 的(110) 面的二维错配度为 7.26%,说明金属 Cr 和 C 的晶 格匹配度良好,界面结合所需能量低,这也证实了



**图 6** C-Cu(a)和 C-Cr(b)界面错配度随温度的变化关系图 (网络彩图版)

**Figure 6** Temperature dependence of disregistry at (a) C-Cu and (b) C-Cr interfaces (color on line)

图 5 的实验结果。而 C 的(0001)面与 Cu 的(111) 面的二维错配度为 31.92%,错配度值较高,说明 Cu 与 C 配合的界面尺寸较大,界面结合较弱。表 5 给出了 120 ℃、800 ℃ 下每组晶面的错配度,不难 发现,温度对于错配度影响微弱。图 6 显示随着温

	Table 3 Crystallographic parameters of each element								
Element Syngony	L	attice consta	nt (25 °C)/n	m	Coefficient of linear	Melting			
	Syngony	$a_0$	$c_0$	$a_{_{120}^\circ\mathrm{C}}$	$a_{_{800}^\circ\mathrm{C}}$	expansion $\alpha$ / (10 <sup>-6</sup> •K <sup>-1</sup> )	point/ºC	Ref.	
	С	Hexagonal	0.2461	0.6708	0.2463	0.2475	7.1	3826	[28, 29]
	Cu	Cubic	0.3615	-	0.3621	0.3661	16.5	1084	[28]
	Cr	Cubic	0.3524	-	0.3528	0.3561	13.4	1455	[28]

表 3 各元素晶体学参数 Table 3 Crystallographic parameters of each element

Matching interface	(0001)C//(100)Cu			(0001)C//(110)Cu			(0001)C//(111)Cu		
(hkl)C	[1210]	[1100]	[2110]	[1210]	[1100]	[2110]	[1210]	[1100]	[2110]
(hkl)Cu	[010]	[031]	[011]	[001]	[112]	[110]	[101]	[211]	[110]
$d_{\rm C}/{\rm nm}$	0.2461	0.4263	0.2461	0.2461	0.4263	0.2461	0.2461	0.4263	0.2461
$d_{\rm Cu}/{\rm nm}$	0.5112	0.8083	0.3615	0.5112	0. 261	0.3615	0.3615	0.6261	0.3615
$\theta/(^{\circ})$	0	11.56	15	0	4.89	30	0	0	0
$d_{\rm C} {\rm cos} \theta$	0.2461	0.4177	0.2377	0.2461	0.4247	0.2131	0.2461	0.4263	0.2461
$\delta^{^{(hkl) ext{C}}}_{^{(hkl) ext{Cu}}\!/\!\%}$		44.81			41.69			31.92	
Matching interface	(0001)C//(100)Cr		)Cr	(0001)C//(110)Cr			(0001)C//(111)Cr		
(hkl)C	[1210]	[2110]	[1010]	[1210]	[2110]	[1010]	[1210]	[1100]	[2110]
(hkl)Cr	[010]	[011]	[001]	[001]	[11]	[110]	[110]	[121]	[011]
$d_{\rm C}/{\rm nm}$	0.2461	0.2461	0.4263	0.2461	0.2461	0.4263	0.2461	0.4263	0.2461
$d_{\rm Cr}/{\rm nm}$	0.2910	0.4115	0.2910	0.2910	0.2520	0.4115	0.4115	0.7128	0.4115
$ heta/(^\circ)$	0	15	0	0	5.26	0	0	0	0
$d_{\rm C} {\rm cos} \theta$	0.2461	0.2377	0.4263	0.2461	0.2451	0.4263	0.2461	0.4263	0.2461
$\delta^{^{(hkl) ext{C}}}_{^{(hkl) ext{Cr}}}/\%$		34.72			7.26			40.19	

**表 4** 25 ℃ 下石墨烯纸与铜、铬界面错配度计算 **Table 4** Calculation of disregistry between GF and Cu, Cr interfaces at 25 ℃

**表 5** 不同温度下各界面错配度计算 **Table 5** Disregistry of interfaces at different temperatures

Disregistry δ/%		Temperature (t)/°C	
Interface	25	120	800
C-Cu	31.92	31.98	32.40
C-Cr	7.26	7.24	7.21

度的增加,C-Cr界面错配度有下降的趋势,说明C 与Cr的晶格匹配度得到进一步提升,故升温有助 于增强C和Cr的界面结合。而升温对C-Cu界面 结合影响复杂,C与Cu的点阵错配度增大,即二 者的晶格匹配度降低,但热处理过程发生的元素 扩散,如图3、图4所示,表明对C-Cu界面结合仍 有一定的改善效果。

从金属二元系相图角度出发,C-Cu相图<sup>[30]</sup>是 没有中间相的简单共晶体,如图7(A)所示,且C在 Cu中的溶解度极限极低(在熔化温度下,C在固态 Cu 中的原子分数仅为 0.03%),表明石墨烯纸与 Cu 之间只是机械互锁结合,界面强度很低,故热处 理虽发生元素扩散,但对二者的界面结合影响微 弱。图 7(B)为 C-Cr 相图<sup>[30]</sup>,在 1579 ℃,C 含量约为 3.6wt.%时,将发生共晶反应生成碳化物 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>,表 明升高一定温度,C 和 Cr 形成的碳化物将使石墨 烯纸与铬镀层的界面结合更加紧密。

错配度计算和相图分析表明,C与Cr界面的 晶格匹配度高,石墨烯纸与Cr通过电沉积实验得 到的复合镀层界面结合力相比于石墨烯纸与Cu



图 7 C-Cu 相图(A)和 C-Cr 相图(B)<sup>[31]</sup> Figure 7 Phase diagram of C-Cu (A) and C-Cr (B)<sup>[31]</sup>

复合镀层的界面结合力高,且随着温度升高,不仅 C-Cr 界面错配度减小,C 和 Cr 还发生化学反应, 形成的碳化物将进一步增强界面结合。

## 5 结 论

本文以纯铜片和 DSA 为阳极,石墨烯纸为阴极,使用电沉积法成功制备了石墨烯纸-Cu 和石墨 烯纸-Cr 复合材料,证明了利用电沉积实验获得石 墨烯纸-金属复合材料以改善石墨烯纸综合性能的 可行性,但其界面结合仍需进一步改善。采用扫描 电镜观察复合材料微观形貌,尤其是横截面,发现 石墨烯纸与 Cr 的界面结合要优于 Cu,并利用二维 错配度理论分析得出,界面二维错配度值小以及 界面处易形成化合物,越有利于石墨烯纸与金属 的界面结合。在石墨烯纸表面直接电沉积金属制 备复合材料,成本低,操作简便,在提高石墨烯纸 综合性能方面有巨大潜能。

## 参考文献(References):

- Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.
- [2] Lee C, Wei X D, Kysar J W, Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. Science, 2008, 321(5887): 385-388.
- [3] Wang Y, Song Y, Zhang X Y, Ma Y F, Liang J J, Chen Y S. Room-temperature ferromagnetism of graphene[J]. Nano



Lett., 2009, 9(1): 220-224.

- [4] Yagi Y, Briere T M, Sluiter M H F, Kumar V, Farajian A A, Kawazoe Y. Stable geometries and magnetic properties of single-walled carbon nanotubes doped with 3d transition metals: A first-principles study[J]. Phys. Rev. B, 2004, 69(7): 075414.
- [5] Zhao Z Z(赵真真), Ni W B(倪文彬), Gao N Y(高能越), Wang H B(王洪波), Zhao J W(赵健伟). Effects of graphene on the electrochemical behaviors of Ni(OH)<sub>2</sub> as supercapacitor material[J]. J. Electrochem.(电化学), 2011, 17(3): 292-299.
- [6] Hang L F, Zhao Y, Zhang H H, Liu G Q, Cai W P, Li Y, Qu L T. Copper nanoparticle@graphene composite arrays and their enhanced catalytic performance[J]. Acta Mater., 2016, 105: 59-67.
- [7] Huang G, Wang H, Cheng P, Wang H Y, Sun B, Sun S, Zhang C C, Chen M M, Ding G F. Preparation and characterization of the graphene-Cu composite film by electrodeposition process[J]. Microelectron. Eng., 2016, 157: 7-12.
- [8] Hou Y C(侯永超), Huang L J(黄林军), Wang Y X(王彦 欣), Tang J G(唐建国), Liu J X(刘继宪), Wang Y(王瑶), Jiao J Q(焦吉庆), Wang W(王薇), Zhao Y C(赵运超). Preparation of graphene/silver hybrid materials and research of Raman enhanced performance[J]. Appl. Chem. Ind.(应用化工), 2016, 45(5): 806-809.
- [9] Zhao Y R(赵亚茹), Li Y(李勇), Li H(李焕). Research progress of graphene reinforced copper matrix composites
   [J]. Surf. Technol.(表面技术), 2016, 45(5): 33-40.
- [10] Niu Z Q, Chen J, Hng H H, Ma J, Chen X D. A leavening strategy to prepare reduced graphene oxide foams[J].

Adv. Mater., 2012, 24(30): 4144-4150.

- [11] Pham V H, Cuong T V, Hur S H, Shin, E W, Chung J S, Kim E J. Fast and simple fabrication of a large transparent chemically-converted graphene film by spray-coating [J]. Carbon, 2010, 48(7): 1945-1951.
- [12] Shuai X R(帅骁睿), Yang S L(杨仕玲), Yang H C(杨 化超), Wu S H(吴声豪), Duan L P(段良平). Research on the penetration an electrochemical energy storage of graphene paper electrode for supercapacitor[J]. NCM(化 工新型材料), 2019, 47(1): 124-127.
- [13] Gwon H, Kim H, Lee K U, Seo D H, Park Y C, Lee Y S, Ahn B T, Kang K. Flexible energy storage devices based on graphene paper[J]. Energy Environ. Sci., 2011, 4(4): 1277-1283.
- [14] Dai Y, Cai S D, Yang W J, Gao L, Tang W P, Xie J Y, Zhi J, Ju X M. Fabrication of self-binding noble metal/ flexible graphene composite paper[J]. Carbon, 2012, 50(12): 4648-4654.
- [15] Zan X. Flexible electrochemical biosensors based on interfacially assembled metal nanocrystals and graphene paper[D]. Singapore: Nanyang Technological University, 2016.
- [16] Wang Z, Mao B Y, Wang Q L, Yu J, Dai J X, Song R G, Pu Z H, He D P, Wu Z, Mu S C. Ultrahigh conductive copper/large flake size graphene heterostructure thin-film with remarkable electromagnetic interference shielding effectiveness[J]. Small, 2018, 14(20): 1704332.
- [17] Kirihata K, Arai S, Uejima M, Hirota M. Fabrication of copper/single-walled carbon nanotube composite plating films by electrodeposition [J]. J. Radiol., 2015, 89(10): 1450.
- [18] Danilov F I, Protsenko V S, Gordiienko V O, Kwon S C, Lee J Y, Kim M. Nanocrystalline hard chromium electrodeposition from trivalent chromium bath containing carbamide and formic acid: Structure, composition, electrochemical corrosion behavior, hardness and wear characteristics of deposits[J]. Appl. Surf. Sci., 2011, 257(18): 8048-8053.
- [19] Cheng T(程韬), Jia J G(贾建刚), Ma Q(马勤), Ji G S (季根顺), Guo T M(郭铁明). Deposition of homogeneous

copper layer on short carbon fibers using electrochemical method[J]. T. Mater. Heat Treat., 2014, 35(9): 167-171.

- [20] Gao H C, Wang Y X, Xiao F, Ching C B, Duan H W. Growth of copper nanocubes on graphene paper as free-standing electrodes for direct hydrazine fuel cells[J]. J. Phys. Chem. C, 2012, 116(14): 7719-7725.
- [21] Wang P(王鹏), Li C R(李长荣), Liu R(刘然), Shi S (师帅). Calculation of disregistry degree of *e*-Cu precipitation induced by rare earth inclusion in steel[J]. J. Chin. Soc. Rear Earth.(中国稀土学报), 2018, 36(3): 314-318.
- [22] Song Q(宋琴), Wu J W(武俊伟), Zhang H(张辉), Du C W(杜翠薇). Performance of Ti-based dimensionally stable anode for chromium plating application[J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot.(中国腐蚀与防护学报), 2013, 33(6): 507-514.
- [23] Bramfitt B L. The effect of carbide and nitride additions on the heterogeneous nucleation behavior of liquid iron [J]. Metall. Trans., 1970, 1(7): 1987-1995.
- [24] Shi R X(师瑞霞), Yang R C(杨瑞成), Zhou C H(周春 华), Yin Y S(尹衍升), Ma L P(马来鹏). The relationship between lattice constants and temperature in EET[J]. J. Shanghai. Univ. -Eng. Sci.(山东大学学报: 工学版), 2004, 34(5): 5-8,98.
- [25] Gómez M A, Romero J, Lousa A, Esteve J. Tribological performance of chromium/chromium carbide multilayers deposited by r.f. magnetron sputtering[J]. Surf. Coat. Technol., 2005, 200(5-6): 1819-1824.
- [26] Qin Z B, Luo Q, Zhang Q, Wu Z, Liu L, Shen B, Hu W B. Improving corrosion resistance of nickel-aluminum bronzes by surface modification with chromium ion implantation[J]. Surf. Coat. Technol., 2018, 334: 402-409.
- [27] Cao T C(曹天赐). Research on the performance and mechanism of lithium metal-graphene paper composite anode [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2019.
- [28] Yu Y N(余永宁). Materials science[M]. Beijing: Higher Education Press(高等教育出版社), 2006: 777-781.
- [29] Chen W R(陈蔚然). Crystal structure of graphite[J]. Carbon Tech.(炭素技术), 1990, 4: 39-40.
- [30] Zhang H H(张恒华). Metal binary system phase diagram manual[J]. Heat Treat.(热处理), 2010, 25(1): 78.

## A Preliminary Study on Graphene Film-Metal Composites Prepared by Electrodeposition

Shuang-Juan Liu<sup>1</sup>, Hai-Jing Wang<sup>2\*</sup>, Jing Guo<sup>1\*</sup>, Peng-Cheng Wang<sup>2</sup>, Hao Zhou<sup>1</sup>, Cai Meng<sup>2</sup>, Han-Jie Guo<sup>1</sup>

(1. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100089, China; 2. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Graphene film (GF) has excellent electrical and thermal conductivity, but low strength and hardness. In order to obtain good comprehensive mechanical properties to improve the practical value of GF, the concept of preparing GF-metal composite materials was proposed. This work was conducted to preliminarily study the feasibility of using electrodeposition method to prepare GF-metal composites. Two kinds of composites, GF-Cu and GF-Cr, were successfully prepared by using GF as the cathode, and pure Cu and DSA (Dimensionally Stable Anode) as the anodes, respectively, with applying DC power externally. Employing certain electrochemical parameters, the cation in the electrolyte moved towards the cathode directionally. Meanwhile, the interface bonding between GF and electrodeposited metals was investigated. The surface morphology and cross-section characterization of the composites by scanning electron microscopy showed that the interface bonding of the GF-Cr composite was tighter than that of the GF-Cu composite. In addition, two-dimensional disregistry analyses were performed for the GF and metals coating interface bonding. Through calculation and analysis, the disregistry of the (110) surface on Cr is 7.26%, while that of the (111) surface on Cu is 31.92% at the (0001) surface of C and at room temperature, indicating that the lattice matching degree of C and Cr is better than that of C and Cu, which is consistent with the experimental results. As the temperature increased, the disregistry value of C-Cr interface decreased, that is, increasing the temperature is conducive to the increase of lattice matching of both. The C-Cr binary phase diagram also showed that the carbide generated by the reaction of C and Cr would further enhance the interface bonding. The effect of heating on the C-Cu interface bonding was more complicated. The results of heat treatment experiments showed that the heating increased the diffusion distance of C element to the copper coating, while the disregistry value of C-Cu interface increased with the increase of temperature. However, the interface bonding of GF and Cu still needs to be improved.

Key words: electrodeposition; graphene film; two-dimensional disregistry; Cu; Cr