含石墨烯胞室结构的铜复合材料及其耐腐蚀性能

戴丹[1a,1b]，林正得[1a,1b]，韩钰[2]，祝志祥[2]，陈保安[2]，丁一[2]，张强[2]，王强[3]，吴明亮[1a,1b]，舒圣程[1a,1b]，耿启[1a,1b]，李傲[1a,1b]

（1.中国科学院宁波材料技术与工程研究所 a.中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 b.浙江省海洋与防护重点实验室，浙江 宁波 315201；2.全球能源互联网研究院有限公司 先进输电技术国家重点实验室，北京 102209；3.国网山西省电力公司，太原 030001）

摘 要：目的 开发一种石墨烯在铜基复合材料中的均匀分散结构，制备出兼具高导电和强抗刻蚀性能的石墨烯/铜复合材料。**方法** 采用化学气相沉积原位生长法结合分散剂工艺，制备分散均匀石墨烯/铜基粉体复合材料。利用制备的石墨烯/铜粉体材料，采用真空热压工艺，制备了石墨烯/铜块体材料，然后用拉曼光谱、X 射线粉末衍射仪和金相显微镜，考察石墨烯/铜试样的质量和形貌，最后用数字便携式涡流电导仪测量其电导率。利用自主设计的石墨烯/铜在过硫酸铵中刻蚀的实验装置，测试石墨烯/铜的抗刻蚀性能。**结果** 利用石墨烯/铜粉体制备的石墨烯/铜块体和铜具有相同的(111)、(200)和(220)晶面，多层石墨烯以立体胞室结构均匀分布在铜晶粒的晶界处。石墨烯/铜块体的导电率为 96%IACS，明显优于文献报道的以其他方法制备的石墨烯/铜块体，并且在过硫酸铵溶液中浸泡 90 min 后，石墨烯/铜块的质量损失为 126.6 mg，石墨烯/铜比纯铜的抗刻蚀能力提高了 37.6%，具有比铜更强的抗刻蚀性能。**结论** 以 CVD 原位生长法和真空热压法制备的石墨烯/铜复合材料，石墨烯以立体胞室结构均匀分散在铜界面处，并且兼具高的导电性和强的抗刻蚀性能。

关键词：化学气相沉积；立体胞室结构；石墨烯/铜；导电性；抗刻蚀性能；原位生长

中图分类号：TG172 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2018)10-0224-07

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.10.030

Corrosion Resistance Enhancement of Copper Matrix Composites Embedded with Cellular Graphene Framework

***DAI Dan*[1a,1b], *LIN Cheng-de*[1a,1b], *HAN Yu*[2], *ZHU Zhi-xiang*[2], *CHEN Bao-an*[2], *DING Yi*[2], *ZHANG Qiang*[2], *WANG Qiang*[3], *WU Ming-liang*[1a,1b], *SHU Sheng-cheng*[1a,1b], *GENG Qi*[1a,1b], *LI Ao*[1a,1b]**

(1.a. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, b. Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering (NIMTE), Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 2.State Key Laboratory of Advanced Transmission Technology, Global Energy Interconnection Research Institute Co., Ltd, Beijing 102209, China; 3.State Grid Shanxi Electric Power Company, Taiyuan 030001, China)

ABSTRACT: Due to the high electrical conductivity and chemical inertness, graphene has been widely incorporated into the

收稿日期：2018-06-20；修订日期：2018-08-06

Received：2018-06-20；**Revised**：2018-08-06

基金项目：国家电网公司科技项目（SGRIDGKJ[2016]795）

Fund：State Grid Corporation of China Science and Technology Project (SGRIDGKJ[2016]795)

作者简介：戴丹（1982—），女，硕士，高级工程师，主要研究方向为石墨烯复合材料。

Biography：DAI Dan (1982—), Female, Master, Senior engieer, Research focus: graphene composite.

通讯作者：林正得（1976—），男，博士，研究员，主要研究方向为石墨烯应用。邮箱：linzhengde@nimte.ac.cn

Corresponding author：LIN Zheng-de (1976—), Male, Doctor, Professor, Research focus: graphene application. E-mail: linzhengde@nimte.ac.cn

copper matrix to form the reinforced composites. However, graphene is prone to agglomerate. In addition, uniform dispersion between graphene and copper cannot be obtained due to the differences of density. In this study, in order to fabricate high electrical conductivity and superior anticorrosion performance Graphene/copper composites, the rational design of the microstructure of graphene within the matrix is investigated. First, high-quality graphene films were grown on the surface of copper powder by thermal CVD, followed by vacuum hot-pressing to fabricate graphene/copper composites. The composites were characterized by Raman and XRD spectra, and the electrical conductivity was determined by Eddy current tester. The comparison of anticorrosion performance was carried out by measuring the weight loss of the samples as the function of etching time by self designed device. Both Copper and Graphene/Copper samples exhibit typical crystal faces (111), (200), and (220) via XRD. A cellular graphene framework was created at the grain boundary in the composites. The composites exhibit high electrical conductivity of 96%IACS, which is higher than that of reported graphene/copper composites. In addition, our graphene/copper composites also have superior corrosion resistance property against wet corrosion in copper etchant, achieving 37.6% improvement compared to the bare copper. In conclusion, we developed a facile process for the synthesis of copper matrix composites embedded with cellular graphene framework. The obtained composites have a high electrical conductivity and superior anticorrosion performance.

KEY WORDS: chemical vapor deposition; cellular graphene framework; graphene/copper composites; electrical conductivity; corrosion resistance; in-situ synthesiss

铜基复合材料以其良好的导电导热和加工性能，在汽车、航空航天和电子领域具有广泛的应用前景[1]。在电化学顺序中，铜的正电位比氢高，所以铜有较高的热力学稳定性。然而在含有 CN^-、NH^{4+}、Cl^-等腐蚀性介质的溶液中，铜及其合金的耐腐蚀性会急剧下降。腐蚀损坏了铜的材料和结构，而且会带来巨大的经济损失。尽管研究者们通过电镀层、涂料、高分子涂层等方式来保护铜基底[2-5]，然而也存在结合力差、导电性能大幅降低、保护层厚度过大（从 0.01~10 mm）等问题。因此，研发兼具优良导电性能和耐腐蚀性的铜基复合材料具有很大的科研价值。

石墨烯是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成六角型蜂巢晶格的二维碳纳米材料，拥有极其优异的导电性能（电阻率接近 10^{-8} Ω·m）、导热性能（导热系数接近 5300 W/(m·K)）[6-7]。石墨烯稳定的 sp^2 杂化结构，使其在金属与腐蚀介质间形成物理阻隔层，阻止介质的扩散和渗透，被认为是已知最薄（0.34 nm）的防护涂层。Ruoff 等[8]在 2011 年第一次报道了在铜块表面化学气相沉积的石墨烯，能够在 30%H_2O_2、2 h 服役环境中具有较好的耐蚀性。Xu 等[9]发现在 Cu(111)表面生长的石墨烯可以保护铜耐腐蚀达到 2.5 a。由此可见，石墨烯作为表面防护层提高耐腐蚀性能有很好的效果。但是在磨损的服役工况下，表面石墨烯层磨损后，材料就会失效，所以制备石墨烯增强的铜基体材料具有重要意义。

石墨烯直接作为增强体加入铜基中制备复合材料及其性能的研究，越来越受到研究者的关注。王黎东等[10]采用球磨-烧结技术制备出了少层石墨烯和纳米铜粉的复合材料，但是由于材料内部空隙的原因，其电导率仅仅为纯铜的 65%。Huang 等[11]采用分子水平的混合方法，制备出均匀致密的石墨烯/铜复合材料，但其电导率降低了 15%。此类粉末冶金法所采用原料为氧化还原法制备的石墨烯粉料，较差的本征导热、导电性制约着铜基复合材料的性能。与之对比的是，用化学气相沉积（CVD）法生长的高质量石墨烯制备的铜基复合材料。Jagannadham 等[12]也采用化学气相沉积-电沉积层层组装技术制备了石墨烯/铜复合材料，其电阻率达到 2×10^{-6} Ω·cm。Cao 等[13]采用化学气相沉积-粉末冶金技术制备性能优异的石墨烯/铜复合材料，其导电性、延展性和纯铜相当。利用化学沉积方法在铜粉表面原位生长高质量石墨烯，可实现石墨烯和铜粉纳米尺度的分散效果，增强了石墨烯和铜粉的界面强度，使石墨烯/铜复合材料具有超高的电学性能。具有(111)晶面的石墨烯/铜，石墨烯面内的碳原子排列和 Cu(111)晶面的原子排列有高度匹配性，形成良好的界面耦合[9]。CVD 石墨烯在铜基体中以 3D 网络结构包覆铜晶粒[14]。这些结构使铜和石墨烯之间具有很好的界面结合力。

本文采用化学气相沉积技术实现铜粉表面高质量石墨烯的原位生长，并且利用制备的均匀分散的石墨烯/铜粉，采用真空热压技术，得到立体胞室的石墨烯/铜结构。分析了石墨烯/铜复合材料的原位化学气相沉积技术和真空热压技术。文章从晶体结构、品质和金相结构上对石墨/铜复合材料进行了分析讨论，不但研究了其导电性能，而且探讨了耐腐蚀性能。

1　实验

1.1　材料与试剂

铜粉和碳粉分散剂均购置于上海水田科技有限公司。过硫酸铵（$(NH_4)_2S_2O_8$）、乙醇均购置于国药

集团化学试剂有限公司，均为分析纯。甲烷、氢气、氩气购置于上海都茂爱净化气有限公司，均为高纯气体（99.999%）。

1.2　石墨烯/铜复合材料的制备

实验采用德国的双中心混合分散机，实现铜粉和碳基分散剂的均匀混合。使用安徽贝意克设备技术有限公司的 BTF-1200C-SL 型滑轨管式炉来原位生长大面积、高质量石墨烯。

石墨烯的具体制备步骤如下：利用化学气相沉积法（CVD），在铜粉上沉积多层石墨烯。以甲烷作为碳源，氢气为还原性气体。生长前管腔先被抽成真空，气压低于 5 Pa。在管腔内持续通入 8 mL/min 氢气，当温度升至 1000 ℃后，铜粉和分散剂在此温度下保温 20 min，再通入 26 mL/min 甲烷，生长 45 min。最后快速降温，在铜粉上生长出所需要的多层石墨烯。从管式炉中取出石墨烯/铜粉体和碳基分散剂的混合物。通过超声振动过筛去除大量碳粉分散剂，再用酒精溶液纯化，自然风干，得到石墨烯/铜粉。采用湖北长江精工材料技术有限公司的 SEM-100 型真空烧结机设备，以上述石墨烯/铜粉制备石墨烯/铜块体。采用石墨模具，背底真空为 5 Pa 防止石墨烯/铜氧化，热压温度为 1000 ℃，压强为 40 MPa，保温保压 30 min。

1.3　石墨烯/铜复合材料的抗腐蚀实验

量取铜与石墨烯/铜块各 2 g，分别与 200 mL 0.5 mol/L 过硫酸铵溶液反应 90 min，通过电子天平测量铜和石墨烯/铜块体反应后的质量变化，以此表征铜和石墨烯/铜块体的抗刻蚀能力。

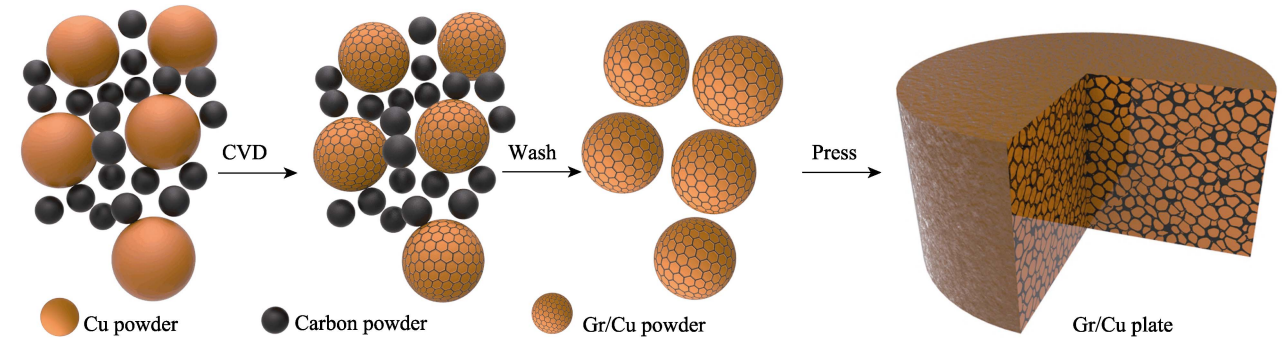
1.4　表征

石墨烯/铜的质量和形貌由拉曼光谱（Raman，532 nm，Renishaw plc，Wotton-under-Edge，England）、X 射线粉末衍射仪（XRD，D8 ADVANCE，Germany）和金相显微镜（DM2500M，Leica，Germany）进行表征。石墨烯/铜的密度根据阿基米德原理，采用水中浮重法测量。石墨烯/铜的导电性能由数字便携式涡流电导仪（FD-102，First，China）进行测试。石墨烯/铜在过硫酸铵中刻蚀前后的质量由电子天平（AR224CN，Ohaus，America）进行称量。石墨烯/铜的润湿性能由光学视频接触角测量仪(DCAT21，Dataphysics，Germany)进行测量。

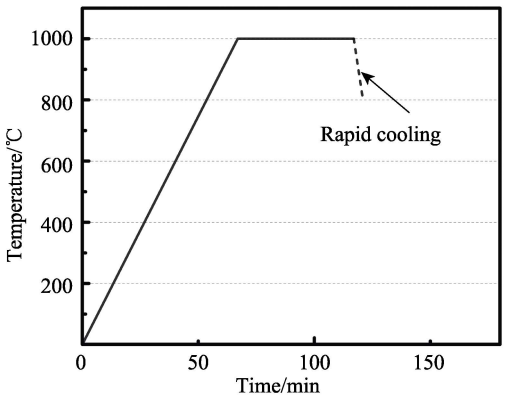
2　结果及分析

2.1　质量和形貌

图 1a 为石墨烯/铜复合材料制备流程。本文采用



a 石墨烯/铜复合材料的制备流程



b 石墨烯/铜粉体的CVD生长温度随时间的变化



c 石墨烯/铜粉体



d 石墨烯/铜块体

图 1　石墨烯/铜复合材料的制备流程、生长温度及石墨烯/铜粉体和块体

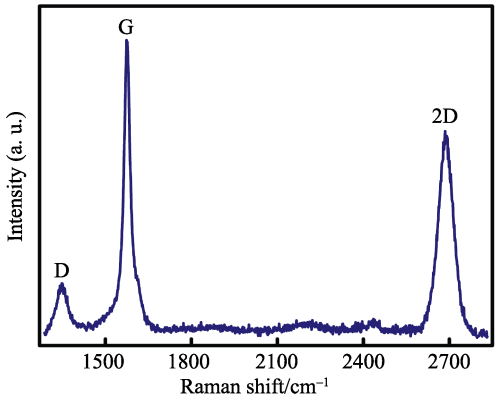
Fig.1 Schematic diagram of the synthesize process of Graphene/Cu composite (a), The temperature of the process of Graphene/Cu powder processes (b), Photos of the samples of Graphene/Cu powder (c) and Graphene/Cu plate (d)

化学气相沉积工艺制备石墨烯，以铜基体为催化剂，甲烷为碳源，氢气促进甲烷裂解，从而刻蚀掉 CVD 过程中产生的无定形碳，以提高石墨烯的质量，在降温阶段通入氩气能够增加降温速率。图 1b 为制备 CVD 石墨烯/铜粉的温度随时间变化的生长流程，加热铜粉到 1000 ℃并保温 30 min[15]。但是铜的熔点为 1085 ℃，因此一般的 CVD 制程会造成铜粉受高温熔融而粘合，造成后续粉末冶金的制程难度，并影响石墨烯/铜复合材料的性能。在化学气相沉积石墨烯之前，以在高温下稳定不分解、粒径小于铜粉的碳粉为分散剂，和铜粉通过双向剪切高速分散技术进行均匀混合，抑制铜粉在原位沉积石墨烯过程中的高温熔融粘合。纯化除去碳粉后的石墨烯/铜粉，通过真空热压技术（在真空环境中可防止铜氧化），制备致密的石墨烯/铜块体。通过化学气相沉积工艺，可以宏量制备石墨烯/铜粉，从颜色上看，石墨烯/铜粉的颜色比铜粉的颜色深，如图 1c 所示。石墨烯/铜粉通过真空热压后，所得石墨烯/铜块体表面光滑，具有金属光泽，且无孔隙等缺陷，致密度高，密度为 8.7 g/cm^3，达到了铜理论密度的 97.8%，如图 1d 所示。

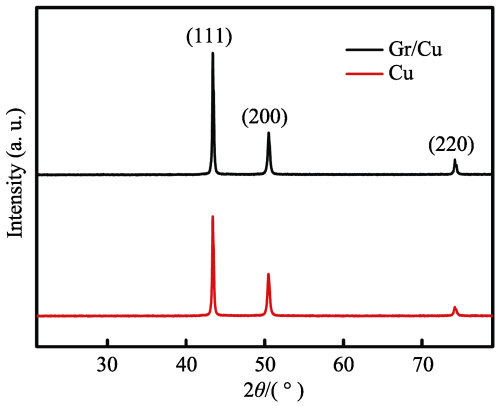
图 2a 为 CVD 法制备的石墨烯/铜的拉曼结果，图中观察到典型的石墨烯特征峰：石墨烯的 G 峰出现在 1579~1588 cm^{-1} 位置，源自于石墨烯中 sp^2 杂化原子对和碳链的伸缩振动[16]，并与石墨烯的对称性及结晶程度有关；2D 峰位于 2688~2699 cm^{-1} 位置，源自于双声子共振[17]；D 峰通常位于 1350 cm^{-1} 位置，源自于缺陷的出现破坏了碳原子原本静止的状态。因此，D 峰体现出石墨烯的缺陷，sp^2 碳碳双键杂化程度可以由 2D 峰与 G 峰的比值表现，这种 I_{2D}/I_G 值通常用来描述石墨烯层数[18]。石墨烯/铜样品的 I_{2D}/I_G= 0.7，表明制备的是多层石墨烯。

图 2b 展示了铜和石墨烯/铜的 XRD 结果。石墨烯/铜和铜在 2θ= 43.2°、50.4°、74.1°处都能观察到衍射峰，其晶面分别为典型的(111)、(200)和(220)晶面[19]。具有(111)晶面的石墨烯/铜，石墨烯面内的碳原子排列和 Cu(111)晶面的原子排列有高度匹配性，形成良好的界面耦合[9]。X 射线衍射峰在 2θ=20°~30°范围内，没有发现石墨烯的衍射峰。石墨烯很薄且含量很低，导致石墨烯/铜的 X 射线衍射分析中没有发现石墨烯信号。

图 3a 和 3b 分别为铜和石墨烯/铜的金相显微结构。铜晶粒在高温下急剧长大，在压力作用下相互之间挤压粘接在一起，铜晶粒成扁平的多边形。原位生长了石墨烯的铜粉在高温下，石墨烯包覆在铜晶粒上，形成了石墨烯的立体胞室结构，阻止了铜晶粒的长大，晶粒呈现为类球形。石墨烯/铜复合材料的晶粒明显小于铜晶粒，具有细化晶粒的作用。石墨烯/铜样品中，石墨烯分布在铜晶粒晶界处，没有产生石墨烯偏聚，显微组织分布均匀。可见将 CVD 原位生



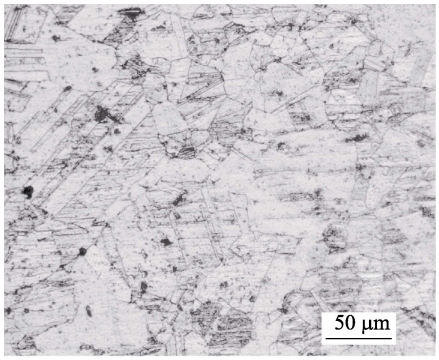
a 石墨烯/铜的拉曼光谱图



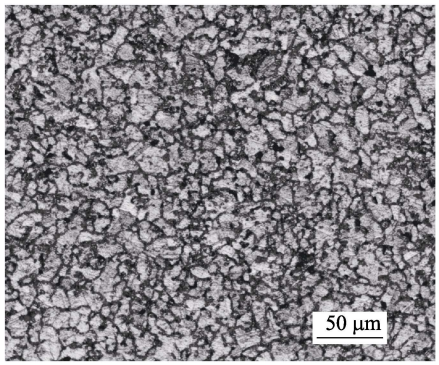
b 石墨烯/铜复合材料和铜的XRD谱图

图 2 石墨烯/铜的拉曼、XRD 谱图及铜的 XRD 谱图

Fig.2 Raman and XRD spectra of Graphene/Cu composites, XRD spectra of Cu: a) Raman of Graphene/Cu composites, b) XRD spectra of Cu and graphene/Cu composite



a 铜



b 石墨烯/铜

图 3　铜和石墨烯/铜的组织形貌

Fig.3 OM of Cu (a) and graphene/Cu composite (b)

长的石墨烯/铜粉真空热压成石墨烯/铜块的方法，有利于石墨烯在铜基体中分散，石墨烯弥散分布，大大增强了石墨烯/铜样品的致密度，这也和其密度达到铜理论密度的 97.8%相符合。

2.2　导电性

电导率是衡量铜基复合材料电性能的一个重要指标。在复合材料中，采用导电率的计量单位%IACS。国际退火铜标准规定，采用密度为 8.89 g/cm^3、长度为 1 m、质量为 1 g、电阻为 0.153 28 Ω 的退火铜线为测量标准，在 20 ℃下，上述退火铜的电导率 58 MS/m 确定为 100%IACS，其他任何材料的导电率（EC，%IACS）可用下式进行计算：EC(%IACS)=σ/58.0×100%

式中，σ 为电导率，单位为 MS/m。铜粉经过真空热压后，退火态的铜的导电率为 99%IACS，电导率为 57.42 MS/m，如图 4 所示。由于复合材料的电导率与材料的组织、结构及增强相的形状、分布状态等密切相关，石墨烯和铜在粉末冶金工艺下，基本不会形成固溶体。因此，各相之间的界面相容性、石墨烯在铜基体中的弥散程度、体积分数、材料致密度与复合材料的电导性有密切的关系。实验中的石墨烯/铜样品的导电率为 96%IACS，电导率为 55.68 MS/m，如图 4 所示。

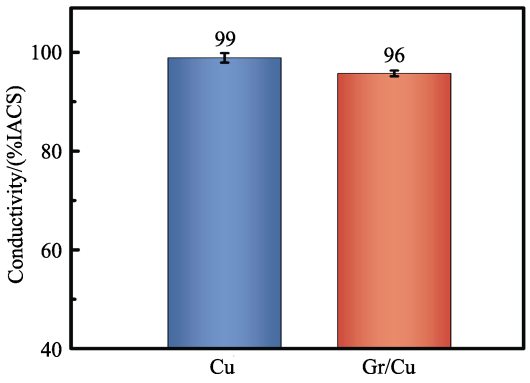


图 4　铜和石墨烯/铜的导电率

Fig.4 Electric conductivity of Cu and graphene/Cu composite

如表 1 所示，实验中的石墨烯/铜的电导率远高于文献中用球磨、搅拌、分子级混合等工艺制备的石墨烯铜合金的电导率[11,20-21]，因为在石墨烯/铜立体胞室结构中，石墨烯能够在铜晶粒晶界处均匀分散，此外 CVD 石墨烯的含量低，只占 0.4%，而且在(111)晶面的石墨烯/铜具有良好的界面耦合性[9]。经过多次测量后，石墨烯/铜复合材料的平面内的导热性能和平面外的导电性能一致，具有各向同性。因为石墨烯是均匀生长在铜粉上，热压时，石墨烯在复合材料内均匀分布。

2.3　抗刻蚀性能

图 5 为测试铜和石墨烯/铜样品的抗刻蚀性能的实验装置。为了让铜块和石墨烯/铜块能够完全充分和过硫酸铵溶液反应，样品置于一个悬挂臂上，从而使样品全部浸没在过硫酸铵溶液中，装有过硫酸铵的烧杯位于电子天平上。通过测试天平的增加质量，可以计算出铜或石墨烯/铜试样被过硫酸铵刻蚀的质量，铜或石墨烯/铜试样的实际损失质量（$m_{实际}$）与天平增加的质量（$m_{天平}$）的关系为：$m_{实际}=m_{天平}/(1-1/\rho_{铜})=1.127\ m_{天平}$。

表 1　文献报道和本实验的导电率

Tab.1 Electric conductivity from the literatures and this experiment

Fabrication methods	Series and content	EC(%IACS)
Ball-milling[20]	1wt.%GNPs	55
	2wt.%GNPs	45
	3wt.%GNPs	33
	4wt.%GNPs	27
	5wt.%GNPs	36
Molecular-level mixing[11]	0.2vol.%GNPs	90
	0.8vol.%GNPs	84
Stir[21]	0.3wt.%GNPs	82.4
	0.3wt.%RGO	73.4
This study	0.4wt.%Graphene	96

图 6 为铜与石墨烯/铜块在过硫酸铵溶液中浸泡

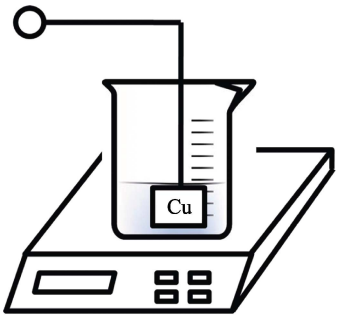


图 5　抗腐蚀试验装置的示意图

Fig.5 Schematic illustration of the anticorrosion performance test system

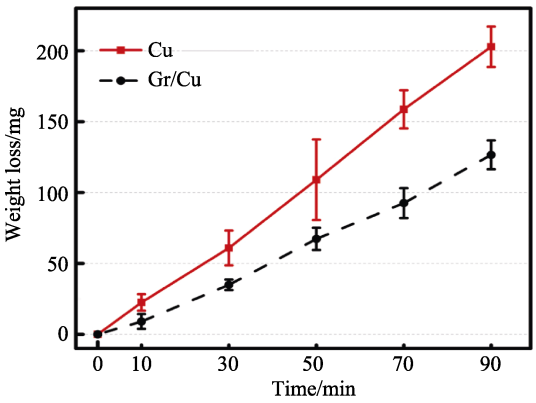
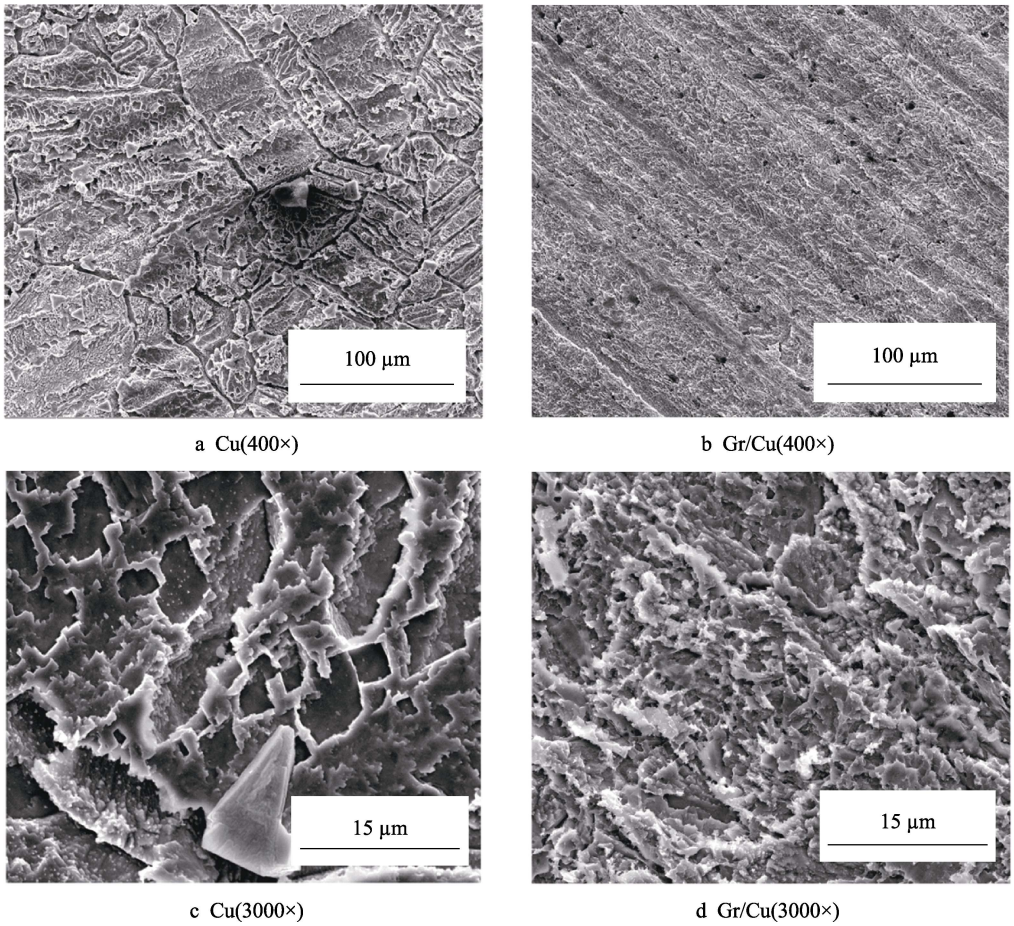


图 6　铜和石墨烯/铜失重随时间的变化曲线

Fig.6 Comparative anticorrosion performance test of Cu and Gr/Cu after corrosion

90 min 后，石墨烯/铜失重随时间的变化关系。因为 $S_2O_8^{2-}$的电极电位大于 Cu 的电极电位，过硫酸铵具有将金属铜氧化的能力，发生 $Cu + S_2O_8^{2-} = Cu^{2+} + 2SO_4^{2-}$ 反应，反应得到的 Cu^{2+}可继续和铜发生氧化反应。此外，由于铵根离子发生水解反应，弱碱性环境下的产物 $Cu(NH_3)_4^{2+}$、$Cu(NH_3)_3^{2+}$还能与铜发生氧化反应。刻蚀后，铜试样的质量损失为 202.8 mg，石墨烯/铜块的质量损失为 126.6 mg，同比下降了 37.6%，石墨烯/铜比纯铜的抗刻蚀能力提高了 37.6%，原位生长的 CVD 石墨烯对基体铜在溶液中具有明显的防护效果。如图 7 可以看到，铜与石墨烯/铜块在过硫酸铵溶液中浸泡 90 min 后，铜试样表面刻蚀严重，出现大面积的裂纹、孔穴等缺陷，结构非常疏松。但是石墨烯/铜试样刻蚀后，表面没有开裂，破损只发生在石墨烯膜的缝隙或者有缺陷的地方。

石墨烯是由碳原子以 sp^2 杂化轨道构成的致密苯六元环结构，通过共价键连接，结构和化学性能稳定，对于分子、离子不可渗透，能有效地抑制金属的氧化还原过程，能有效阻止过硫酸铵对铜刻蚀。石墨烯/铜试样中形成的立体胞室结构的石墨烯对分子和离子具有良好的阻隔性能[22-23]，有效隔离了分子和离子的传输路径，降低了 Cu 氧化成 Cu^{2+}的反应动力。材料表面与水滴的接触角可以表征材料表面的湿润性。用光学视频接触角仪对铜和石墨烯/铜表面的疏水性能进行了表征，结果如图 8 所示。铜试样表面测得的接触角为 106.6°，石墨烯/铜表面测得的接触角为 125.5°，可见石墨烯增大了铜基复合材料的疏水性能。

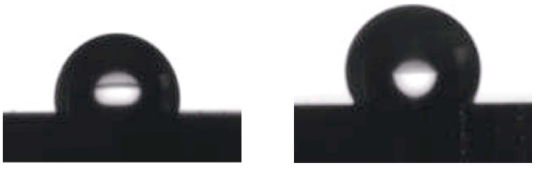


a Cu(400×)　b Gr/Cu(400×)

c Cu(3000×)　d Gr/Cu(3000×)

图 7　铜和石墨烯/铜刻蚀后的形貌

Fig.7 The comparison of the SEM of Cu and Gr/Cu after corrosion



a Cu　b Gr/Cu

图 8　铜和石墨烯/铜的接触角

Fig.8 The contact angle of Cu and Gr/Cu

3　结论

1）利用 CVD 原位生长法，制备了分散均匀的石墨烯/铜粉体。利用真空热压工艺制备石墨烯/铜块体，多层石墨烯以立体胞室结构弥散分布在铜晶粒晶界处，致密度达到了铜理论密度的 97.8%。

2）制备的石墨烯/铜复合材料具有优异的导电性

能，其导电率为 96%IACS。

3）制备的石墨烯/铜复合材料具有较好的疏水性能和抗刻蚀性能，在过硫酸铵溶液中的抗刻蚀能力较纯铜提升了 37.6%。

参考文献：

[1] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene[J]. Nature materials, 2007, 6(3): 183-191.

[2] KINLEN P J, MENON V, DING Y W. A mechanistic investigation of polyaniline corrosion protection using the scanning reference electrode technique[J]. Journal of the electrochemical society, 1999, 146(10): 3690-3695.

[3] MITTAL V K, BERA S, SARAVANAN T, et al. Formation and characterization of bi-layer oxide coating on carbon-steel for improving corrosion resistance[J]. Thin solid films, 2009, 517(5): 1672-1676.

[4] RAO B V A, IQBAL M Y, SREEDHAR B, et al. Self-assembled monolayer of 2-(octadecylthio) benzothiazole for corrosion protection of copper[J]. Corrosion science, 2009, 51(6): 1441-1452.

[5] REDONDO M I, BRESLIN C B. Polypyrrole electrodeposited on copper from an aqueous phosphate solution: Corrosion protection properties[J]. Corrosion science, 2007, 49(4): 1765-1776.

[6] ALAM F E, DAI Wen, YANG Ming-hui, et al. In-situ formation of a cellular graphene framework in thermoplastic composites leading to superior thermal conductivity [J]. Journal of materials chemistry A, 2017, 13: 6164-6169.

[7] GONG Jin-rui, LIU Zhi-duo, YU Jin-hong, et al. Graphene woven fabric-reinforced polyimide films with enhanced and anisotropic thermal conductivity[J]. Composites part A, 2016, 87: 290-296.

[8] CHEN S S, BROWN L, LEVENDORF M, et al. Oxidation resistance of graphene-coated Cu and Cu/Ni alloy [J]. ACS nano, 2011, 5(2): 1321-1327.

[9] CHEN Y, ZHANG X, LIU E, et al. Fabrication of three-dimensional graphene/Cu composite by in-situ CVD and its strengthening mechanism[J]. Journal of alloys and compounds, 2016, 688: 69-76.

[10] CUI Y, WANG L, LI B, et al. Effect of ball milling on the defeat of few-layer graphene and properties of copper matrix composites[J]. Acta metallurgica sinica, 2014(5): 937-943.

[11] CHEN Fan-yan, YING Jia-min, WANG Yi-fei, et al. Effects of graphene content on the microstructure and properties of copper matrix composites[J]. Carbon, 2016, 96: 836-842.

[12] JAGANNADHAM K. Thermal conductivity of copper-graphene composite films synthesized by electrochemical deposition with exfoliated graphene platelets[J]. Metallurgical and materials transactions B, 2012, 43(2): 316-324.

[13] CAO M, XIONG D B, TAN Z, 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.

[14] CHEN Y, ZHANG X, LIU E, et al. Fabrication of three-dimensional graphene/Cu composite by in-situ CVD and its strengthening mechanism[J]. Journal of alloys and compounds, 2016, 688: 69-76.

[15] KIM H, MATTEVI C, CALVO M R, et al. Activation energy paths for graphene nucleation and growth on Cu[J]. Acs nano, 2012, 4(6): 3614-3617.

[16] CHEN Cai-yun, DAI Dan, CHEN Guo-xin, et al. Rapid growth of single-layer graphene on the insulating substrates by thermal CVD[J]. Applied surface science, 2015, 346: 41-45.

[17] WU Tao, LIU Zhi-duo, CHEN Guo-xin, et al. A study of the growth-time effect on graphene layer number based on a Cu-Ni bilayer catalyst system[J]. RSC advances, 2016, 6(28): 23956-23960.

[18] 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.

[19] REINA A, JIA X, HO J, et al. Layer area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition[J]. Nano letters, 2009, 9(1): 30-35.

[20] WEI B W, QU D, HU C F, et al. Synthesis and physical properties of graphene nanosheets reinforced copper composites[J]. Advanced materials research, 2014, 833: 310-314.

[21] JIANG R, ZHOU X, FANG Q, et al. Copper-graphene bulk composites with homogeneous graphene dispersion and enhanced mechanical properties[J]. Materials science & engineering A, 2016, 654: 124-130.

[22] BUNCH J S, VERBRIDGE S S, ALDEN J S, et al. Impermeable atomic membranes from graphene sheets[J]. Nano letters, 2008, 8: 2458-2462.

[23] JOSHI R K, CARBONE P, WANG F C, et al. Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes[J]. Science, 2014, 343: 752-754.