

石墨烯增强铜基复合材料的制备及研究现状

梁 燕^{1,2}, 王献辉¹, 李航宇¹, 倪菁艺¹, 金千贺¹

(1. 西安理工大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘 要: 石墨烯由于具有优异的力学与功能内禀特性, 成为金属基复合材料的理想增强相, 近年来受到各国研究者的广泛关注。本文总结了石墨烯增强铜基复合材料的制备方法、改善石墨烯分散均匀性以提高其与铜基体界面结合性能的研究进展, 最后对石墨烯增强铜基复合材料的应用及未来发展方向进行了展望。

关键词: 石墨烯; 铜基复合材料; 制备; 性能

中图分类号: TG146.1⁺1; TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)07-2607-13

铜及铜合金以其优异的导电导热性、良好的塑性、韧性与延展性、耐腐蚀性, 广泛应用于电气、电子、轨道交通、封装材料、机械工业、能源化工、国防工业和航空航天等众多领域。随着这些领域的快速发展, 对铜和铜合金提出了更加苛刻的性能要求, 以满足更加严酷的服役环境。尽管通过添加合金化元素可提高铜合金的强度, 但通常以牺牲导电率为代价。因此, 研发新型综合性能优异的铜基复合材料, 解决强度和导电导热相互矛盾的问题, 成为现阶段研究的热点。

单层石墨烯(graphene, Gr), 自 2004 年由 A. Geim 和 K. Novoselov^[1]首次在实验室通过机械剥离法成功制备以来, 被认为是目前发现的最薄、强度最高、导电导热性能最强的二维碳纳米材料, 由于其平面六边形晶格中碳原子特殊的电子结构和排列方式^[2], 具有诸多优异性能, 如表 1 所示。不同形式的石墨烯结构如图 1 所示。石墨烯固体粉末既不亲水也不亲油, 与金属之间润湿性差, 在液相中难以均匀分散, 而表面含有含氧官能团的氧化石墨烯(graphene oxide, GO)在水及乙醇等溶剂中容易分散, 且经还原能够转变为还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, RGO)^[3]。目前, GO 已被广泛应用于制备 RGO 增强金属基复合材料^[3,4]。石墨烯作为改善铜基复合材料(Cu matrix composites, CMCs)结构和热电性能的理想增强材料得到了广泛应用。

1 石墨烯增强铜基复合材料制备方法

众所周知, 铜基复合材料通过调控增强体形态、改变成分及工艺控制可以获得不同的材料特性, 其中

界面控制尤为关键。但是, 石墨烯纳米片之间很强的范德华力导致其自身容易团聚, 且石墨烯本身密度小, 使石墨烯在密度较大的铜基体中很难实现均匀分散。此外, 润湿角高达 170°, 并且碳在铜中的溶解度仅为 0.005at%^[14], 碳在铜中的扩散系数几乎为零, 而且碳与铜不发生化学反应, 也不形成化合物。考虑到铜与碳之间的不润湿, 采用传统粉末冶金方法制备的复合材料界面强度低, 导致性能差。随后出现了溶液混合、分子水平混合、化学气相沉积、电化学沉积等不同制备方法。

1.1 粉末冶金法 (powder metallurgy, PM)

对石墨烯/铜基复合材料的制备起初主要采用传统的粉末冶金法^[15-18]。图 2 是粉末冶金法制备石墨烯

表 1 单层石墨烯的性能

Table 1 Properties of single-layer graphene

Property	Value
Surface area/m ² g ⁻¹	2630 ^[5]
Real density/g cm ⁻³	2.25 ^[6]
Tensile strength/GPa	130 ^[7]
Young's modulus/TPa	1.02 ^[7]
Electron mobility/cm ² (V s) ⁻¹	2×10 ⁶ ^[8]
Electrical conductivity/×10 ⁴ S · m ⁻¹	5.98±0.11 ^[9]
Thermal conductivity/W (m K) ⁻¹	5300 ^[10]
Coefficient of thermal expansion/×10 ⁻⁴ K ⁻¹	-8±0.7 ^[11]

收稿日期: 2021-03-03

基金项目: 国家自然科学基金 (51971173)

作者简介: 梁 燕, 女, 1984 年生, 博士生, 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86231117, E-mail: rmmely@126.com

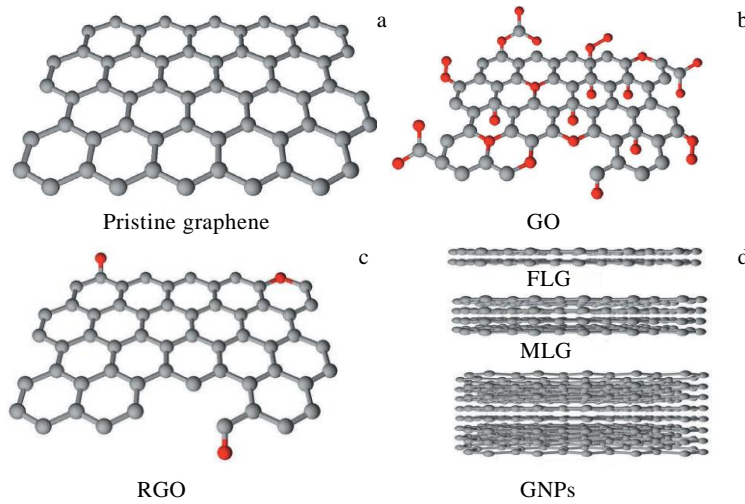


图 1 不同形式石墨烯

Fig.1 Different derivatives of graphene: (a) single-layer graphene, Gr; (b) graphene oxide, GO; (c) reduced graphene oxide, RGO; (d) few layered graphene, FLG; multilayered graphene, MLG; graphene/graphite nanoplatelets, GNPs^[3,4,12,13] (grey spheres represent carbon atoms, while red spheres correspond to functional groups such as -OH, -COH, -COOH)

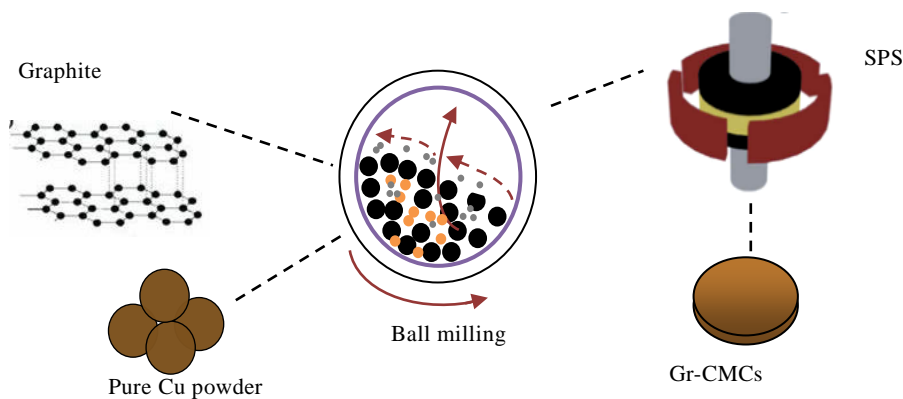


图 2 粉末冶金法制备石墨烯增强铜基复合材料工艺示意图

Fig.2 Schematic diagram of powder metallurgy process for preparing Gr reinforced Cu matrix composite

增强铜基复合材料示意图。其球磨速度、球料比、球磨介质、球磨时间、球磨气氛和石墨烯含量等因素均对石墨烯在金属基体中的分散效果产生显著影响。

尽管球磨较长的时间有助于实现石墨烯的均匀分散，但由于球磨过程中石墨烯完整结构易被破坏，导致缺陷的产生^[19-23]，不利于充分发挥石墨烯的优异性能，从而影响石墨烯增强铜基复合材料力学及电学性能的提高。

1.2 半粉末冶金法 (semi powder metallurgy, SPM)

为了改善石墨烯与铜基体的分散性和界面特性，应用最广泛的加工技术是半粉末冶金，通常称为溶液混合。球磨和溶液混合的关键区别在于使用溶剂作为

石墨烯和铜粉末的分散介质^[24-26]。与球磨相比，溶剂混合不仅可获得更为均匀的石墨烯片和铜粉末的混合，而且在更大程度上保留了石墨烯的结构不被破坏。采用半粉末冶金工艺制备石墨烯增强铜基复合材料的示意图如图 3 所示^[27]。首先通过超声波将石墨烯增强体分散在溶剂中，然后将制备的石墨烯分散体与铜粉末进一步混合^[28]。为了改善石墨烯的分布，复合粉末通常还采用与机械混合和球磨相结合的方法^[29-31]。在固结之前，通常采用离心过滤去除溶剂和表面活性剂，然后干燥和在还原气氛下热处理。

然而，由于铜与石墨烯及其衍生物之间的密度差异太大，简单的混合容易导致密度大的铜粉产生自然

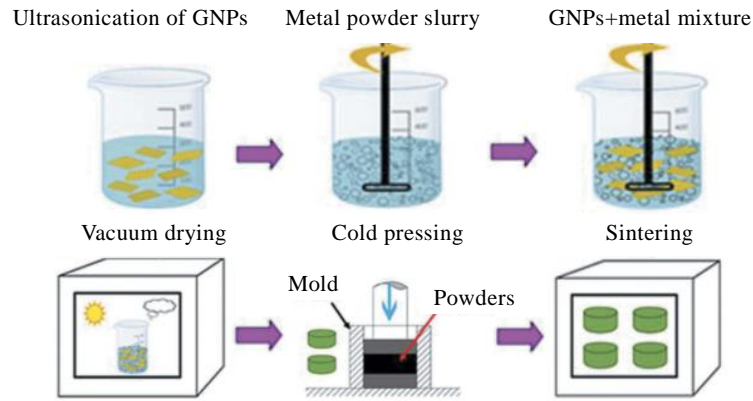


图 3 半粉末冶金法制备石墨烯增强金属基复合材料示意图

Fig.3 Schematic diagram of Gr-Metal composite using semi powder metallurgy^[27]

沉降, 而留在上部的石墨烯因其比表面积大、表面能高, 会因较强的范德华力而相互吸引, 极易发生团聚现象, 分散效果较差。当铜与石墨烯能够发生化学反应时, 适当控制反应程度, 能够在保持两相结构完整的同时提高界面结合强度。但铜与石墨烯并不发生化学反应, 无法通过控制化学反应程度来调控界面。因此可通过表面化学改性改善石墨烯与铜之间的润湿性, 同时降低其与铜基体之间的密度差异, 提高增强相在铜粉中的分散均匀程度。

溶液混合是制备 Gr-CMCs 的一种简单而有效的方法, 可实现石墨烯在铜基体中的良好分散^[32-40], 目前已广泛应用于制备石墨烯增强金属基体, 包括 Al、Cu、Ni、Ti、Fe、Mg 和各种合金。

1.3 分子水平混合法 (molecular-level mixing, MLM)

分子水平混合法是在添加或未添加表面活性剂和分散介质的情形下实现石墨烯与铜粉末的均匀混合, 通过碳原子和金属原子之间的分子级键合改善由于铜和石墨烯润湿性差而导致强化效率降低的问题^[41-48]。

Hwang 等人^[49]用分子水平混合法制备了石墨烯/铜复合材料, 此方法特点在于混料过程完全在溶液中进行, 乙酸铜作为铜的前驱体。首先将 GO 分散到去离子水中, 然后再向溶液中加入乙酸铜 ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 溶液, GO 溶液中大量的羟基和羧基等含氧基团吸附溶液中的 Cu^{2+} 离子。加热至 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 后, 加入 NaOH 溶液将 GO/Cu^{2+} 氧化成 GO/CuO , 经离心-清洗-干燥后在高温下采用 H_2 还原, 形成 RGO/Cu 复合粉末。最后采用等离子电火花烧结 (SPS) 制备出 RGO/Cu 复合材料。具体工艺流程如图 4 所示。与纯铜相比, RGO/Cu 复合材料抗拉强度、屈服强度和弹性模量分别提高了约 30%, 80% 和 30%。与球磨混料相比, 采用分子水平混合法, 金属离子更广泛地吸附于石墨烯薄片表面,

抑制石墨烯团聚能力更强, GO 均匀分散于铜基体中。另外, 通过分子水平上 Cu^{2+} 与 GO 表面含氧官能团反应, 形成的 $\text{Cu}-\text{O}-\text{C}$ 的键合方式进一步强化了界面结合。

1.4 化学气相沉积法 (chemical vapor deposition, CVD)

目前与球磨法相结合的铜/石墨烯块体复合材料制备技术, 通常无法实现石墨烯在基体中良好分散或良好的结合, 甚至可能会导致石墨烯结构的损坏。因此, 开发了以石墨烯包覆铜粉为主要手段的复合材料制备方法。例如, 以乙烯为碳源, 在 $700\sim 940\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 用化学气相沉积法在微米级铜粉表面合成石墨烯^[50,51], 然后将合成的复合粉体与一定量铜粉末混合, 最后通过烧结获得了致密的复合材料。

图 5 为通过 CVD 在铜粉表面原位生成石墨烯的示意图^[52-54]。Chen 等人^[53]以聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 为固体碳源, 在 Ar 和 H_2 气氛下通过加热在 Cu 粉末上原位生长石墨烯, 经真空热压烧结的石墨烯增强铜基块体复合材料的屈服强度和抗拉强度分别提高了 233% 和 35%, 但对导电性的提高并不显著。

Yang 等人^[55,56]采用 CVD 和热等静压工艺相结合的精密卷绕对位技术实现了大规模连续制备 Gr 高度平行分布的铜基复合材料 (图 6), 其中各向异性热导率可通过调节 Gr 的层数 (N) 和覆盖率来控制。

1.5 电化学沉积法 (electrochemical deposition, ELD)

虽然石墨烯在铜基体中增强的研究方向主要集中在大块复合材料的制备上, 但也有大量把石墨烯应用于涂层的研发报道^[57-63]。电化学沉积工艺成本低、产量高、易于定制, 是制备铜基复合材料涂层的可靠技术。对于石墨烯增强涂层, 通过超声波将石墨烯分散在含有铜离子的电镀溶液中, 然后在阴极表面共沉积石墨烯与铜粒子。Pavithra 等人^[60,61]用反转脉冲电沉积方法制备了一种石墨烯-铜箔复合材料, 制备方法如图 7 所示。电沉积是

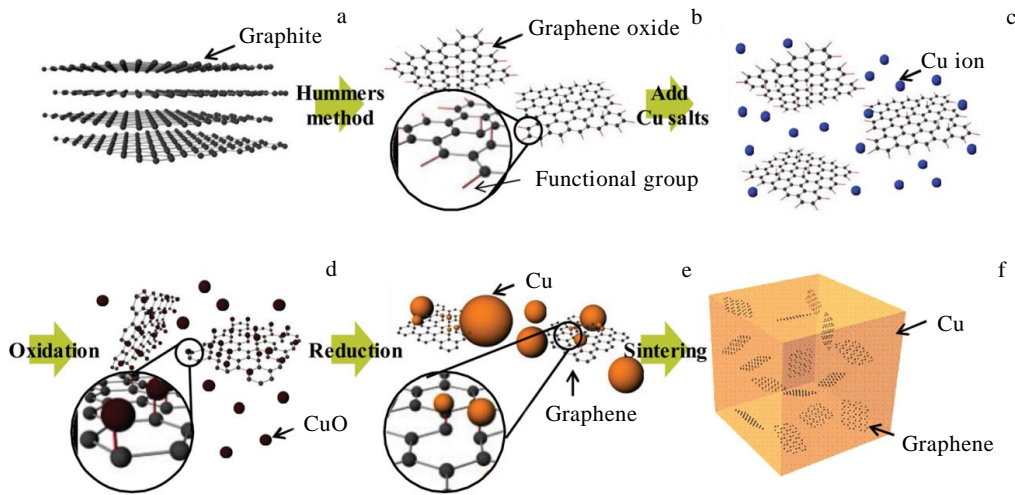


图 4 分子水平混合法制备石墨烯/铜复合材料示意图

Fig.4 Schematic of synthesis of graphene reinforced copper composites via molecular-level mixing process^[45]

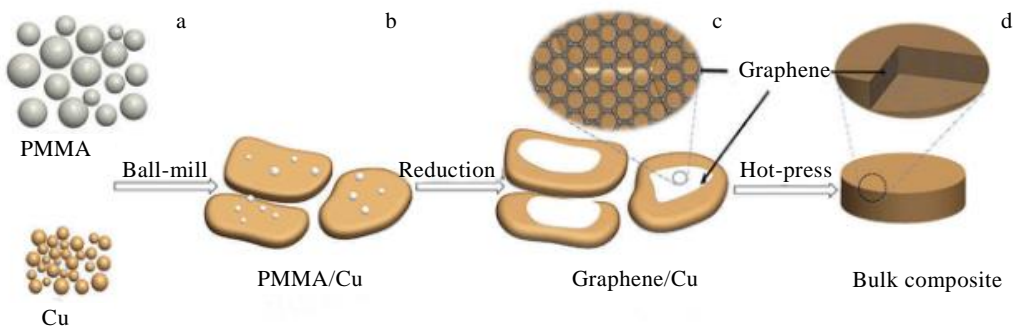


图 5 原位 CVD 制备 Gr/Cu 复合材料过程示意图

Fig.5 Schematic of fabricating Gr/Cu composites via in-situ CVD: (a) original Cu powders and PMMA, (b) flaky Cu powders loaded with PMMA after ball-milling, (c) Gr/Cu composite powders, and (d) bulk Gr/Cu composite after hot-press sintering^[52]

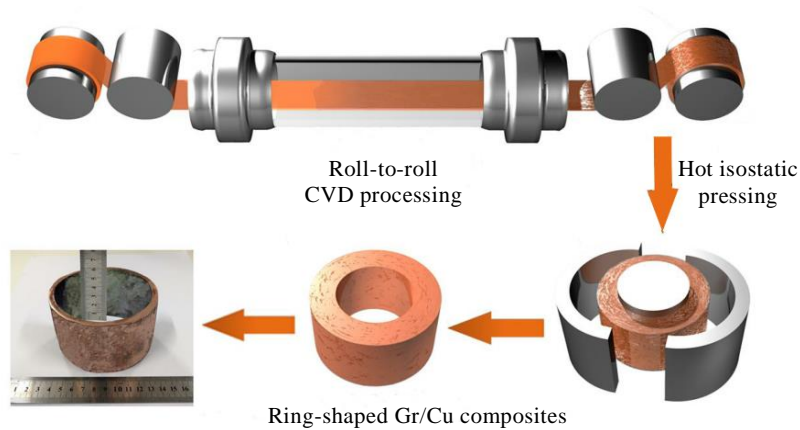


图 6 Gr 高度平行分布的 Gr/Cu 复合材料大规模连续制备示意图

Fig.6 Schematic diagram of the large-scale continuous preparation of Gr/Cu composites with highly paralleled distribution of Gr^[55]

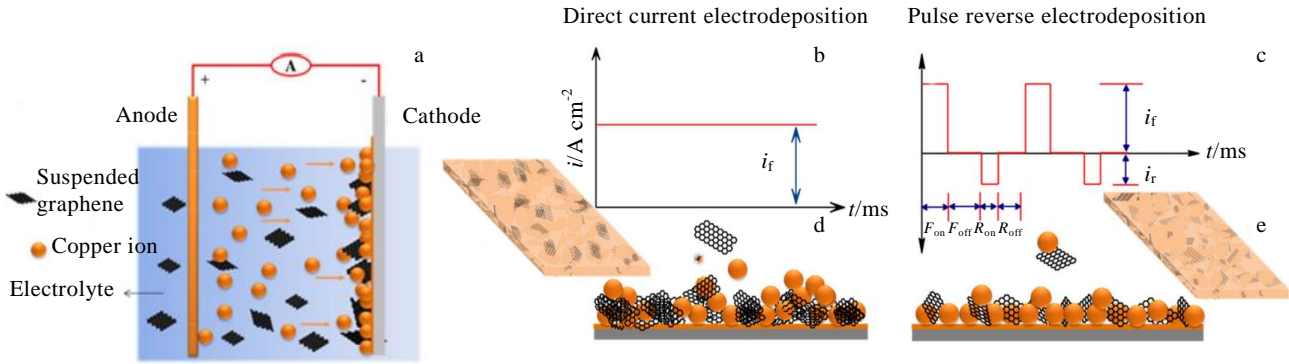


图 7 反转脉冲法制备石墨烯-铜箔复合材料

Fig.7 Schematic of Cu/graphene nanocomposite films prepared by pulse reverse current electrodeposition^[60]

在双电极系统中进行的,采用 CuSO_4 电解液,加入 H_2SO_4 调节 pH 值至 1, 使用聚合物表面活性剂 PAA5000 防止片状 Gr 团聚, 其它活性剂如 SDS, CTAB 等, 容易形成粉末沉淀。使用 Dynatronix (DuPR10-3-6)脉冲电源, 铜薄板作为阳极, 钛板作为阴极, 为了使沉积箔片易于从钛板剥离, 在沉积之前预沉积 $2\ \mu\text{m}$ 厚纯铜薄膜作为基层。采用该方法制备的复合材料硬度和弹性模量分别高达 2.5 GPa 和 137 GPa。此外, 此复合材料电阻率仅为 $2.33 \times 10^{-6}\ \Omega \cdot \text{cm}$, 与纯铜 ($1.7 \times 10^{-6}\ \Omega \cdot \text{cm}$) 相当。这是首次报道在基本不损害铜导电性的前提下得到力学性能增强的铜/石墨烯复合材料, 但是该方法仅适用于制备箔片复合材料, 还无法用于石墨烯增强铜基块体复合材料的制备。

1.6 激光选区熔化 (selective laser melting, SLM)

作为一种增材制造技术, 激光选区熔化为制备石墨烯增强铜基复合材料提供了全新的加工可能性^[64,65]。该

技术是将石墨烯增强粉末涂覆在基体表面, 暴露在高能激光束下, 使复合涂层固结, 从而强化表面且不影响铜基体的性能。胡增荣等人^[66]的研究表明, 激光选区融化制取纯铜的维氏硬度是 1100 MPa, 激光选区融化制取石墨烯/铜的维氏硬度是 1350 MPa, 石墨烯的添加使石墨烯/铜纳米复合材料的硬度比激光选区融化制取纯铜的硬度提高了约 23%。耐腐蚀性能较激光选区融化制取纯铜略好。图 8 是激光选区融化工艺制备石墨烯增强金属基复合材料示意图。

粉末冶金法、半粉末冶金法、分子水平混合法、化学气相沉积法及电化学沉积法制备石墨烯增强铜基复合材料研究结果汇总如表 2 所示。

2 界面优化研究进展

前文所述采用分子水平混合法和原位 CVD 法可以实现共价键结合及较强的增强相与基体结合。此外,

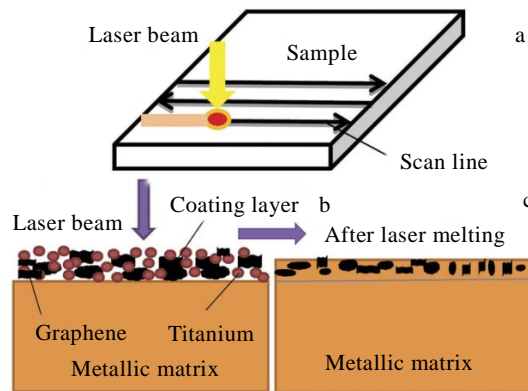


图 8 激光选区熔化工艺示意图

Fig.8 Schematic of selective laser melting process (a), metallic substrate AISI 4140-coated with premixed Ti and graphene reinforcement, before laser melting (b) and after laser melting (c)^[64]

表 2 不同方法制备石墨烯增强铜基复合材料性能

Table 2 Summary of Gr reinforced Cu matrix composites fabricated by different methods

No.	Composition	Dispersion strategy	Consolidation treatment	Mechanical properties		Electrical conductivity/ %IACS	Ref.				
				Strength/hardness	Ductility, δ /%						
1	Cu-(0.5~1)vol%MLG	Ball milling	High-ratio differential speed rolling	401.3±5.2, 425.5±3.3 MPa (UTS) 323.4±5.2, 360.5±2.1 MPa (YS)	16.4~25.1	-	[15]				
2	Cu-(0~8)vol%GNP	Ball milling	Hot-pressing sintering	140~310 MPa (YS)	-	-	[21]				
3	Cu-(1~2)wt% GNP/FLRGO	Ball milling	Vacuum uniaxial hot pressing	HV 50% higher	-	Decrease ~28%	[16]				
4	Cu-(0.5~2.0)wt%GNP	Ultrasonication, ball milling	Vacuum hot-press sintering	HV,360~520 MPa 120~230 MPa (UTS)	8~24	-	[20]				
5	Cu-(0.9~3.6)vol%GNP	Mixing by pestle and mortar	Cold compaction, microwave sintering	HV,460~890 MPa	-	92~86	[22]				
6	Cu-(0~8)vol%Gr	Ball milling	Cold-pressed, argon sintering	HV,354~1015 MPa	-	17.2~38.4	[23]				
7	Cu-0.3wt%Gr/RGO	Ultrasonication, stir mixing, dispersing agent, surfactant	Spark plasma sintering	172/156 MPa (YS)	-	84.2/73.4	[33]				
8	Cu-0.1~0.5wt%Gr	Ultrasonication, mixing, surfactant	Press sintering	184~212 MPa (UTS)	15~23	-	[34]				
9	Cu-1vol%RGO	Ultrasonication, ball milling, stir mixing,	Uniaxial compaction, hot pressing	352 MPa	-	-	[35]				
10	Cu-0~3.0vol% GNRs	Ultrasonication, mixing	Compaction, SPS, hot rolling	184~295 MPa	8	94.6	[36]				
11	Cu-1~2wt% GNPs	Ultrasonication, Wet mixing	Die compaction, N ₂ sintering	HV,500~630 MPa	-	-	[37]				
12	Cu-10~20vol% GNPs	Ultrasonication, mixing	Vacuum filtration, spark plasma sintering	265 MPa (UTS) 200 MPa (UTS)	8 6	-	[38]				
13	Cu-10~30vol% GNSs	Ultrasonication, vortex mixing	Vacuum filtration, spark plasma sintering	-	-	-	[39]				
14	Cu-5~38vol% GNPs	Ultrasonication, vortex mixing	Vacuum filtration, spark plasma sintering	-	-	-	[40]				
15	Cu-0.2vol% GNPs	Molecular level mixing	Spark plasma sintering	226 MPa	14	90	[46]				
	Cu-0.4vol% GNPs			280 MPa	7.5	87					
	Cu-0.6vol% GNPs			308 MPa	7.0	88					
	Cu-0.8vol% GNPs			260 MPa	8.0	86.5					
	Cu-2.0vol% GNPs			210 MPa	4.3	83					
	Cu-4.0vol% GNPs			200 MPa (YS)	4.0	79					
16	Cu-0.5wt%GNPs	Molecular level mixing	Spark plasma sintering	270 MPa	-	96.5	[47]				
	Cu-0.5wt%GNPs-VC			336 MPa	-	83.5					
	Cu-0.5wt%GNPs-TiC			270 MPa	-	83					
17	Cu-2.5vol%RGO	Molecular level mixing	Spark plasma sintering	420 MPa (UTS)	33	83	[48]				
	Cu-5vol%RGO			HV,1617 MPa HV,1888 MPa	-	65.5 62					
	Cu-2.5vol%RGO			MLM, 20 °C, pH6.6(H)	450 MPa	-		68.07			
	Cu-2.5vol%RGO			20 °C, pH8.1(H)	400 MPa	-		64.09			
	Cu-2.5vol%RGO			50 °C, pH13.6(H)	262.5 MPa	-		65.16			
	Cu-2.5vol%RGO			40 °C, pH13.6(H)	562.5 MPa	-		69.04			
	Cu-7.5vol%RGO			20 °C, pH13.6(H)	525 MPa	-		65.79			
	Cu-5vol%RGO			20 °C, pH13.6(H)	637.5 MPa	-		69.12			
	Cu-2.5vol%RGO			20 °C, pH13.6(S)	525 MPa	-		62.86			
18	Cu-2.5vol%RGO	SPS	SPS	748 MPa (UTS)	-	65.67	[49]				
	Cu-0.40wt%Gr			Hot pressing sintering	251 MPa (UTS)	44		99.6			
	Cu-0.95wt%Gr			Hot pressing sintering	274 MPa (UTS)	39		100			
	20			Cu-0.50wt%Gr	CVD (In-situ growth of Gr from PMMA)	Hot pressing sintering		290 MPa (YS)	-	-	[53]
						Hot pressing sintering		308 MPa (UTS)	-	-	
						Hot pressing sintering, hot-rolled		305 MPa (UTS) 378 MPa (UTS)	41.0 32.3	97.1 93.8	
	21			Cu-1.6vol%Gr Cu-2.5vol%Gr	Chemical vapor deposition	Hot pressing sintering, hot-rolled		305 MPa (UTS) 378 MPa (UTS)	41.0 32.3	97.1 93.8	[54]
	22			Cu-FLG	In-situ growth of Gr from CH ₄ by CVD	Cold compaction, sintering		HV,2530 MPa	-	98.3	[56]
	23			Cu-0.1~1 g/L GO	Stirring, surfactant	-		2.2~2.5 GPa/127~137 GPa	-	50~73.9	[57]
24	Cu-0.1~0.75g/LGO	Stirring, surfactant	-	1.5~2.7 GPa/117~139 GPa	-	34~84.7	[60]				
25	Cu-0.1~0.4g/LGO	Ultrasonication, stirring	-	HV, 1160~1510 MPa	-	-	[61]				

Note: UTS-ultimate tensile strength; YS-yield strength; CTE-coefficient of thermal expansion; (S)-achieved by stirring paddles with the rotating speed of 200 r/m, and high-shear mixing abbreviated as (H) achieved by a rotor-stator mixer (JRJ300-1) with the rotating speed of 3000 r/m

如何进一步实现石墨烯在铜基体中的均匀分散和提高石墨烯与基体之间的界面结合性能是目前亟待解决的问题。围绕着这 2 个关键技术问题，各国开展了大量石墨烯增强铜基复合材料界面结构优化工艺的研究，主要包括基体合金化、基体和增强相结构优化、增强相表面金属化等。

2.1 基体合金化

基体合金化是通过在金属基体中加入微量碳化物形成元素（如 B、Cr、Zr、Ti 等）改善基体与碳增强相之间的润湿性，加入的合金元素在界面处与增强相反应生成碳化物，且碳化物的含量可通过合金元素量进行调控。

Chu 等人^[67]采用 CuCr 合金作为基体材料，RGO 作为增强相，通过片状粉末冶金、溶液搅拌混合和 SPS 烧结制备了 RGO/CuCr 复合材料，发现反应形成的 Cr₇C₃ 显著提高了 RGO 和基体的界面结合力，界面形成的 Cr₇C₃ 化合物照片如图 9 所示。显微表征证实界面产物 Cr₇C₃ 以及与 CuCr 的失配度为 2.4%~11.6%，呈共格或半共格关系。

2.2 基体结构优化

前面所提到的石墨烯增强金属基复合材料的制备方法可以将石墨烯与金属基体结合，但不能对结构进行定向控制。为了实现石墨烯增强体成为相互连接的网状结构，用模板辅助结构提供了一种独特的方法将石墨烯嵌入金属基体。Xiong 等人^[68]将铜制成类似冷杉木的天然模板结构，然后将石墨烯均匀沉积在这种

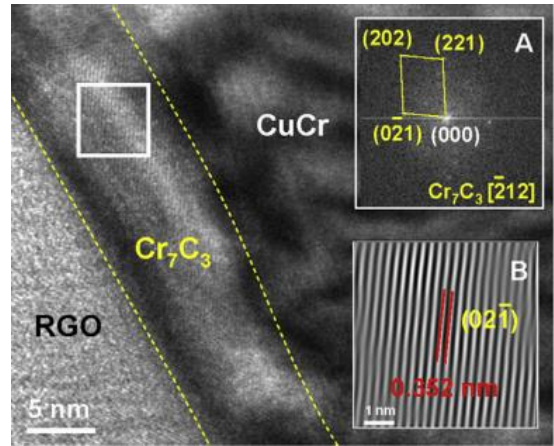


图 9 RGO 和 CuCr 界面形成的 Cr₇C₃ 化合物层 HRTEM 照片
Fig.9 HRTEM images of interfacial Cr₇C₃ layer between RGO and CuCr interface^[67]

类似人造珍珠层上，热压成形制备成块状复合材料。这样将网状结构的石墨烯嵌入金属基体中，石墨烯片沿一定方向排列，类似于砖混结构，从而提高复合材料的整体性能。图 10 是采用模板辅助制造工艺合成石墨烯增强铜基复合材料的示意图。

2.3 石墨烯结构优化

尽管石墨烯具有优异的力学、热学、光学和电学性能，但是本身极易发生团聚，使其独特性能并不能有效发挥。然而，三维石墨烯网络结构的出现为石墨

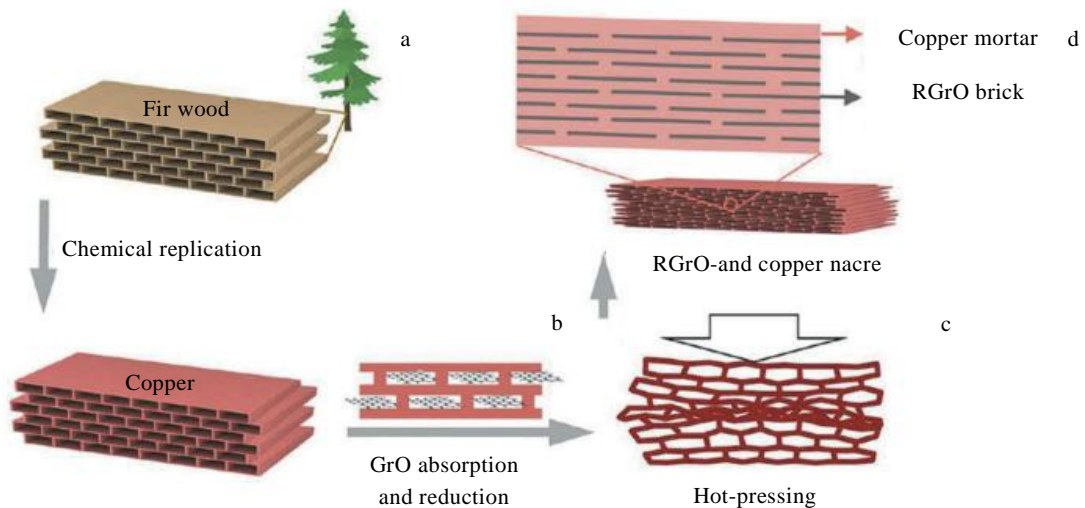


图 10 制备类珍珠层结构 RGO-Cu

Fig.10 Fabrication of RGO-Cu nacre-like structure: (a) porous structure of natural fir wood, (b) mimicking the porous structure of fir wood with Cu and adsorption of GO on Cu surface, (c) hot-pressing porous Cu preform absorbed with RGO, and (d) brick and mortar structure of bulk RGO-Cu composite^[68]

烯的应用提供了一个全新的途径。三维石墨烯网络结构是由石墨烯片层构成的三维宏观体，其显著特点是具有较大的孔隙率和较小的密度。这种特殊的结构使得石墨烯之间相互支撑，防止团聚情况的发生，最大限度地发挥其作为有效增强体的作用^[69]。目前，三维石墨烯网络结构的制备方法主要有化学气相沉积法，自组装法，聚合物模板法和冷冻干燥法等。

Chen 课题组^[70]以泡沫镍为模板，采用甲烷为碳源，H₂为还原气体，经过高温还原反应，在泡沫镍表面化学气相沉积一层石墨烯，再将聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）包覆石墨烯。之后逐步去除泡沫镍和 PMMA 后得到三维石墨烯骨架结构，即石墨烯海绵，见图 11 所示。该方法制备的石墨烯海绵中石墨烯晶体结构完整。另外，石墨烯海绵经聚二甲基硅氧烷（PDMS）包覆处理后呈现出良好的柔性。但是 CVD 法制备的三维石墨烯宏观块体尺寸有限，且成本高，难以大规模应用。

Xu 等人^[71]利用水热自组装法成功制备了石墨烯海绵。此方法是把 RGO 溶液置入耐高压容器中并进行加热，过程中水蒸气的蒸发使容器内压力升高，水的沸点升高，使 RGO 表面上的官能团脱落，达到还原的目的。被还原的石墨烯由亲水变成了疏水，因范德华力而片层之间粘在一起，进而产生了自组装效应，形成三维石墨烯海绵结构，这种石墨烯搭接在一起的结构中内部存在大量的孔隙。如图 12 水热法制备石墨

烯海绵内部孔微观结构可见，内部孔隙均匀分布，且呈现出良好的抗压及导电性。通过工艺参数的调整，可以调控孔隙结构。

Yao 等人^[72]将具有多孔结构及较强吸附能力的聚合物海绵作为支撑结构，将 GO 溶液引入海绵内部，然后将其均匀分布后进行干燥，使石墨烯完全包覆在海绵骨架上，如图 13 所示。利用 GO 还原为 RGO 的复合海绵既具有聚合物海绵机械性能与超柔性的优异结合，又保持着较高的导电率。此方法操作简捷，能够实现大面积的制备，同时可以选择各种各样的可以在高温下去除的聚合物模板，进而获得纯石墨烯海绵^[73,74]。

Gao 等人^[75]利用冷冻干燥法成功制备了三维石墨烯气凝胶，并且引入了碳纳米管以改善石墨烯气凝胶的性能，将其在冷冻干燥的过程中附着在石墨烯表面，起到连接和支撑的作用，类似楼房建造中“钢筋”，如图 14 所示。这种石墨烯海绵具有优异的弹性、导电性和有机液体吸附性，并且可以实现大面积的制备，为石墨烯海绵的广泛应用提供了相关研究数据。

虽然 CVD 法制备的三维石墨烯材料性能较好，但是其制备过程复杂，制得成品尺寸有限，生产成本较高，较难实现工业生产的规模化。自组装法和溶液浸泡法的制备相对简单，易于进行，然而过程中可调节度太小，特别是孔隙率的尺寸无法控制，导致其应用范围不够广泛。其中冷冻干燥法制得的三维石墨烯材料密度小、过程简单、成本低廉，有望实现大规模生产。

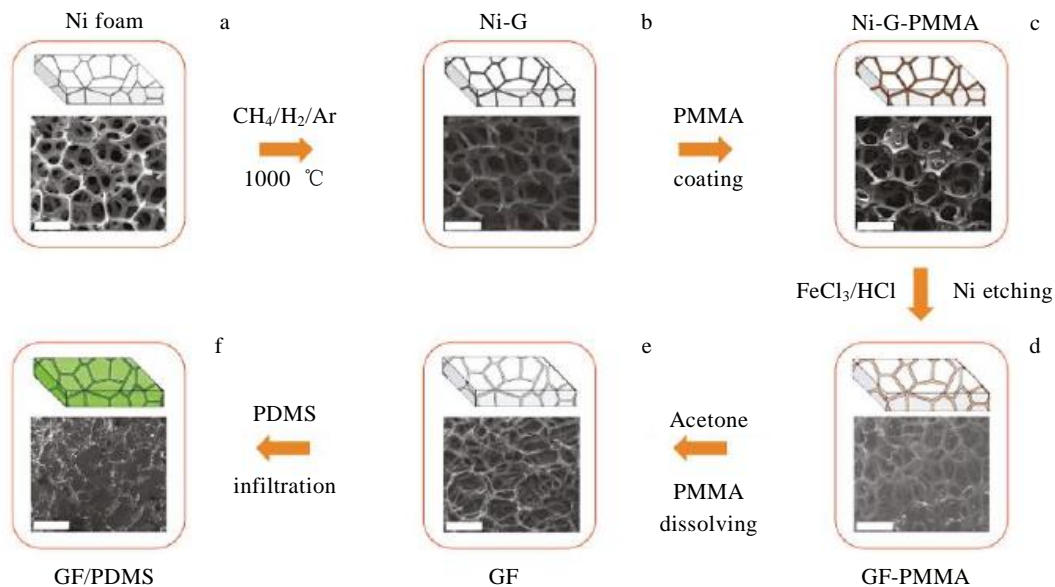


图 11 CVD 法 PDMS 包覆制备三维石墨烯海绵

Fig.11 PDMS-coated 3D graphene sponge prepared by CVD method^[70]

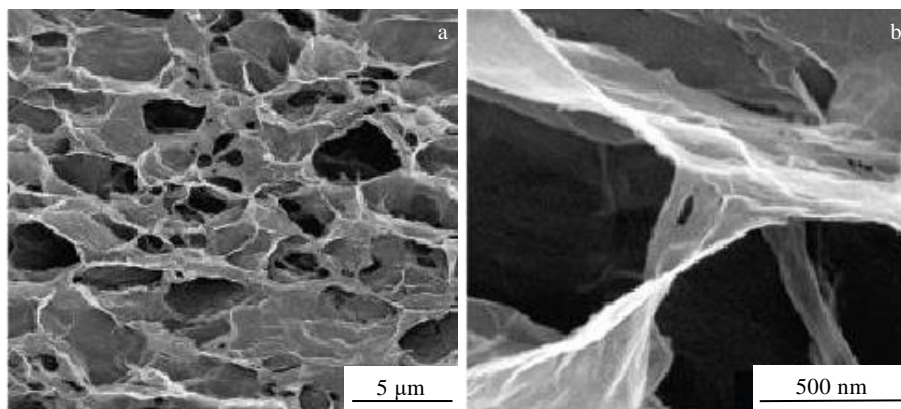


图 12 水热法制备石墨烯海绵内部孔微观结构

Fig.12 Pore structure inside graphene sponges prepared by hydrothermal method^[71]

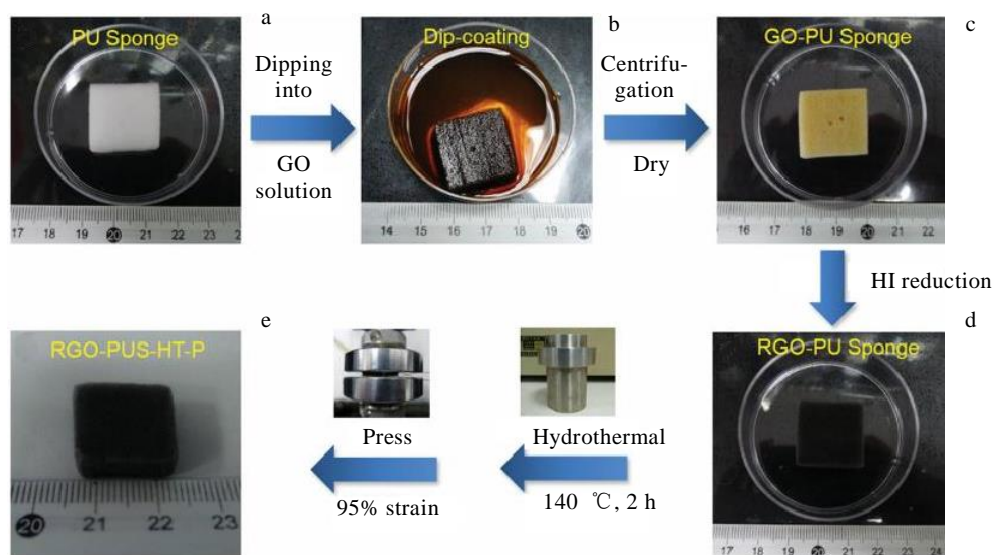


图 13 石墨烯溶液浸泡泡沫法制备复合海绵流程图

Fig.13 Flow chart of preparing composite sponge by graphene solution immersion foam method^[72]



图 14 石墨烯-碳纳米管复合海绵

Fig.14 Graphene-CNT composite sponge^[75]

2.4 石墨烯表面金属化

大量文献^[76-79]研究表明,对增强相的表面进行金属化处理,通过表面金属原子与金属基体之间的扩散反应产生金属间化合物,能够显著提高增强相在复合材料中的分散性以及增强相与金属基体之间的结合力,从而提高石墨烯金属基复合材料的综合性能。利用化学还原法、电化学法、自组装法、水热法和微波法等方法在石墨烯表面负载金属及氧化物粒子可以改善石墨烯的团聚以及与铜基体结合性差的问题。

Hassan 等人^[80]采用化学还原法以氧化石墨烯和硝酸铜为原料,加入水合肼置于微波反应器中进行加热,制得铜颗粒均匀分散于石墨烯纳米片表面的复合材料,如图 15 所示。魏邦争等人^[81]通过化学镀的方法制备了包覆铜的 RGO,与铜粉混合后经过压制烧结制备了 RGO/Cu 块体复合材料,发现未经过化学镀铜的还原氧化石墨烯在铜基体中团聚严重,而经过化学镀铜处理的还原氧化石墨烯均匀分布于铜基体中,RGO 含量为 0.4% (质量分数),RGO/Cu 复合材料的导电率为 95.01%IACS,热导率达 415.5 W/(m K),而屈服强度和抗拉强度分别为 156.73 MPa 和 268.62 MPa,较相同工艺条件制备的纯铜的屈服强度 (75 MPa) 和抗拉强度 (234.64 MPa) 分别提高了 109% 和 14.48%。

通过电化学沉积法可以在电极上沉积金属纳米颗粒从而制备功能性材料^[82],Luo 等人^[83]以 GO 和硫酸铜为原料,先将还原后的 RGO 分散到玻璃碳电极上,然后使铜颗粒沉积到 RGO 表面 (图 16),制得石墨烯负载铜纳米颗粒复合材料。结果表明,以该电极复合材料制作的葡萄糖传感器对碱性溶液中的葡萄糖具有优异的识别能力。

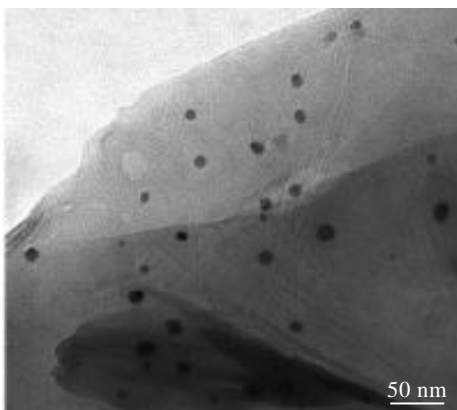


图 15 化学还原法制得铜颗粒均匀分散于石墨烯纳米片的 TEM 照片

Fig.15 TEM image of the chemically converted graphene sheets containing Cu nanoparticles dispersed uniformly^[80]

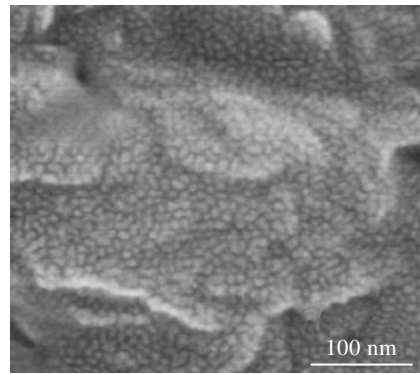


图 16 电化学沉积法在石墨烯表面弥散沉积铜颗粒的 SEM 照片
Fig.16 SEM image of Cu particles dispersed on graphene sheets^[83]

3 石墨烯增强铜基复合材料的应用

迄今为止,石墨烯增强铜基复合材料的研究取得了有一定价值的研究成果,在工业领域具有巨大的应用潜力。但是,石墨烯增强金属基复合材料还处于初步研发阶段,随着石墨烯成本的下降、制备工艺的成熟和性能的提高,石墨烯增强铜基复合材料必将具有广阔的应用前景。

3.1 电接触材料

与其它材料相比,石墨烯增强铜基复合材料以其高导电导热性、优异的力学性能和良好的耐电弧侵蚀性能,可作为电接触材料广泛应用于接触器、继电器和断路器,以及电力机车上电弓滑板材料。肖文凯^[84]研究表明,石墨烯强化 CuCr25 合金可显著提高材料的硬度和导电率。

3.2 封装材料

中低膨胀、高热导率的石墨烯增强铜基复合材料,可解决传统封装材料综合性能差,以及 SiC/Al、Al₂O₃/Al 新型封装材料硬脆陶瓷相难加工等问题,同时可进一步提高热导率。随着生产成本的降低,石墨烯/铜基复合材料良好的热膨胀、导热性等可以满足大功率电力电子器件的需求,成为可替代 Mo-Cu 和 W-Cu 的封装材料,具有巨大的应用前景。

3.3 热沉材料

目前,铜及铜合金作为半导体激光器使用材料,与半导体芯片的热膨胀系数匹配度低,产生的热应力易导致焊料开裂,严重时芯片出现裂痕甚至剥落。同时,千瓦量级半导体激光器的出现,对热沉等封装材料的热导率提出了更高要求。低膨胀、高导热石墨烯的加入可调整热沉材料的热膨胀系数,减少热错配,并提高铜及铜合金的散热效率,有望成为下一代高效热沉材料。

3.4 耐磨材料

在铜基复合材料中添加石墨烯可获得高的硬度和优异的耐磨性能。Srivyas 等人^[85]研究表明,通过添加体积分数 3%, 5% 和 10% 的石墨烯可以使铜合金复合材料的摩擦系数(COF)最多减小 50%。石墨烯由于具有优异的耐摩擦性能可用于制备自润滑纳米复合材料而用于耐磨轴承、制动用摩擦片等,应用于汽车、航空航天及船舶工业。同时石墨烯也具有持久的悬浮能力,可提高润滑油抗摩擦能力,被证明是一种非常有潜力的润滑油添加剂^[86]。

3.5 耐腐蚀材料

石墨烯具有表面积大优点,其完整结构可以隔绝氧气和水而不渗透,这个优点使其成为了防腐蚀薄膜涂层的热门候选材料^[87,88]。由二维结构片状石墨烯交织而成的薄膜对水和空气等腐蚀介质可以起到很好的阻隔作用,降低金属被腐蚀的速率^[89,90]。此外,这种复合涂层的耐腐蚀性增强可以减小所需的涂层厚度,从而降低生产成本。

4 总结与展望

石墨烯具备良好的物理性能及稳定的化学性质,可作为高强高导铜基复合材料的理想增强相。但是其与铜密度差异大、润湿性差导致界面结合较弱,从而不能有效发挥其强化作用。综合比较现阶段多种制备技术,在界面结构优化方面,通过界面共价键的形成、石墨烯原位生长、基体合金化及结构优化、石墨烯的结构优化及表面金属化等手段,可明显提高增强相与基体界面间的结合力,从而提高复合材料的综合性能。

展望未来,应重点应用先进的研究方法及表征手段分析石墨烯与铜的界面动态演变规律。例如借助同步辐射、数字摄像技术和原位电镜等系统研究界面结构与复合材料在服役环境下性能的耦合关联性^[91],为进一步分析石墨烯与铜界面的结合机制提供更多的依据。与此同时,开发新工艺,降低复合材料制备成本是实践应用的一个亟需解决的问题。现阶段,石墨烯及其衍生物的制备工艺复杂,造成其价格昂贵,而石墨烯增强铜基复合材料的研究时间相对较短,制备手段尚不成熟,使得复合材料成品率较低。简而言之,未来的发展方向在于改善制备技术和降低产品成本,最终实现石墨烯增强铜基复合材料的大规模量化生产。

参考文献 References

[1] Geim A, Novoselov K. *Nature Materials*[J], 2007, 6(3): 183
 [2] Neto A C, Guinea F, Peres N M. *Phys World*[J], 2006, 19(11): 33
 [3] Zhang Dandan(张丹丹). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D].

Qinhuangdao: Yanshan University, 2016

[4] Allen M J, Tung V C, Kaner R B. *Chem Rev*[J], 2009, 110(1): 132
 [5] Liu J. *Nat Nanotechnol*[J], 2014, 9(10): 739
 [6] Ömer Güler, Nihal Bağcı. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2020, 9(3): 6808
 [7] Lee C, Wei X, Kysar J W *et al. Science*[J], 2008, 321(5887): 385
 [8] Bolotin K I, Sikes K, Jiang Z *et al. Solid State Commun*[J], 2008, 146(9): 351
 [9] Geng Y, Wang S J, Kim J K. *J Colloid Interface Science*[J], 2009, 336(2): 592
 [10] Balandin A A, Ghosh S, Bao W *et al. Nano Lett*[J], 2008, 8(3): 902
 [11] Yoon D, Son Y W, Cheong H. *Nano Lett*[J], 2011, 11(8): 3227
 [12] Johnson D W, Dobson B P, Coleman K S. *Curr Opin Colloid Interface Sci*[J], 2015, 20(5): 367
 [13] Kauling A P, Seefeldt A T, Pisoni D P *et al. Adv Mater*[J], 2018, 30(44): 1 803 784
 [14] Liu Chuming(刘楚明), Li Huizhong(李慧中), Han Tan(韩坦). *Phase Atlas of Copper Alloys*(铜合金相图集)[M]. Changsha: Central South University Press, 2011
 [15] Kim W, Lee T, Han S. *Carbon*[J], 2014, 69: 55
 [16] Dutkiewicz J, Ozga P, Maziarz W *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2015, 628: 124
 [17] Ling Zicheng(凌自成), Yan Cuixia(闫翠霞), Shi Qingnan(史庆南) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(1): 207
 [18] Mu X, Zhang H, Cai H *et al. AIP Conference Proceedings*[C]. Jakarta, Indonesia: AIP Publishing, 2017: 20 013
 [19] Pérez-Bustamante R, Bolaños-Morales D, Bonilla-Mart ínez J *et al. J Alloy Compd*[J], 2014, 615: 578
 [20] Yue H, Yao L, Gao X *et al. J Alloy Compd*[J], 2017, 691: 755
 [21] Chu K, Jia C. *Phys Status Solidi A*[J], 2014, 211(1): 184
 [22] Ayyappadas C, Muthuchamy A, Annamalai A *et al. Adv Powder Tech*[J], 2017, 28(7): 1760
 [23] Essam B Moustafa1, Mohammed A Taha. *Applied Physics A*[J], 2020, 126: 220
 [24] Wang J, Li Z, Fan G *et al. Scr Mater*[J], 2012, 66(8): 594
 [25] Li Z, Fan G, Tan Z *et al. Nanotechnology*[J], 2014, 25(32): 325 601
 [26] Nazeer F, Ma Z, Gao L *et al. Compo B Eng*[J], 2019, 163: 77
 [27] Rashad M, Pan F S, Asif M *et al. Mater Sci Tech*[J], 2015, 31(12): 1452
 [28] Liu J, Khan U, Coleman J *et al. Mater Des*[J], 2016, 94: 87
 [29] Baig Z, Mamat O, Mustapha M *et al. Metals*[J], 2018, 8(2): 90
 [30] Khan M, Ud-Din R, Wadood A *et al. J Alloy Compd*[J], 2019,

- 790: 1076
- [31] Shao G, Liu P, Zhang K *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2019, 739: 329
- [32] Lyu J, Xiong D B, Tan Z *et al. KONA Powder Part J*[J], 2019, 36: 2 019 001
- [33] Jiang R, Zhou X, Fang Q *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2016, 654: 124
- [34] Gao X, Yue H, Guo E *et al. Powder Technology*[J], 2016, 301: 601
- [35] Li Z, Zhao L, Guo Q *et al. Scr Mater*[J], 2017, 131: 67
- [36] Yang M, Weng L, Zhu H *et al. Carbon*[J], 2017, 118: 250
- [37] Saboori A, Pavese M, Badini C *et al. Front Mater Sci*[J], 2017, 11(2): 171
- [38] Chu Ke, Wang Fan, Wan Xiaohu *et al. Mater Sci Eng A* [J], 2018, 713: 269
- [39] Chu K, Wang X H, Li Y B *et al. Mater Des*[J], 2018, 140: 85
- [40] Chu Ke, Wang Xiaohu, Wang Fan *et al. Carbon*[J], 2018, 127: 102
- [41] Raj R, Maroo S C, Wang E N. *Nano Lett*[J], 2013, 13(4): 1509
- [42] Wang S, Zhang Y, Abidi N *et al. Langmuir*[J], 2009, 25(18): 11 078
- [43] Abu-Oqail A, Samir A, Essa A *et al. J Alloy Compd*[J], 2019, 781: 64
- [44] El-Kady O, Yehia H M, Nouh F. *Int J Refra Met Hard Mater*[J], 2019, 79: 108
- [45] Chen F, Ying J, Wang Y *et al. Carbon*[J], 2016, 96: 836
- [46] Si X, Li M, Chen F *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2017, 708: 311
- [47] Wang L, Yang Z, Cui Y *et al. Sci Rep*[J], 2017, 7: 41 896
- [48] Yang Z, Wang L, Shi Z *et al. Carbon*[J], 2018, 127: 329
- [49] Hwang J, Yoon T, Jin S H *et al. Adv Mater*[J], 2013, 25(46): 6724
- [50] Koltsova T S, Nasibulina L I, Anoshlin I V *et al. J Mater Sci Eng B*[J], 2012, 2: 240
- [51] Nasibulin A G, Koltsova T, Nasibulina L I *et al. Acta Mater*[J], 2013, 61: 1862
- [52] Chen Y, Zhang X, Liu E *et al. Sci Rep*[J], 2016, 6: 19 363
- [53] Chen Y, Zhang X, Liu E *et al. J Alloy Compd*[J], 2016, 688: 69
- [54] Cao M, Xiong D B, Tan Z *et al. Carbon*[J], 2017, 117: 65
- [55] Yang K M, Ma Y C, Zhang Z Y *et al. Acta Materialia*[J], 2020, 197: 342
- [56] Wang S, Han S, Xin G *et al. Materials & Design*[J], 2018, 139: 181
- [57] Mai Y, Zhou M, Ling H *et al. Appl Surf Sci*[J], 2018, 433: 232
- [58] Liu C, Su F, Liang J. *Appl Surf Sci*[J], 2015, 351: 889
- [59] Rekha M, Kumar M P, Srivastava C. *RSC Adv*[J], 2016, 6(67): 62083
- [60] Pavithra C L, Sarada B V, Rajulapati K V *et al. Mater Manuf Proce* [J], 2016, 31(11): 1439
- [61] Pavithra C L, Sarada B V, Rajulapati K *et al. Sci Rep*[J], 2014, 4: 4049
- [62] Wang J, Lei W, Deng Y *et al. Surf Coat Tech*[J], 2019, 358: 765
- [63] Ren Z, Meng N, Shehzad K *et al. Nanotechnology*[J], 2015, 26(6): 65 706
- [64] Kuang D, Xu L, Liu L *et al. Appl Surf Sci*[J], 2013, 273: 484
- [65] Hu Z, Tong G, Lin D *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2016, 231: 143
- [66] Hu Zengrong(胡增荣), Tong Guoquan(童国权), Zhang Chao(张超) *et al. High Power Laser and Particle Beams(强激光与粒子束)* [J], 2015, 27(9): 99 001
- [67] Chu K, Wang F, Li Y B *et al. Carbon*[J], 2018, 133: 127
- [68] Xiong D B, Cao M, Guo Q *et al. Acs Nano*[J], 2015, 9(7): 6934
- [69] Xu Fan(徐帆). *Thesis for Doctorate(博士论文)*[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019
- [70] Chen Z, Ren W, Gao L *et al. Nature Materials*[J], 2011, 10(6): 424
- [71] Xu Y, Sheng K, Li C *et al. ACS Nano*[J], 2010, 4(7): 4324
- [72] Yao H B, Ge J, Wang C F *et al. Advanced Materials*[J], 2013, 25(46): 6692
- [73] Wu C, Huang X, Wu X *et al. Advanced Materials*[J], 2013, 25(39): 5658
- [74] Nguyen D D, Tai N H, Lee S B *et al. Energy & Environmental Science*[J], 2012, 5(7): 7908
- [75] Sun H, Xu Z, Gao C. *Advanced Materials*[J], 2013, 25(18): 2554
- [76] Wozniak J, Cygan T, Petrus M *et al. Ceram Int*[J], 2018, 44: 9728
- [77] Luo H, Sui Y, Qi J *et al. J Alloy Compd*[J], 2017, 729: 293
- [78] Pan Y P, He X B, Ren S B *et al. Vacuum*[J], 2018, 153: 74
- [79] Zhao X Y, Tang J C, Yu F X *et al. J Alloy Compd*[J], 2018, 766: 266
- [80] Hassan H M A, Abdelsayed V, Khder A E R S *et al. J Mater Chem*[J], 2009, 19(23): 3832
- [81] Wei Bangzheng(魏邦争), Chen Wenchao(陈闻超), Zhu Xi(朱曦) *et al. Powder Metallurgy Technology(粉末冶金技术)*[J], 2018(5): 363
- [82] Du Tao(独涛), Zhang Hongdi(张洪迪), Fan Tongxiang(范同祥). *Materials Reivew(材料导报)*[J], 2015, 29(2): 121
- [83] Luo J, Jiang S, Zhang H *et al. Anal Chim Acta*[J], 2011, 709(4): 47
- [84] Xiao Wenkai(肖文凯), Mu Dikunqi(穆迪琨祺), Zhai Xian(翟显) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2017, 46(12): 3862
- [85] Srivyas P D, Charoo M S. *Advances in Engineering Design*[J], 2019, 239: 6469

- [86] Kasar Ashish K, Menezes Pradeep L. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2018, 97: 3999
- [87] Raman R K S, Banerjee P C, Lobo D E *et al. Carbon*[J], 2012, 50(11): 4040
- [88] Prasai D, Tuberquia J C, Harl R R *et al. Acs Nano*[J], 2012, 6(2): 1102
- [89] Ding R, Li W, Wang X *et al. Alloy Compd* [J], 2018, 764: 1039
- [90] Song Qiliang(宋启良), Hu Zhenfeng(胡振峰), Tu Long(涂龙) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(1): 85
- [91] Fan Tongxiang(范同祥), Liu Yue(刘悦), Yang Kun(杨昆) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2019, 55(1): 16

Fabrication and Research Progress of Graphene Reinforced Cu Matrix Composites

Liang Yan^{1,2}, Wang Xianhui¹, Li Hangyu¹, Ni Jingyi¹, Jin Qianhe¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Due to the intriguing intrinsic mechanical and functional properties, graphene has attracted extensive attention in the metal matrix composites as a novel ideal inforcement. In this work, the preparation methods of graphene reinforced Cu matrix composites were firstly reviewed, and then the research status of improving the graphene dispersivity along with the interface bonding between graphene and copper matrix was summarized. At last, the potential applications and future research directions of graphene reinforced copper matrix composites were pointed out.

Key words: graphene; Cu matrix composites; preparation; property

Corresponding author: Wang Xianhui, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, P. R. China, E-mail: xhwang693@xaut.edu.cn