

# 石墨烯增强铜基复合材料的研究进展

赵亚茹, 李勇, 李焕

(江西理工大学 工程研究院, 江西 赣州 341000)

**摘要:** 石墨烯由于独特的结构和优异的性能, 成为复合材料中最具吸引力的碳质材料增强体。系统介绍了近年来石墨烯增强铜基复合材料的制备方法以及国内外相关研究现状。针对石墨烯表面润湿性和分散性差的问题, 概述了石墨烯表面改性的方法及相关研究进展, 提出了利用稀土对石墨烯进行表面改性的可行性。总结了目前石墨烯增强铜基复合材料研究中存在的主要问题, 并对今后石墨烯增强铜基复合材料的研究方向及发展趋势进行了展望。

**关键词:** 石墨烯; 铜基复合材料; 分散性; 表面改性; 稀土改性

**中图分类号:** TG146; TB331 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)05-0033-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.05.005

## Research Progress of Graphene Reinforced Copper Matrix Composites

ZHAO Ya-ru, LI Yong, LI Huan

(Engineering Research Institute, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

**ABSTRACT:** Graphene has become the most attractive carbonaceous reinforcement because of its unique structure and excellent properties. The preparation methods of copper matrix composites and the research status at home and abroad were introduced. Targeting at the poor surface wettability and dispersibility of graphene, the graphene surface modification methods and research progress were reviewed. And the feasibility of using rare earth to modify graphene surface was proposed. The main problems in the research of graphene reinforced copper matrix composites were summarized. Meanwhile, the research direction in future and development trend of the graphene reinforced copper matrix composites were discussed.

**KEY WORDS:** graphene; copper matrix composite; dispersibility; surface modification; rare earth modification

石墨烯是一种只有单原子层厚度的二维材料, 由碳原子通过  $sp^2$  杂化轨道结合而成, 在 2004 年由英国曼彻斯特大学物理学家在实验中应用机械应用技术首次成功分离<sup>[1]</sup>, 被认为是组成其他所有

维数石墨材料 (包裹成富勒烯、卷制成碳纳米管、堆集成石墨) 的基本模块<sup>[2-3]</sup>。石墨烯厚度仅为 0.35 nm, 是世界上最薄的二维材料。同时, 稳定的正六边形晶格结构让其拥有许多独特的性能, 例如:

收稿日期: 2015-12-20; 修订日期: 2016-03-03

Received: 2015-12-20; Revised: 2016-03-03

基金项目: 国家自然科学基金 (51561007, 51261007); 江西省自然科学基金 (20142BAB206013)

**Fund:** Supported by the National Natural Science Foundation of China (51561007, 51261007) and the National Science Foundation of Jiangxi Province

**作者简介:** 赵亚茹 (1992—), 女, 硕士研究生, 主要研究石墨烯铜基复合材料。

**Biography:** ZHAO Ya-ru (1992—), Female, Master graduate student, Research focus: preparation and study of graphene/copper matrix composites.

**通讯作者:** 李勇 (1975—), 男, 博士, 副教授, 研究方向为铜基复合材料、定向凝固技术及理论。

**Corresponding author:** LI Yong (1975—), Male, Ph. D., Associate professor, Research focus: copper matrix composites, technology and theoretical study of directional solidification.

载流子迁移率达  $15\,000 \sim 25\,000\text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ , 超过商用硅片的 10 倍<sup>[4]</sup>; 热导率达  $5000\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ , 是金刚石的 3 倍<sup>[5]</sup>; 拉伸强度达到  $130\text{ GPa}$  左右, 是目前已知材料中最高的<sup>[6]</sup>; 具有室温量子霍尔效应<sup>[7]</sup>。石墨烯由于具有比表面积大、成本低等优点, 因此非常适用于高性能复合材料的开发<sup>[8]</sup>。

铜的导电、导热性较好, 但其强度低, 无法满足工业生产的需求, 因此在铜中加入合适的增强体来提高其强度而又不降低其导电导热性, 成为拟解决的关键问题。传统的碳纤维增强铜基复合材料虽具有高导电导热及耐磨性, 但力学性能较差; 而碳纳米管虽然具有比碳纤维更好的增强效果, 但其制备比较困难; 所以这两种复合材料的应用受到极大的限制。开发新型复合材料, 改善铜基复合材料的综合性能, 成为亟待解决的问题<sup>[9]</sup>。近几年的研究表明, 在铜基体中加入少量石墨烯, 可显著提高复合材料的力学性能和导电性能, 因此将石墨烯作为铜基复合材料的理想增强体, 是最近几年的研究热点。

目前, 以石墨烯作为增强体的复合材料的研究主要集中在生物医用材料、储能材料、光电材料以及催化领域<sup>[10]</sup>, 而对石墨烯增强铜基复合材料的研究还相对较少。严重制约石墨烯增强金属基复合材料研发与应用的原因主要是, 石墨烯在金属基体中的分散性、基体金属间的润湿性以及界面间的结合性能较差<sup>[11]</sup>。文中综述了石墨烯增强金属基复合材料的研究现状以及强化机理, 分析了存在的主要问题, 并展望了石墨烯增强金属基复合材料的发展趋势。

## 1 石墨烯铜基复合材料的制备方法

目前石墨烯复合材料的主要制备方法有: 球磨法、MMLM(Molecular Level Mixing)、HHR(Hydrate Reduction)和 MP(Particle-Assisted Mechanical Exfoliation)。

### 1.1 球磨法

球磨法是把石墨烯和纳米铜粉混合均匀并加入到异丙醇中, 用电磁搅拌仪混合均匀, 再用行星球磨机进行研磨, 然后对石墨烯+铜粉的料浆进行离心和烘干, 得到石墨烯与纳米铜粉的混合粉体, 最后将混合粉体放入圆形石墨模具中, 通过放电等离子烧结(SPS)得到复合材料。

在球磨法制备过程中, 可能会因为氧化石墨烯(GO)严重团聚, 导致复合材料表面不够致密且存在一些细微的空洞, 从而严重影响复合材料的力学性能<sup>[9]</sup>。

### 1.2 MMLM 法

MMLM 法是将  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$  与氨水混合, 制得铜氨溶液, 再把铜氨溶液和氧化石墨烯混合, 经超声分散、磁力搅拌后, 把混合溶液氨水和水蒸干, 然后把得到的物质置于干燥箱中保温并在  $\text{H}_2$  条件下还原制得混合粉体, 最后进行 SPS 烧结, 制备出石墨烯铜基复合材料。图 1 为不同质量分数石墨烯的混合粉体的 SEM 图像。可以看出, 由

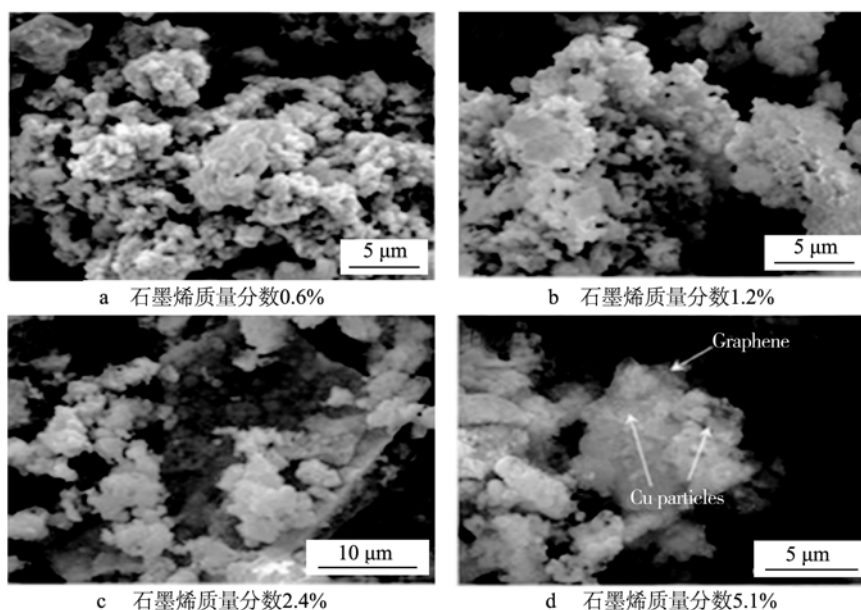


图 1 MMLM 法制备的石墨烯还原复合粉体的 SEM 照片

Fig.1 The SEM photographs of composite powder reduced by graphene: a) graphene with a mass fraction of 0.6%, b) graphene with a mass fraction of 1.2%, c) graphene with a mass fraction of 2.4%, d) graphene with a mass fraction of 5.1%

MMLM 法制备的氧化石墨烯可以均匀地分散到铜基体中, 且氧化石墨烯没有严重的团聚现象, 说明二者并不是机械地齿合, 而是较好的结合。但是 MMLM 法只适合制备低石墨烯含量的石墨烯铜基复合粉体, 当石墨烯含量较高时, 其强化效果并不明显<sup>[12]</sup>。

### 1.3 HHR 法

HHR 法是在 MMLM 的基础上, 将制备的混合溶液进行超声分散, 添加水合肼溶液, 再还原得到纳米铜粉和石墨烯, 然后进行磁力搅拌、蒸干并放在电阻炉中保温, 待粉体中的有机物分解后, 通入  $H_2$  还原, 最后得到石墨烯/铜复合粉体。其制备过程如图 2 所示。HHR 制备的复合材料虽然耐腐蚀性能比纯铜高, 但力学性能和电导性能均不理想。

### 1.4 MP 法

MP 法也是在 MMLM 法基础上提出的一种改进方法。其原理是: 在预处理后的氧化石墨烯-铜氨溶液中放入均质机搅拌头, 并在烧杯底部放一加热器, 在搅拌的过程中, 随着混合溶液不断蒸发, 铜或铜的氧化物颗粒从溶液中逐步结晶出来。通过均质机高速运转的带动, 结晶出的颗粒对氧化石墨

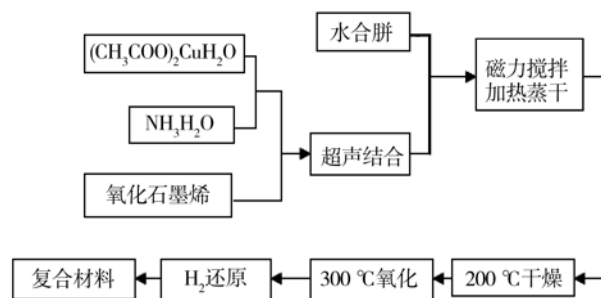


图 2 HHR 法制备石墨烯铜基复合材料

Fig.2 The preparation of graphene copper matrix composites by HHR method

烯实现了“颗粒剥离”, 从而团聚的氧化石墨烯被剥离成了单层或少层石墨烯。在加热过程中, 随着溶剂的不断蒸发, 最终制得氧化石墨烯/铜复合粉体。

该制备方法与 MMLM 相比, 因为在制备过程中加入了均质机机械剥离环节, 从而抑制了氧化石墨烯的团聚<sup>[13-14]</sup>, 如图 3 所示。MP 法制备的复合材料的压缩屈服强度比 MMLM 法制备的复合材料高, 而且耐腐蚀性能、电阻率比纯铜高, 因此石墨烯不仅不会降低纯铜基体的耐腐蚀性能, 反而对复合材料的耐腐蚀性能有所改善<sup>[15]</sup>, 因此相比其他三种制备方法, MP 法制备出的复合材料综合性能最佳。

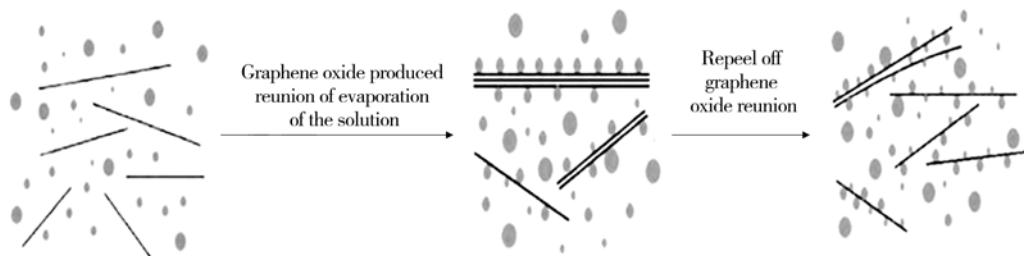


图 3 均质处理对团聚氧化石墨烯片的分散作用示意

Fig.3 Homogenized dispersion of graphene oxide sheets reunite

## 2 石墨烯铜基复合材料制备工艺

经过近十年的研究, 目前石墨烯增强铜基复合材料的制备工艺得到了快速发展。HWANG 等<sup>[16]</sup>率先采用分子水平的混合方法将石墨烯分散在铜基体中, 制备出复合材料。其原理是: 将 Hammers 制备的 GO 分散在水中形成 GO 的水性分散体, 并加入 Cu 盐 ( $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ ), 由于 GO 含有大量的羟基和羧基等含氧基团, 当 Cu 盐加入到 GO 溶液时, 其中的金属  $Cu^{2+}$  就会吸附到 GO 表面, 并且在氢气气氛下, 通过高温还原得到氧化石墨烯复

合粉末, 最后通过放电等离子烧结的方法制得复合材料。放电等离子烧结技术因为非常快的加热和冷却速度限制了晶粒的长大和扩散, 所以制备的复合材料具有良好的均匀性和致密性, 是目前制造复合材料的重要方法。

Tang 等<sup>[17]</sup>在铜基体中加入 1% (体积分数) 的 Ni 纳米粒子修饰的石墨烯片层得到复合材料, 材料的杨氏模量增加了 6%, 屈服强度增加了 94%, 增强效果非常显著。Chu 等<sup>[18]</sup>通过球磨和热压处理法制得铜基复合材料, 其屈服强度为 114 GPa, 弹性模量提高了 37%。Hassan 等<sup>[19]</sup>将水合肼加入到氧化石墨烯和硝酸铜的混合溶液中, 放在微波反应器

中加热一段时间后,得到石墨烯负载纳米铜颗粒复合材料,实验结果表明,铜颗粒可以均匀分散在石墨烯上。2005 年,Cha 等<sup>[20]</sup>发明了分子级混合方法,即采用强酸修饰碳纳米管而得到带官能团的碳纳米管,然后溶解铜盐,将铜离子紧密吸附在带官能团的碳纳米管表面,成功解决了碳纳米管在基体中分散不均匀的现象。

W. J. Kim 等人<sup>[15]</sup>采用球磨和大异步轧制技术制备了石墨烯铜基复合材料,其原理是:先将石墨烯和铜粉通过高能球磨法混合,然后对混合后的复合粉末进行脱气处理,最后采用异步轧制技术轧制,制备出多层石墨烯(MLG)增强铜基复合材料。由于在轧制中产生的附加剪切变形有利于晶粒的细化,增加组织的均匀性,提高材料的力学性能,所以多层石墨烯在基体中的分散性更好,复合材料强度明显增加。

2013 年 Nature Communication 报道,韩国科学技术研究院通过化学气相沉积法(CVD)在铜基体表面沉积出交替生长的单层石墨烯薄膜,从而得到多层的铜基石墨烯复合材料。由于增强体为均匀分布在复合材料中气相沉积的单层石墨烯,充分发挥了增强体的作用,并且 CVD 方法生长的复合材料更为致密,位错密度更大,而形成的亚晶界能有效限制位错的移动,因此复合材料在强度、硬度方面得到显著提高。但因材料在衬底上沉积时会产生应力,应力随着沉积层厚度的增加而增加,达到一定的厚度时,可能会出现沉积薄层崩裂的现象,或随着沉积层厚度增加,出现薄膜空洞的现象<sup>[21]</sup>。

2010 年,Xu 等<sup>[22]</sup>采用第一性原理研究了单层石墨烯与铜界面的性质后,发现单层石墨烯和铜(111)面界面的内聚能、强度、电子结构与它们的原子几何形貌紧密相关。郭俊贤等<sup>[23]</sup>首次利用分子动力学、嵌入原子方法、反应经验键序作用势和 Morse 势函数,发现了石墨烯-铜复合材料的弹性性能和变形机制原理。哈尔滨工业大学的李彬<sup>[23]</sup>采用 MP 法将氧化石墨烯与铜粉混合,制备出铜基石墨烯复合材料,其氧化石墨烯在基体中均匀分散,使该复合材料的力学性能得到明显的提高。杨帅<sup>[24]</sup>利用高剪切匀质机和高速球磨机将石墨机械剥离成少层石墨烯,使其与纳米铜粉混合,得到混合粉体,随后采用电火花烧结工艺制备出铜基石墨烯复合材料,其压缩屈服强度比纯铜高 300 MPa,拉伸屈服强度高于普通纯铜约 50 MPa。

昆明理工大学的李涛<sup>[9]</sup>通过电磁震荡仪和行星

球磨机将铜粉和石墨烯均匀混合,压制后,采用放电等离子烧结工艺制备出铜基石墨烯复合材料。研究结果表明,该复合材料存在两种组织:一种是正常的复合相,即石墨烯随机分散在铜基体中;另一种是颗粒组织,即铜颗粒被石墨烯包裹形成的团聚物。李瑞宇<sup>[25]</sup>采用改进的分子级混合方法制备石墨烯-铜复合材料,研究结果表明:氧化石墨烯片溶液的稳定性比氧化石墨烯粉末溶液好,而且随着还原温度的升高和析氢量的增加,材料的导电性与耐腐蚀能力显著提高。利用 SPS 法可以获得致密度高,导电性、耐腐蚀性和力学性能优异的复合材料。重庆理工大学的魏炳伟<sup>[26]</sup>利用高速球磨机和超声分散技术制备出了少层石墨烯和微米铜粉的复合粉体,然后采用热压烧结工艺制备出石墨烯增强铜基复合材料。结果表明:经超声分散后的石墨烯基本为单层透明状,且分散度较好;同时,制备出的混合粉体中没有发生团聚现象,并且铜颗粒能够均匀粘附在少层石墨烯片上;复合材料的致密度随着石墨烯含量的增加而逐渐增大,致密度最高可达到 96.68%;石墨烯的加入使铜原子之间的结合力降低,导致复合材料的弹性模量逐渐降低,断口机制由韧性断裂转变为脆性断裂;电导率和热导率随着石墨烯含量的增加,呈现先减小、后增大的趋势。胡增荣等人<sup>[27]</sup>通过激光烧结的方法制备出铜石墨烯复合材料,研究发现激光烧结的快速熔凝过程有利于石墨烯在复合材料中存留,但在激光烧结过程中,因为石墨烯结构变化,会导致复合材料缺陷增加。

### 3 石墨烯表面改性

由于石墨烯化学性质很稳定,表面呈惰性,因此与其他物质相互作用较为困难;并且石墨烯各片层之间的分子间作用力极强,导致片层很容易堆叠团聚,难以分散;这些问题的存在给石墨烯的深入研究带来了困难。改善石墨烯的分散性及其与各种材料之间的相容性,成为石墨烯应用亟待解决的问题<sup>[28]</sup>。解决以上问题的主要方法是石墨烯表面改性,目前的改性方法主要有三种——有机物改性、无机物改性及元素掺杂改性。

#### 3.1 有机物改性石墨烯

Shen 等<sup>[29]</sup>把羧酸转化为含钠盐的化合物,再利用共价键结合的方式把正丁基引入到氧化石墨烯

的表面,然后通过还原产物得到具有亲油性的改性石墨烯。Zhan 等<sup>[30]</sup>利用酰氯化反应,把 4-氨基苯氧基邻苯二甲腈引进到氧化石墨烯表面作为填充剂,再与聚芳醚腈混合,得到纳米复合材料。分析表明:复合材料之间的交联作用增强了石墨烯与树脂之间的界面结合,使复合材料的杨氏模量、抗张强度、热解温度得到显著提高。Wang 等<sup>[31]</sup>采用乙烯基三乙氧基硅烷对氧化石墨烯进行共价键功能化作用,并与低密度的聚乙烯混合,首次发现石墨烯在聚合物中具有阻隔性能。Xing 等<sup>[32]</sup>利用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷改性石墨烯,制备出石墨烯-环氧树脂纳米复合材料,研究发现,石墨烯经过改性后,其热解温度、杨氏模量、抗张强度明显提高,并且在树脂基体中分散更均匀。Bak 等<sup>[33]</sup>利用表面引发原子转移自由基聚合反应,把聚 2-二甲氨基甲基丙烯酸乙酯接枝在石墨烯表面形成聚合物刷,从而制备出复合材料。研究发现,石墨烯具有热敏性,并且通过控制温度的变化,可以实现石墨烯的选择性溶解。Ren 等<sup>[34]</sup>利用原位原子转移自由基聚合反应,在石墨烯表面分别接枝聚甲基丙烯酸甲酯和聚苯乙烯,为石墨烯的可控修饰拓展了新的思路。

Patil 等<sup>[35]</sup>通过用水合肼还原由  $\pi$ - $\pi$  键、静电作用及 DNA 修饰的层状氧化石墨烯,得到非共价键改性石墨烯,结果表明,随着 DNA 浓度的增加,水溶液中的改性石墨烯具有更好的分散性。Yang 等<sup>[36]</sup>利用酯化反应,将纤维素或壳聚糖加入到石墨烯中对其进行表面改性,得到了具有良好分散性的改性石墨烯。李宁等<sup>[37]</sup>通过六亚甲基二异氰酸酯与氧化石墨烯中的羧基或羟基反应生成酰胺键或氨基甲酸酯键来活化 GO,再与乳化剂 TWEEN (聚氧乙烯去水山梨醇单油酸酯)发生羟基反应,并将双亲性 TWEEN 分子偶联到 GO 表面,得到的双亲性 GO 的分散性能得到改善,同时也具有了新的优异性能。李晓等<sup>[38]</sup>通过简单的超声振荡法,把盐酸阿霉素加到了由 Hummers 法得到的改性氧化石墨烯上,经过红外光谱、紫外光谱的分析检测,发现盐酸阿霉素与氧化石墨烯发生了氢键反应。王平华等<sup>[39]</sup>首先合成了含有 6 个羟基的三亚苯衍生物,通过石墨烯和三亚苯结构发生反应,发现其是利用  $\pi$ - $\pi$  键的相互作用连接在一起,成功地使石墨烯实现了功能化。Stankovich 等<sup>[40]</sup>最先采用异氰酸酯对氧化石墨烯表面接枝一系列不同的侧链,从而实现了氧化石墨烯的改性,结果发现得到的复合物分散体系悬浮稳定性较好。Su<sup>[41]</sup>、Lomeda<sup>[42]</sup>等在 pH 为 10 的条件下,用水合肼对氧化石墨烯还原后,将其与芳基重氮盐反应,得到一系列修饰改性的氧化石墨烯,所得复合材料薄膜的抗张强度可以提高

60% 以上。

### 3.2 无机物改性石墨烯

Kamat 等<sup>[43]</sup>利用紫外辐照诱发光催化法还原氧化石墨烯,再将其加入到  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的乙醇溶液中,制得石墨烯- $\text{TiO}_2$  纳米复合材料。由于  $\text{TiO}_2$  纳米粒子与石墨烯片的直接作用,导致还原后的氧化石墨烯仍保持分散状态。Luo 等<sup>[44]</sup>将带负电的超薄氧化石墨烯与带正电的氨基化  $\text{SiO}_2$  通过静电力结合,产生了一种核壳结构的亚微米粒子,利用此粒子改性聚丙烯酸接枝的马来酸酐,发现其分散性更好,且树脂的界面粘着力和力学性能得到大大提高。Kamat 等<sup>[45]</sup>首先将 Au 的前驱体 ( $\text{HAuCl}_4$ ) 分散加入到十八胺修饰的石墨烯溶液中,再经过  $\text{NaBH}_4$  还原,得到稳定的 Au-石墨烯杂化体系。石墨烯在反应过程中既可以作为载体稳定 Au 纳米粒子,也可以调控自身的浓度变化,合成得到金纳米粒子,而改性后的石墨烯可均匀分散到四氢呋喃中。Mao 等<sup>[46]</sup>利用液-液两相法把 Ag 纳米粒子组装在石墨烯表面,得到 Ag-石墨烯杂化体系。该 Ag-石墨烯既可在有机相中均匀、稳定分散,也可作为  $\text{NaBH}_4$  还原 4-硝基酚反应的催化剂。

### 3.3 元素掺杂改性石墨烯

将氟元素加入到碳纳米材料中是实现材料功能化的方法之一,氟元素的加入可改善碳纳米材料的力学性能、物理性能及光学性能,并能降低纳米材料的摩擦系数。

Chen 等<sup>[47]</sup>利用  $\text{CHF}_3$  和  $\text{CF}_4$  在等离子体中制备出氟化石墨烯后,利用拉曼光谱分析法比较二者对氟化石墨烯的氟化机理,发现经过  $\text{CF}_4$  等离子改性后的石墨烯中存在着更多的 P 型掺杂,且脱氟反应可以通过热处理来实现。Chouair 等<sup>[48]</sup>采用溶剂热法制得了少量氮掺杂石墨烯,其方法是:将  $\text{Li}_3\text{N}$  与  $\text{CCl}_4$  混合或将  $\text{N}_3\text{C}_3\text{Cl}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$  与  $\text{CCl}_4$  混合,再在 300 °C 条件下热浴。中科院张科举等人<sup>[49]</sup>采用低能  $\text{N}^+$  离子束对氧化石墨烯进行辐照,研究表明,离子束辐照减少了氧化石墨烯的表面缺陷,具有明显的改性效果。

石墨烯的表面性质、界面润湿性等可通过元素掺杂得到有效改善,目前的研究主要是通过计算机计算和模拟改善石墨烯表面元素掺杂的边沿效应

和性能。

## 4 存在的问题及未来发展趋势

### 4.1 石墨烯铜基复合材料研究中存在的问题

自从 2004 年被发现以来,世界上大约有 79 个国家和地区展开了对石墨烯的研究,无论是理论研究,还是实验研究方面,均取得了很大的进展。中国与美国、日本相比,这方面的研究起步较晚,但发展速度相对较快,所涉及的领域有应用物理、物理化学和电化学。目前在电子工程及分子化学等方面的研究较少<sup>[50]</sup>。此外,我国在石墨烯方面的自主研究虽然所占比例较大,但影响力相对较小,需要加大石墨烯复合材料研究方面的投入。石墨烯高的润滑效率及其对铜基体的增强作用,表明石墨烯是铜基复合材料的理想添加剂和良好的强化相<sup>[51]</sup>,但是目前石墨烯增强铜基复合材料的制备过程中还存在很多亟待解决的问题:

1) 铜与石墨烯之间的润湿性能不好,界面结合强度低,导致力学和物理性能降低。

2) 电导率低的原因还有待进一步探讨,初步研究认为是石墨烯铜基复合材料中的点缺陷引起电子散射,从而降低了复合材料的电导率。

3) SPS 制备的石墨烯复合材料表面不够致密,仍然存在一些细微的空洞。

### 4.2 未来发展趋势

近年来石墨烯增强铜基复合材料的研究不断取得突破性进展,充分展示了其在理论研究和实际应用领域的巨大潜力和发展前景,但是距离实际应用还有很大的差距。未来几年关于石墨烯铜基复合材料的研究主要应解决石墨烯的表面改性问题。

稀土元素具有特殊的电子结构( $-4f^{0-14}$ )所决定的化学性质,由于电子的对换和原子间的极化作用,使含有氢、氧、氮、碳等典型非金属元素组成的复杂体系中的原子尺寸发生极大变化,稀土被极化,形成活性元素,从而可作为表面活化剂和浅层渗入元素<sup>[52]</sup>。稀土电负性低,活性大,不仅可以洁净石墨烯的表面,还可以形成  $Re-C$  键或混合杂化使其状态更稳定。作为表面活性中心的稀土元素,由于其配位数很高,可以与稀土改性剂中的有机活性基团继续发生配位化学反应,把一些有机活性基

团引入到氧化石墨烯表面。此外,离子化稀土可以渗入石墨烯的缺陷部位,产生畸变区,并且在畸变区吸附 C。以上这些都会促进石墨烯与活性基团发生反应,提高石墨烯与其他基底的结合强度,从而制备出具有优良力学与摩擦学性能的石墨烯金属基复合材料。

同时,大规模地生产性能优良的铜基石墨烯复合材料,还需在改善制备工艺和降低生产成本等方面加强研究。为了获得良好的综合性能和针对特殊应用的性能,石墨烯增强表面处理技术和基体的合金化仍有较大的研究空间,将成为未来石墨烯铜基复合材料研究的一个重要方向。随着研究的逐步深入,最终开发出应用于汽车、航空航天和电子封装等领域的性能优异的石墨烯增强铜基复合材料。

### 参考文献

- [1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric Field, Effect in Automatically Thin Carbon Films[J]. Science, 2004, 306(5296): 666.
- [2] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The Rise of the Graphene [J]. Nature Materials, 2007, 6(3): 183—191.
- [3] LEE C G, WEI X D, KYSAR J W, et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Mono-layer Graphene[J]. Science, 2008, 321(5887): 385—388.
- [4] SERVICE R F. Carbon Sheets an Atom Thick Give Rise to Graphene Dream[J]. Science, 2009, 324(59291): 875—877.
- [5] BALANDIN A B, CHOSH S, BAO W Z, et al. Superior Thermal Conductivity of Single-layer Grapheme[J]. Nano Letters, 2008, 8(3): 902—907.
- [6] CHEN J H, JANG C, XIAO S D, et al. Intrinsic and Extrinsic Performance Limits of Graphene Devices on  $SiO_2$ [J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3(4): 206—209.
- [7] NOVOSELOV K S, JIANG Z, ZHANG Y, et al. Room-temperature Quantum Hall Effect in Grapheme[J]. Science, 2007, 315(5817): 1379.
- [8] CHAI G Y, SUN Y, SUN J J, et al. Mechanical Properties of Carbon Nanotube-Copper Nanocomposites[J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2008, 18(3): 5013.
- [9] 李涛. 铜基石墨烯复合材料的制备及性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.
- [10] LI Tao. Preparation and Properties of Copper-Graphene Composites[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2014.
- [10] YANG K, ZHANG S, ZHANG G, et al. Graphene in Mice: Ultrahigh in Vivo Tumor Uptake and Efficient Photothermal Therapy[J]. Nano Lett, 2010, 10(9): 3318.
- [11] 张煜, 宋美慧, 张晓臣. 石墨烯增强金属基复合材料研

- 究进展[J]. 黑龙江科学, 2015, 6(2): 16—18.
- ZHANG Yu, SONG Mei-hui, ZHANG Xiao-chen. Research Progress of Graphene Reinforced Metal Matrix Composites[J]. Heilongjiang Science, 2015, 6(2): 16—18.
- [12] 李彬. 石墨烯/铜复合材料制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
- LI Bin. Preparation and Properties of Copper-Graphene Composites[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012.
- [13] 王黎东, 黄维栋. 高效率低成本机械剥离制备石墨烯或氧化石墨的方法: 中国, 1079119.1 [P]. 2010-09-01.
- WANG Li-dong, HUANG Wei-dong. High Efficiency and Low Cost Mechanical Exfoliation of Graphene or Graphite Oxide Preparation Methods: China, 1079119.1 [P]. 2010-09-01.
- [14] 王黎东, 黄维栋. 高效率制备石墨烯复合物或氧化石墨烯复合物的方法: 中国, 1079118.1 [P]. 2010-10-13.
- WANG Li-dong, HUANG Wei-dong. Preparation of Graphene or Graphene Oxide Composite Composite Efficient Method: China, 1079118.1 [P]. 2010-10-13.
- [15] KIM W J, LEE T J, HAN S H. Multi-layer Graphene/Copper Composites: Using High-ratio Differential Speed Rolling Microstructure and Mechanical Properties[J]. Carbon, 2014, 69: 55.
- [16] 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.
- [17] TANG Yan-xia, YANG Xiao-min, WANG Rong-rong, et al. Enhancement of the Mechanical Properties of Graphene-Copper Composites with Graphene-Nickel Hybrids[J]. Materials Science and Engineering, 2014, 599: 247.
- [18] CHU K, JIA C. Enhanced Strength in Bulk Graphene-Copper Composites[J]. Phys Status Solidi A, 2014, 211(1): 184.
- [19] HASSAN H M A, ABDELSAYED V, KHDER A E R S, et al. Microwave Synthesis of Graphene Sheets Supporting Metal Nanocrystals in Aqueous and Organic Media[J]. Materchem, 2009, 19(23): 3832.
- [20] CHA S I, KIM K T, ARSHAD S N, et al. Extraordinary Strengthening Effect of Carbon Nanotubes in Metal-Matrix Nano-composites Processed by Molecular-level Mixing[J]. Adv Mater, 2005, 17(11): 1377.
- [21] KIM Y B, LEE J, YEOM M S, et al. Strengthening Effect of Single-atomic-layer Graphene in Metal-Graphene Nanolayered Composite[J]. Nature Communications, 2013, 4: 1.
- [22] XU Zhi-ping, BUEHLER Markus. Interface Structure and Mechanics between Graphene and Metal Substrates: A First-principles Study[J]. J Phys Condens Matter, 2010, 22(48): 5301.
- [23] 郭俊贤, 王波, 杨振宇. 石墨烯/Cu 复合材料力学性能的分子动力学模拟[J]. 复合材料学报, 2014, 31(1): 152.
- GUO Jun-xian, WANG Bo, YANG Zhen-yu. The Simulation of Cu/Graphene Composites Mechanical Properties of Molecular Dynamics[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(1): 152.
- [24] 杨帅. 少层石墨烯增强铜基复合材料制备和性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- YANG Shuai. Preparation and Properties of Copper Composites Reinforced with Few Layers Graphene Sheet[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011.
- [25] 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.
- LI Rui-yu. Preparation Characterization and Properties Research of Graphene/Copper Composites by Modified Molecular Level Mixing Method[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [26] 魏炳伟. 铜-石墨烯复合材料制备和性能的研究[D]. 重庆: 重庆理工大学, 2014.
- WEI Bing-wei. Research on Preparation and Properties of Copper-Graphene Composites[D]. Chongqing: Chongqing Institute of Technology, 2014.
- [27] 胡增荣, 童国权, 张超, 等. 激光烧结石墨烯-铜纳米复合材料性能研究[J]. 强激光与粒子束, 2015(9): 1—6.
- HU Zeng-rong, TONG Guo-quan, ZHANG Chao, et al. Corrosion Resistance and Hardness of Laser Sintered Graphene-Copper Nanocomposites[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2015(9): 1—6.
- [28] 贾园, 颜红侠, 公超, 等. 石墨烯的表面改性及其在摩擦领域中的应用[J]. 材料导报, 2013, 27(5): 18-21.
- JIA Yuan, YAN Hong-xia, GONG Chao, et al. The Surface Modification of Graphene and Its Application in the Friction Field[J]. Materials Science Herald, 2013, 27(5): 18—21.
- [29] SHEN J, LI N, SHI M, et al. Covalent Synthesis of Organophilic Chemically Functionalized Graphene Sheets[J]. Collid Interfsci, 2010, 348(2): 377.
- [30] ZHAN Y Q, YANG X L, GUO H, et al. Cross-linkable Nitrile Functionalized Graphene Oxide/Poly(Arylene Ether Nitrile) Nanocomposite Films with High Mechanical Strength and Thermal Stability[J]. Mater Chem, 2012, 22(12): 5602.
- [31] WAN J C, XU C H, HU H T, et al. Synthesis, Mechanical and Barrier Properties of LDPE/Graphene Nanocomposites Using Vinyl Triethoxysilane as a Coupling Agent[J]. Nanoparticle Res, 2011, 13(2): 869.
- [32] WANG X, XING W Y, ZHANG P, et al. Covalent Functionalization of Graphene with Organosilane and Its Use as a Reinforcement in Epoxy Composites[J]. Compos Sci Techn, 2012, 72(6): 737.
- [33] BAK J M, LEE T, SEO E, et al. Thermoresponsive Graphene Nanosheets by Functionalization with Polymer Brushes[J]. Polymer, 2012, 53(2): 316.
- [34] REN L L, WANG X Y, GUO S Z, et al. Functionalization of Thermally Reduced Graphene by Insituatom Transfer Radical Polymerization[J]. Nanoparticle Res, 2011, 13(12): 152.

- 6389
- [35] PATIL A J, VICKERY J L, SCOTT T B, et al. Aqueous Stabilization and Self-assembly of Graphene Sheets into Layered Bio-nanocomposites Using DNA[J]. *Adv Mater*, 2009, 21(31): 3159.
- [36] YANG Q, PAN X J, CLARKE K, et al. Covalent Functionalization of Graphene with Polysaccharides[J]. *Indeng Chem Res*, 2012, 51(1): 310.
- [37] 李宁, 张琦, 张庆庆, 等. 双亲性氧化石墨烯的合成及生物相容性[J]. *高等学校化学学报*, 2013, 34(1): 50—54.  
LI Ning, ZHANG Qi, ZHANG Qing-qing, et al. Synthesis and Biocompatible of Amphiphilic Graphene Oxide[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2013, 34(1): 50—54.
- [38] 王平华, 王志刚, 刘春华, 等. 基于  $\pi$ - $\pi$  相互作用合成星型聚丙烯腈-石墨烯复合材料[J]. *功能高分子学报*, 2010, 23(4): 391—395.  
WANG Ping-hua, WANG Zhi-gang, LIU Chun-hua, et al. Based on the Synthesis of  $\pi$ - $\pi$  Interactions Star Polyacrylonitrile-Graphene Composites[J]. *Journal of Functional Polymer*, 2010, 23(4): 391—395.
- [39] 李晓, 赵东林, 白利忠, 等. 盐酸阿霉素在纳米载体氧化石墨烯上的可控负载与释放[J]. *功能材料*, 2013, 44(1): 96—102.  
LI Xiao, ZHAO Dong-lin, BAI Li-zhong, et al. Graphene Oxide as a Nanocarrier for Controlled Loading and Release of Doxorubicin Hydrochloride [J]. *Functional Materials*, 2013, 44(1): 96—102.
- [40] STANKOVICH S, RICHARD D F, SONBINH T N. Synthesis And exfoliation of Isocyanate-treated Graphene Oxide Nanoplatelets[J]. *Carbon*, 2006, 44(15): 3342—3347.
- [41] SU Q, PANG S, ALIJANI V, et al. Composites of Graphene with Large Aromatic Molecules[J]. *Adv Mater*, 2009, 21(31): 3191—3195.
- [42] LOMEDA J R, DOYLE C D, KOSYNKIN D V, et al. Diazonium Functionalization of Surfactant-wrapped Chemically Converted Graphene Sheets[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(48): 16201—16206.
- [43] WILLIAMS G, SEGER B, KAMAT P V. TiO<sub>2</sub>-graphene Nanocomposites UV-assisted Photocatalytic Reduction of Graphene Oxide [J]. *ACS Nano*, 2008, 2(7): 1487.
- [44] LUO F, CHEN L, NING N Y. Interfacial Enhancement of Maleated Polypropylene/Silica Composites Using Graphene Oxide[J]. *Appl Polym Sci*, 2012, 125(1): E348.
- [45] MUSZYNSKI R, SEGER B, KAMAT P V. Decorating Graphene Sheets with Gold Nanoparticles[J]. *Phys Chem C*, 2008, 112(14): 5263.
- [46] MAO A Q, ZHANG D H, JIN X, et al. Synthesis of Graphene Oxide Sheets Decorated by Silver Nanoparticles in Organic Phase and Their Catalytic Activity[J]. *Phs Chem Solids*, 2012, 73(8): 982.
- [47] CHEN M J, ZHAO H Q, QIU C Y, et al. Layer-dependent Fluorination and Doping of Graphene via Plasma Treatment[J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(110): 115706.
- [48] CHOUCAIR M, THORDARSON P, STRIDE J A, et al. Gram-scale Production[J]. *Nat Nanotechn*, 2009, 4(1): 30.
- [49] 张科举, 詹福如. 氧化石墨烯的离子束辐照表面改性[J]. *材料导报*, 2013, 27(16): 55—58.  
ZHANG Ke-ju, ZHAN Fu-ru. The Surface Modification of Graphene Oxide by Ion Beam Irradiation[J]. *Material Review*, 2013, 27(16): 55—58.
- [50] LI Jing-fu, ZHANG Lei, XIAO Jin-kun, et al. Sliding Wear Behavior of Copper-based Composites Reinforced with Graphene Nanosheets and Graphite[J]. *Science Direct*, 2015, 5(10): 3354—3362.
- [51] 周年润, 许传凯, 胡振青, 等. 铜基石墨复合材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2009, 23(1): 465—469.  
ZHOU Nian-run, XU Chuan-jing, HU Zhen-qing, et al. Research Development of Copper Matrix Graphite Composites[J]. *Materials Review*, 2009, 23(1): 465—469.
- [52] 李春鸿. 稀土元素及其应用[J]. *材料科学与工程学报*, 1987(4): 34—40.  
LI Chun-hong. Rare Earth Elements and Its Application[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 1987(4): 34—40.