

石墨烯/SnO₂/Cu 复合材料微观组织及性能

宋美慧, 张 煜, 李艳春, 王 珏, 张伟君, 张晓臣

(黑龙江省科学院高技术研究院, 黑龙江 哈尔滨 150020)

摘 要: 采用微波水热合成法对石墨烯进行表面改性, 形成石墨烯/SnO₂ 纳米复合物, 将其用于粉末冶金法制备石墨烯/SnO₂/Cu 复合材料。采用多种分析测试手段对复合材料的微观组织及性能进行研究。结果表明, 石墨烯表面吸附的 SnO₂ 纳米颗粒不会在复合材料制备过程中脱落, 并可有效抑制石墨烯团聚, 提高复合材料的致密度、硬度和热导率等性能。制备的石墨烯/SnO₂/Cu 复合材料致密度为 91.0%, 硬度(HBW)为 1660 MPa, 热导率为 139 W/(m·°C), 远高于 Graphene/Cu 复合材料。Graphene/SnO₂/Cu 复合材料中, 界面结合良好, 无开裂和界面反应; 基体 Cu 中的刃型位错、形变孪晶以及石墨烯表面的 SnO₂ 纳米颗粒, 是导致复合材料电导率下降的主要原因。

关键词: 铜基复合材料; 石墨烯; SnO₂; 微观组织

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)11-3559-05

石墨烯作为一种新型二维平面碳质纳米材料, 具有高电子迁移率^[1, 2]、热导率^[3, 4]、杨氏模量和断裂强度^[5, 6]等优点。因此, 在高性能电子器件、复合材料、气体传感器及储能材料等领域显示出广泛的应用前景^[7-10]。在复合材料领域, 石墨烯主要用于制备石墨烯/聚合物^[11, 12]、石墨烯/陶瓷^[13]和石墨烯/金属^[14-16]等复合材料。但是由于石墨烯片层本身易堆叠、难分散, 以及其与金属性能的巨大差异等问题, 常导致石墨烯/金属复合材料组织均匀性差、复合材料的性能不理想^[17]。

SnO₂ 具有比容量高、低成本、环境友好及原料丰富等优点, 被广泛应用在能源及气敏元件领域^[18]。如在锂离子电池和超级电容领域, 它通过与石墨烯形成石墨烯/SnO₂ 复合物来提高电极材料的电化学性能^[19-22]。在电接触材料领域, SnO₂ 作为一种掺杂剂起到提高金属材料的力学性能和耐电弧烧蚀能力的作用^[23]。但是将石墨烯与 SnO₂ 共同用于金属基复合材料, 目前还少有报道。

本研究采用微波水热合成法在石墨烯表面形成 SnO₂ 纳米颗粒, 并将其用于制备石墨烯/SnO₂/Cu 复合材料。利用多种分析测试手段, 研究 SnO₂ 对复合材料的微观组织、界面状态和基本性能的影响。希望通过本研究工作, 为制备高性能石墨烯增强金属基复合材料, 研究其基本性能, 并使其得到广泛应用提供理论参考。

1 实验

采用微波水热合成法对多层石墨烯进行改性, 在其表面制备 SnO₂ 纳米颗粒。将一定比例锡源试剂(选用 SnCl₄·5H₂O)和石墨烯加入去离子水中, 经超声混合均匀; 在温度、压强、功率一定的条件下, 微波反应充分后, 离心收集黑色产物; 经水洗、冷冻干燥; 最终得到石墨烯/SnO₂ 复合物。

采用粉末冶金法制备复合材料。按石墨烯质量比 2%的比例, 将一定量的石墨烯或石墨烯/SnO₂ 复合物分别与粒径 50 μm 的电解铜粉, 在氮气保护下进行球磨混合; 再经压制成型后, 真空烧结得到石墨烯/Cu 和石墨烯/SnO₂/Cu 复合材料。

在 S4700 扫描电子显微镜(SEM)和 JEM-2100 透射电子显微镜(TEM)上观察复合材料微观组织, 透射电镜加速电压 200 kV, 相机长度 300 mm。分别利用 SOPTOP AE124J 密度测量仪、SIGMATEST 2.069 型涡流电导仪和 NETZSCH LAF 427 激光导热仪测试复合材料室温下的密度、电导率和热导率, 其中电导率和热导试样尺寸均为 Φ12.7 mm×3 mm。采用华银 HBRV 187.5 布洛维硬度计测量复合材料布氏硬度。

2 结果与讨论

2.1 石墨烯/SnO₂ 表征

收稿日期: 2017-11-15

基金项目: 国家自然科学基金资助(51401079); 黑龙江省科技成果转化引导资金项目(GC15F004); 黑龙江省科学院青年创新基金(CXMS2017GJS01)

作者简介: 宋美慧, 女, 1981 年生, 博士, 副研究员, 黑龙江省科学院高技术研究院, 黑龙江 哈尔滨 150020, 电话: 0451-87195854, E-mail: smh1980@126.com

石墨烯片层本身易堆叠难分散，当其作为增强体或改性剂用于复合材料制备时，会出现石墨烯团聚、复合材料组织不均匀、性能差等问题。图 1 为石墨烯经过微波水热合成法改性后的 SEM 照片。由图 1a 可见，石墨烯表面均匀包覆了一层 SnO₂，形成石墨烯/SnO₂ 复合物。石墨烯表面的许多缺陷和含氧官能团（如羧基、羟基和环氧基等基团），在微波水热反应过程中，为 SnO₂ 形核结晶提供化学反应点。对石墨烯表面进行高倍率观察，如图 1b 所示。结果表明，石墨烯表面形成的 SnO₂ 颗粒为纳米级，粒径分布均匀，尺寸在 40~50 nm。

SnO₂ 的晶体结构为四方晶系金红石结构， $a=0.4755\text{ nm}$ ， $b=0.4755\text{ nm}$ ， $c=0.3199\text{ nm}$ ， $\alpha=90^\circ$ ， $\beta=90^\circ$ ， $\gamma=90^\circ$ 为简单四方点阵^[24]。图 2 为改性前后，石墨烯的 TEM 照片。由图 2a 可见，未经处理的石墨烯虽然在制备 TEM 样品时经过大功率超声处理，但仍存在一定的团聚现象。而经过改性处理后(图 2b)，因纳米 SnO₂ (照片中黑色物质)提高了石墨烯的密度，使其更易于分散；虽在制样过程中经超声震荡，SnO₂ 仍紧密吸附于石墨烯表面，并与其结合良好，未发生脱落。这将有利于提高石墨烯在复合材料中的均匀分布，并改善石墨烯/SnO₂/Cu 复合材料的性能。

2.2 石墨烯/Cu 和石墨烯/SnO₂/Cu 复合材料形貌

图 3 是石墨烯/Cu 和石墨烯/SnO₂/Cu 2 种复合材料的表面 SEM 照片。由图可见，制备工艺相同时，2 种

材料中均有孔隙存在，但在石墨烯/SnO₂/Cu 内，孔隙的数量和尺寸都明显低于石墨烯/Cu。后续研究表明，复合材料内部孔隙的存在，将严重影响材料的性能。

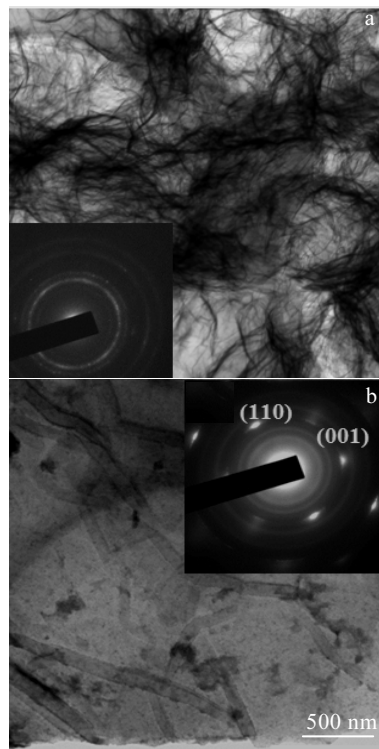


图 2 石墨烯和石墨烯/SnO₂ 的 TEM 照片及选区电子衍射花样
Fig.2 TEM images and SAED patterns of graphene (a) and graphene/SnO₂ nanocomposite (b)

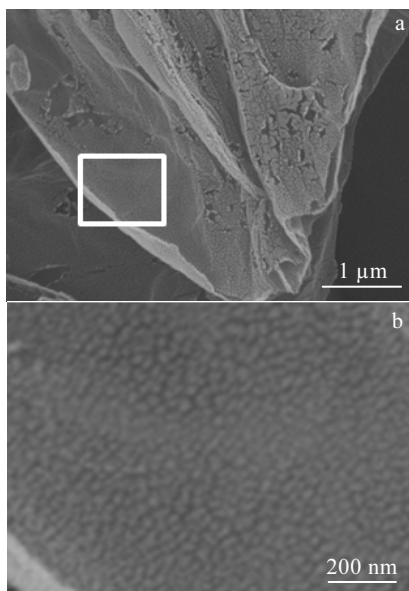


图 1 石墨烯/SnO₂ 复合物 SEM 照片

Fig.1 SEM images of graphene/SnO₂ nanocomposite: (a) low-magnification and (b) high-magnification

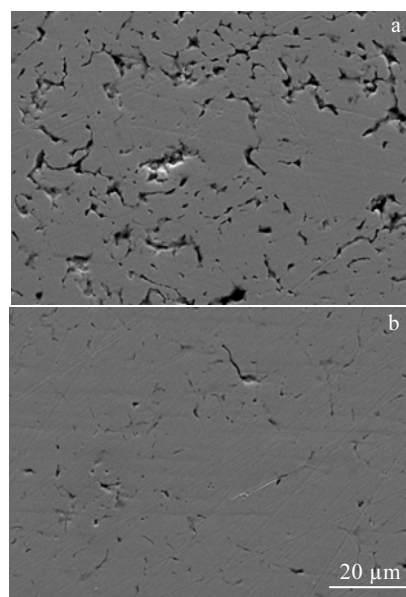


图 3 石墨烯/Cu 和石墨烯/SnO₂/Cu 复合材料 SEM 照片

Fig.3 SEM images of graphene/Cu (a) and graphene/SnO₂/Cu (b) composites

图 4 是复合材料的断口形貌。观察发现，石墨烯/Cu 复合材料中存在的大量团聚石墨烯 (如图 4a 中箭头所示区域)，导致复合材料内部出现孔隙。通过 SnO₂ 提高石墨烯密度，使其在复合材料制备的球磨混粉步骤中，更易于均匀附着在 Cu 粉表面(如图 4b 所示)，利于制备出组织均匀的复合材料，提高复合材料的致密度。由此说明，对石墨烯进行 SnO₂ 改性，可抑制石墨烯团聚，改善它在复合材料中的分散性。

2.3 石墨烯/Cu 和石墨烯/SnO₂/Cu 复合材料界面

界面是复合材料的重要组成部分，其性质直接决定了材料的性能。图 5 为 2 种复合材料中 Cu- Graphene 和 Cu-Graphene/SnO₂ 界面情况。由图 5a 和 5b 可见，复合材料界面结合良好，没有开裂现象，不存在明显的界面反应。图 5b 右上区域可观察到在石墨烯表面附着的纳米 SnO₂ 颗粒，说明微波水热合成法制备的纳米级 SnO₂ 与石墨烯结合良好，不会在复合材料制备中发生脱落。

此外，对石墨烯/Cu 复合材料的 TEM 观察发现，在界面区的石墨烯表面也随机散布着一些纳米级产物，如图 5a 右侧区域所示。图 5c 为该区域能量色散 (EDS) 谱。结果发现，主要含 Cu, C 和 O 3 种元素，这说明在制备过程中，有铜离子吸附在石墨烯表面。在高分辨率透射电镜 (HRTEM) 下(图 5d)发现，该纳米相及其细小，面间距标定表明该物质为 CuO。有研究表明，CuO 主要形成于材料制备或 TEM 样品制备

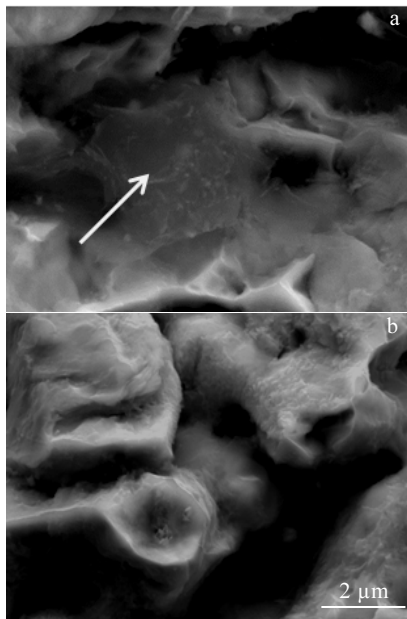


图 4 石墨烯/Cu 和石墨烯/SnO₂/Cu 复合材料断口形貌

Fig.4 Fractographs of graphene/Cu (a) and graphene/SnO₂/Cu (b) composites

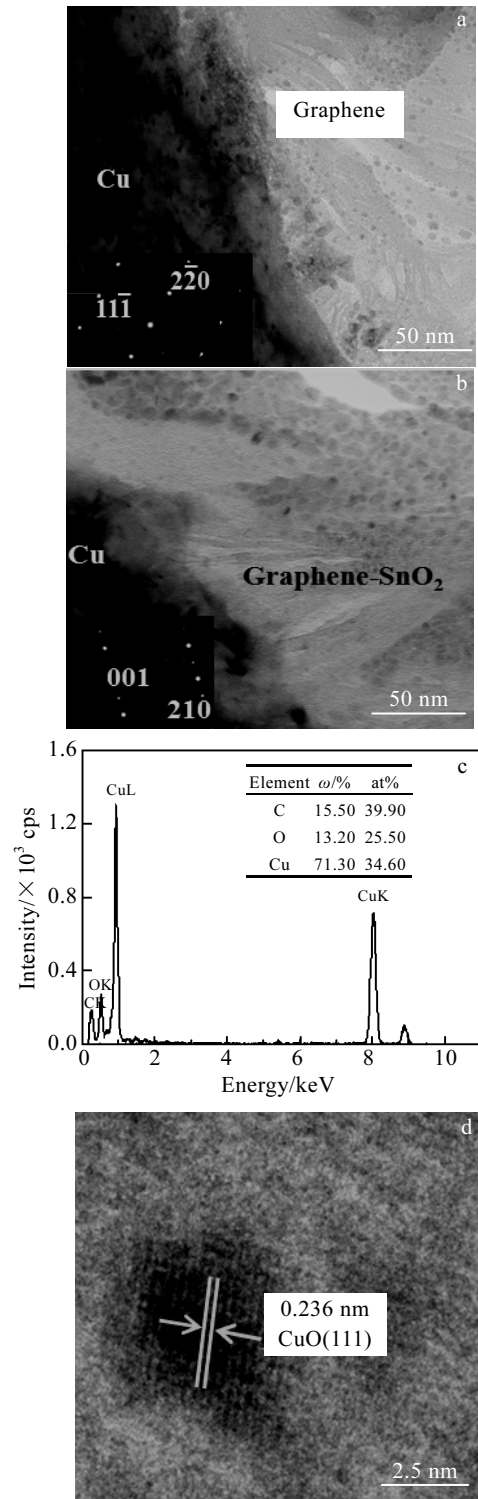


图 5 石墨烯/Cu 和石墨烯/SnO₂/Cu 复合材料界面

Fig.5 Interface of graphene/Cu and graphene/SnO₂/Cu composites: (a) graphene/Cu and SAED pattern of Cu, zone axis [112]; (b) graphene/SnO₂/Cu and SAED pattern of SnO₂, zone axis $[\bar{1}20]$, (c) EDS analysis of graphene/Cu; (d) HRTEM image of graphene/Cu

过程中；同时 CuO 的存在，证明复合材料的界面结合不是简单的机械结合^[25]。

2.4 石墨烯/SnO₂/Cu 复合材料基体合金中的晶体缺陷

图 6 为石墨烯/SnO₂/Cu 复合材料中基体 Cu 的 TEM 照片。由图可见，Cu 内部存在大量位错(图 6a)和孪晶(图 6c)。对位错进行 HRTEM 观察发现，如图 6b 所示，Cu 中的位错主要以刃型位错为主。复合材料制备时的压制压力以及烧结过程中石墨烯/Cu 之间的热错配应力，都会使 fcc 结构的 Cu 发生塑性变形，产生大量刃型位错和形变孪晶。有研究表明，在金属基复合材料中，基体塑性变形产生位错和孪晶等晶体缺陷，有利于提高复合材料的力学性能^[26]。但是，金属晶体缺陷会对复合材料的热、电传导性能产生其他

不利影响。

2.5 石墨烯/Cu 和石墨烯/SnO₂/Cu 复合材料性能

表 1 为石墨烯/Cu 和石墨烯/SnO₂/Cu 复合材料的基本性能。如表所述，2 种复合材料密度均比 Cu 低；引入 SnO₂，可使石墨烯/SnO₂/Cu 具有更高的硬度和热导率，但是复合材料的电导率会下降。

复合材料内部大量位错、石墨烯和纳米 SnO₂ 的存在，分别对 Cu 起到位错强化和弥散强化的作用，使石墨烯/SnO₂/Cu 的硬度远高于 Cu 和石墨烯/Cu 复合材料。而对于 Graphene/Cu 复合材料，由于存在大量孔隙，最终导致硬度(HBW)较低，仅有 1210 MPa。SnO₂ 改善石墨烯的分散性，提高复合材料的致密度和热导率。

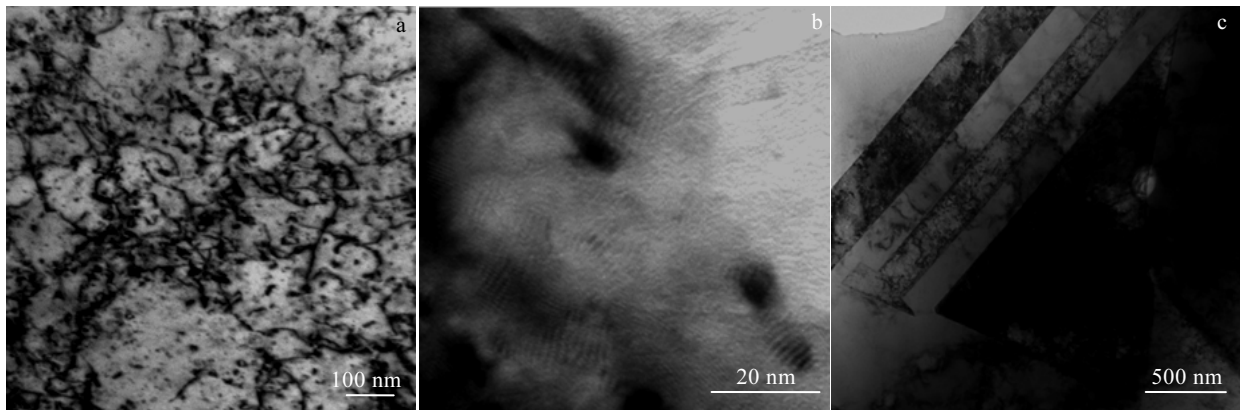


图 6 石墨烯/SnO₂/Cu 基体铜中的晶体缺陷

Fig.6 Dislocations and twins in Cu of graphene/SnO₂/Cu composite: (a) dislocations, (b) HRTEM image of dislocations, and (c) twins

表 1 复合材料性能

Table 1 Properties of graphene/Cu and graphene/SnO₂/Cu composites

Material	Density/g·cm ⁻³	Relative density/%	Electric conductivity/ MS·m ⁻¹	Hardness, HBW/MPa	Thermal conductivity/ W·(m·°C) ⁻¹
Cu	8.24	99.1	50.14	1480	370
Graphene/Cu	7.63	82.5	34.46	1210	109
Graphene/SnO ₂ /Cu	7.98	91	26.70	1660	139

但是，由于引入半导体性质的纳米 SnO₂(电导率 $1.84 \times 10^{-6} \text{ MS/m}^{[27]}$)，使材料内部界面增加，并引起基体 Cu 发生晶格畸变，位错和孪晶增多，增加了材料内部对自由电子的散射，最终导致石墨烯/SnO₂/Cu 复合材料的电导率较石墨烯/Cu 下降近 22.5%。对于非连续增强铜基复合材料，导电性与晶体点阵畸变、增强体含量、大小、分布和界面等多种因素有关。对于金属基复合材料，电的传导是通过自由电子传输实现的，电子的定向传输会受到界面的散射而减弱，导致复合材料导电性能下降^[28]。

3 结 论

1) 采用微波水热合成法，可在石墨烯表面形成粒径 40~50 nm 的 SnO₂ 纳米颗粒。SnO₂ 纳米颗粒可抑制石墨烯团聚，并有效提高复合材料致密度、硬度和热导率等性能。

2) 粉末冶金法制备出的石墨烯/SnO₂/Cu 复合材料致密度为 91.0%，硬度(HBW)为 1660 MPa，热导率为 139 W/(m·°C)，远高于石墨烯/Cu 复合材料。

3) Cu-Graphene/SnO₂ 界面结合良好，无开裂和界

面反应, 且 SnO₂ 纳米颗粒与石墨烯结合良好, 不会在材料制备过程中发生脱落。

4) 石墨烯/SnO₂/Cu 复合材料内存在大量刃型位错和形变孪晶, 导致复合材料电导率下降。

参考文献 References

- [1] Novoselov K S, Jiang Z, Zhang V *et al. Science*[J], 2007, 315: 1379
- [2] Liu X Y, Wang F C, Wang W Q *et al. Carbon*[J], 2016, 107: 680
- [3] Wu Z S, Zhou G M, Yin L C *et al. Nano Energy*[J], 2012, 1(1): 107
- [4] Varol T, Canakci A. *Metals and Materials International*[J], 2015, 21: 704
- [5] Lee C, Wei X, Kysar J W *et al. Science*[J], 2008, 321: 385
- [6] Poot M, Vander Zant H S J. *Appl Phys Lett*[J], 2008, 92: 063 111
- [7] Xu C, Wang X, Zhu J W. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2008, 112(50): 19841
- [8] Compton O C, Nguyen S B T. *Small*[J], 2010, 6(6): 711
- [9] Xing W B, Xue J S, Zheng T *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 1996, 143(111): 3482
- [10] Zhang J T, Xiong Z G, Zhao X S. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2011, 21: 3634
- [11] Wang L L, Zhang L Q, Tian M. *Polymer for Advanced Technologies*[J], 2012, 23(3): 652
- [12] Wang X, Zhou S, Xing W Y *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2013, 1(13): 4383
- [13] Zeng Yongxiang(曾永香), He Rui(贺瑞), Pei Xibo(裴锡波) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(3): 727
- [14] Chu K, Jia C. *Physica Status Solidi*[J], 2014, 211: 184
- [15] Huan Qingqing(宦清清), Zhu Yunfeng(朱云峰), Wei Lingjun(卫灵君) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(2): 356
- [16] Hwang J, Yoon T, Jin S H *et al. Advanced Materials*[J], 2013, 25: 6724
- [17] Kuang Da(匡达), Hu Wenbin(胡文彬). *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2013, 28(3): 235
- [18] Luo G Q, Huang J, Jin Z P *et al. Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed*[J], 2015, 30(6):1152
- [19] Zhang J T, Xiong Z G, Zhao X S. *Journal of Materials Chemistry* [J], 2011, 21: 3634
- [20] Asim S, Zhu Y, Rana M *et al. Chemosphere*[J], 2017, 169: 651
- [21] Liang J, Wang J, Zhou M *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2016, 673:144
- [22] Wu Q, Xu Y X, Yao Z Y *et al. ACS Nano*[J], 2010, 4: 1963
- [23] Lu Dongmei(陆东梅), Yang Ruixia(杨瑞霞), Wang Qingzhou(王清周). *Acta Materiae Compositae Sinica*(复合材料学报)[J], 2016, 33(12): 2815
- [24] Saadeddin I, Hilal H S, Pecquenard B *et al. Solid State Sciences*[J], 2006, 8(1): 7
- [25] Wang X L, Li J J, Wang Y P. *Materials Letters*[J], 2016, 181: 309
- [26] Feldhoff A, Pippel E, Woltersdorf J. *Advanced Engineering Materials*[J], 2002, 2(8): 471
- [27] Han Zhe(韩哲). *Journal of Tangshan Teachers College*(唐山师范学院学报)[J], 2005, 27(5): 14
- [28] Liu Ping(刘平), Tian Baohong(田保红), Zhao Dongmei(赵冬梅). *Copper Alloy Functional Material* (铜合金功能材料)[M]. Beijing: Science Press, 2004: 4

Microstructure and Properties of Graphene/SnO₂/Cu-base Composites

Song Meihui, Zhang Yu, Li Yanchun, Wang Jue, Zhang Weijun, Zhang Xiaochen
(Heilongjiang Provincial Academy of Sciences High-tech Institute, Harbin 150020, China)

Abstract: Graphene/SnO₂ composites were prepared by hydrothermal synthesis to modify the surface of graphene, which were then used to prepare Graphene/SnO₂/Cu by powder metallurgy. Then the microstructure and properties of the composites were investigated. The results reveal that SnO₂ nano-particles absorbed on the surface of graphene will not fall off during the process of preparation; instead they can inhibit aggregation of graphene and improve the composites' density, hardness and thermal conductivity. The density of Graphene/SnO₂/Cu composites is 91.0%, hardness (HBW) is 1660 MPa, and thermal conductivity is 139 W/(m·°C), which are much higher than those of the Graphene/Cu composites. The bonding of the Graphene/SnO₂/Cu composites at the interface is well, with no crack or interfacial reaction. There are three main reasons that lead to the decrease in electrical conductivity of the composites, namely edge dislocation, deformation twin of copper matrix and SnO₂ nano-particles on graphene's surface.

Key words: copper matrix composite; graphene; SnO₂; microstructure

Corresponding author: Song Meihui, Ph. D., Assistant Researcher, Heilongjiang Provincial Academy of Sciences High-tech Institute, Harbin 150020, P. R. China, Tel: 0086-451-87195854, E-mail: smh1980@126.com