

超高导电铜基材料的研究现状与展望

吕吉敏¹, 章潇慧², 熊定邦¹, 张 荻¹

(1. 上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

(2. 中车工业研究院有限公司, 北京 100067)



熊定邦

摘 要: 超高导电铜是指导电性能优于国际退火铜标准的一类铜材料, 其在机械、电子和电力等领域具有广阔的应用前景。综述了超高导电铜的研究现状, 介绍了纯铜、铜合金和铜基复合材料 3 类超高导电铜体系, 其中, 最有望实现大规格超高导电铜的材料体系是在铜基体中加入碳纳米管或石墨烯等碳纳米材料。随后, 指出了现阶段超高导电铜基复合材料制备存在的 3 个关键问题: 良好的电学接触界面、优化复合材料的构型和实现碳纳米材料良好的结构/本征性能与均匀分散的协同。基于这 3 个关键问题, 介绍了铸造、电解共沉积、化学气相沉积法、粉末冶金法等一系列有望制备超高导电铜基复合材料的方法, 并总结了其优缺点。最后, 对超高导电铜未来发展趋势进行了展望。

关键词: 超高导电铜; 铜基复合材料; 碳纳米管; 石墨烯; 制备方法

中图分类号: TB331 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)06-0453-10

Progress and Prospect of Ultra-Conductive Copper Matrix Materials

LV Jimin¹, ZHANG Xiaohui², XIONG Dingbang¹, ZHANG Di¹

(1. State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

(2. CRRC Industrial Institute Corporation Limited, Beijing 100067, China)

Abstract: Ultra-conductive copper, which has higher electrical conductivity than international annealed copper standard (IACS), has wide application prospect in the fields of machinery, electronics and electricity. This paper summarized the research progress of ultra-conductive copper including pure copper, copper alloys, and copper matrix composites. Among these, adding carbon nano-materials such as carbon nanotube and graphene to fabricate copper matrix composite is most promising for promoting the electrical conductivity of copper. Whereafter, this paper pointed out three key points relating to the fabrication of ultra-conductive copper matrix composite, including good interface bonding, microstructure architecture, balance between structural integrity and uniform dispersion ability. Based on the key points, this paper introduced methods of fabricating ultra-conductive copper matrix composite, and analyzed their advantages and weakness, such as casting, electrolytic co-deposition, chemical vapor deposition, powder metallurgy, and so on. Finally, this paper pointed out the future trends of ultra-conductive copper research.

Key words: ultra-conductive copper; copper matrix composite; carbon nanotube; graphene; fabrication method

1 前 言

自电能的发现以来, 纯金属一直被认为拥有室温下

的最低电阻率, 这个假设定义了电能效率的上限, 也决定了所有传统电能机器设备的设计尺寸和功率损耗。纯铜的电导率在室温下为 5.8×10^7 S/m (国际退火铜标准 IACS), 在所有金属中仅次于银的电导率 (6.3×10^7 S/m), 并且由于成本相对较低, 铜基材料被广泛用于电子电气等工业部门^[1-4]。随着社会和科技的迅速发展, 许多新兴技术领域对导电铜材料的要求越来越高, 甚至对超高导电铜——即电导率高于纯铜的一类材料的需求日益迫切^[3, 5]。另一方面, 目前全世界正面对资源短缺和气候变暖的问题, 而电能是能源输运和转换的重要形式, 如果超高导电铜得以全面成功的开发, 其具备显著提高几

收稿日期: 2017-11-15

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51771110, 51371115); 国家重点研发计划项目 (2017YFB0406200); 高等学校学科创新引智计划项目 (B16032)

第一作者: 吕吉敏, 女, 1992 年生, 硕士研究生

通讯作者: 熊定邦, 男, 1979 年生, 研究员, 博士生导师,

Email: xiongdinbang@sjtu.edu.cn

张 荻, 男, 1957 年生, 教授, 博士生导师, Email:

zhangdi@sjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.06.07

乎所有电气系统、设备性能并降低其能源消耗的潜能，会产生巨大的经济和社会效益。例如，如果超高导电铜在室温下的电导率达到纯铜的一倍以上，电动机、变压器、风力发电机和传输线路的重量与尺寸将会减少到目前的一半^[6]。本文综述了超高导电铜的研究现状和发展前景，其中超高导电铜是特指电导率超过国际退火铜标准(IACS)的一类铜基材料，有别于传统高导电但电导率仍低于 100% IACS 的铜基材料。

2 超高导电铜体系

超高导电铜可以分为纯铜、合金铜及铜基复合材料 3 大体系。纯铜材料主要通过提高纯度、减少晶界和降低缺陷等方法实现电导率的提高。合金元素的添加一般会使合金铜的电导率降低，但某些合金元素的少量添加可以通过改变电子结构等方式提高电导率。铜基复合材料主要是在铜基体中添加一些增强体并通过复合效应和协同效应等来提高电导率。

2.1 纯铜体系

对于纯铜体系，提高电导率的途径主要有两种。一是提高纯度(如无氧铜)。提高纯度可以减少纯铜中的杂质和缺陷，进一步减少铜晶体的晶格畸变和电子传输过程中的散射现象，从而提高电导率。如姜玲等^[7]提出一种新的无氧高导铜棒生产工艺，以阴极铜为原材料，通过熔炼、除气、除渣等一系列步骤，制备的优良无氧铜棒其导电率超过 102%IACS。二是减少电子散射，如通过生长单晶铜减少晶界或通过孪晶铜减少晶格缺陷。如 Ajmal 等^[8]使用结晶法制备单晶铜并通过高压退火增强其导电性，最终其电导率提高至 112%IACS~114%IACS。Yong 等^[9]开发了一种新颖的线材制造工艺，保留了通过 Czochralski 法生长的单晶铜(SCC)的无晶粒结构，其电导率达到 113%IACS。丁雨田等^[10]也利用自制的热型连铸设备生产了单晶铜棒材，其电导率超过 102% ACS。卢柯等^[11, 12]采用脉冲电沉积技术制备具有高密度生长孪晶的高纯铜，在其拉伸强度为纯铜粗晶铜 10 倍条件下，其电导率与纯铜相当。

总体来说，这些途径对于电导率的提高已经接近其物理上限，优化空间越来越有限，并且随着电导率的提高，其技术难度和成本也都越来越高。

2.2 合金铜体系

对于合金铜体系，其电导率提高的机理相对复杂，但主要原因有两方面：一是加入合金元素(如 Sn)后改变了电子结构；二是加入稀土元素(RE)具有吸氢脱氧等作用。表 1 总结了不同成分高导铜合金材料的电导率，包括 Cu-Sn 合金和 Cu-RE 合金系。

表 1 不同成分铜合金材料的电导率
Table 1 Electrical conductivity of copper alloys with different compositions

Composition	Electrical conductivity (%IACS)	Reference
As cast Cu-0.5wt% Sn	111.39	[13]
Annealed Cu-0.5wt% Sn	136.95	[13]
Cu-0.05wt% RE	99.8	[15]
Cu-0.10wt% RE	101.4	[15]
Cu-0.15wt% RE	108.4	[15]
Cu-0.20wt% RE	105.4	[15]
Cu-0.030Ag-0.01% Li-0.45%Te-0.06%RE	101.23	[18]
Cu-0.035Ag-0.015%Li-0.52%Te-0.08%RE	105.14	[18]
Cu-0.045Ag-0.02%Li-0.7%Te-0.05%RE	99.65	[18]
Cu-0.050Ag-0.03% Li-0.9%Te-0.03%RE	99.12	[18]

在铜锡(Cu-Sn)合金中，Sn 的化合价为+2 或+4，高于铜的化合价+1 或+2，因此在固溶体中一个 Sn 原子取代一个 Cu 原子可以增加自由电子数量改变电子结构从而提高电导率，而极少量 Sn 原子的添加造成的晶格畸变极小，对电导率的影响也较小。因此添加少量 Sn 元素时，自由电子数的增加对电导率的影响占优。如 Zhang 等^[13]研究了不同成分的 Cu-Sn 合金在铸态、正火态、轧制态和退火态下的电导率，结果表明 Cu-Sn 合金具有超高的导电性，Cu-0.5wt% Sn 合金在铸态和退火态分别达到了 111.39%IACS 和 136.95%IACS。但同一作者在另一研究工作中^[14]用相似的方法对该实验进行进一步的探讨时，得到的 Cu-Sn 合金的最高电导率仅为 83%IACS 左右，表明该材料的制造工艺还存在不稳定性。在银(Ag)中也有类似电导率升高的现象，Kim 等^[15]在 Ag 基体中掺杂少量 Cu 杂质，可以降低具有几乎完美结构的单晶 Ag 的电阻率，其机理一是 Cu-Cu 二聚化改变了电子结构，二是 Cu 的存在抑制了空位的形成，使空位这种强散射中心的浓度降低。结果表明在单晶 Ag 中掺杂 3mol% 的 Cu 后，室温下电导率约为 127%IACS，高于纯银。

在含 RE 铜合金体系中，RE 的存在有吸氢、脱氧、脱硫、除气去杂的作用，RE 与铜基体中的氧、硫形成难溶的二元或多元化合物，它们在铜液内以固体形态存在，可以和熔渣一起去除，使材料晶格畸变减弱，电子散射几率减小，提高材料导电性^[16, 17]。如 Zhou 等^[17]在纯铜中添加不同浓度的稀土元素(该稀土元素中镧系稀土占比 85%)制备的铜合金材料，其电导率最高达到 108.4% IACS。周欢^[18]也通过在纯铜中添加少量银、锂、碲和镧

系稀土元素制备得到超高导电铜合金, 不同浓度配比的合金其电导率在 99.12%IACS~105.14%IACS 之间。

通过添加合金元素提高电导率要求添加的合金元素含量比较小, 如果合金含量过高, 会造成铜基体强烈的晶格畸变, 反而会造成合金铜电导率的下降。总体上存在一个电导率随着合金元素含量的提高先上升后下降的趋势。因此, 该体系对于电导率的提高也存在一定限度。

2.3 铜基复合材料体系

铜基复合材料是一种可以兼具导电、耐磨^[19, 20]、耐电弧^[21]等优异性能的材料, 可以广泛应用于电线电缆、集成电路、电接触材料等各方面。铜基复合材料体系中, 增强体的选择是影响电导率最重要的因素。碳因其化合价能形成不同的同素异形体, 包括一维的碳纳米管, 二维的石墨烯, 三维的富勒烯、以及石墨、碳纤维、金刚石等。这些碳纳米材料, 尤其是碳纳米管和石墨烯, 由于其优异的本征性能, 有望作为增强体实现铜基复合材料超高导电。

碳纤维具有较高的比强度和比模量、较低的膨胀系数以及较好的自润滑性, 其对铜基复合材料的作用主要体现在对于材料强度和摩擦磨损性能的提升^[22, 23]。而金刚石由于其较高的热导率和较低的膨胀系数, 其对铜基复合材料导热性能的增强有较多正面的报道^[24, 25]。然而, 碳纤维和金刚石增强铜基复合材料对于导电性能的增强几乎没有报道。

碳纳米管(CNT)是空心圆柱纳米结构, 由单层原子厚的石墨烯从特定和离散的角度(手性)卷曲成的一个无缝圆柱体, CNTs 能根据其手性呈现出像金属或半导体的性质^[26]; 同时 CNT 中的传导是弹道传输, 电子平均自由程很大, 使得 CNT 阻力极低且与长度无关^[27]。CNT 这个独特的性质使得其加入铜基体后有大幅度提高电导率的潜力。Hjortstam 等^[28]通过有效介质模型计算预测: 单壁碳纳米管(SWCNTs)在铜基体中的均匀分散能降低电阻率, 低于纯铜的 $1.72 \mu\Omega \cdot \text{cm}$; 同时, 取向分布的 SWCNTs 比随机分布 SWCNTs 能更有效地降低电阻率。他们计算出添加 30%~40% SWCNTs(体积分数, 相当于质量分数 4%~6%)足以使铜电导率增加至 200%IACS(估算值)。CNT 对于铜基复合材料电导率的增强效应也在实验中得到了初步验证。Chen 等^[29]通过电解共沉积的方法制备的 SWCNT/Cu 复合材料中 SWCNT 可以很均匀地分散在铜基体中, 其中厚度为 $22 \mu\text{m}$ 的样品电导率达到 141%IACS。Nayfeh 等^[30]通过改进的压铸方法制备得到 CNT 均匀分散的 CNT/Cu 复合材料, 其电导率最高达到 113%IACS。Maxwell 等^[31]采用高压激光化学沉积法制备 CNT/Cu 复合材料, 该方法制备的复合材料中碳纳米管

具有完美的取向性, 据称其达到了 10 到 100 倍 IACS 的超高电导率。

相比 CNT 而言, 石墨烯的出现较晚, 但石墨烯以其优异的本征性能吸引了广泛的关注^[32, 33]。石墨烯是只有一个原子层厚度的二维材料, 是目前已知的电学性能最出色的材料^[33]。就材料的载流子浓度和迁移率而言, 石墨烯和铜是两类差异明显但互补的电导体材料。悬空(suspended)单层石墨烯具有高于铜 4~5 个数量级的载流子迁移率^[34], 而铜较石墨烯具有更高的载流子浓度; 同时, 与石墨烯接触的铜等金属可以对石墨烯进行有效的电子掺杂^[35], 因此, 通过制备石墨烯/铜复合材料, 有望借助复合效应和协同效应获得超高导电性能。目前石墨烯/金属基复合材料的研究结果主要集中于对于基体力学性能的提高^[36~39], 但也有个别石墨烯增强导电性能的正面报道。比如 Mehta 等研究人员^[40]在直径为 200 nm 左右的铜纳米线表面利用化学气相沉积包覆单层的石墨烯, 与纯铜纳米线基体进行对比, 石墨烯的包覆使得电导率提高 20%, 热导率也大幅提高。其机理是纯铜纳米线表面由于轻微氧化形成缺陷表面状态, 沿着纳米线穿过的电子被界面表面状态所捕获, 并随后释放, 这使其在电流方向上具有随机的动量, 而石墨烯涂层可以防止铜纳米线的表面氧化, 从而使电子产生有限弹性表面散射的可能性, 有利于电导率。Li 等^[41]通过制备高质量石墨烯并与铜复合得到石墨烯/铜复合材料, 其电导率相较相同方法制备的纯铜提高了 8%, 但文中没有给出电导率的绝对值, 其电导率提高的机理主要是调节微结构、提高了所使用的石墨烯的结构完整性和本征性能。

从前述的研究现状和分析中可知, 在这 3 类中, 纯铜体系和合金铜体系对于电导率的优化空间均比较有限。碳纳米材料/铜基复合材料, 尤其是以 CNT 或石墨烯作为增强体的铜基复合材料, 是目前最有望实现超高电导率的一个体系。因此研究制备 CNT 或石墨烯增强的铜基复合材料对超高导电铜的发展具有重要意义。

3 超高导电铜基复合材料制备的关键问题

CNT 或石墨烯增强的铜基复合材料是现阶段最有望实现超高导电的铜材料体系, 但其制备方法并不成熟, 存在增强体不均匀分散、结构被破坏、容易团聚和增强体与基体之间界面结合差等很多问题^[36, 42]。在未来制备研究中需要重点关注的问题主要有: ① 实现 CNT/石墨烯与铜基体之间的优良的复合界面; ② CNT/石墨烯铜基复合材料构型的优化; ③ 复合材料中 CNT/石墨烯的结构完整性与均匀分散的协同。

3.1 优良复合界面的实现

增强体与铜的复合界面是影响其电导率的一个重要因素, 一个具有良好电学接触的界面有利于电子的传输, 从而有利于导电性, 然而碳纳米材料与铜界面的制备存在多方面阻碍。碳纳米材料(CNT 和石墨烯)一般与铜润湿性比较差^[43-45], 而且从传统的铜-碳二元相图(图 1)^[46]可以看出, 铜和碳不固溶, 在高温下也不发生反应, 这使得制备具有优良电学接触的 CNT/Cu 或者石墨烯/Cu 复合界面变得非常困难。

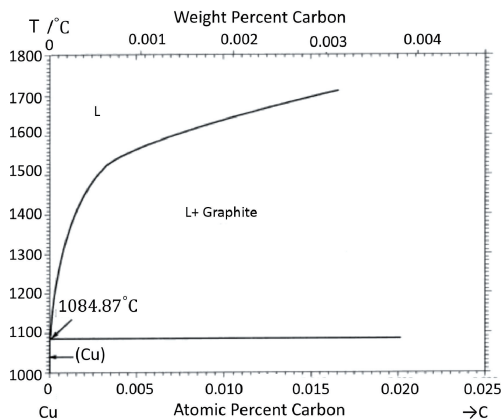


图 1 铜-碳相图^[46]

Fig. 1 Cu-C phase diagram^[46]

一种解决方法是使用氧化石墨烯或羧基化 CNT, 虽然铜-氧-碳共价键的桥联改善了界面结合^[36], 但不利于界面处载流子的输运。此外, 最新研究显示, 碳纳米材料和金属复合材料中存在一种新相——covetics 相^[47-54]。该 covetics 相的成因是无定形碳达到结晶结构并与主体金属基体形成共价键。共价键这种结合方式可以大大提高碳纳米材料和金属之间的界面结合力, 有助于 covetics 相获得比传统的金属-碳合金中更高的碳溶解度。图 2a 是典型的铜 covetics 相的高分辨晶格图像和电子衍射图^[53], 从电子衍射图的两套衍射斑点可以看出, 该平面由铜原子平面和叠加在铜平面上的碳结合组成。图 2b 是同类银 covetics 相的结构模型图(黑色点代表碳原子, 蓝色点代表银原子)^[54], 上图表示 Ag 的(111)原子面与石墨的(0001)面之间的外延取向, 下图表示碳原子位于 Ag 晶格的间隙四面体位置。该 covetics 相的存在使得铜-碳体系中的界面结构变得更加复杂, 但同时也为调控界面结合提供了一种可能。Cao 等^[55]通过原位催化生长得到石墨烯/铜复合材料, 其铜-石墨烯界面的 TEM 照片如图 3 所示, 显示原位催化生长的石墨烯与铜基体之间具有较好的界面结合, 使其可以成为解决该关键问题的方法之一。

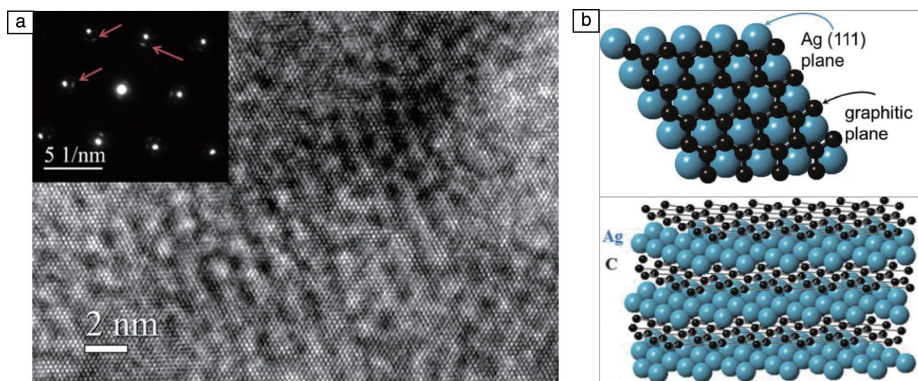


图 2 2%碳-铜 covetics 相的高分辨晶格图像及其电子衍射图^[53](a), 银 covetics 相的结构模型图(黑色点代表碳原子, 蓝色点代表银原子)^[54](b)

Fig. 2 High resolution lattice image from Cu-2% C with its electron diffraction pattern^[52](a); Model of the structure of Ag covetics (blue dots are Ag atoms, black dots are C atoms)^[54](b)

3.2 复合材料构型的优化

复合构型以及多种效应提升相关性能, 是目前金属基复合材料发展的必然趋势^[56, 57]。这里的复合构型主要是指 CNT 或石墨烯在铜基体中的取向分布。因为其本征的各向异性, CNT 或石墨烯在金属基体中的分布对其电导率影响较大, 有规则的取向分布有利于发挥其高性能。如 Wejrzanowski 等^[58]通过建模研究了石墨烯的空间分布

和取向对石墨烯/铜热导率的影响。从图 4 可以看出, 在具有各向异性的石墨烯/铜复合材料中, 沿着石墨烯/铜层状的方向, 其热导率随着石墨烯含量增大而增高, 而随机分布的石墨烯/铜复合材料中没有这个现象, 表明石墨烯/铜复合材料的取向对于性能的影响较大。然而实际中, 由于 CNT 具有较大的长径比, 石墨烯具有较高径厚比, 以及两者柔性特点, 很难实现其在金属基体中取向

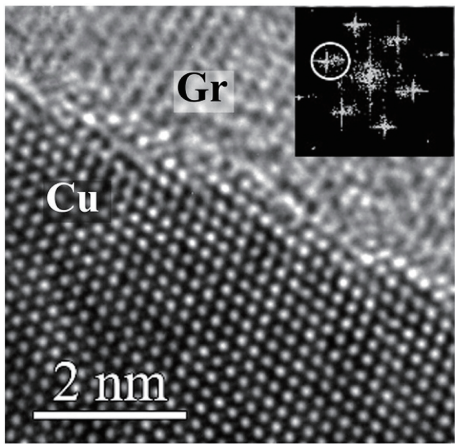


图 3 原位催化生长的铜-石墨烯复合材料界面的 TEM 照片^[55]

Fig. 3 High resolution TEM image of Graphene/Cu interface fabricated by *in-situ* catalytic growth^[55]

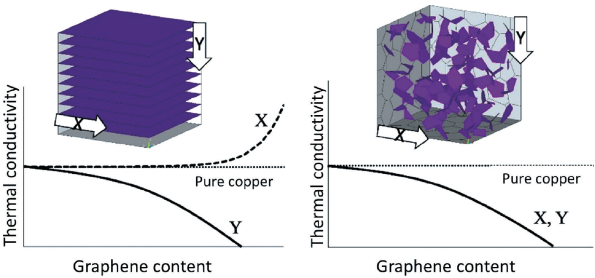


图 4 复合构型对石墨烯/铜基复合材料热导性能的影响^[58]

Fig. 4 Influence of composite structures of Graphene/Cu on the thermal conductivity^[58]

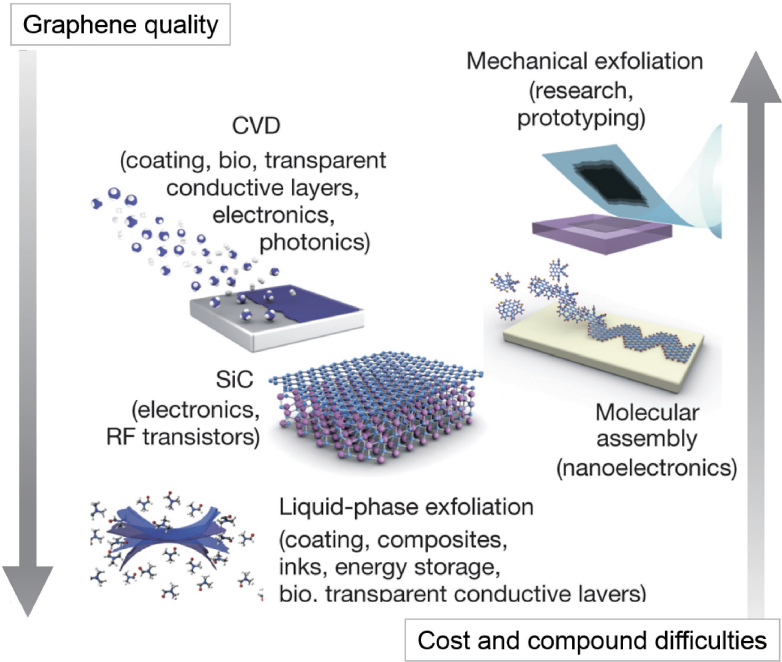


图 5 石墨烯制备方法对石墨烯品质和应用的影响^[32]

Fig. 5 Influences of graphene fabrication methods on its quality and application^[32]

分布。如何实现复合材料的取向制备是研究中的又一关键问题。可行的解决方法有利用重复转移-溅射工艺制备石墨烯/铜或镍基纳米层状复合材料，但这仅限于膜材料^[37]；或者通过片状粉末冶金法，利用片状结构的自组装模式实现具有层状结构的石墨烯/铜复合材料的取向制备^[55]。

3.3 结构完整性和均匀分散的协同

CNT/石墨烯的结构完整性和均匀分散有利于发挥增强体和基体的高性能，也是影响复合材料电学性能的重要因素。CNT 有单壁 (SWCNT)、双壁 (DWCNT)、多壁 (MWCNT)、羧基化等不同的形式。而石墨烯也有单层与少层之分，并且根据制备方法的不同，也有氧化石墨烯、CVD 生长石墨烯、热膨胀石墨烯等不同形式。不同形式的 CNT 和石墨烯具有不同的本征性能，同时由于表面官能团等的影响，其与铜基体复合的难度也存在差异。现阶段 CNT 和石墨烯的均匀分散与结构完整性的协同存在一定问题。一般来说，本征性能越好，越难以和铜基体复合。以石墨烯为例，图 5 是石墨烯制备方法对石墨烯品质和应用的影响^[32]。液相剥离法更易于制备石墨烯，且其中的强氧化或插层等步骤引入了大量的含氧官能团和缺陷，提高了石墨烯与金属的物理化学相容性，使之相对容易地在铜基体中实现均匀分散。但相比于机械剥离、化学气相沉积 (CVD) 等方法，液相剥离法显著降低了石墨烯的力学和物理性能。同样的，羧基化 CNT 相对于 SWCNT 等含有更多官能团，有利于其与铜基体的均匀复合，但官能团的存在对于其本征性能影响较大。因此，

如何协同 CNT 和石墨烯在铜基体中的均匀分散和保持结构完整性也是制备研究中的一个关键问题。在铜基体中原位生长石墨烯,一方面有利于保留石墨烯高性能,另一方面有利于其在基体中的均匀分散,具有解决这一问题的巨大潜力^[40, 55, 59]。

4 超高导电铜基复合材料的制备方法

针对前面提出的界面、构型、结构完整性和均匀分散的协同这 3 个问题,有几种可推广的制备超高导电铜基复合材料的方法,包括铸造法、电解共沉积法、化学气相沉积法、粉末冶金法、高压激光化学沉积法及一些其它方法。目前,通过这些方法已经制备出或者极有可能制备出超高导电铜,对于未来的研究具有一定的指导意义。

4.1 铸造

铸造是一种成熟的金属成型方法^[60]。本文前述的铜合金体系都是利用传统的浇铸法或压铸法制备^[13, 14, 17, 18]。铸造也可以用于生产复合材料。Nayfeh 等^[30]通过改进压铸方法来专门生产 CNT/Cu 复合材料(图 6)。在他们的方法中,首先将 CNT 预压进筒中,然后将其放入冷射压铸机的压铸储筒中。随后,将液态铜引入压铸储筒中与 CNT 混合,具体步骤如下:① 搅拌液体铜和 CNT 的混合物使碳纳米管分散在混合物内;② 使液态铜的流动变为层流,目的是 CNT 沿着铸件的轴线定向排列;③ 冷却使混合物固化。据其研究报道,以这种方式制备的 Cu/CNT 样品电导率几乎都超过了 100%IACS,最高达到 113% IACS。

铸造的工艺相对简单、成熟,并且制备过程中增强体的结构完整性得到保持,也可以基本实现增强体在铜基体中的均匀分布,但其对于实现增强体(CNT)在基体中的取向分布效果不佳。同时,铸造过程容易产生气泡、皱纹、开裂、欠注等缺陷,造成样品的质量问题。

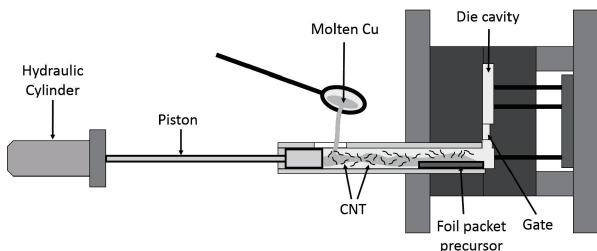


图 6 改进的压铸方法示意图^[30]

Fig. 6 Schematic of modified die casting approach^[30]

4.2 电解共沉积

电解共沉积是一种对含有悬浮状态非金属颗粒的电解质施加电流,使非金属渗入金属基质中的方法^[61]。在

该方法中,第二相粒子悬浮在含有金属离子电解质的电解槽内,颗粒吸附带正电荷的金属离子,获得正电荷,并在阴极表面的静电引力和电解质对流力驱动作用下迁移到阴极表面。当粒子粘在阴极表面和放电时,正金属离子沉积在颗粒周围的阴极表面上,从而将颗粒沉积到金属沉积物中。

Chen 等^[29]报道了利用电解共沉积方法制备 SWCNT/Cu 复合材料的具体实验细节(图 7)。实验过程中,先用表面活性剂(如十六烷基三甲基溴化铵或辛基三甲基溴化铵)预处理碳纳米管,使之带正电荷,从而更好地分散在电解液中。在溶液中,硫酸铜和硫酸分别作为金属离子源和电解质。SWCNT/Cu 复合材料的沉积速率可以通过改变电流密度来控制,实际速率在 $1 \mu\text{m/h}$ 到 $1 \mu\text{m/min}$ 范围内可控。实验结果显示,厚度为 $22 \mu\text{m}$ 的样品电导率已经高于纯铜 41%。Buckner 等^[62]也利用电解共沉积过程制备出 CNT/Cu 复合材料,其载流量高达 $5.6 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$,而 99.9% 纯铜制作的样品测量平均值为 $3.9 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$,这表明该材料可以使当前电子电气设备的载流能力约有 44% 的潜在增长。该方法也可以用于石墨烯/铜复合材料的制备,如 Jagannadham^[63]利用电化学共沉积成功制备得到石墨烯/铜复合材料,其热导率有了很大的提升。与电解共沉积类似的,Shuai 等^[64]直接采用超顺排列的 CNT 和反复的电沉积技术制备得到了有取向的 Cu/CNT 复合材料,虽然其电导率在室温下未达到 100% IACS,但比纯铜空白样高,且载流量也有一定的提高。

电解共沉积法制备的样品电导率性能较好,增强体也可以均匀分布在铜基体中,但是同样对于取向制备实现效果不好。另外,现阶段该方法制备的样品很小,很难应用于实际,同时电解过程中的能耗较大,不利于可持续发展。

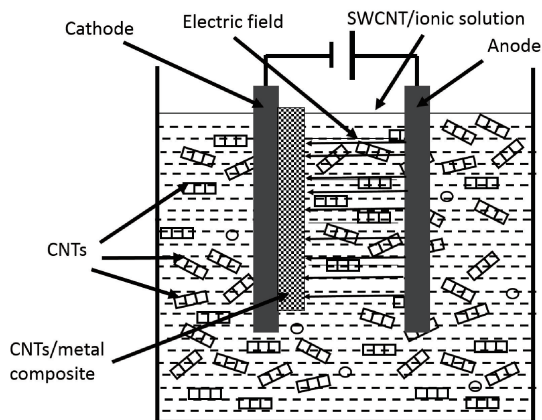


图 7 电解共沉积方法制备超高导电铜基复合材料的示意图^[29]

Fig. 7 Schematic of electrolytic co-deposition method for fabricating ultra-conductive copper matrix composite^[29]

4.3 化学气相沉积

化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 是利用化学反应由气相生长固体物质的方法, 一般需要利用高温或其他激活方法^[65]。CVD 法也是近年来制备石墨烯的主要方法之一^[66], 该方法可用于在铜基或镍基表面制备单层的石墨烯材料, 并且其制备出的石墨烯质量很高, 性能较好。Mehta 等研究人员^[40]在 650 °C 下, 以甲烷和氢气为原料气体, 以氩气为载气, 在铜纳米线表面利用化学气相沉积包覆单层的石墨烯。其中直径为 180 nm 的石墨烯/铜纳米线, 因为生长在铜线表面的石墨烯改变了铜基体的表面散射效应, 与纯铜纳米线基体相比, 其电导率提高 20%。Goli 等^[59]也利用 CVD 法制备石墨烯包覆的铜箔, 在低压 CVD 系统中, 他们将铜基材在氢气下加热至 1030 °C, 然后引入甲烷以进行石墨烯生长; 同时, 可以通过控制冷却速率得到具有单层石墨烯 (20 min 内从 1030 °C 降温到室温) 或少层石墨烯 (大约 10 h 从 1030 °C 降温至室温) 包覆的铜箔样品。结果显示在 9 μm 厚的铜箔两面沉积单原子层的石墨烯后, 由于晶粒尺寸的变化其热导率提高 24%, 但电导率没有提高。

化学气相沉积法制备的复合材料中石墨烯与铜界面结合良好, 石墨烯有取向地均匀分布在铜基体表面的同时, 又可以保持石墨烯的高性能, 较好地解决了制备超高导电铜基复合材料的 3 个关键问题。然而, 目前该方法在规模化制备以及通过提高石墨烯含量来增加电导率等方面, 有待进一步在技术上突破。

4.4 粉末冶金法

大量研究人员^[39, 41, 55, 67-69]研究了通过粉末冶金法将 CNT 和石墨烯分散到铜基体中, 然后通过热压烧结、放电

等离子烧结 (SPS) 等方法进行致密化。传统的直接球磨混合法对于 CNT 和石墨烯的结构破坏较大, 会严重影响复合材料电导率^[70]。近期, 作者课题组报道了通过片状粉末冶金法和原位催化生长相结合制备石墨烯/铜复合材料 (图 8)^[55]。首先, 将铜粉球磨成铜片, 并用聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 作为固体碳源包覆铜片, 然后在高温下在球磨铜片表面原位催化生长石墨烯, 最后经过自组装和致密化处理制备了石墨烯/铜复合材料。该方法制备的石墨烯/铜复合材料具有层状构型, 石墨烯在铜基体中有取向地分布, 同时原位生长的石墨烯与铜界面结合较好, 其本征性能也相对较好, 很好地解决了前述的 3 大关键问题, 同时相对于铜箔上 CVD 法可实现大规模样品的制备。虽然该方法制备的样品还未超过 100% IACS, 但在实现强韧性协同的情况下其电导率可达 97.1% IACS, 较其它制备方法更高。如果可以进一步提高石墨烯的质量, 该方法有望成为一种制备超高导电铜的方法。另外, Li 等^[41]通过制备高质量石墨烯, 保证了石墨烯的高性能, 并与纯铜进行球磨复合和 SPS 烧结, 得到石墨烯/铜复合材料, 其电导率相较相同方法制备的纯铜空白样提高了 8%。Tan 等^[67]也用片状粉末冶金法制备了 CNT/Cu 复合材料, 制备过程中, 铜粉球磨成铜片并用 PVA 包覆进行表面修饰, 然后与 CNT 悬浮液进行混合吸附, 最后经过组装、致密化等步骤得到了具有高导热性的 Cu/CNT 复合材料。

粉末冶金法可以实现 CNT 或石墨烯在铜基体中的均匀分散, 并且是一种可以实现大规模样品制备的方法。如果可以保证制备中 CNT 和石墨烯的高品质, 比如用片状粉末冶金与原位催化生长相结合等, 这将会是一种极具潜力的制备超高导电铜基复合材料的方法。

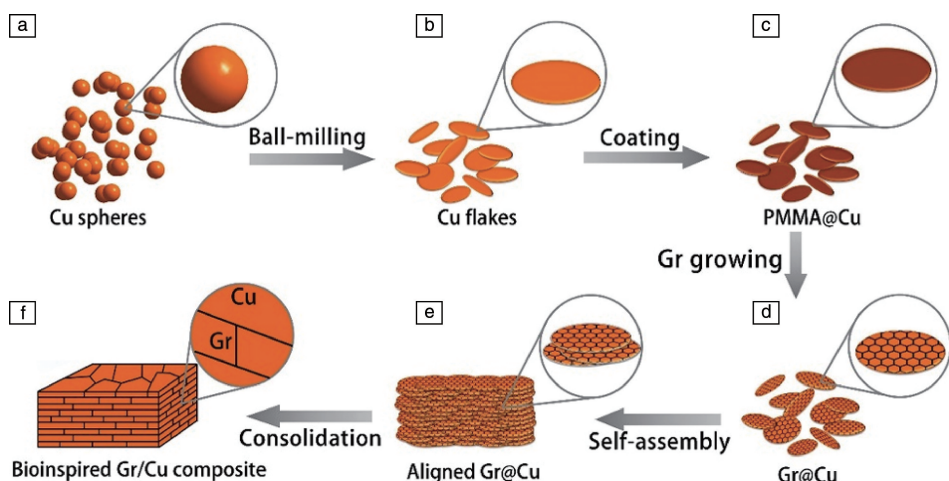


图 8 片状粉末冶金法结合原位催化生长制备超高导电铜基复合材料的流程图^[55]

Fig. 8 Fabricating process schematic of ultra-conductive copper matrix composite by flake powder metallurgy combined with *in-situ* catalytic growth^[55]

4.5 高压激光化学沉积法

高压激光化学沉积法^[31](图 9)可以生长非常长且具有完美取向的 CNT, 同时将其包覆在金属基体中, 主要包括两个步骤: ① 激光诱导击穿气态前驱体形成 SWCNTs, ② 激光诱导形成金属覆盖层。该方法可以实现超长 CNT 的生长和制备连续线形式的产品, 解决了 CNT 的结构完整性、取向和构型等关键问题, 据称其达到了 1000% IACS~10000% IACS 的超高电导率, 但其结果还有待被进一步验证。

该方法的优势在于几乎完美解决了构型的优化、CNT 的结构完整性和均匀分散的协同这些问题, 使得其制备的样品具有超高的导电性能, 缺点在于生产成本过大, 且工艺还存在很大的不稳定性和不可重复性。

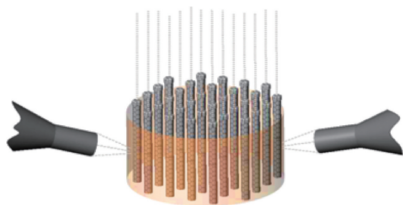


图 9 高压激光化学沉积法示意图^[31]

Fig. 9 Schematic of high-pressure laser chemical deposition method^[31]

4.6 其它合成工艺

此外, 研究还报道了一些其它合成工艺, 虽然现阶段还未制备得到超高导电铜, 但其制备思路可以给予研究者一些启发。比如 Hwang 等^[36]使用分子级水平混合法制备得到了石墨烯均匀分散的铜基复合材料, 其力学性能大幅提升。再如 Holesinger 等^[71]报道了一种在铜线基底的外表面沉积高质量的 CNT 涂层的声学共振系统, 该方法将短铜线浸入装有 CNT 悬浮液的管中, 随后在沿着管中心轴线的同心圆和节点线附近施加重复声学激励, 使管中的悬浮物 CNTs 在中心铜线附近搅拌和集中, 从而在铜线上形成高导电性和高质量的 CNT 涂层, 但现阶段其电导率还未超过 100% IACS。另外, 还有 CNT 纤维渗透法^[72]等。以上各种制备方法仍有待进一步探究。

5 发展趋势和展望

5.1 超高导电铜基材料的大规模稳定制备与成型

现阶段, 超高导电铜的制备还存在着很大的不稳定性, 材料中导电率的增强效应通常也是不均匀和不可预知的。同时, 现阶段可制备导电性能优异的超高导电铜的几种方法, 如电解共沉积法、化学气相沉积法等均只能制备小样品, 无法进行大规模样品的制备。因此, 寻找一种能够大规模稳定制备超高导电铜材料的方法是未来的一大发展趋势, 其中碳纳米材料增强铜基复合材料

是最有望实现大规模稳定制备的超高导电铜体系。另一方面, 现阶段制备的超高导电铜有片材、粉末或棒材等, 为了实现更广泛的市场应用, 开发适当的导线成型工艺也十分有必要。

5.2 超高导电铜基材料建模和机理研究

建模和机理研究可以增加研究者对超高导电铜性能和现象的基本理解, 加速实现超高导电铜的研究与应用。其中, 超高导电铜的第一性原理建模是目前的研究重点。模型中需要考虑的因素很多, 比如在 CNT/Cu 复合材料中的 CNT 原子结构(SWCNT、DWCNT、MWCNT)、CNT 缺陷和杂质、CNT 表面官能、CNT-铜界面形式、CNT 含量、CNT 分布和排列间距等的影响。同样, 在石墨烯/Cu 复合材料中, 石墨烯的本征结构(单层、多层)、缺陷、形态(GO、rGO、Gr)、石墨烯-铜界面形式, 石墨烯含量、分布、取向等的影响都需要考虑。除此之外, 还可以通过建模研究外部场(磁、电、应变、温度)等对电导率的影响。

5.3 标准测量协议的制定

标准测量协议的制定可以最小化各种外部因素造成的影响, 并最大化不同机构测量结果的一致性, 从而增强文献中实验结果的可验证性和对比性。标准测量协议包括测量传导性能和微/纳米结构特性两方面的标准。其中传导性能测量协议应包括确保测试区域样品的截面均匀性的方法、应用连接的技术、应用电流的类型(直流、交流、连续、脉冲、持续)及使用的标准, 确保温度稳定性的标准等。微/纳米结构特性测量协议应包括 CNT/石墨烯的维度、分散性、分布、CNT/石墨烯和铜的界面结构和化学性质等的标准化的测量技术和协议。

5.4 超高导电铜的技术经济分析

超高导电铜的技术经济分析有利于评估超高导电铜的潜在影响、价值定位以及相关应用领域, 也可以作为未来一个重点研究领域。技术经济分析应基于有希望实现的制备方法的成本。此外, 不同的性能水平应该对应某一个相关具体应用的制造成本来对比分析, 以便制定对应性能目标来指导发展不同的超高导电铜。每一项应用节约的成本和利润应该被量化。除此之外, 无形的影响和收益, 比如环境影响(如温室气体排放)等也应该被考虑。

6 结 语

现阶段, 超高导电铜材料的研究取得了一定的进展, 但由于制备工艺和性能的不稳定等问题, 这些材料还难以应用于实际。在现存的所有超高导电材料体系中, 碳纳米管和石墨烯增强的铜基复合材料最有望实现超高导

电。因此, 未来的研究重点可以侧重于大规模超高导电的碳纳米管和石墨烯增强铜基复合材料的制备技术研究, 需要解决的关键问题包括保证碳纳米材料与铜之间良好的电学接触界面、优化复合材料的构型、实现碳纳米材料良好的结构/本征性能与均匀分散的协同 3 方面。与此同时, 超高导电铜材料的建模和机理研究、标准测量协议的制定以及技术经济分析也是未来超高导电铜研发中应该关注的重点内容。

参考文献 References

- [1] Misra R D K, Prasad V S, Rao P R. *Scripta Materialia*[J], 1996, 35 (1): 129–133.
- [2] Soffa W A, Laughlin D E. *Progress in Materials Science*[J], 2004, 49 (3–4): 347–366.
- [3] Lu L, Shen Y, Chen X, *et al. Science* [J], 2004, 304 (5669): 422–426.
- [4] Liu Ruihui(刘瑞蕊), Zhou Haitao(周海涛), Zhou Xiao(周 啸), *et al. Materials Review(材料导报)*[J], 2012, 26(19): 100–105.
- [5] Hosseini S A, Manesh H D. *Materials & Design* [J], 2009, 30(8): 2911–2918.
- [6] Fan Qingsheng(樊庆生). *Engineering Technology(工程技术: 文摘版)*[J]. 2016, 5: 18.
- [7] Jiang Ling(姜 玲), Duan Jiansong(段建松). China, 101887785A [P]. 2010.
- [8] Ajmal M, Lee S, Yong C C, *et al. Crystengcomm*[J], 2012, 14(4): 1463–1467.
- [9] Yong C C, Lee S, Ajmal M, *et al. Crystal Growth & Design*[J], 2010, 10(6): 2780–2784.
- [10] Ding Yutian(丁雨田), Xu Guangji(许广济), Guo Fawen(郭法文), *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)* [J], 2003, 13(5): 1071–1076.
- [11] Lu L, Shen Y, Chen X, *et al. Science*[J], 2004, 304(5669): 422.
- [12] Lu Ke(卢 柯). *Bulletin of Chinese Academy of Science(中国科学院院刊)* [J], 2004, 19(5): 352–354.
- [13] Zhang J, Cui X, Wang Y, *et al. Materials Science & Technology*[J], 2014, 30(4): 506–509.
- [14] Wang Youhong(王宥宏), Ma Jiankai(马健凯), Yang Yutan(杨雨潭), *et al. Materials Review(材料导报)*[J], 2014(s1): 400–402.
- [15] Kim J Y, Oh M W, Lee S, *et al. Scientific Reports* [J], 2014, 4 (4): 5450.
- [16] Meng Xiangfeng(孟祥锋). *Dissertation for Master(硕士论文)*[D]. Shenyang: Liaoning Technical University, 2008.
- [17] Zhou S, Zhao B, Zhen Z, *et al. Journal of Rare Earth*[J], 2006, 24 (s2): 385–388.
- [18] Zhou Huan(周 欢). China, 105112714A[P]. 2015.
- [19] Tu J P, Yang Y Z, Wang L Y, *et al. Tribology Letters*[J], 2001, 10 (4): 225–228.
- [20] Zhang Yingyi(张颖异), Li Yungang(李运刚), Tian Ying(田 颖). *Rare Metals and Cemented Carbides(稀有金属与硬质合金)* [J], 2011, 39(3): 48–53.
- [21] Xu Wei(许 玮), Hu Rui(胡 锐), Liu Yiwen(刘懿文), *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)* [J], 2011, 40(9): 1616–1620.
- [22] Tang Yiping(唐谊平), Liu Lei(刘 磊), Zhao Haijun(赵海军), *et al. Journal of Materials Engineering(材料工程)* [J], 2007, 2007(4): 53–56.
- [23] Xu J, Hui Y, Long X, *et al. Materials & Design* [J], 2004, 25(6): 489–493.
- [24] Zhang Y, Zhang H L, Wu J H, *et al. Scripta Materialia* [J], 2011, 65 (12): 1097–1100.
- [25] Dong Y H, He X B, Rafi-Ud-Din, *et al. Journal of Materials Science* [J], 2011, 46(11): 3862–3867.
- [26] Ouyang M, Huang J L, Cheung C L, *et al. Science* [J], 2001, 292 (5517): 702–705.
- [27] White C T, Todorov T N. *Nature* [J], 1998, 393(393): 240–242.
- [28] Hjortstam O, Isberg P, Söderholm S, *et al. Applied Physics A* [J], 2004, 78(8): 1175–1179.
- [29] Chen Q. US, 7651766[P]. 2010.
- [30] Nayfeh T H, Wiederholt A M. US, 8347944B2[P]. 2013.
- [31] Maxwell J L, Rose C R, Jr O R. *Ultraconducts: Innovative Electrical Conductors*. http://www.lanl.gov/science/NSS/issue2_2011/story5full.shtml.
- [32] Novoselov K S, Fal'Ko V I, Colombo L, *et al. Nature* [J], 2012, 490 (7419): 192.
- [33] Geim A K, Novoselov K S. *Nature Materials* [J], 2007, 6(3): 183.
- [34] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, *et al. Solid State Communications* [J], 2008, 146(9–10): 351–355.
- [35] Dahal A, Batzill M. *Nanoscale* [J], 2014, 6(5): 2548–2562.
- [36] Hwang J, Yoon T, Jin S H, *et al. Advanced Materials* [J], 2013, 25 (46): 6724.
- [37] Kim Y, Lee J, Yeom M S, *et al. Nature Communications* [J], 2013 (4): 2114.
- [38] Xiong D B, Cao M, Guo Q, *et al. Acs Nano* [J], 2015, 9(7): 6934–6943.
- [39] Chen Y, Zhang X, Liu E, *et al. Journal of Alloys & Compounds* [J], 2016, (688): 69–76.
- [40] Mehta R, Chugh S, Chen Z. *Nano Letters* [J], 2015, 15(3): 2024.
- [41] Li W, Li D, Fu Q, *et al. Rsc Advances* [J], 2015, 5 (98): 80428–80433.
- [42] Pérez-Bustamante R, Bolaños-Morales D, Bonilla-Martínez J, *et al. Journal of Alloys & Compounds* [J], 2014, 615(s578–s582).
- [43] Mortimer D A, Nicholas M. *Journal of Materials Science* [J], 1970, 5 (2): 149–155.
- [44] Belgamwar S U, Sharma N N. *Proceedings of the National Conference on Thermophysical Properties* [C]. 2016: 54.
- [45] Z L, Y W, Kozbial A, *et al. Nature Materials* [J], 2013, 12(10): 925–931.

- [46] Guo Qingwei(郭青蔚), Wang Guisheng(王桂生), Guo Gengchen(郭庚辰). *Phase Diagram of Common Nonferrous Metal Binary Alloy* (常用有色金属二元合金相图集) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [47] Bakir M, Jasiuk I. *Advanced Materials Letters* [J], 2017, 8(9): 884–890.
- [48] Jaim H M I, Cole D P, Salamanca-Riba L G. *Carbon* [J], 2016 (111): 309–321.
- [49] Isaacs R A, Herzing A, Forrest D R, *et al.* *Proceedings of the APS March Meeting 2013* [C]. American Physical Society, 2013.
- [50] Jaim H M I, Cole D P, Salamancariba L G. *Proceedings of the APS Meeting 2016* [C]. American Physical Society, 2016.
- [51] Nilufar S. *Thesis for Doctorate* [D]. Urbana, Illinois: University of Illinois, 2014.
- [52] Ma B, Winarski R P, Wen J, *et al.* *Investigation of Carbon Nanostructure in Covetic Cu by Electron Microscopy and X-ray Nanotomography* [C]//Proceedings of the 2nd International Conference on Tomography of Materials and Structure. Quebec City, Canada, 2015.
- [53] Salamanca-Riba L G. *Proceedings of the Naval Surface Warfare Center Academic Outreach Event* [C]. NSWC, North Bethesda, 2016.
- [54] Salamanca-Riba L G, Isaacs R A, Lemieux M C, *et al.* *Advanced Functional Materials* [J], 2015, 25(30): 4746.
- [55] Cao M, Xiong D B, Tan Z, *et al.* *Carbon* [J], 2017(117): 65–74.
- [56] Guo Qiang(郭强), Li Zhiqiang(李志强), Zhao Lei(赵蕾), *et al.* *Materials China* (中国材料进展) [J], 2016, 35(9): 641–650.
- [57] Geng Lin(耿林), Fan Guohua(范国华). *Materials China* (中国材料进展) [J], 2016, 35(9): 686–693.
- [58] Wejrzanowski T, Grybczuk M, Chmielewski M, *et al.* *Materials & Design* [J], 2016(99): 163–173.
- [59] Goli P, Ning H, Li X, *et al.* *Nano Letters* [J], 2014, 14(3): 1497.
- [60] Syrcos G P. *Journal of Materials Processing Technology* [J], 2003, 135(1): 68–74.
- [61] Lekka M. *Electrochemical Deposition of Composite Coatings* [M]//Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. 2016.
- [62] Buckner R R, Kissell K, Horton H S, *et al.* US, 20150041326 [P]. 2015.
- [63] Jagannadham K. *Metallurgical & Materials Transactions B* [J], 2012, 43(2): 316–324.
- [64] Shuai J, Xiong L, Zhu L, *et al.* *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing* [J], 2016(88): 148–155.
- [65] Tian Minbo(田民波). *Surface Technology* (表面技术) [J], 1989, (3): 33–37.
- [66] Ren Wencai(任文才), Gao Libo(高力波), Ma Laipeng(马来鹏), *et al.* *New Carbon Materials* (新型炭材料) [J], 2011, 26(1): 71–80.
- [67] Tan Z, Li Z, Fan G, *et al.* *Nanotechnology* [J], 2011, 22(22): 225603.
- [68] Yang M, Hu L, Tang X, *et al.* *Carbon* [J], 2016(110): 480–489.
- [69] Arnaud C, Lecouturier F, Mesguich D, *et al.* *Carbon* [J], 2016(96): 212–215.
- [70] Lidong, Wang, Guojian, *et al.* *Acta Metallurgica Sinica* [J], 2014, 27(5): 937–943.
- [71] Holesinger T G, Depaula R, Rowley J, *et al.* *Carbon Nanotube Composite Cables for Ultra-deepwater Oil and Gas Fields* [C]// Proceedings of Offshore Technology Conference 2014.
- [72] *Ultra Conductive Copper-Carbon Nanotube Wire*. http://cordis.europa.eu/project/rcn/108893_en.html.

(本文为本刊约稿, 编辑 惠琼)