



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108149046 A

(43)申请公布日 2018.06.12

(21)申请号 201711248593.3

C23C 16/26(2006.01)

(22)申请日 2017.12.01

(71)申请人 中车工业研究院有限公司

地址 100067 北京市丰台区南四环西路188
号十一区6号楼6层(园区)

申请人 上海交通大学

(72)发明人 章潇慧 熊定邦 曹沐 张丽娇
陈朝中 张荻

(74)专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限
公司 11002

代理人 王文君 陈征

(51)Int.Cl.

C22C 1/08(2006.01)

C25F 3/02(2006.01)

C22C 32/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种高强、高导石墨烯/铜纳米复合材料及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明涉及一种高强、高导石墨烯/铜复合材料及其制备方法和应用。所述复合材料的铜基体呈均匀三维纳米尺度分布,尺度介于10~100nm,优选30nm~80nm;石墨烯在复合材料内部呈三维互联网络结构,平均层数为1~10层。本发明所获得的石墨烯/铜纳米复合材料具有强度高、模量高、电导率高的特点,可用作各种类型的传导材料。

1. 一种高强、高导石墨烯/铜复合材料,其特征在于,其铜基体呈均匀三维纳米尺度分布,尺度介于10~100nm,优选30nm-80nm;石墨烯在复合材料内部呈三维互联网络结构,平均层数为1~10层。

2. 根据权利要求1所述的复合材料,其特征在于,所述复合材料的抗拉强度为580-650MPa、弹性模量为150-220GPa、电导率为90-97% IACS。

3. 一种高强、高导石墨烯/铜复合材料的制备方法,其特征在于,包括:以Cu-Mn二元合金板或Cu-Ni二元合金板作为阳极,经电化学刻蚀去合金化,获得纳米多孔铜;引入碳源,并在纳米多孔铜表面均匀生长石墨烯,经热压烧结致密化,得到石墨烯/铜复合材料。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述二元合金板中Mn或Ni的质量分数为50~90%,合金板厚度为10~1000 μ m,优选100-500 μ m。

5. 根据权利要求3或4所述的制备方法,其特征在于,电解质为酸的水溶液,电势差为0.01~0.30V,优选0.05-0.30V;

所述电解质优选为HCl水溶液、H₂SO₄水溶液或H₃PO₄水溶液。

6. 根据权利要求3-5任一所述的制备方法,其特征在于,所述碳源选自气态碳源和/或固态碳源;

所述气态碳源优选为甲烷或乙炔;

所述固态碳源优选为聚甲基丙烯酸甲酯或聚苯乙烯。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,当碳源为气态碳源时,石墨烯沉积条件为:气态碳源流量为1sccm~10sccm,氢气流量为10sccm~30sccm,氩气流量为50sccm~150sccm,保持管内压力<1Torr,温度为600℃~700℃。

8. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,当碳源种类为固态碳源时,先利用真空浸渍方法获得纳米多孔PMMA/铜或PS/铜,再进行石墨烯生长;

所述浸渍条件为:浸渍液为0.5~5.0g/L聚甲基丙烯酸甲酯或聚苯乙烯的苯甲醚或氯仿溶液,烘干温度为70-90℃;

所述石墨烯生长条件为:氢气流量为5sccm~15sccm,氩气流量为100sccm~200sccm,保持管内压力<1Torr,温度为800℃~1000℃。

9. 根据权利要求3-8任一所述的制备方法,其特征在于,所述热压烧结方式选自真空或者气体保护下热压烧结、热等静压烧结、放电等离子体烧结或微波烧结中的一种;烧结温度范围为700~1000℃,压力范围为10~200MPa,优选50-200MPa。

10. 权利要求1或2所述石墨烯/铜复合材料在电力、电子、机械工业领域中的应用。

一种高强、高导石墨烯/铜纳米复合材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高强、高导石墨烯/铜纳米复合材料及其制备方法和应用,属于金属基复合材料技术领域。

背景技术

[0002] 纯铜是电阻率最低的金属材料之一,广泛应用于电力、电子、机械等工业领域。但纯铜也因力学性能较低已经越来越难以满足工业发展的需求,如电气化高速铁路接触线的理想性能指标为抗拉强度 $\geq 550\text{MPa}$ 、弹性模量 $\geq 140\text{GPa}$ 、电导率 $\geq 90\%$ IACS。因此兼具高强度、高模量、高电导性能的铜材料已成为开发的重点。

[0003] 近年来,碳材料增强体石墨烯引入金属基体的研究逐渐兴起。其独特结构所赋予的高强度(抗拉强度 $\sim 130\text{GPa}$)、高模量(弹性模量 $\sim 1\text{TPa}$)、高电导(电子迁移率 $\sim 2 \times 10^5\text{cm}^2/\text{Vs}$)特性为铜基复合材料实现高强度($\geq 550\text{MPa}$)、高模量($\geq 140\text{GPa}$)、高电导($\geq 90\%$ IACS)性能提供了可能。对现有技术的文献检索发现,文献(1)“Ultrahigh Strength and High Electrical Conductivity in Copper”(超高强度、高电导率铜)通过脉冲电沉积法制备了具有高密度纳米孪晶的纯铜样品,孪晶片层的平均值为 15nm ,高密度纳米孪晶界在有效限制位错运动的同时对电子输运的散射能力很低,使纳米孪晶铜的断裂强度达到了 1068MPa ,电导率为 98.4% IACS。然而由于缺乏高模量增强体的引入,纳米孪晶铜的弹性模量处于 $110\text{GPa} \sim 120\text{GPa}$ 不满足使用要求。文献(2)“Enhanced Mechanical Properties of Graphene/Copper Nanocomposites Using a Molecular-Level Mixing Process”(使用分子级混合工艺机械性能提高的石墨烯/铜纳米复合材料)将氧化石墨烯纳米片与铜离子通过静电剂吸附进行分子级混合,获得氧化石墨烯/铜离子(GO/Cu^{2+}),之后通过氧化、还原和烧结获得还原氧化石墨烯/铜(rGO/Cu)复合材料。该复合材料内部铜基体呈亚微米尺度($100\text{nm} \sim 500\text{nm}$),且使用力学和电学性能因结构破坏而下降的氧化石墨烯增强体,增强体体积分数 2.5% ,复合材料抗拉强度 335MPa ,弹性模量 131GPa 、电导率 50% IACS,不满足使用要求。文献(3)“Aligning graphene in bulk copper:Nacre-inspired nanolaminated architecture coupled with in-situ processing for enhanced mechanical properties and high electrical conductivity”(在块体铜中排列石墨烯:导致机械性能提升和高电导率的受珍珠层启发的纳米叠层结构以及原位工艺)对商业球状铜粉进行球磨,获得片状形貌,利用有机溶剂将PMMA包覆于片状铜粉表面,在高温、氢气气氛条件下将PMMA原位转化为石墨烯,获得石墨烯/铜片状复合粉末,最后通过热压烧结、热轧工艺获得纳米叠层石墨烯/铜复合材料。该复合材料内部铜基体片层厚度呈亚微米尺度($\sim 660\text{nm}$),增强体体积分数 2.5% ,复合材料抗拉强度 378MPa ,弹性模量 135GPa 、不满足使用要求。但高质量原位生长石墨烯的引入使复合材料保持了高电导率(93.8% IACS)。

[0004] 因此,总结现有技术的特点与缺陷,制备抗拉强度 $\geq 550\text{MPa}$ 、弹性模量 $\geq 140\text{GPa}$ 、电导率 $\geq 90\%$ IACS的高强、高导石墨烯/铜复合材料需要解决如下技术问题:(1)复合材料内部纳米尺度($< 100\text{nm}$)铜基体的获取,加大晶界对位错运动的阻碍作用,提高铜基体强

度；(2) 复合材料内部高密度石墨烯/铜界面的引入，加大界面对位错运动的阻碍作用，同时提高石墨烯体积分数，使复合材料获得高强度、高模量；(3) 高质量石墨烯的引入，发挥其二维高导、高电子迁移率的本征性能，使复合材料保持高电导率。

发明内容

[0005] 为了解决上述技术问题，本发明通过构建均匀三维纳米尺度分布的铜基体，并在此基础上引入碳源，最后烧结获得一种高强、高导石墨烯/铜纳米复合材料。

[0006] 本发明是通过以下技术方案实现的。

[0007] 一种高强、高导石墨烯/铜复合材料，其铜基体呈均匀三维纳米尺度分布，尺度介于10~100nm，优选30nm~80nm；石墨烯在复合材料内部呈三维互连网络结构，平均层数为1~10层。

[0008] 所述复合材料的抗拉强度为580~650MPa、弹性模量为150~220GPa、电导率为90~97% IACS。

[0009] 本发明还提供上述高强、高导石墨烯/铜复合材料的制备方法，包括：以Cu-Mn二元合金板或Cu-Ni二元合金板作为阳极，经电化学刻蚀去合金化，获得纳米多孔铜；引入碳源，并在纳米多孔铜表面均匀生长石墨烯，经热压烧结致密化，得到石墨烯/铜复合材料。

[0010] 其中，所述二元合金板中Mn或Ni的质量分数为50~90%（如70%、80%），合金板厚度为10~1000μm，优选100~500μm。

[0011] 所述电化学刻蚀步骤中，电解质为酸的水溶液，电势差为0.01~0.30V，优选0.05~0.30V；刻蚀时间为0.5~50小时。所述电解质可为HCl水溶液，浓度为0.01~0.50mol/L，优选为0.05~0.50mol/L；或H₂SO₄水溶液，浓度为0.005~0.25mol/L，优选为0.025~0.25mol/L；或H₃PO₄水溶液，浓度为0.005~0.20mol/L，优选为0.02~0.20mol/L。

[0012] 所述碳源选自气态碳源和/或固态碳源；其中，气态碳源为甲烷或乙炔；固态碳源为聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）或聚苯乙烯（PS）。同时，依据碳源不同种类，其引入方式和石墨烯生长方式也相应不同，具体如下：

[0013] 当碳源为气态碳源时，石墨烯沉积条件为：气态碳源流量为1sccm~10sccm，氢气流量为10sccm~30sccm，氩气流量为50sccm~150sccm，保持管内压力<1Torr，温度为600℃~700℃。具体实施步骤如下：

[0014] (1) 将纳米多孔铜置于管式炉内，调节气态碳源流量为1sccm~10sccm，氢气流量为10sccm~30sccm，氩气流量为50sccm~150sccm，保持管内压力<1Torr；

[0015] (2) 在温度为600℃~700℃条件下进行石墨烯沉积，沉积时间为5分钟~20分钟；

[0016] (3) 停止气态碳源引入，保持管内压力<200mTorr直至炉温冷却至室温，即得到纳米多孔石墨烯/铜。

[0017] 当碳源种类为固态碳源时，先利用真空浸渍方法获得纳米多孔PMMA/铜或PS/铜，再进行石墨烯生长；所述浸渍条件为：浸渍液为0.5~5.0g/L聚甲基丙烯酸甲酯或聚苯乙烯的苯甲醚或氯仿溶液，烘干温度为70~90℃；所述石墨烯生长条件为：氢气流量为5sccm~15sccm，氩气流量为100sccm~200sccm，保持管内压力<1Torr，温度为800℃~1000℃，时间为1~2小时。具体实施步骤如下：

[0018] (1) 利用真空浸渍方法将0.5~5.0g/L聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）或聚苯乙烯（PS）

加入溶剂中,搅匀,再引入纳米多孔铜结构内部,之后在70-90℃(如80℃)烘干,获得纳米多孔PMMA/铜或PS/铜;所述统计为苯甲醚或氯仿;

[0019] (2) 将纳米多孔PMMA/铜或PS/铜置于管式炉内,调节氢气流量为5sccm~15sccm,氩气流量为100~200sccm,保持管内压力<1Torr,在温度为800℃~1000℃条件下进行石墨烯生长,时间为1~2小时;

[0020] (3) 保持管内压力<200mTorr直至炉温冷却至室温,即得到纳米多孔石墨烯/铜。

[0021] 所述热压烧结可选自真空或者气体保护下热压烧结、热等静压烧结、放电等离子体烧结、微波烧结中的一种;烧结温度范围为700~1000℃,压力范围为10~200MPa,优选50-200MPa。

[0022] 本发明还提供上述石墨烯/铜复合材料在电力、电子、机械工业领域中的应用。

[0023] 与现有技术相比,本发明的有益效果体现在:

[0024] (1) 相对于现有复合材料的亚微米尺度,本发明复合材料内部铜基体呈均匀三维纳米尺度分布,基体晶界密度和石墨烯/铜界面密度显著提高,加大了对位错运动的阻碍作用,使复合材料具有高强度($\geq 550\text{MPa}$)。

[0025] (2) 高密度石墨烯/铜界面的存在提高了高模量增强体石墨烯在复合材料内部的体积分数,使复合材料具有高模量($\geq 140\text{GPa}$)。

[0026] (3) 本发明石墨烯生长于纳米孔洞表面,其自身在复合材料内部呈现出三维网络结构;石墨烯碳原子会从周围铜原子获得掺杂电子,使石墨烯/铜界面的载流子迁移速度显著提升;这种高密度、高导石墨烯/铜界面的存在使复合材料保持了高电导率($\geq 90\%$ IACS)。

附图说明

[0027] 图1为本发明高强、高导石墨烯/铜纳米复合材料的制备方法示意图。

具体实施方式

[0028] 以下实施例用于说明本发明,但不用来限制本发明的范围。

[0029] 实施例1

[0030] 本实施例提供一种石墨烯/铜复合材料的制备,包括:

[0031] (1) 将厚度为100 μm ,Mn质量分数为70%的Cu-Mn二元合金板进行电化学刻蚀去合金化,电解质为0.25mol/L的HCl水溶液;电势差为0.10V;电化学刻蚀时间为4小时;获得纳米多孔铜孔径为30nm。

[0032] (2) 利用真空浸渍方法将2.5g/L聚甲基丙烯酸甲酯的苯甲醚溶液引入纳米多孔铜结构内部,之后在80℃烘干获得纳米多孔PMMA/铜。将纳米多孔PMMA/铜置于管式炉内,调节氢气流量为10sccm,氩气流量为150sccm,保持管内压力<1Torr。在温度为900℃条件下进行石墨烯生长,时间为1小时。保持管内压力<200mTorr直至炉温冷却至室温,即得到纳米多孔石墨烯/铜,石墨烯层数为5-6层。

[0033] (3) 将纳米多孔石墨烯/铜在温度为900℃,压力为50MPa条件下进行氩气气氛保护下热压烧结,保压时间60分钟,即获得石墨烯/铜基复合材料。

[0034] 所获得的复合材料抗拉强度为633MPa、弹性模量为209.6GPa、电导率为92.1%

IACS,满足使用要求。

[0035] 实施例2

[0036] 本实施例提供一种石墨烯/铜复合材料的制备,包括:

[0037] (1) 将厚度为500 μm ,Ni质量分数为80%的Cu-Ni二元合金板进行电化学刻蚀去合金化,电解质为0.05mol/L的 H_2SO_4 水溶液;电势差为0.20V;电化学刻蚀时间为12小时;获得纳米多孔铜孔径为50nm。

[0038] (2) 利用真空浸渍方法将0.50g/L聚甲基丙烯酸甲酯的氯仿溶液引入纳米多孔铜结构内部,之后在80 $^{\circ}\text{C}$ 烘干获得纳米多孔PMMA/铜。将纳米多孔PMMA/铜置于管式炉内,调节氢气流量为15sccm,氩气流量为200sccm,保持管内压力<1Torr。在温度为1000 $^{\circ}\text{C}$ 条件下进行石墨烯生长,时间为1小时。保持管内压力<200mTorr直至炉温冷却至室温,即得到纳米多孔石墨烯/铜,石墨烯层数为2-3层。

[0039] (3) 将纳米多孔石墨烯/铜在温度为800 $^{\circ}\text{C}$,压力为100MPa条件下进行放电等离子体热压烧结,保压时间10分钟,即获得石墨烯/铜基复合材料。

[0040] 所获得的复合材料抗拉强度为587MPa、弹性模量为154.5GPa、电导率为94.6% IACS,满足使用要求。

[0041] 实施例3

[0042] 本实施例提供一种石墨烯/铜复合材料的制备,包括:

[0043] (1) 将厚度为1000 μm ,Mn质量分数为90%的Cu-Mn二元合金板进行电化学刻蚀去合金化,电解质为0.50mol/L的HCl水溶液;电势差为0.30V;电化学刻蚀时间为20小时;获得纳米多孔铜孔径为75nm。

[0044] (2) 利用真空浸渍方法将5.0g/L聚苯乙烯的苯甲醚溶液引入纳米多孔铜结构内部,之后在80 $^{\circ}\text{C}$ 烘干获得纳米多孔PS/铜。将纳米多孔PS/铜置于管式炉内,调节氢气流量为5sccm,氩气流量为100sccm,保持管内压力<1Torr。在温度为800 $^{\circ}\text{C}$ 条件下进行石墨烯生长,时间为2小时。保持管内压力<200mTorr直至炉温冷却至室温,即得到纳米多孔石墨烯/铜,石墨烯层数为8-9层。

[0045] (3) 将纳米多孔石墨烯/铜在温度为700 $^{\circ}\text{C}$,压力为200MPa条件下进行真空热压烧结,保压时间60分钟,即获得石墨烯/铜基复合材料。

[0046] 所获得的复合材料抗拉强度为617MPa、弹性模量为186.4GPa、电导率为91.7% IACS,满足使用要求。

[0047] 实施例4

[0048] 本实施例提供一种石墨烯/铜复合材料的制备,包括:

[0049] (1) 将厚度为500 μm ,Ni质量分数为70%的Cu-Ni二元合金板进行电化学刻蚀去合金化,电解质为0.05mol/L的 H_3PO_4 水溶液;电势差为0.05V;电化学刻蚀时间为40小时;获得纳米多孔铜孔径为30nm。

[0050] (2) 将纳米多孔铜置于管式炉内,调节气态碳源乙炔流量为5sccm,氢气流量为20sccm,氩气流量为100sccm,保持管内压力<1Torr。在温度为650 $^{\circ}\text{C}$ 条件下进行石墨烯沉积,沉积时间为10分钟。之后停止气态碳源引入,保持管内压力<200mTorr直至炉温冷却至室温,即得到纳米多孔石墨烯/铜,石墨烯层数为1-2层。

[0051] (3) 将纳米多孔石墨烯/铜在温度为900 $^{\circ}\text{C}$,压力为50MPa条件下进行氩气气氛保护

下热压烧结,保压时间60分钟,即获得石墨烯/铜基复合材料。

[0052] 所获得的复合材料抗拉强度为595MPa、弹性模量为158.2GPa、电导率为96.8% IACS,满足使用要求。

[0053] 以上为本发明的部分优选实施例,应当理解的是,本发明还有其他的实施方式,比如改变上述实施例中的Cu-Mn或Cu-Ni二元合金板成分、厚度参数,电化学刻蚀去合金化工工艺中的电解质、电势差、刻蚀时间参数,石墨烯生长过程中的碳源浓度、温度、气氛、时间参数,致密化工工艺中的温度、压力、时间参数,这对本领域的技术人员来说,是很容易实现的。

[0054] 虽然,上文中已经用一般性说明及具体实施方案对本发明作了详尽的描述,但在本发明基础上,可以对之作一些修改或改进,这对本领域技术人员而言是显而易见的。因此,在不偏离本发明精神的基础上所做的这些修改或改进,均属于本发明要求保护的范围。

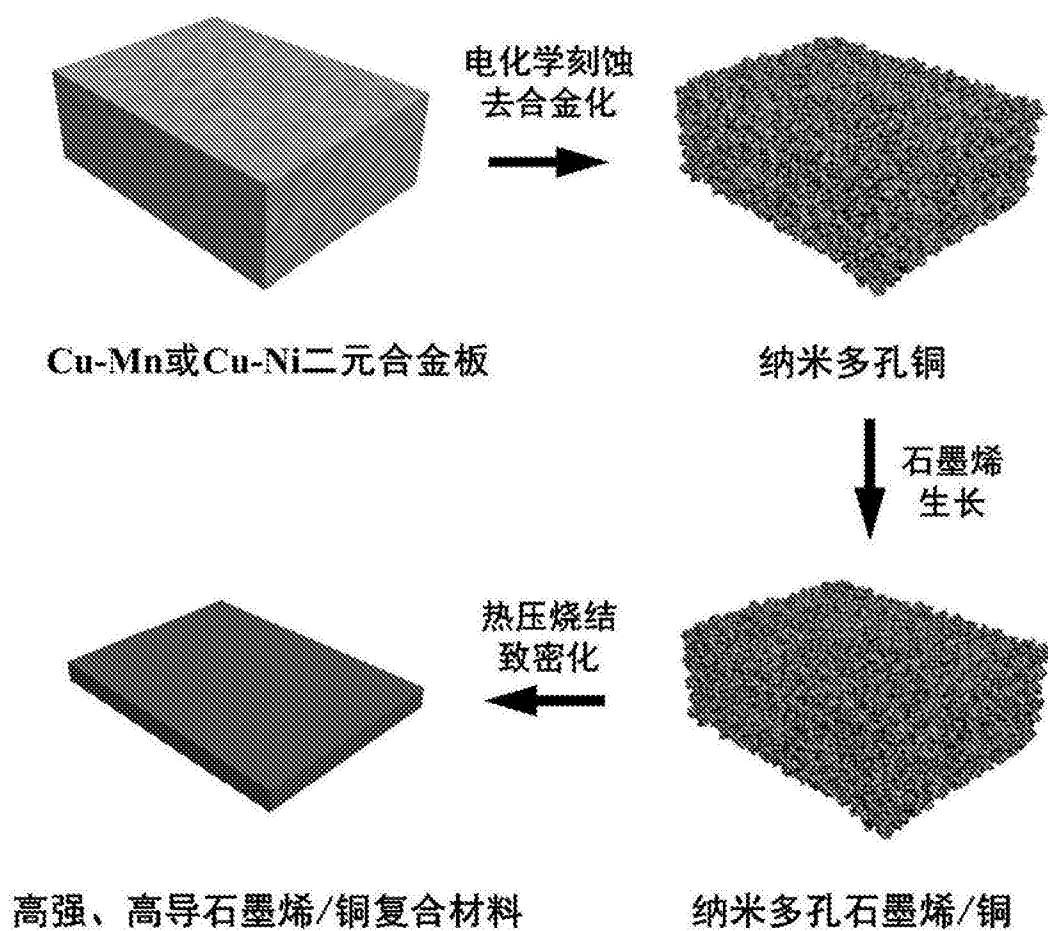


图1