

文章编号:1674-9669(2023)05-0641-10 DOI:10.13264/j.cnki.yjskx.2023.05.006

引文格式:张晓青,姜庆伟,张守健,等. 高强高导石墨烯增强铜基复合材料的研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2023, 14(5): 641-650.

高强高导石墨烯增强铜基复合材料的研究进展

张晓青, 姜庆伟*, 张守健, 刘博文, 王洪岗, 严光茂

(昆明理工大学材料科学与工程学院, 昆明 650093)

摘要: 高强高导材料在其广泛的应用中可以带来更高的工作性能和更低的能耗, 一直是材料科学领域的重点研究对象。石墨烯因具有优异的力学性能和良好的导电性能, 常被作为理想的第二相增强体引入铜基体提升综合性能。文中论述了石墨烯增强金属基复合材料的研究背景, 详细阐述并分析了石墨烯增强铜基复合材料的制备方法, 概括了近年来石墨烯增强铜基复合材料的力学性能及导电性能的研究现状, 总结与展望了石墨烯增强铜基复合材料的未来发展趋势。

关键词: 高强高导; 石墨烯; 铜基复合材料; 力学性能; 导电性能

中图分类号: TB333; TF823; TG115 **文献标志码:** A

Research progress of high-strength and high-conductivity graphene reinforced copper matrix composites

ZHANG Xiaoqing, JIANG Qingwei*, ZHANG Shoujian, LIU Bowen, WANG Honggang, YAN Guangmao

(Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: High-strength and high-conductivity materials have been the focus of research in the field of materials science because they can bring higher performance and lower energy consumption in a wide range of applications. Due to its excellent mechanical properties and good electrical conductivity, graphene is often introduced into the copper matrix as the most ideal second-phase reinforcement to improve the comprehensive performance. This paper reviewed the research background of graphene reinforced metal matrix composites. The preparation method of graphene reinforced copper matrix composites was described and analyzed in detail. The research status of the mechanical and electrical properties of graphene-reinforced copper matrix composites in recent years was summarized. Finally, the future development of graphene reinforced copper matrix composites was summarized and discussed.

Keywords: high strength and high conductivity; graphene; copper matrix composites; mechanical properties; electrical conductivity

有色金属铜及其合金因具有优异的导电导热性、良好的塑韧性与耐腐蚀性等性能, 在电子、机械工业、能源化工和航空航天等领域应用广泛^[1]。导电

性是衡量铜基复合材料的重要指标, 但是, 材料的导电性通常与其强度呈“此长彼消”的状态^[2-3], 因此, 制备兼具高强度和高导电性能的铜基复合材料, 一直是

收稿日期: 2022-08-24; 修回日期: 2022-10-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51201077)

通信作者: 姜庆伟 (1978—), 副教授, 主要从事材料的疲劳与断裂、力学性能和晶体缺陷与微观分析的研究。

E-mail: jqw6@163.com

材料领域科研工作者的研究重点之一。

目前,制备高强高导铜基复合材料主要有2种设计思路:一是合金化法,添加适当的合金元素有效强化铜基体;二是复合材料法,将不同的第二相增强体引入铜基体形成复合材料。虽然合金元素的加入在一定程度上起到了较好的强化效果,但同时也降低了复合材料导电导热性能以及金属的回收率;采用不同方式向铜基体中引入第二相增强体,不仅起到第二相强化作用,而且由金属导电理论可知,引入第二相比固溶原子引起的点阵畸变对电子的散射作用弱,对材料的电导率影响较小^[4-6],既能提高材料的强度,又能保持材料本身优异的导电性。因而,引入第二相复合材料法已成为近年来研制高强高导铜基材料的重要方向。

碳材料的结构多样性和性能独特性使其成为了热门的铜基复合材料第二相增强体。常作为增强体的碳材料有石墨、碳纤维、纳米金刚石、碳纳米管(Carbon Nanotube, CNT)、石墨烯(Graphene, Gr)及新型膨胀石墨等。石墨烯材料自2004年被发现^[7]就一直备受各领域科研工作者关注,石墨烯由单层碳原子构成,呈二维蜂窝状结构,是构成其他维数形式碳材料的基本单元。石墨烯制备方法相对简单,并且具有良好的导电导热性、极高的强度和硬度、极小的密度等多种特性,所以将石墨烯作为增强相材料的研究在材料科学与工程领域有很好的发展前景。文中详细分析了石墨烯增强铜基复合材料常用制备方法,总结了近年来高强高导石墨烯/铜基复合材料的研究现状,并对石墨烯增强铜基复合材料的未来发展进行了总结与展望。

1 石墨烯增强铜基复合材料制备方法

在20世纪90年代,碳纤维增强铜基复合材料已在工业领域得到广泛应用,在制造工艺方面C/Cu复合比C/Al、C/Mg、C/Ti等复合更加容易^[8]。石墨烯是性能优良的碳材料,越来越多的科研工作者致力于研究石墨烯增强铜基复合材料的制备及综合性能。为获得综合性能优良的金属基复合材料,应选用合适的增强相和金属基体,并采用正确的制备方法。近年来,针对石墨烯增强铜基复合材料制备的研究大致可总结为两大类:①石墨烯/铜复合粉体的制备,通常采用电化学沉积法^[9-10]、分子级混合法(Molecular Level Mixing, MLM)^[11-14]、原位合成法^[15-18]、粉末冶金法^[19-22]等制备石墨烯/铜复合粉体,

再通过烧结等工艺得到石墨烯/铜基复合材料;②石墨烯直接与块体铜箔复合制备复合箔,通常采用电泳沉积法^[23-25]和化学气相沉积法(Chemical Vapor Deposition, CVD)^[26-30]在铜箔上原位生长石墨烯再通过热压、轧制等工艺制备得到石墨烯/铜基复合材料,分别见表1、表2。

赵心阅^[10]采用电化学沉积法、模压成型烧结工艺制备Gr/Cu复合材料,当石墨烯含量为11.8% (m/m ,质量比,下同)时,其复合材料性能最佳,硬度达到111.2 HV,电导率可达89.2% IACS。李瑞宇^[11]采用MLM法、放电等离子烧结(Spark Plasma Sintering, SPS)工艺制备石墨烯/铜基复合材料,结果显示,复合材料电导率最高达70.47% IACS,随着石墨烯含量增加,压缩屈服强度先增大后降低,当石墨烯浓度为2.4% (V/V ,体积比,下同)时,压缩屈服强度达到最大值501.26 MPa。HWANG等^[12]通过MLM法制备还原氧化石墨烯(Reduced Graphene Oxide, RGO)/Cu纳米复合材料(图1(a)),研究表明,2.5% (V/V)RGO/Cu纳米复合材料的弹性模量、屈服强度和抗拉强度分别为131 GPa、284 MPa和335 MPa,相比纯铜分别提高了30%、80%和30%。CHEN等^[13]采用原位合成法,以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为固体碳源,通过在片状铜粉上原位生长石墨烯,再结合真空热压工艺成功制备石墨烯/铜基复合材料(图1(b))。结果表明,当石墨烯含量为0.95% (m/m)时,复合材料的屈服强度为244 MPa,抗拉强度为274 MPa,分别比纯铜提高177%和27.4%。侯宝森^[14]通过CVD法在铜粉表面原位合成石墨烯,再通过真空热压制备得到石墨烯/铜基复合材料。结果表明,复合材料和纯铜具有相当的导电导热性能,并且均表现为各向同性,其电导率和导热系数分别为96% IACS、384 W/($m \cdot K$),抗拉强度达到220 MPa,相对纯铜提高了10%。LI等^[33]以高质量石墨烯(HQG)为基础,通过球磨混合、SPS工艺制备Gr/Cu基复合材料(图1(c))。实验结果表明,与RGO/Cu复合材料相比,HQG/Cu复合材料的电导率显著提高;当HQG含量为1% (m/m)时,复合材料的电导率最高,比纯铜提高了8%;当HQG含量为0.5% (m/m)时,复合材料的硬度最高,较纯铜提高了13%。伊春强等^[21]以含量为0~0.4% (m/m)的3D石墨烯作为增强体,采用粉末冶金法制备Gr/Cu-5%Sn复合材料。结果表明,随着3D石墨烯含量增加,复合材料的密度和抗拉强度减小,电阻率小幅升高,磨耗量增大;材料的摩擦因数受石墨烯含量的影响小,随制动转速增大而减小。

表 1 石墨烯/铜复合粉体的制备方法

Table 1 Preparation method of Gr/Cu composite powder

制备方法	工艺过程	特点
电化学沉积法	将石墨烯超声均匀分散在 Cu^{2+} 电解液中,随脉冲电流带负电的石墨烯反复而周期性地靠近和远离铜电极, Cu^{2+} 在阴极沉积时均匀夹杂石墨烯,然后将混合溶液蒸干、干燥,并进行还原处理,最后将得到的粉末研磨、过筛,得到均匀的石墨烯/铜复合粉体 ^[9] 。	沉积过程中可通过调节电流密度、脉冲频率、持续时间等变量控制石墨烯在沉积铜中的分布情况 ^[9] 。石墨烯沉积分布均匀、结构损坏率低,既能改善石墨烯在铜基中的分散性和界面结合情况,又可以保持完整的石墨烯结构 ^[10] 。
分子级混合法	采用文献[31]的方法合成氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)溶液,并与含有 Cu^{2+} 的溶液进行混合,经过超声、磁力搅拌、加热、干燥,后在还原气氛下还原得到石墨烯/铜复合粉体 ^[11-14] 。	可改善传统的机械混合法制备复合粉体时破坏石墨烯结构,以及高能球磨过程中复合粉体易发生氧化的问题;改善了石墨烯与金属基体之间的接触界面,是非常有发展前景的制备方法 ^[11,13] 。
原位合成法	将固体碳源粉末与铜粉混合,通过一定处理过程使粉末之间发生物理化学反应,然后在铜基体内部生成细小均匀的石墨烯增强体,从而形成石墨烯/铜复合粉体 ^[15] 。	增强体是在铜基体内部生成和生长,与铜基体界面结合良好,可有效保证石墨烯的均匀分散,以及石墨烯与铜的界面结合 ^[32] 。
粉末冶金法	将铜粉和石墨烯粉末在有机溶液中进行混合搅拌,使粉末均匀分散,然后将混合悬浮液在干燥箱中蒸发、烘干,得到干燥的混合粉末,再通过球磨混粉等方法制备得到石墨烯/铜复合粉体 ^[20] 。	制备过程对温度要求较低,工艺简单且成熟、操作方便;但粉末冶金法仍存在很多技术困难,如在成型过程中复合材料致密程度难以控制,以及压制石墨烯结构容易损坏等问题。

表 2 石墨烯/铜复合箔的制备方法

Table 2 Preparation method of Gr/Cu composite foil

制备方法	工艺过程	特点
电泳沉积法	在稳定的石墨烯悬浮液中通过直流电场的作用,以铜箔作为阴极进行电泳,使石墨烯均匀沉积在铜箔表面,制备得到石墨烯/铜复合箔 ^[23] 。	沉积过程中可通过调节悬浮液中电解质含量、沉积电压大小以及沉积时间等调控铜箔表面石墨烯均匀分布含量,从而构建层状结构基元 ^[23-24] 。
化学气相沉积法	利用石墨烯与铜基界面反应,以铜箔为基底,在通入惰性气体的反应室中,通过渗碳冷却、表面催化等工艺在铜箔表面原位生长石墨烯,制备得到大面积连续的石墨烯/铜薄膜 ^[26-30] 。	易于实现石墨烯的大面积合成,可有效克服氧化还原反应法中石墨烯微观结构被严重破坏的缺陷 ^[23] 。由于反应气体、反应产物和基体的相互扩散,可以得到附着性好、纯度高、致密性好、残余应力小、结晶良好的薄膜镀层 ^[28-29] 。

PAVITHRA 等^[23]通过一种简单脉冲反向电泳沉积法,利用设计良好的脉冲剖面合成高硬度石墨烯/铜复合箔(图 1(d))。通过对脉冲参数和电流密度的优化,得到了石墨烯分散良好的复合薄膜,其硬度高达 2.5 GPa,弹性模量增加到 137 GPa,电导率与纯铜相当。SONG 等^[24]通过电泳沉积法制备一种高性能 Cu-(CNT+Gr) 复合薄膜,其厚度可低于 4 μm ,CNT 和 Gr 的协同作用提高了超薄 Cu-(CNT+Gr) 复合箔

的综合性能,其抗拉强度高达 436 MPa。KIM 等^[26]通过 CVD法和金属沉积技术设计并生产了一种纳米层石墨烯/铜基复合材料,其最高抗拉强度高达 1.5 GPa,远高于相应基体材料的理论值。管振宏等^[27]结合脱合金化、CVD法和辊压烧结法,以纳米多孔铜为基底,制备了三维石墨烯/铜基复合材料(图 1(e))。结果表明,当复合材料导电性保持在 93.5% IACS时,硬度和抗拉强度分别达到了 55.2 HV 和 330 MPa,相比纯铜

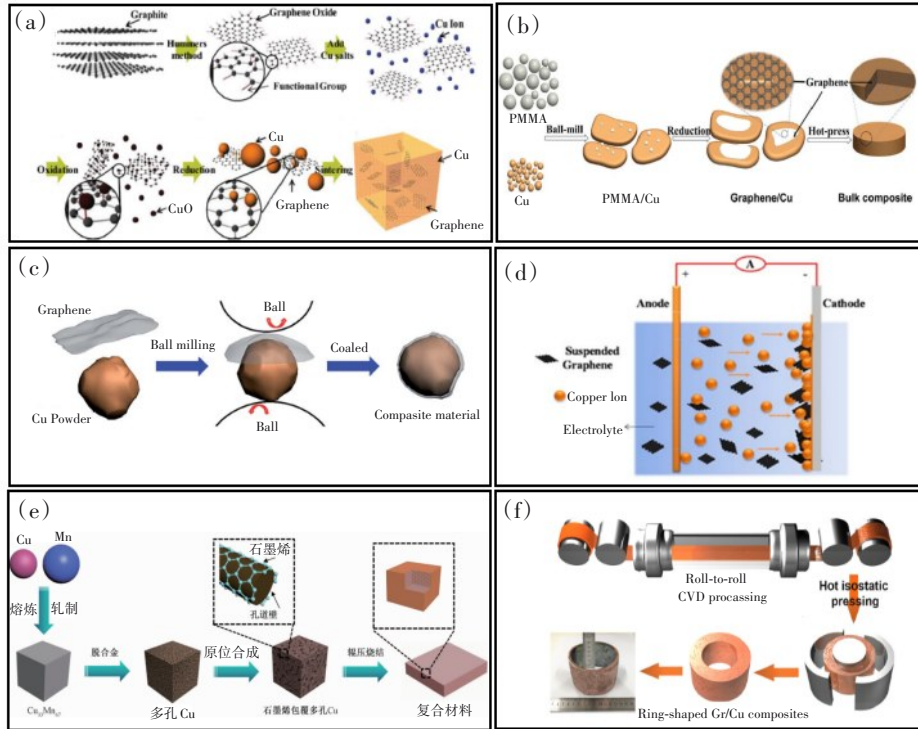


图1 石墨烯/铜基复合材料制备工艺:(a)分子级混合法制备RGO/Cu纳米复合材料原理图^[12];(b)原位合成Gr/Cu基复合材料原理图^[15];(c)HQG/Cu复合材料球磨混合工艺示意图^[33];(d)电泳沉积法制备Gr/Cu纳米复合箔示意图^[23];(e)三维Gr/Cu基复合材料的制备工艺^[27];(f)卷对卷化学气相沉积法制备Gr/Cu复合材料原理图^[28]

Fig.1 Preparation process of Gr/Cu composites: (a) Schematic diagram of RGO/Cu nanocomposites prepared by molecular-level mixing method^[12]; (b) Schematic diagram of Gr/Cu composites prepared by in-situ synthesis^[15]; (c) Schematic diagram of ball milling mixed processing of HQG/Cu composites^[33]; (d) Schematic diagram of Gr/Cu nanocomposite foil prepared by electrophoretic deposition^[23]; (e) Preparation process of 3D Gr/Cu composites^[27]; (f) Schematic diagram of Gr/Cu composites prepared by roll-to-roll chemical vapor deposition^[28]

分别提高了38.00%和34.69%。YANG等^[28]结合卷对卷(R2R)CVD法和热等静压技术,制备了不同层数高度平行的石墨烯增强铜基复合材料(图1(f))。结果表明,随着石墨烯层数(N)增加,Gr/Cu基复合材料的面内导热系数(K_1)和扩散系数(α)均增大,在 $N \approx 5 \sim 6$ 时达到最大值,在 $N \approx 10$ 时迅速下降约30%;透过面导热系数(K_2)和相应的 α 随 N 的增加而降低,在 $N \approx 5 \sim 6$ 时达到最小值,在 $N \approx 10$ 时迅速增加。

近十余年,关于石墨烯增强铜基复合材料制备工艺及综合性能的研究非常多^[30-33]。石墨烯/铜基复合材料性能的提高主要在于提升石墨烯与铜基体之间的协同作用,这依赖于复合材料之间的强化机理。不同工艺制备石墨烯/铜基复合材料的强化机理主要包括细晶强化、载荷传递强化、Orowan强化(弥散强化)及热失配强化等^[34-37]。通常情况下,4种强化机理在材料内部协同作用,共同强化复合材料^[38]。针对不同制备工艺,在同种材料中,4种强化机理并非同

时完全表现^[39]。在材料烧结成型过程中,铜基体内均匀分散的石墨烯通常可以抑制晶粒长大,有效地阻碍位错运动和裂纹扩展,达到细晶强化效果^[40-41];此外,由于石墨烯与市场所售铜的热膨胀系数差值较大^[42],会导致复合材料在制备结束后的冷却过程中变形不均匀,引起石墨烯/铜界面上的位错堆积,并在界面位置形成较高的应力场,导致铜基体的应变硬化,也可达到强化效果。因此,采用粉末冶金法制备的石墨烯/铜基复合材料主要表现为细晶强化和热失配强化。在热压或轧制过程中,由于弥散细小的石墨烯增强相与位错的交互作用,阻碍了位错运动,造成位错缠结等障碍,增大了铜基体的塑性变形抗力,从而提高其强度^[39,43];在外力作用下,因石墨烯的存在,位错被钉扎、聚集在均匀分散的石墨烯周围,形成应力集中,有利于载荷从铜基体转移到石墨烯上^[39],石墨烯代替铜基体承担了一部分载荷,使铜基体强度大幅提升。因此,由石墨烯与铜箔直接复合制备的石墨烯/铜基复合材料一般以弥散强化和载荷传

递强化为主。

2 石墨烯增强铜基复合材料力学和电学性能的研究现状

影响石墨烯/铜基复合材料电导率的因素较多,主要包括铜基体自身电导率(晶体晶格的不完整所导致的声子散射现象)、石墨烯的电导率、界面载流子的传输效率以及 Cu 与石墨烯之间的相互作用等^[44]。大量研究^[11-12,14-19,22,24,26-27,29-30,45-46]表明,添加石墨烯均会使石墨烯/铜基复合材料的力学性能相比于纯铜有不同程度的提升,导电性能因制备工艺、处理条件等的不同而比纯铜相应地降低或者保持相当的导电性,但提升幅度很小(电导率超过国际标准退火铜 100% IACS)^[18-19,25,45]。

CAO 等^[25]采用 CVD 法将石墨烯沉积在铜箔表面,堆叠后热压制备得 Gr/Cu 复合材料(图 2(a))。如图 2(b)所示,在层状 Gr/Cu 块体复合材料中观察到电导率呈各向异性,垂直于 Gr/Cu 界面的电导率(σ_{xz})较低,平行于界面的电导率(σ_{xy})较高,这种效应与石墨烯的二维性质直接相关。此外,分析了不同厚度(9、25、37、45 μm)的市售铜箔的电导率,Cu 层厚度

为 9 μm (石墨烯体积分数 $\phi(\text{Gr})\approx 0.008\%$)的 Gr/Cu 复合材料的电导率最高达到 117.4% IACS ($68.2\times 10^6 \text{ S/m}$);Cu 层厚度为 25 μm ($\phi(\text{Gr})\approx 0.003\%$)的 Gr/Cu 复合材料的电导率略达到 116.3% IACS。结果表明,随着 Cu 层厚度减小(图 2(c)) and $\phi(\text{Gr})$ 增加,电导率逐渐增大。CAO 等^[17]又采用铜亚微米薄片与原位生长的石墨烯形成的包覆结构,结合热压、热轧工艺,制备了珍珠仿生纳米层状结构的 Gr/Cu 复合材料(图 3(a))。研究结果表明,当石墨烯浓度为 1.6% 和 2.5% (V/V) 时,复合材料的导电性保持在 97.1% IACS 和 93.8% IACS,保持了与纯铜(97.8% IACS)相当的导电性;抗拉强度分别为 305 MPa 和 378 MPa,比纯铜(218 MPa)分别提高了 40% 和 46%。CVD 工艺可使石墨烯均匀分散,完全铺展在铜箔上,将石墨烯排列在层压结构中,表现出二维材料的各向异性,热压工艺可改善在铜上生长石墨烯的弱黏附能,从而导致 Cu/Gr/Cu 界面的强机械键合。珍珠仿生制备通过将二维原位生长的石墨烯排列(图 3(e)——图 3(g))在一起增强复合材料的导电性,在强度提高的同时也大幅提升了导电性。上述研究为制备高强高导石墨烯增强铜基复合材料指出了明确的研究方向。

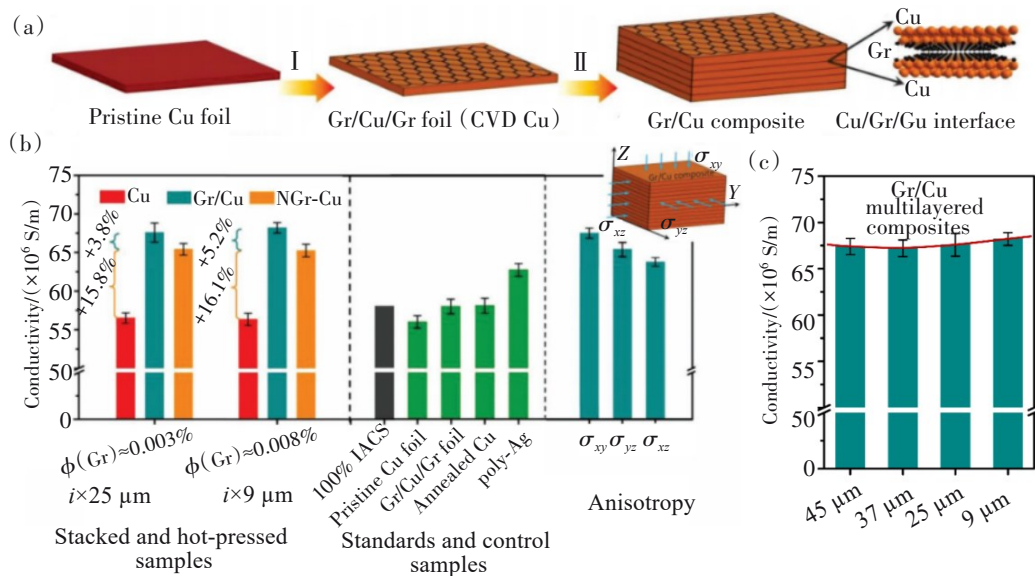


图 2 石墨烯/铜箔复合制备流程及性能^[25]: (a) Gr/Cu 复合材料的制备工艺;
(b) 不同体积分数 Gr/Cu 复合材料及不同材料的电导率比较;
(c) 不同厚度铜箔与石墨烯复合得到的块状复合材料的电导率

Fig.2 Preparation process and properties of graphene/copper foil composites^[25]:

- (a) Preparation process of Gr/Cu composites;
- (b) Comparison of electrical conductivity of Gr/Cu composites with different volume fractions and different materials;
- (c) Electrical conductivity of bulk composites obtained by combining copper foil with graphene of different thicknesses

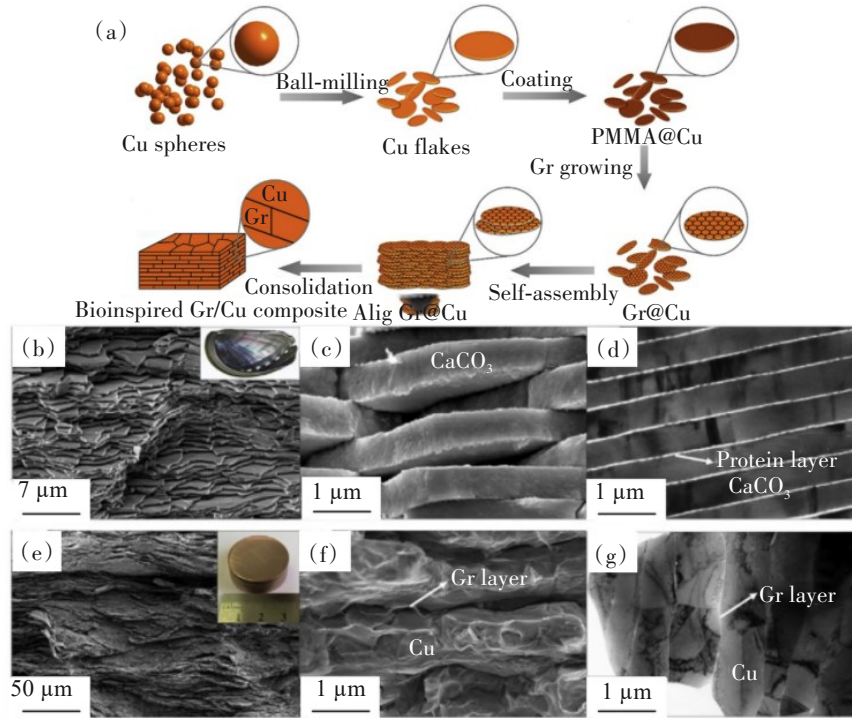


图3 珍珠结构石墨烯/铜基复合材料制备原理图及相关微观组织^[17]: (a)珍珠结构 Gr/Cu 复合材料的制备工艺; (e, f, g) Gr/Cu 复合材料呈现出与 (b, c, d) 天然珍珠层相似的“砖-砂浆”结构; (b, e) 薄片长程顺序的 SEM 显微图, (c, f) 薄片的局部堆积; (b, e) 中的插图分别为珍珠层和致密化 Gr/Cu 复合材料; (d, g) 显示薄片局部堆积的 TEM 显微图

Fig.3 Schematic illustration of fabrication of Gr/Cu composite with nacre-inspired structure^[17]: (a) Preparation process of pearl structure Gr/Cu composite; The Gr/Cu composites (e, f, g) showed a "brick-mortar" structure similar to that of nacre (b, c, d); (b, e) SEM micrographs showing the long-range order of flakes, and (c, f) local stacking of flakes; The insets in (b, e) are nacre and densified Gr/Cu composite, respectively; (d, g) TEM micrographs showing local stacking of flakes

CHEN 等^[13]采用 MLM 法和 SPS 工艺制备了石墨烯含量不同的铜基复合材料,结果表明,随着石墨烯含量增加,强化效果先增强后减弱,电导率降低。虽然加入石墨烯会导致电子最大流(MFP)降低,从而使石墨烯的电导率下降,但是,即使石墨烯含量增加到 4.0%(V/V),其导电性仍然是参考纯铜的 85% IACS 以上,说明加入石墨烯并未严重削弱铜的导电性。郭申申等^[44]利用 MLM 法在不同温度(40、60、80、100 °C)下的水溶液中制备 RGO/Cu 纳米复合材料。研究表明,1.0%(V/V)RGO/Cu 复合材料硬度达到 123.5 HBS,相比纯铜提高了 90%;抗拉强度达到 302 MPa,相比纯铜提升了 28.8%;导电导热性达到最佳(电导率 89% IACS,热导率 350 W/(m·K))。WANG 等^[45]通过转子-定子混合器将 RGO 和 Cu(OH)₂ 在去离子水中均匀混合,制备具有微层结构的 RGO-Cu 粉末,并采用 SPS 工艺制备 RGO-Cu 复合材料。结果表明,5%(V/V)RGO-Cu 复合材料的抗拉强度高达到 608 MPa,是铜基体的 3 倍以上,电导率保持在 65.5% IACS;2.5%(V/V)RGO-Cu 复合材料中 RGO 的表观强化效率高达 110,甚至高于传统传送

带法制备的铜基复合材料中的碳纳米管、多层石墨烯、碳纳米纤维和 RGO。LI 等^[29]采用 CVD 法在铜粉表面沉积了少量优质石墨烯的完整涂层,然后通过真空热压、热挤压、冷拉拔等工艺依次形成块状(Block)、棒状(Rod)和线状(Wire)3 种形态的石墨烯/铜基复合材料。结果表明,块状复合材料的抗拉强度和电导率分别达到 176.4 MPa 和 5.20×10^7 S/m (相当 89.7% IACS),棒状复合材料的抗拉强度和电导率分别达到 573.3 MPa 和 5.79×10^7 S/m (相当于 99.8% IACS),线状复合材料的抗拉强度和电导率分别达到 239.4 MPa 和 5.83×10^7 S/m (相当于 100.5% IACS),实现了铜基材料性能的突破。

WANG 等^[22]研究了一种低成本、简便易行的基于小芳烃(SAHs)吸附的石墨烯在 Cu 粉上的合成方法,为粉末冶金法制备石墨烯/铜基复合材料提供了原料。结果表明,0.7%(V/V)Gr/Cu 复合材料极限抗拉强度达到 441 MPa,比未增强的铜基体高 1.6 倍;1.4%(V/V)Gr/Cu 复合材料极限抗拉强度进一步提高到 477 MPa。测量了未增强铜基体、0.7%(V/V)和 1.4%(V/V)Gr/Cu 复合材料的电导率分别为 $5.71 \times$

10^7 S/m、 5.53×10^7 S/m、 5.62×10^7 S/m (相当于 98.4% IACS、95.3% IACS、96.7% IACS), 与未增强纯铜相比, Gr/Cu 复合材料仍保持了很好的导电性, 说明加入石墨烯能够使铜基复合材料强度和电导率达到很好的平衡。ZHANG 等^[18]基于粉末冶金法, 通过原位生长、热等静压、轧制等工艺制备三维网状构型石墨烯增强铜基复合材料, 其强度和导电性能均大幅提升, 分别为 319 MPa 和 103.4% IACS。CHEN 等^[47]利用化学镀法制备铜包覆石墨烯 (Cu@Gr) 复合粉末, 再结合 SPS 烧结制备钨铜复合材料。研究表明, Cu@Gr 可以防止烧结后形成 WC, 并且石墨烯均匀地分布在网络铜基体表面。Cu@Gr 粉末掺杂量为 0.8% (m/m) 的钨铜复合材料电导率为 38.512 MS/m (相当于 66.4% IACS), 导热系数为 264 W/(m·K), 显微硬度为 278 HV, 分别比未掺杂 Cu@Gr 粉末的钨铜复合材料提高了 95.3%、24.3% 和 28.0%。白伟伟^[30]采用 CVD 法和真空热压烧结制备石墨烯/铜基复合材料, 研究表明, 石墨烯沉积含量 0.2% (m/m) 时, Gr/Cu 复合材料的导电导热率达到最大值, 分别为 86.2% IACS 和 313 W/(m·K), 抗拉强度最大达到 338 MPa, 明显高于纯铜。蒋蓉蓉等^[46]以 GO 为原料, 结合液相原位化学还原法和 SPS 法制备 RGO-Cu/Cu 复合块体材料。结果表明, 铜基体中加入 4.8% (m/m) RGO-Cu 复合粉后, 制备的复合材料拉伸屈服强度达到 159 MPa, 抗拉强度达到 260 MPa, 与纯铜相比分别提升 67% 和 25%; 电导率为 97.3% IACS, 与纯铜的电导率 (99.1% IACS) 相当。吕本元^[19]结合粉末冶金法、CVD 法、原位生长、冷轧退火及热压等工艺制备了综合性能优异的 Gr/Cu 复合材料, 电导率达到 111.5% IACS, 保持了与纯铜 (112.3% IACS) 相当的导电性; 抗拉强度为 276.8 MPa, 较纯铜提高了 35.9%; 延伸率高达 46.7%, 与纯铜相比提高了 23.2%。

综合上述文献可知, 绝大多数基于传统粉末冶金工艺制备石墨烯/铜复合粉体得到的复合材料的强度都得到了较大提升, 但导电性能低于纯铜或与之相当。这是因为 Cu 粉在空气中被氧化, 其表面产生一薄层的 CuO, 使 Gr 与 CuO 接触, 但无法与铜基体直接接触, 即在石墨烯与铜的界面处引入了 C-O-Cu 键, 促进了 Gr 与铜基体之间的界面结合, 提升了力学性能; 但是, 复合粉体在烧结过程中通常会引入氧化夹杂、孔洞等缺陷, 复合材料致密度降低, 减弱了 Gr 与铜基体之间的界面结合力, 增加了电子界面散射效果, 对导电性能的影响较大。采用石墨烯与铜箔复合的方法制备石墨烯/铜基复合材料, 不仅强度得

到提升, 而且导电性能也得到很大提升或与纯铜保持相当。这可能是因为热压或轧制过程中, 层与层之间通过挤压可有效排除氧气, 铜箔表面氧化膜被撕开, 露出更多新鲜的铜基体并与石墨烯充分接触, 极大地增大复合材料的致密度, 所得到的复合材料效果更好, 既能提升强度, 又能保持较高的导电性。通过查阅大量文献, 对石墨烯/铜基复合材料力学电学性能的研究趋势进行了归纳与总结, 如表 3 和图 4 所示。

如图 4 所示, 加入石墨烯增强相后, 铜基复合材料的力学性能呈现上升趋势。但是, 大多数研究表明, 加入石墨烯后, 力学性能和导电性的变化趋势通常是相反的。仅有极少数的研究所制备的石墨烯/铜基复合材料既能增强力学性能, 又能保持较高的电导率, 这也是当前的研究热点。在力学性能方面, 细晶强化、热失配强化、位错强化和载荷传递强化这 4 种强化机理协同作用, 加入石墨烯显著增强了铜基复合材料的抗拉强度和屈服强度。在导电性能方面, 石墨烯/铜基复合材料的导电性取决于其致密度^[48], 致密度越高, 孔隙率越低, 电导率越高。尽管现在基于粉末冶金法制备石墨烯/铜基复合材料的工艺已十分成熟, 但是烧结过程中依然难以避免引入氧化夹杂、孔洞等缺陷, 降低复合材料致密度, 导致电导率下降, 所以通过该方法制备的复合材料的导电性能很难大幅提升; 通过石墨烯直接与铜箔复合^[25], 嵌入铜基体中的石墨烯片可提供复合材料内局部超高导电性, 其电导率高达 117% IACS, 几乎是目前石墨烯增强铜基复合材料研究中导电性能最好的。但是, 由于石墨烯与铜箔表面的界面结合远不及复合粉体之间的界面结合, 所以通过该类方法制备的复合材料强度提升幅度低于基于粉末冶金法制备的复合材料, 这也是未来研究工作的重点之一。

3 结论与展望

现阶段, 虽然石墨烯增强铜基复合材料研究已取得很大进展, 但大规模生产石墨烯增强铜基复合材料的制备工艺还不成熟, 需要进一步研究。不同方法制备的石墨烯/铜基复合材料的性能差异较大, 主要影响因素包括: 石墨烯含量、石墨烯的分散状态、石墨烯与铜基体的界面结合方式以及制备工艺等。近年来, 针对石墨烯增强铜基复合材料的制备绝大多数采用传统粉末冶金法, 该方法虽然可大幅提升金属基材料的力学性能和服役寿命等, 但在烧

表3 不同工艺制备石墨烯/铜基复合材料的抗拉强度及电导率

Table 3 Tensile strength and electrical conductivity of Gr/Cu composites prepared by different processes

复合材料成分	制备工艺	抗拉强度/MPa	电导率/% IACS	参考文献
1.0%(V/V) RGO/Cu	MLM + CVD	302	89.0	[14]
1.6%(V/V) Gr/Cu	原位生长+热压热轧	378	93.8	[17]
2.5%(V/V) Gr/Cu	原位生长+热压热轧	305	97.1	[17]
3D Gr/Cu	粉末冶金+原位生长+热等静压+轧制	319	103.4	[18]
Gr/Cu	粉末冶金+ CVD +冷轧退火+热压	276.8	111.5	[19]
0.7%(V/V) Gr/Cu	粉末冶金+ SPS +热轧	441	95.3	[22]
1.4%(V/V) Gr/Cu	粉末冶金+ SPS +热轧	477	96.7	[22]
0.008%(V/V) Gr/Cu	CVD+热压	—	117.4	[25]
0.003%(V/V) Gr/Cu	CVD+热压	—	116.3	[25]
3D Gr/Cu	脱合金化+ CVD +辊压烧结	330	93.5	[27]
Gr/Cu(Rod)	CVD +冷拉拔	573.3	99.8	[29]
Gr/Cu(Wire)	CVD +热挤压	239.4	100.5	[29]
Gr/Cu(Block)	CVD +真空热压	176.4	89.7	[29]
0.2%(m/m) Cu/Gr/Cu	CVD +真空热压烧结	338	86.2	[30]
5%(V/V) RGO/Cu	SPS	608	65.5	[45]
RGO-Cu/Cu	液相原位化学还原+ SPS	260	97.3	[46]
0.8%(m/m) Cu@Gr-WCu	化学镀法+ SPS	278	66.4	[47]

注：“—”指无数据。

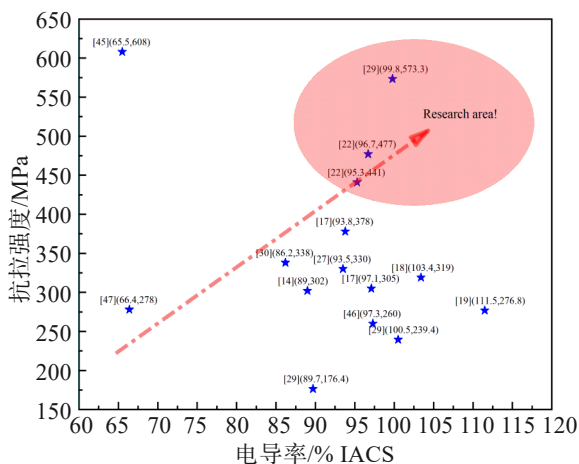


图4 石墨烯/铜基复合材料力学电学性能的研究趋势

Fig.4 Research trend of mechanical and electrical properties of Gr/Cu composites

过程中通常会引入氧化夹杂、孔洞等缺陷,从而降低材料的导电性能。因此,为进一步提升石墨烯对铜基体的增强效果,得到兼具高强高导的石墨烯/铜基复合材料,未来该领域的研究工作将重点体现在以下两个方面:

1)随着石墨烯分散工艺的改进和优化,石墨烯难以分散的问题总体上得到了较好解决。但是,Gr与铜基体的界面结合问题仍需进一步研究,增强界面结合力可减弱电子界面散射效果,降低对导电性能的影响。

2)目前有关同时提高石墨烯/铜基复合材料力学性能与导电性的研究较少。因此,探索同时兼具高强高导性能的石墨烯/铜基复合材料的成熟稳定的制备工艺,研发可大规模生产石墨烯铜基复合材料制

备方法,获得满足工业应用领域需求的高强高导石墨烯/铜基复合材料是未来研究的重要方向。

参考文献:

- [1] SHU S, YUAN Q, DAI W, et al. In-situ synthesis of graphene-like carbon encapsulated copper particles for reinforcing copper matrix composites[J]. *Materials & Design*, 2021, 203: 109586.
- [2] YANG J, HE Y, ZHANG X, et al. Improving the electrical conductivity of copper/graphene composites by reducing the interfacial impurities using spark plasma sintering diffusion bonding[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 15: 3005-3015.
- [3] NAIK R B, REDDY K V, REDDY G M, et al. Development of high strength and high electrical conductivity Cu/Gr composites through friction stir processing[J]. *Materials Letters*, 2020, 265: 127437.
- [4] QIAN S Y, XU Z H, XIE H N, et al. Effect of rare metal element interfacial modulation in graphene/Cu composite with high strength, high ductility and good electrical conductivity[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 533: 147489.
- [5] DONG Z, PENG Y, TAN Z, et al. Simultaneously enhanced electrical conductivity and strength in Cu/graphene/Cu sandwiched nanofilm[J]. *Scripta Materialia*, 2020, 187: 296-300.
- [6] DONG Z, PENG Y, ZHANG X, et al. Plasma assisted milling treatment for improving mechanical and electrical properties of in-situ grown graphene/copper composites[J]. *Composites Communications*, 2021, 24: 100619.
- [7] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*. 2004, 306(5696): 666-669.
- [8] ZHANG X, YANG W, ZHANG J, et al. Multiscale graphene/carbon fiber reinforced copper matrix hybrid composites: Microstructure and properties[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 743: 512-519.
- [9] 林正得, 舒圣程, 李傲, 等. 石墨烯增强铜基复合材料的研究进展[J]. *无机材料学报*, 2019, 34(5): 469-477.
- [10] 赵心阅. 电化学沉积制备石墨烯/铜复合粉的机理及其在石墨烯强化铜基复合材料中的应用[D]. 南昌: 南昌大学, 2019.
- [11] 李瑞宇. 石墨烯/铜复合材料的改进分子级混合方法制备、表征及其性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- [12] HWANG J, YOON T, JIN S H, et al. Enhanced mechanical properties of graphene/copper nanocomposites using a molecular-level mixing process[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(46): 6724-6729.
- [13] CHEN F Y, YING J M, WANG Y F, et al. Effects of graphene content on the microstructure and properties of copper matrix composites[J]. *Carbon*, 2016, 96: 836-842.
- [14] 郭申申, 凤仪, 赵浩, 等. 石墨烯增强铜基复合材料的制备及其微观组织与性能研究[J]. *金属功能材料*, 2019, 26(4): 16-22.
- [15] CHEN Y, ZHANG X, LIU E, et al. Fabrication of in-situ grown graphene reinforced Cu matrix composites[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 19363.
- [16] 侯宝森. 原位生长法制备石墨烯/铜复合材料及其性能研究[D]. 成都: 四川师范大学, 2018.
- [17] CAO M, XIONG D B, TAN Z Q, et al. Aligning graphene in bulk copper: Nacre-inspired nanolaminated architecture coupled with in-situ processing for enhanced mechanical properties and high electrical conductivity[J]. *Carbon*, 2017, 117: 65-74.
- [18] ZHANG X, XU Y X, WANG M C, et al. A powder-metallurgy-based strategy toward three-dimensional graphene-like network for reinforcing copper matrix composites[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 2775.
- [19] 吕本元. 高强高导电石墨烯/铜基复合材料的制备及冷轧加工性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2021.
- [20] 韦德满, 黄朴, 周治文, 等. 石墨烯增强铜基复合材料的制备技术及发展[J]. *特种铸造及有色合金*, 2020, 40(3): 259-265.
- [21] 伊春强, 尹彩流, 刘春轩, 等. 粉末冶金法制备三维(3D)石墨烯增强铜基复合材料的性能[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2019, 24(5): 478-484.
- [22] WANG M, WANG L G, SHENG J, et al. Direct synthesis of high-quality graphene on Cu powders from adsorption of small aromatic hydrocarbons: A route to high strength and electrical conductivity for graphene/Cu composite[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 798: 403-413.
- [23] PAVITHRA C L P, SARADA B V, RAJULAPATI K V, et al. A new electrochemical approach for the synthesis of copper-nanocomposite foils with high hardness[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4(6): 4049.
- [24] SONG G S, SUN L, LI S S, et al. Synergistic effect of Gr and CNTs on preparing ultrathin Cu-(CNTs+Gr) composite foil via electrodeposition[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 187: 107841.
- [25] CAO M, XIONG D B, YANG L, et al. Ultrahigh electrical conductivity of graphene embedded in metals[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29: 1806792.
- [26] KIM Y, LEE J, YEOM M S, et al. Strengthening effect of single atomic-layer graphene in metal-graphene nanolayered composites[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2114-2120.
- [27] 管振宏, 于镇洋, 乔志军, 等. 化学气相沉积法制备原位

- 生长三维石墨烯/铜基复合材料[J]. 材料科学与工程学报, 2021, 39(4): 575-579.
- [28] YANG K M, MA Y C, ZHANG Z Y, et al. Anisotropic thermal conductivity and associated heat transport mechanism in roll-to-roll graphene reinforced copper matrix composites[J]. *Acta Materialia*, 2020, 197: 342-354.
- [29] LI T J, WANG Y Q, YANG M, et al. High strength and conductivity copper/graphene composites prepared by severe plastic deformation of graphene coated copper powder[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2021, 826: 141983.
- [30] 白伟伟. 石墨烯增强铜基复合材料的制备及其性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2021.
- [31] HUMMERS W O R. Preparation of graphite oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80: 1339-1339.
- [32] SALVO C, MANGALARAJA R V, UDAYABASHKAR R, et al. Enhanced mechanical and electrical properties of novel graphene reinforced copper matrix composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 777: 309-316.
- [33] LI W P, LI D L, FU Q, et al. Conductive enhancement of copper/graphene composites based on high-quality graphene[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(98): 80428-80433.
- [34] Güler Ö, Bağcı N. A short review on mechanical properties of graphene reinforced metal matrix composites[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(3) : 6808-6833.
- [35] CHEN W G, YANG T, DONG L L, et al. Advances in graphene reinforced metal matrix nanocomposites: Mechanisms, processing, modeling, properties and applications[J]. *Nanotechnology and Precision Engineering*, 2020, 3(4): 189-210.
- [36] GUO S Y, ZHANG X, SHI C S, et al. In situ synthesis of high content graphene nanoplatelets reinforced Cu matrix composites with enhanced thermal conductivity and tensile strength[J]. *Powder Technology*, 2020, 362: 126-134.
- [37] HE X C, ZOU G P, XU Y X, et al. Nano-mechanical and tribological properties of copper matrix composites reinforced by graphene nanosheets[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2018, 28(4): 416-421.
- [38] Carneiro Í, Simões S. Strengthening mechanisms in carbon nanotubes reinforced metal matrix composites: a review[J]. *Metals*, 2021, 11(10): 1613.
- [39] ZHAO N, GUO S, ZHANG X, et al. Progress on graphene/copper composites focusing on reinforcement configuration design: a review[J]. *Acta Metall Sin*, 2021, 57(9): 1087-1106.
- [40] MAI Y J, ZHOU M P, LING H J, et al. Surfactant-free electrodeposition of reduced graphene oxide/copper composite coatings with enhanced wear resistance[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 433: 232-239.
- [41] LI X H, YAN S J, CHEN X, et al. Microstructure and mechanical properties of graphene-reinforced copper matrix composites prepared by in-situ CVD, ball-milling, and spark plasma sintering[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 834: 155182.
- [42] WANG X, WANG X, LIU M, et al. Anisotropic thermal expansion coefficient of multilayer graphene reinforced copper matrix composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 755: 114-122.
- [43] ZHANG D D, ZHAN Z J. Strengthening effect of graphene derivatives in copper matrix composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 654: 226-233.
- [44] 赵乃勤, 郭斯源, 张翔, 等. 基于增强相构型设计的石墨烯/Cu 复合材料研究进展[J]. *金属学报*, 2021, 57(9): 1087-1106.
- [45] WANG L D, YANG Z Y, CUI Y, et al. Graphene-copper composite with micro-layered grains and ultrahigh strength[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 41896.
- [46] 蒋蓉蓉, 周旭峰, 刘兆平. 原位化学还原石墨烯增强铜基复合材料制备及性能研究[J]. *热加工工艺*, 2020, 536(10): 69-73.
- [47] CHEN W G, DONG L L, WANG J J, et al. Synergistic enhancing effect for mechanical and electrical properties of tungsten copper composites using spark plasma infiltrating sintering of coppercoated graphene[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7:17836.
- [48] ZHANG Y, LI Y, LI Y C, et al. TMOs@Gr/Cu composites: microstructure and properties[J]. *Materials & Design*, 2019, 182: 108030.

(责任编辑:于桂红)