



石墨烯/铜复合材料的制备与摩擦性能测试

卢晓通¹, 张志刚¹, 罗洪杰¹, 穆永亮¹, 杜昊²

(1. 东北大学 冶金学院, 沈阳 110819;

2. 中国科学院 金属研究所, 沈阳 110015)

摘要:以化学镀结合粉末冶金法制备石墨烯/铜基复合材料(Cu@rGO/Cu)。为了改善石墨烯(rGO)在铜基体中的分散性以及两者之间的可润湿程度,首先采用化学镀工艺制备镀铜石墨烯(Cu@rGO),并通过 SEM 和 XRD 对镀层形貌和物相组成进行检测分析。为了检验 Cu@rGO/Cu 复合材料的摩擦性能,对 Cu@rGO/Cu 复合材料摩擦性质进行测试。结果表明:Cu@rGO 表面均匀镀覆一层铜并附着粒径约为 50 nm 的纳米铜颗粒,rGO 的褶皱结构以及化学镀的预处理过程有利于纳米铜颗粒长大。呈网状结构的镀铜 rGO 可以很好的释放掉因摩擦而产生的应力集中,形成 C—Cu 力转移体系,保护摩擦表面;同时散落在 rGO 表面的纳米铜颗粒,在摩擦过程中类似于许多“滚动轴承”,有效地改善复合材料的摩擦性能。

关键词:石墨烯;化学镀;粉末冶金;摩擦性能

文章编号: 1004-0609(2019)-01-0066-08

中图分类号: TB333

文献标志码: A

石墨烯是 SP² 碳原子紧密堆积形成的六边形蜂窝状结构的二维晶体材料,厚度仅 0.3345 nm^[1]。石墨烯是构建富勒烯、碳纳米管、石墨等 SP² 杂化碳同素异形材料的基本组成部分^[2]。2004 年英国曼彻斯特大学的 NOVOSELOV 等^[1]采用机械剥离法首次成功制备出了单层石墨烯,也由此推翻了科学界关于理想的二维晶体材料由于热力学不稳定性而难以在室温下存在的推论。石墨烯是目前所发现的最薄且最坚硬的材料之一,具有巨大的比表面积,可达 2630 m²/g^[3],同时拥有优异的电学性能^[4](高导电率)和热学性能(超高热导率及较低热膨胀系数)^[5]、极高的弹性模量和抗拉强度^[6-7]。因此,石墨烯在电子芯片、晶体管、透明电极、界面导热材料、多级电容器、太阳能电池、生物器件、抗菌材料等方面有非常广泛的应用前景^[8]。本研究通过化学镀和粉末冶金工艺制备石墨烯/铜复合材料,探讨了通过对石墨烯表面金属化处理,改善其作为复合材料添加体材料时分散性和润湿性的可行性。通过对复合材料摩擦性能进行研究,为石墨烯/铜基复合材料在轴承、轴瓦以及列车电刷等减摩耐磨材料领域应用的可能性做出讨论。

近年来,石墨烯/金属复合材料成为研究的热点,主要分为石墨烯负载纳米金属颗粒复合材料及石墨烯

增强金属基复合材料两大类^[9]。纳米金属颗粒具有极高的表面能而极易发生团聚,在复合材料的制备过程中很难均匀地分散在基体之中。而石墨烯作为负载纳米金属颗粒的模板,由于表面存在的缺陷以及起伏的褶皱,可以有效地分隔相近的纳米金属颗粒,起到防止团聚的作用。乔玉林等^[10]以膨胀石墨和纳米 Fe₃O₄ 为原料,采用液相超声直接剥离法制备出石墨烯负载纳米 Fe₃O₄ 复合材料;摩擦磨损性能研究表明,石墨烯负载纳米 Fe₃O₄ 复合材料可以有效地改善纯水作为摩擦介质的摩擦磨损性能;与纯水相比,其摩擦因数和磨损体积分别降低了 26.7%和 35.4%。季振源等^[11]采用水合肼液相还原法制备了石墨烯/铁铂合金催化剂复合材料;催化性能研究结果表明,石墨烯/铁铂合金复合材料催化剂能有效提高甲醇氧化的催化活性,抗中毒能力较强。由于减少了贵金属 Pt 的负载量,可以降低燃料电池的生产成本,在甲醇燃料电池中具有很好的应用前景。MINA 等^[12]以 Al6061 和石墨烯粉末为原料,采用半固态烧结法制备石墨烯增强铝基复合材料,并研究了球磨时间对复合材料的影响;结果表明,石墨烯在复合材料中可以起到阻碍或者延缓微裂纹扩展的作用,随着球磨时间的不断增加,石墨烯在铝基体中的分散程度逐渐增高,同时使石墨烯的层数

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(51174060, 51301109)

收稿日期: 2017-11-21; **修订日期:** 2018-01-24

通信作者: 罗洪杰, 教授, 博士; 电话: 13940221009; E-mail: luohj@smm.neu.edu.cn

也相应有所减小。当球磨时间为 90 min, 石墨烯含量为 1% 时, 石墨烯增强铝基复合材料的弯曲强度比 Al6061 基体的弯曲强度提高了 34%。此外, 李彬^[13]采用球磨和烧结的方法, 将氧化石墨烯和纳米铜粉混合制备得到石墨烯增强铜基复合材料; 实验研究发现, 当铜颗粒的粒径为 500 nm 的时候, 复合材料的压缩屈服强度仅为 70.22 MPa, 并通过 SEM 观察到材料断口有大量碳块存在, 说明制备过程中氧化石墨烯发生严重的团聚, 从而降低复合材料的压缩强度。同时, 中南大学 LI 等^[14]采用热挤压法制备了铜-石墨烯纳米片复合材料和铜-石墨复合材料, 并对比了两种复合材料的力学性能和摩擦性能; 实验结果表明, 与铜-石墨复合材料相比, 铜-石墨烯纳米片复合材料拥有更优异的力学性能, 以及较高的耐磨性和较低的摩擦因数。从上述工作可知, 石墨烯表面负载纳米金属颗粒复合材料的制备已经取得了相应的成果。但是, 在石墨烯增强金属基复合材料制备中, 石墨烯在金属基体中的分散性以及其与金属基体的润湿性一直是人们密切关注的焦点。

基于已有的研究基础和解决现存的问题, 本研究以氧化还原石墨烯为原料制备石墨烯/铜复合材料。为了提高 rGO 在铜基体中的分散性以及改善 rGO 和铜基体之间的润湿性, 采用化学镀工艺制备在 rGO 表面负载纳米铜颗粒, 并利用 XRD、FESEM 对 Cu@rGO 进行结构表征。设计摩擦实验对 Cu@rGO/Cu 复合材料的摩擦性能进行测试, 分析 Cu@rGO 的添加量对 Cu@rGO/Cu 复合材料的摩擦性能影响。

1 实验

1.1 镀铜石墨烯的制备

本研究采用的石墨烯为常州第六元素材料科技股份有限公司生产的氧化还原石墨烯。化学镀具体工艺如下: 将 2 g 氧化还原 rGO 加入 500 mL 浓度为 20 g/L 的 SnCl₂ 和 20 mL/L 的 HCl 混合溶液中煮沸 5 min, 反复洗涤至中性后加入到 200 mL 银氨溶液中室温机械搅拌 4 min, 反复洗涤至中性后进行化学镀。化学镀液以硫酸铜为主盐, 甲醛为还原剂, EDTA 与酒石酸钾钠为络合剂, 2,2-联吡啶与亚铁氰化钾为稳定剂, 具体组成如表 1 所列。采用水浴方式维持化学镀温度在 40 °C, 采用氢氧化钠溶液调节镀液 pH 值在 12.5~13 之间, 并机械搅拌 30 min。反应完成后, 将得到 Cu@rGO 洗涤并真空干燥^[15]。化学镀铜的反应原理见如下方程式:

表 1 化学镀铜的镀液成分

Table 1 Composition of the plating solution

Bath composition	Content/(g·L ⁻¹)
CuSO ₄ ·5H ₂ O	16
EDTA·2Na	65
C ₄ H ₄ KNaO ₆	500
2,2'-Bipyridyl	1
Potassium ferrocyanide	1
HCHO	16



1.2 石墨烯/铜复合材料的制备

以制备得到的 Cu@rGO 和电解铜粉 (<58 μm) 为原料, 采用粉末冶金法制备 Cu@rGO/Cu 复合材料。用分析天平按比例 (Cu@rGO 质量分数分别为 1.5%、3%、4.5%) 称取相应质量的 Cu@rGO 和电解铜粉装入混料罐, 混粉 5 h 以上, 得到添加 rGO 在铜基体中均匀分布的混合粉末。随后, 将混合得到的粉体装入直径分别为 10 mm、30 mm 的圆柱形模具以及长 60 mm 宽 12 mm 的长条形模具中, 采用 YES-2000 型数显式压力试验机对粉末进行单轴向冷压, 压制过程中升压速率 2 kN/s, 最大压强为 200 MPa, 保压时间为 15 min。最后, 将预制坯放入 KSL1600X 气氛保护高温烧结炉中, 并在真空环境下对 Cu@rGO/Cu 复合预制坯进行烧结, 烧结最高温度为 950 °C, 保温时间为 300 min。试样的制备流程示意图如图 1 所示。

1.3 表征测试方法

采用德国蔡司 Ultra Plus 型场发射扫描电镜对 rGO 及 Cu@rGO 的微观形貌进行分析; 采用荷兰 PANalytical X'Pert Pro 型粉末 X 射线衍射仪对 rGO 及 Cu@rGO 的物相进行分析。

采用 MMU-5G 屏显示高温端面摩擦磨损试验机对不同 Cu@rGO 含量的 Cu@rGO/Cu 复合材料的摩擦性能进行测试, 并采用 SEM 对磨损表面的微观形貌和元素进行观察分析; 根据摩擦实验设备要求制备外径 54 mm, 内径 38 mm, 高度为 6 mm 的圆环形摩擦试样, 在室温下, 用 45# 淬火钢为对磨材料, 采用 70N 的压力, 以干摩擦的形式对样品进行 1 h 的摩擦实验。实验中按照 Cu@rGO 的添加量把样品分为 4 组, (分别为无添加(S1 组), 1.5%(S2 组), 3%(S3 组)以及 4.5%(S4 组))进行摩擦性能的测试。采用 SEM 形貌观察和 EDS 元素分析对磨损表面状态进行分析, 并采用日本津岛公司的 OLS4100 3D 测量激光共聚焦扫描显

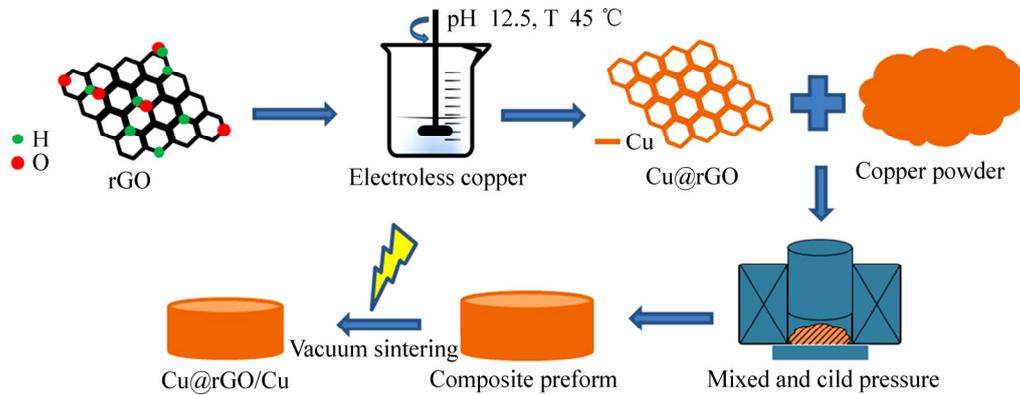


图1 试样制备流程图

Fig. 1 Flow diagram of sample preparation

显微镜对磨损表面的粗糙度进行测定。并采用HXD-1000TMC/LCD显微硬度试验机对4组试样的显微硬度分别进行测试。

2 结果与讨论

2.1 氧化还原石墨烯的微观形貌

图2所示为在无水乙醇中超声分散后的rGO的FESEM像。从图2中可以清晰看到rGO呈片状，表面光滑并且具有大量的褶皱结构；同时看到rGO片互相叠合在一起，这是由于rGO表面的含氧官能团之间产生氢键，氢键产生相互作用，像粘合剂一样使rGO片层之间互相叠合^[16]。

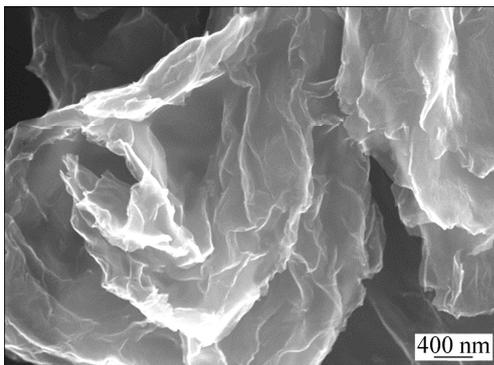


图2 石墨烯的FESEM像

Fig. 2 FESEM image of rGO

2.2 镀铜石墨烯的微观形貌分析

本研究中采用FESEM和EDS对Cu@rGO进行微观形貌观察以及元素分析，如图3和4所示，图4所示为图3(c)微区的EDS元素分析图。从图3(a)中可以

看出，rGO表面完全被铜覆盖。在图3(b)和(c)所示分别为图3(a)中不同负载铜颗粒形貌的高倍图，两处均可以观察到Cu@rGO表面上均匀分散着尺寸约50 nm的纳米铜颗粒。如图3(b)所示，Cu@rGO表面的褶皱起伏处均匀分散着纳米铜颗粒，并且生成一定数量、尺寸为200 nm左右的纳米铜颗粒团簇，表明rGO表面的褶皱结构可以给纳米铜颗粒的形核提供足够的能量，从而在这个区域产生纳米铜颗粒的集簇。图3(c)所示为rGO表面的平整区域的镀铜形貌，可以看出除了在整个表面形成完整的铜镀层之外，部分区域也产生明显的纳米铜颗粒集簇。这可能是由于rGO的化学镀预处理在其表面产生了很多活性点，活性点多的区域(如图4中Ag元素分布图的圆圈区域)优先成为纳米铜的形核点，而先形核长大的铜颗粒又会作为后面还原出来的铜的形核点，从而形成铜集簇。

形貌分析可知，褶皱结构和预处理颗粒可以促进铜颗粒的形核，并有利于部分区域铜颗粒的长大形成团簇结构，有效地提高了Cu@rGO表面的载铜量。通过增重分析得知化学镀制备的Cu@rGO比化学镀前质量增加66.67%。从图4中可以发现，rGO表面均被铜完全覆盖，在表面形成一层铜镀层，并附着大量的纳米铜颗粒。此外，Ag元素分布在rGO表面，成为化学镀活性中心，促进Cu的形核，有利于在rGO表面均匀镀上金属铜。

2.3 X射线衍射分析

图5所示为rGO和Cu@rGO的XRD谱。在rGO的XRD谱中，在 $2\theta=26.19^\circ$ 处检测到石墨烯的特征峰。而在 2θ 值为 31.69° 、 42.11° 、 43.81° 和 50.99° 检测到了非石墨烯结构的杂质C峰，这是由于制备过程中强氧化剂和还原剂的作用，得到的rGO具有一定的结构

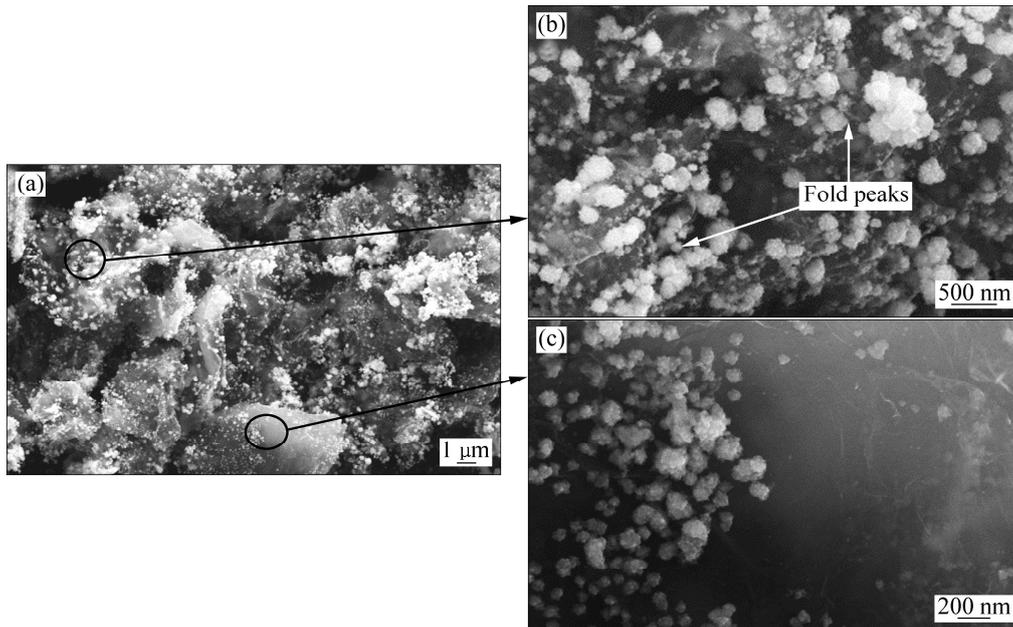


图 3 Cu@rGO 的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of Cu@rGO: (a) Low magnification; (b) Fold area; (c) Flat area

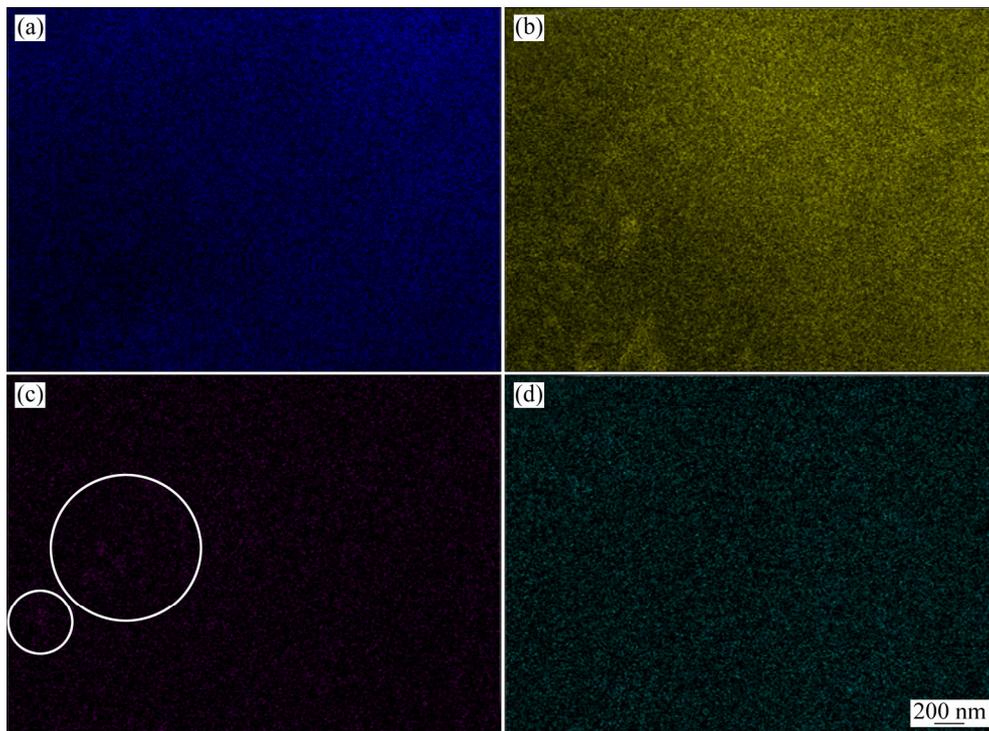


图 4 Cu@rGO 的 EDS 分析

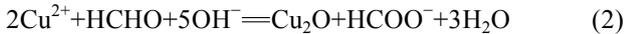
Fig. 4 EDS analysis of Cu@rGO: (a) C; (b) Cu; (c) Ag; (d) Sn

缺陷。

在 Cu@rGO 可以看出 Cu@rGO 在 2θ 值为 42.8° 、 50.7° 、 74.3° 处具有尖锐规整的 3 个峰, 分别对应铜晶体的 (111)、(200)、(220) 3 个晶面, 体现出铜晶体的面

心立方结构^[17]。由于还原得到的铜颗粒为纳米级, 因而上述 3 个衍射峰峰宽变宽^[18], 但特征峰的位置未见明显的偏移, 说明铜颗粒附着在 rGO 表面, 并没有发生晶格变化, 保证了铜的晶格特性。此外, 在 2θ 为

36.62°、61.57°和 77.54°处出现 Cu_2O 的特征峰, 这主要是化学镀过程中发生了如下副反应:



与 rGO 相比, $\text{Cu}@r\text{GO}$ 的 XRD 谱中的杂质 C 峰明显弱化, 说明化学镀过程中 rGO 表面存留的结构缺陷得到了一定修复。在 $2\theta=26.19^\circ$ 处检测到石墨烯的特征峰强度明显减弱, 一方面是由于 $\text{Cu}@r\text{GO}$ 表面覆盖一层铜镀层, 另一方面 rGO 在 $\text{Cu}@r\text{GO}$ 中的均匀分布也可能导致石墨烯(002)面的特征峰强度减弱甚至消失^[19]。

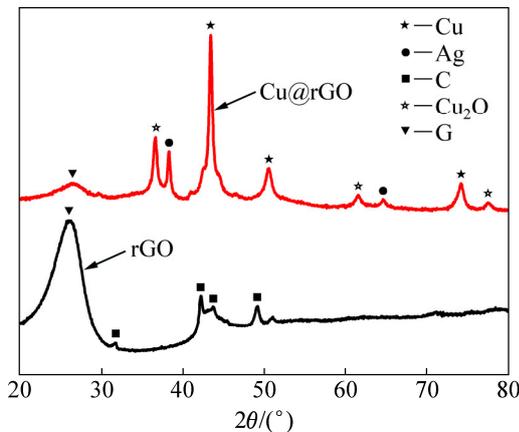


图5 rGO 和 $\text{Cu}@r\text{GO}$ 的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of rGO and $\text{Cu}@r\text{GO}$

2.4 石墨烯/铜复合材料的显微硬度

图 6 所示为不同 $\text{Cu}@r\text{GO}$ 含量不同的 $\text{Cu}@r\text{GO}/\text{Cu}$ 复合材料的显微硬度值。从图 6 中可以看出随着加入 $\text{Cu}@r\text{GO}$ 的含量增加, 复合材料的硬度呈现先升高后下降的趋势。当 $\text{Cu}@r\text{GO}$ 含量较少时, $\text{Cu}@r\text{GO}$ 均匀分散在铜基体中的时候, 根据“位错强

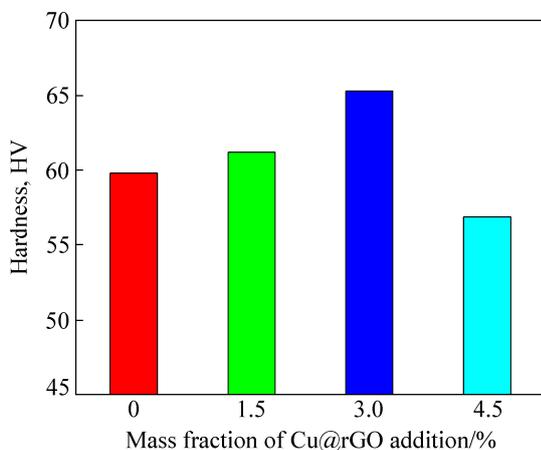


图6 复合材料的显微硬度

Fig. 6 Microhardness of composites

化”理论, $\text{Cu}@r\text{GO}$ 可以有效地阻碍位错的运动, 并且可以作为加入的硬质点起到钉扎位错的作用, 从而使复合材料得到强化; 随着 $\text{Cu}@r\text{GO}$ 添加量的增加达到 3%时, 这种作用更加明显, 复合材料的硬度随之得到进一步提高达到 65.3HV; 但是, 当 $\text{Cu}@r\text{GO}$ 的添加量进一步提高, $\text{Cu}@r\text{GO}$ 类似于“第二相”存在于铜晶界处, 这会阻碍在烧结过程相邻铜颗粒之间的结合, 从而降低了材料的显微硬度; 而且, 在镀铜石墨烯含量不断增加时, 基体中单位体积之内的石墨烯片层也会增多, 烧结过程中在范德华力的作用下石墨烯发生团聚, 也会使材料的硬度降低。

2.5 镀铜石墨烯含量对石墨烯/铜复合材料摩擦性能的影响

图 7 所示为不同 $\text{Cu}@r\text{GO}$ 添加量的 4 组试样磨痕表面的 SEM 像, 可以清晰地看到, 复合材料的磨痕表面随着 $\text{Cu}@r\text{GO}$ 添加量的变化, 微观形貌有着明显的不同。

纯铜试样和 45# 淬火钢对磨之后, 表面显示的粗糙区域主要呈现大小不等的结疤(如图 7(a)所示), 说明在摩擦过程中, 试样表面未形成良好的保护膜, 试样和对磨材料在某些点的局部高压下, 反复对磨产生的应力无法释放, 在温度升高时产生粘附和局部“冷焊”, 发生了以微切削剥离为主要形式的黏着磨损。试样 S2 表面形貌照片(见图 7(b))中的结疤状磨痕明显减少, 伴随着少量竖条的犁沟状磨痕的生成, 说明试样 S2 在与摩擦副对磨过程中, 应力集中的到改善, 发生了部分以硬质点划擦为主磨粒磨损, 形成了以黏着磨损为主, 磨粒磨损为辅的表面磨损机制; 当复合材料中 $\text{Cu}@r\text{GO}$ 添加量增加到 3%时, 试样 S3 的表面磨痕形貌(见图 7(c))变为十分规整的竖条犁沟状磨痕, 几乎看不到结疤状的磨痕和粗糙的区域, 说明 $\text{Cu}@r\text{GO}$ 加入铜基体后可以有效改善在摩擦过程中的应力集中, 使复合材料的摩擦性质更加稳定, 耐磨性更好。然而, 随着 $\text{Cu}@r\text{GO}$ 添加量的进一步提高, 复合材料的磨痕表面重新出现了结疤状的磨痕, 说明 $\text{Cu}@r\text{GO}$ 的含量过高反而会损害复合材料的摩擦性能。

图 8 所示为不同含量的 $\text{Cu}@r\text{GO}$ 在复合材料中形貌的 SEM 像。

图 8(a)所示为当 $\text{Cu}@r\text{GO}$ 含量为 3%时, 复合材料断面照片中 $\text{Cu}@r\text{GO}$ 的形貌。从图 8(a)中可以看出 $\text{Cu}@r\text{GO}$ 在复合材料中存在的形貌, 依然保留了 rGO 二维片层的网状结构。同时表面的铜颗粒在经过烧结之后形成了许多粒径 200 nm 左右的铜颗粒, 均匀的散落在 rGO 上。结合磨痕表面形貌可以分析, $\text{Cu}@r\text{GO}$

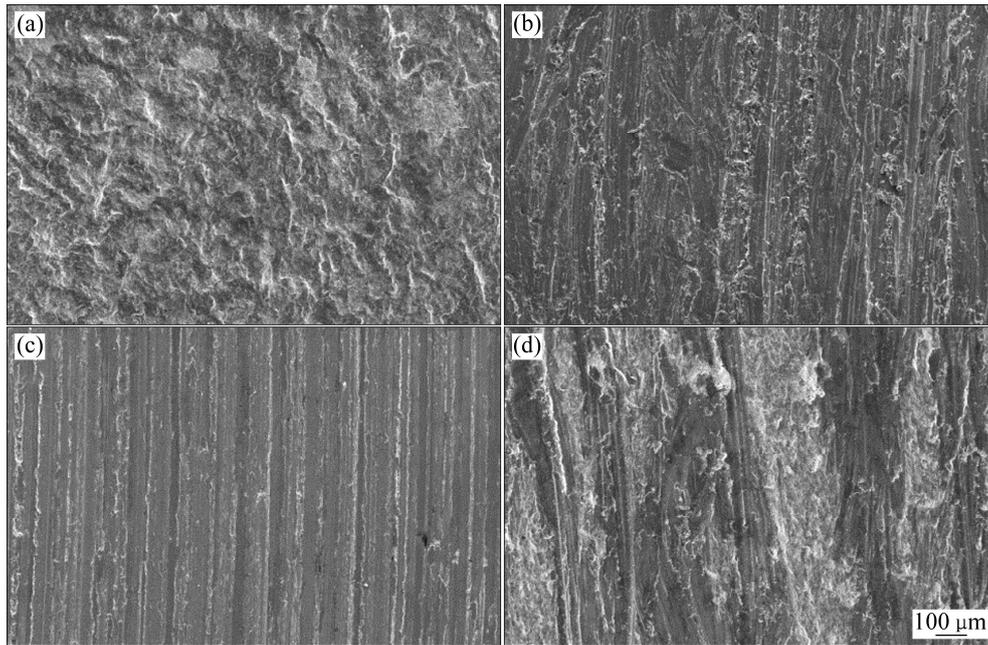


图 7 不同 Cu@rGO 添加量的摩擦试样磨损表面 SEM 像

Fig. 7 SEM images of worn surfaces of specimens with different contents of Cu@rGO: (a) Without Cu@rGO addition; (b) 1.5%; (c) 3% (d) 4.5%

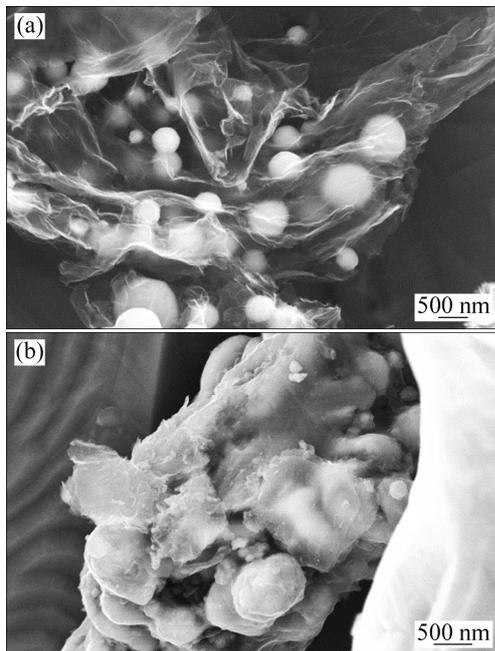


图 8 不同添加量的 Cu@rGO 在复合材料中的 SEM 像

Fig. 8 SEM images of Cu@rGO with different addition contents in copper matrix: (a) 3%; (b) 4.5%

的加入对复合材料的摩擦性能有两方面的影响: 一方面在摩擦实验中由于和对磨材料的剧烈作用产生了很大的应力集中, rGO 的网状结构会将铜基体上的应力集中以应变的形式释放掉, 形成 C—Cu 力转移体系,

从而有效的保护复合材料的表面, 改善摩擦性能; 另一方面 Cu@rGO 表面附着的纳米铜颗粒类似于微滚动轴承, 更大程度的减小摩擦因数, 使复合材料的摩擦形式主要以磨粒磨损为主, 提高摩擦性能。而当 Cu@rGO 的添加量过高达到 4.5% 时, 由于 Cu@rGO 较大的比较面积及较高的表面能使其在复合材料中发生团聚(如图 8(b)所示), Cu@rGO 无法释放掉基体的应力集中, 从而会破坏掉 C—Cu 力转移体系, 从而使复合材料的摩擦性能下降。

图 9 所示为实验所测得的 4 组试样的摩擦因数分布图, 从误差线可知, 随着 Cu@rGO 的加入, 试样的摩擦因数变化范围逐渐变小, 说明 Cu@rGO 的加入可以使铜基复合材料的摩擦性能更加稳定; 同时, 随着 Cu@rGO 添加量的增加, 复合材料的摩擦因数呈现先减小后升高的趋势。当 Cu@rGO 的含量为 3% 时, 复合材料的摩擦因数最小为 0.28。这个结果和形貌分析结果相一致。

采用激光扫描共聚焦显微镜对四组试样磨损表面的粗糙度曲线进行测试, 如图 10 所示。可以看到试样 S1 的粗糙度最大, 达到了 $3.2 \mu\text{m}$ 。加入 Cu@rGO 后, 磨损表面粗糙度变小, 当 Cu@rGO 的含量为 3% 时, 表面粗糙度为 $1.8 \mu\text{m}$; 同时看到所测得的表面粗糙度中, 试样 S1 的粗糙度变化范围最大, 说明纯铜试样的摩擦性能不稳定, 而 Cu@rGO 的加入可以使磨损表

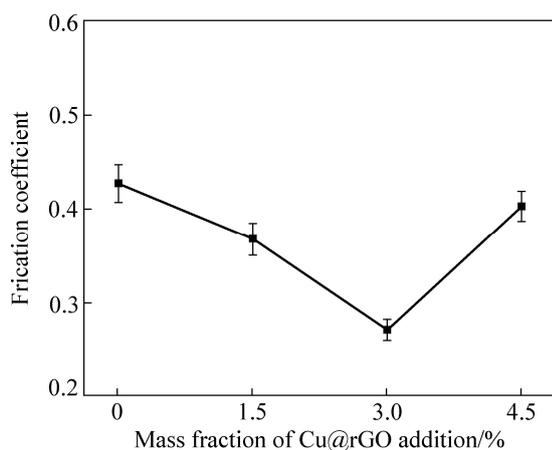


图9 四组摩擦试样的摩擦因数

Fig. 9 Friction coefficients of four sets of specimens

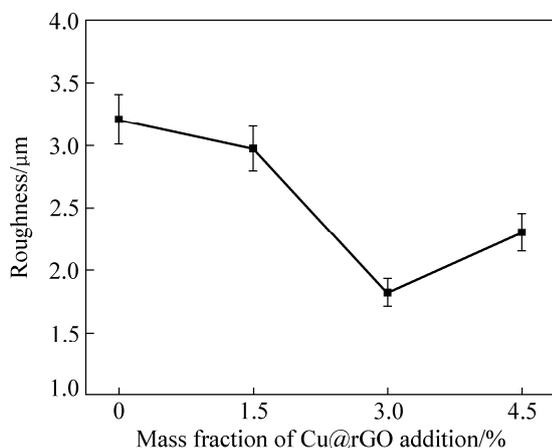


图10 四组试样磨损表面粗糙度

Fig. 10 Roughness of worn surfaces of four sets of specimens

面粗糙度的变化范围缩小, 得到摩擦性能稳定的复合材料。

通过对不同含量 Cu@rGO 的复合材料的摩擦性能进行实验探究, 可以得知在本实验范围之内, 当 Cu@rGO 的含量达到 3% 时, 复合材料具有最佳的摩擦性能。

3 结论

1) 以化学镀结合粉末冶金工艺制备了 Cu@rGO/Cu 复合材料。化学镀过程中 rGO 的敏化、活化预处理可形成均匀分布的 Ag 活化中心, 促进铜的均匀形核, 在 rGO 表面均匀镀覆一层铜并附着大量粒径约为 50nm 的纳米铜颗粒。rGO 的褶皱结构有利于部分纳米铜颗粒长大, 增加 Cu@rGO 中铜的含量,

Cu@rGO 中相比镀前的 rGO 质量增加 66.67%。褶皱结构和化学镀预处理对铜镀层的这种作用也为后续通过调整化学镀工艺控制铜含量的研究奠定基础。XRD 结果表明化学镀处理改变了 rGO 的物相组成。rGO 表面的杂质碳物相经过化学镀后明显弱化, 表面镀覆金属铜, 并且生成了 Cu_2O 物相。

2) 对获得的 Cu@rGO/Cu 复合材料所做的摩擦磨损试验表明, 在本实验范围之内当 Cu@rGO 的添加量为 3% 时 Cu@rGO/Cu 复合材料具有最佳的摩擦性能。在摩擦过程中附着在 Cu@rGO 表面的纳米铜颗粒就像一个“滚动轴承”, 减小了摩擦阻力; Cu@rGO 和铜基体之间形成的 C—Cu 应力转移体系, 释放掉摩擦过程中产生的应力集中, 减小了材料摩擦过程中的阻力, 保护了对磨面, 提高 Cu@rGO/Cu 复合材料的摩擦性能。

REFERENCES

- [1] NOVOSELOV K, GEIM A, MOROZOV S, 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] GEIM A, NOVOSELOV K. The rise of graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6: 183–191.
 - [3] ZHANG L, ZHANG F, YANG X, LONG G K, WU Y P, ZHANG T F, LENG K, HUANG Y, MA Y F, YU A, CHEN Y S. Porous 3D graphene-based bulk materials with exceptional high surface area and excellent conductivity or supercapacitors[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 1408.
 - [4] CHEN J H, JIANG C, XIAO S D, ISHIGAMI M, FUHRER M. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO_2 [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(4): 206–209.
 - [5] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W, CALIZO I, TEWELDEBRHAN D, MIAO F, LAU C N. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902–907.
 - [6] LEE C, WEI X, KY SAR J W, HONE J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385–388.
 - [7] DAI J, LANG M D. Preparation and mechanical properties of graphene oxide/pmma and surface-functionalized graphene/pmma composites[J]. *Acta Chimica Sinica-Chinese Edition*, 2012, 70(11): 1237–1244.
 - [8] 匡达, 胡文彬. 石墨烯复合材料的研究进展[J]. *无机材料学报*, 2013, 28(3): 235–246.
- KUANG D, HU W B. Research progress of graphene composites[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, 28(3): 235–246.

- [9] 独涛, 张洪迪, 范同祥. 石墨烯/金属复合材料的研究进展[J]. 材料导报 A, 2015, 29(2): 121-129.
DU T, ZHANG H D, FAN T X. Recent progress on graphene/metal composites[J]. Materials Review A, 2015, 29(2): 121-129.
- [10] 乔玉林, 赵海朝, 臧艳, 张庆. 石墨烯负载纳米 Fe₃O₄ 复合材料的摩擦学性能[J]. 无机材料学报, 2015, 30(1): 41-46.
QIAO Y L, ZHAO H C, ZANG Y, ZHANG Q. Tribological properties of graphene-based Fe₃O₄ nanocomposite materials[J]. Journal of Inorganic Materials, 2015, 30(1): 41-46.
- [11] 季振源. 石墨烯/金属纳米复合材料的合成与性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2011: 1-20.
JI Z Y. Synthesis and properties of graphene based metal nanocomposites[D]. Zhen Jiang: Jiangsu University, 2011: 1-20.
- [12] BASTWROS M, KIM G Y, ZHU C, ZHANG K, WANG S R, TANG X D, WANG X W. Effect of ball milling on graphene reinforced Al6061 composite fabricated by semi-solid sintering[J]. Composites Part B (Engineering), 2014, 60(1): 111-118.
- [13] 李彬. 石墨烯/铜复合材料制备及性能研究[J]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012: 14-17.
LI B. Preparation and properties of graphene/copper composites[J]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012: 14-17.
- [14] LI J F, ZHANG L, XIAO J K, ZHOU K C. Sliding wear behavior of copper-based composites reinforced with graphene nanosheets and graphite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(10): 3354-3362.
- [15] 杨连威, 刘振刚, 姚广春. 碳纤维镀铜的研究[J]. 材料科学与工艺, 2005, 13(6): 620-622.
YANG L W, LIU Z G, YAO G C. The research of depositing copper on carbon fiber[J]. Materials Science and Technology, 2005, 13(6): 620-622.
- [16] HU Q H, WANG X T, CHEN H, WANG Z F. Synthesis of Ni/graphene sheets by an electroless Ni-plating method[J]. New Carbon Materials, 2012, 27(1): 35-41.
- [17] ZHAO C, WANG J. Fabrication and tensile properties of graphene/copper composites prepared by electroless plating for structural applications[J]. Physica Status Solidi A, 2014, 211(12): 2878-2885.
- [18] CHU K, JIA C C. Enhanced strength in bulk graphene-copper composites[J]. Physica Status Solidi A, 2014, 211(1): 184-190.
- [19] ZHAO B, SONG J S, LIU P, XU W W, FANG T, JIAO Z, ZHANG H J, JIANG Y. Monolayer graphene/NiO nanosheets with two demension structure for supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(46): 18792-18798.

Preparation of graphene/copper composites and its friction performance

LU Xiao-tong¹, ZHANG Zhi-gang¹, LUO Hong-jie¹, MU Yong-liang¹, DU Hao²

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, China)

Abstract: Graphene/copper composites (Cu@rGO/Cu) were prepared by using powder metallurgy and eletroless plating. In order to improve the dispersibility and wettability of graphene (rGO) in the copper matrix, the copper-plated graphene (Cu@rGO) was fabricated by eletroless plating and characterized by SEM and XRD. Friction experiment of composite were proceeded in order to investigate the influence of the amount of Cu@rGO on the friction performance of composite. The results show that copper can be uniformly coated on the surface of rGO. The folding structure and electroless pretreatment of rGO are beneficial to promote the growth of nano-copper particles. The network structure of rGO can release the stress concentration on the copper substrate, a C—Cu force transfer system forms to protect the friction surface; in the fiction process, the nono-copper particles which scatter on the graphene surface are similar to the “rolling bearings”, effectively improve the friction properties of the composite.

Key words: graphene; electroless plating; powder metallurgy; friction performance

Foundation item: Projects(51174060, 51301109) supported by National Natural Science Foundation of China

Received date: 2017-11-21; **Accepted date:** 2018-01-24

Corresponding author: LUO Hong-jie, Tel: +86-13940221009; E-mail: luohj@smm.neu.edu.cn

(编辑 王超)