



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110745815 B

(45) 授权公告日 2022.08.16

(21) 申请号 201810817130.2

(22) 申请日 2018.07.24

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110745815 A

(43) 申请公布日 2020.02.04

(73) 专利权人 南开大学
地址 300071 天津市南开区卫津路94号

(72) 发明人 陈永胜 张腾飞 任爱

(74) 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理
有限责任公司 11204
专利代理师 王达佐 洪欣

(51) Int. Cl.
C01B 32/186 (2017.01)
G23C 16/26 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 106548831 A, 2017.03.29

CN 103225153 A, 2013.07.31

CN 106587030 A, 2017.04.26

CN 102586869 A, 2012.07.18

CN 107578859 A, 2018.01.12

审查员 王雪婷

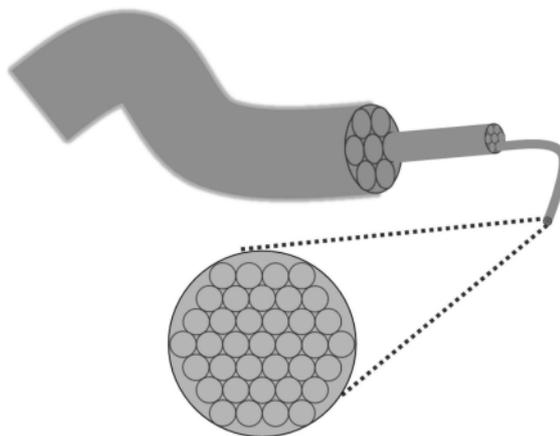
权利要求书1页 说明书9页 附图4页

(54) 发明名称

制备石墨烯-金属复合线材的方法

(57) 摘要

本发明提供了制备石墨烯-金属复合线材的方法,所述方法包括:(1)通过化学气相沉积工艺在原始金属线材的表面上生长石墨烯;(2)对得到的线材进行加捻复合处理;(3)对得到的线材进行预张紧和预拉紧处理;(4)对得到的线材进行冷拉拔处理;(5)使得到的线材经历化学气相沉积工艺,其中,使线材循环依次经历所述步骤(2)至(5),重复n次,其中第一循环选取f根步骤(1)得到的线材,此后的每一循环均选取f根上一循环得到的线材,最终得到相当于 f^n 股的石墨烯-金属复合线材,其中(a) f为2-9的整数;(b) n为6以上的整数。



1. 制备石墨烯-金属复合线材的方法,所述方法包括:

(1) 通过化学气相沉积工艺在原始金属线材的表面上生长石墨烯;

(2) 对得到的线材进行加捻复合处理;

(3) 对得到的线材进行预张紧和预拉紧处理,其中将得到的线材在600-1100℃进行30-60分钟的热处理,由此使所述线材变得松弛,在热处理后随之使线材经历预张紧操作,然后降温至200℃以下从而经历预拉紧操作;

(4) 对得到的线材进行冷拉拔处理;

(5) 使得到的线材经历化学气相沉积工艺,

其中,使线材循环依次经历所述步骤(2)至(5),重复n次,其中第一循环选取f根步骤(1)得到的线材,此后的每一循环均选取f根上一循环得到的线材,最终得到 f^n 股的石墨烯-金属复合线材,其中(a) f为2-9的整数;(b) n为6以上的整数。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(1)之前清洗所述原始金属线材,所述清洗包括使用选自去离子水、乙醇、丙酮、异丙醇、三氯甲烷中的一种或多种溶剂清洗所述原始金属线材,重复2-3次。

3. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述方法包括:在步骤(3)与步骤(4)之间的步骤(3'):使得到的线材经历化学气相沉积工艺以在其表面生长石墨烯。

4. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)的化学气相沉积工艺为常压化学气相沉积工艺或气压为1-300 Pa的低压化学气相沉积工艺,其中载气选自氩气、氮气、氢气或其任意组合;碳源为气态碳源或液态碳源,所述气态碳源选自甲烷、乙烷、乙烯或其任意组合,所述液态碳源选自甲醇、乙醇、甲苯或其任意组合。

5. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)的化学气相沉积工艺包括使原始金属线材达到800-1100℃的温度,保持30至100分钟,从而经历热处理,随后将原始金属线材加热到为800-1100℃且等于或高于所述热处理温度的生长温度并且与携带碳源的载气接触,使石墨烯在所述原始金属线材的表面生长5-60分钟,其中所述载气的流速为1-500 ml/min。

6. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(5)和步骤(3')中所用的化学气相沉积工艺与步骤(1)中的化学气相沉积工艺相同。

7. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)的加捻复合处理在空气、氩气、氮气的气氛下进行,加捻程度为5-40转/cm。

8. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,在单个循环中,将步骤(3)重复3-8次,由此线材的伸长率为10-30%。

9. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(4)包括使得到的线材经历常温常压的有模冷拉拔处理,其中采用冷拉拔模具使所述线材经历1-30道次,其中所述线材在每道次伸长2-5%,其中步骤(4)中最终得到的线材的直径与步骤(1)中的原始金属线材的直径相同。

10. 如权利要求1至9中任一项所述的方法,其特征在于,所述金属线材为铜丝或镍丝。

11. 如权利要求10所述的方法,其特征在于,所述金属线材是纯度为95-99.999%且直径为0.05-0.5 mm的紫铜丝。

制备石墨烯-金属复合线材的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及制备石墨烯-金属复合线材的方法,特别地,涉及制备具有石墨烯均匀分布在内部且相当于多股结构的特征的石墨烯-金属复合线材的方法。

背景技术

[0002] 当前,石墨烯的制备方法主要有机械剥离法、氧化还原法、化学气相沉积法(CVD)等,但相较于前两类方法,化学气相沉积法可以在特定金属基底的催化下,以甲烷、乙炔等为碳源,得到高质量且层数可控的石墨烯。值得注意的是,在多晶金属基底上也可以生长出高品质的石墨烯,并且多晶金属基底的成本相较于单晶金属基底更为廉价。由此,化学气相沉积法是有望用于大规模制备高品质石墨烯的有效方法之一。

[0003] 由于石墨烯具有一系列优异的性质,基于石墨烯的复合材料可高度针对性和显著地改善材料的不足和缺点。目前,制备石墨烯-金属复合材料时,引入的石墨烯通常是通过机械剥离石墨以及还原氧化石墨烯的方法获得的。采用此类石墨烯材料,通过物理或者化学的方式与金属粉末或者金属前驱体结合,并进一步处理,可以得到石墨烯-金属复合材料,但是很难彻底解决分散均匀性以及各组分界面分相的问题。

[0004] 采用CVD法在金属颗粒表面上原位生长石墨烯从而制备石墨烯金属复合材料是有望解决分散问题以及保证界面结合的有效手段。然而,金属基底的重大优势在于制备大面积的石墨烯薄膜而非制备小尺寸的石墨烯,并且金属颗粒在温度较高的情况下也很容易烧结而无法在颗粒表面均匀形成石墨烯。目前,此类CVD方法难以保证石墨烯在零维和三维金属基底上的均匀分布,也无法保证石墨烯与金属的界面相互作用。

[0005] 鉴于此,本发明提供了一种制备石墨烯-金属复合线材的方法以解决现有技术中所存在的若干问题。

发明内容

[0006] 根据本发明的一方面,提供了制备石墨烯-金属复合线材的方法,所述方法包括:
(1)通过化学气相沉积工艺在原始金属线材的表面上生长石墨烯;
(2)对得到的线材进行加捻复合处理;
(3)对得到的线材进行预张紧和预拉紧处理;
(4)对得到的线材进行冷拉拔处理;
(5)使得到的线材经历化学气相沉积工艺,其中,使线材循环依次经历所述步骤(2)至(5),重复n次,其中第一循环选取f根步骤(1)得到的线材,此后的每一循环均选取f根上一循环得到的线材,最终得到相当于 f^n 股的石墨烯-金属复合线材,其中(a) f为2-9的整数;
(b) n为6以上的整数。根据又一个实施方案,所述方法包括:在步骤(3)与步骤(4)之间的步骤(3') :使得到的线材经历化学气相沉积工艺以在其表面生长石墨烯。

[0007] 根据一个实施方案,在步骤(1)之前清洗所述原始金属线材,所述清洗包括使用选自去离子水、乙醇、丙酮、异丙醇、三氯甲烷中的一种或多种溶剂清洗所述原始金属线材,重复2-3次。根据另一个实施方案,步骤(1)的化学气相沉积工艺为常压化学气相沉积工艺或气压为1-300Pa的低压化学气相沉积工艺,其中载气选自氩气、氮气、氢气或其任意组合;碳

源为气态碳源或液态碳源,所述气态碳源选自甲烷、乙烷、乙烯或其任意组合,所述液态碳源选自甲醇、乙醇、甲苯或其任意组合。

[0008] 根据一个实施方案,步骤(1)的化学气相沉积工艺包括使原始金属线材达到800-1100℃的温度从而经历热处理,保持30至100分钟,随后将原始金属线材加热到为800-1100℃且等于或高于所述热处理温度的生长温度并且与携带碳源的载气接触,使石墨烯在所述原始金属线材的表面生长5-60分钟,其中所述载气的流速为1-500ml/min。根据另一个实施方案,步骤(5)和任选的步骤(3')中所用的化学气相沉积工艺与步骤(1)中的化学气相沉积工艺相同。

[0009] 根据一个实施方案,步骤(2)的加捻复合处理在空气、氩气、氮气的气氛下进行,加捻程度为5-40转/cm。根据另一个实施方案,步骤(3)包括将得到的线材在600-1100℃进行30-60分钟的热处理,由此使所述线材变得松弛,在热处理后随之使线材经历预张紧操作,然后降温至200℃以下从而经历预拉紧操作。根据又一个实施方案,在单个循环中,可以将步骤(3)重复3-8次,由此线材的伸长率为10-30%。

[0010] 根据一个实施方案,步骤(4)包括使步骤(3)或(3')中得到的线材经历常温常压的有模冷拉拔处理,其中采用冷拉拔模具使所述线材经历1-30道次,其中所述线材在每次道次伸长2-5%。根据另一个实施方案,步骤(4)中最终得到的线材的直径与步骤(1)中的原始金属线材的直径相同。

[0011] 根据一个实施方案,金属线材为铜丝或镍丝。根据又一个实施方案,金属线材是纯度为95-99.999%且直径为0.05-0.5mm的紫铜丝。

附图说明

[0012] 附图仅用于与说明书一起阐释本发明的一个或多个实施方案,但是并不旨在限制本发明的范围。

[0013] 图1为相当于 f^n 股的石墨烯-金属复合线材的结构示意图;

[0014] 图2为实施例1中石墨烯的Raman光谱图;

[0015] 图3为实施例2中加捻复合得到的线材的SEM图谱;

[0016] 图4为实施例3中有模冷拉拔处理得到的石墨烯-铜复合线材的SEM图谱;

[0017] 图5为实施例4中石墨烯-铜复合线材的抗氧化性能的光学图片;

[0018] 图6为实施例7中石墨烯-铜复合线材的抗拉强度对比

具体实施方式

[0019] 为了更好地理解本发明的内容,下文提供了多个具体的实施方案。本领域技术人员会根据实际情况对各实施方案做出调整,也可以将多个实施方案的技术特征相组合。

[0020] 在一个实施方案中,提供了制备石墨烯-金属复合线材的方法,所述方法包括:(1)通过化学气相沉积工艺在原始金属线材的表面上生长石墨烯;(2)对得到的线材进行加捻复合处理;(3)对得到的线材进行预张紧和预拉紧处理;(4)对得到的线材进行冷拉拔处理;(5)使得到的线材经历化学气相沉积工艺,其中,使线材循环依次经历所述步骤(2)至(5),重复n次,其中第一循环选取f根步骤(1)得到的线材,此后的每一循环均选取f根上一循环得到的线材,最终得到相当于 f^n 股的石墨烯-金属复合线材,其中(a) f为2-9的整数;(b) n为

6以上的整数。在另一个实施方案中,根据上述步骤(1),可以在金属表面原位生长高覆盖率、高品质和层数可控的石墨烯,由此获得石墨烯包覆的金属线材。在又一个实施方案中,根据上述步骤(1),可以采用商用紫铜丝作为起始原料,获得石墨烯包覆的铜丝复合线材。

[0021] 在本文中,高覆盖率是指,石墨烯在金属表面上的覆盖率大于99%,优选大于99.5%、99.6%、99.7%、99.8%或99.9%。在本文中,石墨烯在金属表面上的层数被控制为1-10层,例如,1、2、3、4、5、6、7、8、9或10层。

[0022] 在一个实施方案中,步骤(1)的化学气相沉积工艺为常压化学气相沉积工艺。在另一个实施方案中,步骤(1)的化学气相沉积工艺为低压化学气相沉积工艺,其中气压为1-300Pa,例如50、100、150、200、250Pa。在又一个实施方案中,在步骤(1)中,载气选自氩气、氮气、氢气或其任意组合,例如载气为氩气和氢气的组合气体。在进一步的实施方案中,在步骤(1)中,碳源为气态碳源或液态碳源,其中,所述气态碳源选自甲烷、乙烷、乙烯或其任意组合,所述液态碳源选自甲醇、乙醇、甲苯或其任意组合。优选地,采用气态碳源,例如甲烷或乙烷。

[0023] 在一个实施方案中,步骤(1)的化学气相沉积工艺包括使金属线材达到800-1100℃的温度,保持30至100分钟,从而经历热处理,随后将金属线材加热到为800-1100℃且等于或高于所述热处理温度的生长温度并且与携带碳源的载气接触,使石墨烯在所述金属线材的表面生长5-60分钟,其中所述载气的流速为1-500ml/min。在另一个实施方案中,热处理温度为800、850、900、950、1000或1050℃。在又一实施方案中,生长温度为850、900、950、1000、1050或1100℃。在一个实施方案中,石墨烯的生长时间为5-60分钟,优选为10-40分钟,例如,10、15、20、25、30、35、40分钟。

[0024] 在一个实施方案中,在步骤(1)之前清洗所述金属线材,所述清洗包括使用选自去离子水、乙醇、丙酮、异丙醇、三氯甲烷中的一种或多种溶剂清洗所述金属线材,重复2-3次。在另一个实施方案中,依次使用去离子水、乙醇和丙酮来清洗金属线材,重复2-3次。

[0025] 在一个实施方案中,步骤(2)的加捻复合处理在空气、氩气、氮气的气氛下进行,加捻程度为5-40转/cm,例如5、10、15、16、20、25、30、35、40转/cm。在另一个实施方案中,步骤(2)中可以对2-9根石墨烯包覆的线材进行加捻复合处理,也可以对2-9根经过上一循环处理的线材再进行加捻复合处理,例如对2、3、4、5、6、7、8或9根线材进行加捻复合处理。经过加捻复合处理,一部分石墨烯可以被周围其它的金属线材包裹,并且经过下文所述的步骤(3)和(4),可以使得复合线材内部分布有石墨烯。

[0026] 在一个实施方案中,步骤(3)包括将线材在600-1100℃进行30-60分钟的热处理,由此使所述线材变得松弛,在热处理后随之使线材经历预张紧操作,然后降温至200℃以下从而经历预拉紧操作。在另一个实施方案中,步骤(3)的热处理温度为600-1100℃、650-1050℃、700-1000℃、750-950℃、800-900℃,热处理时间为30-60分钟、35-55分钟、40-50分钟。在又一个实施方案中,可以将步骤(3)重复3-8次,例如3-5次,使得线材的伸长率为10-30%,例如10、15、18、20、25、30%。在另外的实施方案中,在重复步骤(3)时,热处理温度、热处理时间可以相同或不同。本发明的步骤(3)可消除加捻和拉伸产生的应力,并使得金属线材与金属线材、金属线材与石墨烯的界面良好接触,整个结构致密化,即,实现结构致密化。

[0027] 在一个实施方案中,根据实际需要,在步骤(3)与步骤(4)之间设置任意的步骤(3'),其包括使上一步骤得到的线材经历化学气相沉积工艺以在其表面生长石墨烯。在另

一个实施方案中,步骤(3')中所用的化学气相沉积工艺与步骤(1)中的化学气相沉积工艺相同。在又一个实施方案中,步骤(3')中所用的化学气相沉积工艺与步骤(1)中的化学气相沉积工艺不同。在一个实施方案中,在重复循环步骤(2)-(5)时,可以任选地实施步骤(3'),即,每一循环可以均实施步骤(3')、可以均不实施步骤(3'),也可以根据需要来实施步骤(3')。

[0028] 在一个实施方案中,步骤(4)包括使步骤(3)或(3')中得到的线材经历常温常压的有模冷拉拔处理,其中采用冷拉拔模具使所述线材经历1-30道次,其中所述线材在每道次伸长2-5%。在另一个实施方案中,步骤(4)中最终得到的线材的直径与步骤(1)中的原始金属线材的直径相同,即,获得直径与原始金属丝相同、长度增加并且内部均匀分布有石墨烯的石墨烯-金属线材复合材料。在又一个实施方案中,所述冷拉拔模具为金刚石高精拉丝模具,其孔洞截面为圆形,并且在拉拔过程中可以添加拉拔润滑油,也可以不用添加拉拔润滑油。

[0029] 在一个实施方案中,步骤(5)中所用的化学气相沉积工艺与步骤(1)中的化学气相沉积工艺相同。在另一个实施方案中,步骤(5)中所用的化学气相沉积工艺与步骤(1)中的化学气相沉积工艺不同。

[0030] 在一个实施方案中,线材可以循环依次经历步骤(2)至(5),重复n次,其中n为6以上的整数,例如但不限于,6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20次。在另一个实施方案中,第一循环选取f根步骤(1)得到的线材,此后的每一循环则均选取f根上一循环得到的线材,最终得到相当于 f^n 股的石墨烯-金属复合线材,其中f为2-9的整数,例如2、3、4、5、6、7、8、9。

[0031] 在一个实施方案中,所述金属线材为铜丝或镍丝。在另一个实施方案中,所述金属线材是纯度为95-99.999%且直径为0.05-0.5mm的紫铜丝,优选地,是商用紫铜丝。在此实施方案中,以铜为基底,由于铜几乎不与碳形成固溶体,因此铜在石墨烯的生长过程中主要起到催化的作用,但是一旦当石墨烯覆盖铜基底的表面之后,石墨烯覆盖位置处的铜的催化作用很大程度上被抑制,从而阻碍了碳原子进一步的沉积和石墨烯层数的增长。因此,采用本发明的方法可以非常有效地通过调节工艺参数得到层数较少乃至单层的石墨烯薄膜。

[0032] 根据本发明的方法,首先在金属线材上原位生长石墨烯,随后进一步依次结合加捻复合处理、预张紧和预拉紧处理(致密化处理)、有模冷拉拔处理,并将上述步骤整体地结合在一起,作为一个循环操作,通过多次循环处理,使得最终获得内部均匀分布石墨烯且石墨烯与金属基质在微观尺度上具有良好界面相互作用的复合线材(其结构示意图见附图1)。该线材具有优异的导电导热性能,有效提高的机械强度,以及优秀的抗氧化和抗腐蚀性能。另外,本发明的方法可以实现连续化生产。

[0033] 进一步地,本发明通过原位生长石墨烯,使得金属晶粒与石墨烯有良好的界面相互作用,通过结合多种加工工艺并循环多次,有效解决石墨烯和金属材料在体相上分散的问题,克服了金属线材(如铜线材)无法制备大面积高质量石墨烯的不足。同时,本发明的方法采用简便且连续化的操作,便于实现规模化生产。

[0034] 实施例

[0035] 在下文提供实施例来进一步阐述本发明的实施方案。然而,本领域技术人员会理解,所提供的实施例仅用于更清楚地说明本发明,而不以任何方式来限制本发明的范围。

[0036] 实施例1:

[0037] (1) 选取0.1mm直径的商用铜丝,纯度99%,采用去离子水、乙醇、丙酮依次清洗,重复3遍。采用常压化学气相沉积工艺,载气选用氩气、氢气,载气流速为200ml/min,碳源选用乙烷,热处理温度为900℃,热处理30分钟,生长温度为950℃,生长时间为20分钟。在铜丝表面连续生长高覆盖率、高质量和层数可控的石墨烯,得到长度可控的石墨烯包覆的铜线(见附图2)。

[0038] (2) 选取3根所得到的样品,进行加捻复合处理,得到加捻线材。加捻程度为15转/cm,该操作在空气中进行。

[0039] (3) 将所得到的加捻线材在900℃进行40min热处理,加捻线材变得松弛,随后将其拉伸至线材伸直但承受不大于1N的拉力以实现预张紧,接着降温至180℃,进行机械预拉紧操作,随后再次升温至900℃,并将步骤(3)的上述操作重复3次,最终加捻线材的伸长率为15%。

[0040] (4) 使所得到的样品通过与步骤(1)相同的条件和工艺,在其表面上再次生长石墨烯。

[0041] (5) 将所得到的样品进行有模冷拉处理,在常温下通过金刚石高精拉丝模具,经过15道次,最终获得与原始铜丝直径相同的石墨烯-铜复合铜丝。

[0042] (6) 使所得到的样品再次通过化学气相沉积工艺,在其表面生长石墨烯,工艺和条件与步骤(1)相同。

[0043] 进一步地,可以对步骤(6)得到的样品依次重复步骤(2)-(6),从而实现循环操作。具体地,使0.1mm直径的铜丝材料经历步骤(1),随后按照上述步骤(2)-(6)循环6次,其中,第一循环取3根步骤(1)得到的线材,随后的5次循环均选取3根上一循环的步骤(6)得到的线材,由此最终获得相当于3⁶股的石墨烯-铜复合铜丝。

[0044] 实施例2:

[0045] (1) 选取0.1mm直径的商用铜丝,纯度99%,采用去离子水、乙醇、丙酮依次清洗,重复3遍。采用常压化学气相沉积工艺,载气选用氩气、氢气,载气流速为300ml/min,碳源选用乙烷,热处理温度为900℃,热处理40分钟,生长温度为950℃,生长时间为15分钟。在铜丝表面连续生长高覆盖率、高质量和层数可控的石墨烯,得到长度可控的石墨烯完整包覆的铜线。

[0046] (2) 选取4根所得到的样品,进行加捻复合处理,得到加捻线材。加捻程度在20转/cm,该操作在空气中进行(见附图3)。

[0047] (3) 将所得到的加捻线材在900℃进行40min热处理,加捻线材变得松弛,随后将其拉伸至线材伸直但承受不大于1N的拉力以实现预张紧,紧接着降温至120℃,进行机械预拉紧操作,随后再次升温至900℃,并将步骤(3)的上述操作重复3次,最终加捻线材伸长率为15%。

[0048] (4) 使所得到的样品通过与步骤(1)相同的条件和工艺,在其表面上再次生长石墨烯。

[0049] (5) 将所得到的样品,进行有模冷拉拔处理,在常温下通过金刚石高精拉丝模具,经过15道次,最终获得与原始铜丝直径相同的石墨烯-铜复合铜丝。

[0050] (6) 使所得到的样品再次通过化学气相沉积工艺,在其表面生长石墨烯,工艺和条

件与步骤(1)相同。

[0051] 进一步地,可以对步骤(6)得到的样品依次重复步骤(2)-(6),从而实现循环操作。具体地,使0.1mm直径的铜丝材料经历步骤(1),随后按照上述步骤(2)-(6)循环6次,其中,第一循环取4根步骤(1)得到的线材,随后的5次循环均选取4根上一循环的步骤(6)得到的线材,由此最终获得相当于4⁶股的石墨烯-铜复合铜丝。

[0052] 实施例3:

[0053] (1)选取0.2mm直径的商用铜丝,纯度99%,采用去离子水、乙醇、丙酮依次清洗,重复3遍。采用常压化学气相沉积工艺,载气选用氩气、氢气,载气流速为250ml/min,碳源选用乙烷,热处理温度为900℃,热处理60分钟,生长温度为950℃,生长时间为10分钟。在铜丝表面连续生长高覆盖率、高质量和层数可控的石墨烯,得到长度可控的石墨烯完整包覆的铜线。

[0054] (2)选取3根所得到的样品,进行加捻复合处理,得到加捻线材。加捻程度在20转/cm,该操作在空气中进行。

[0055] (3)将所得到的加捻线材在900℃进行40min热处理,加捻线材变得松弛,随后将其拉伸至线材伸直但承受不大于1N的拉力以实现预张紧,紧接着降温至150℃,进行机械预拉紧操作,随后再次升温至900℃,并将步骤(3)的上述操作重复3次,最终加捻线材伸长率为18%。

[0056] (4)将所得到的样品进行有模冷拉拔处理,在常温下通过金刚石高精拉丝模具,经过16道次,最终获得与原始铜丝直径相同的石墨烯-铜复合铜丝(参见附图4)。

[0057] (5)使所得到的样品再次通过化学气相沉积工艺,在其表面生长石墨烯,工艺和条件与步骤(1)相同。

[0058] 进一步地,可以对步骤(5)得到的样品依次重复步骤(2)-(5),从而实现循环操作。具体地,使0.2mm直径的铜丝材料经历上述步骤(1),随后按照上述步骤(2)-(5)循环8次,其中,第一循环取3根步骤(1)得到的线材,随后的7次循环均选取3根上一循环的步骤(5)得到的线材,从而最终得到相当于3⁸股的石墨烯-铜复合铜丝。

[0059] 实施例4:

[0060] (1)选取0.2mm直径的商用铜丝,纯度99%,采用去离子水、乙醇、丙酮依次清洗,重复3遍。采用常压化学气相沉积工艺,载气选用氩气、氢气,载气流速为300ml/min,碳源选用甲烷,热处理温度为900℃,热处理40分钟,生长温度为950℃,生长时间为20分钟。在铜丝表面连续生长高覆盖率、高质量和层数可控的石墨烯,得到长度可控的石墨烯完整包覆的铜线。

[0061] (2)选取6根所得到的样品,进行加捻复合处理,得到加捻线材。加捻程度在15转/cm,该操作在空气中进行。

[0062] (3)将所得到的加捻线材在800℃进行40min热处理,加捻线材变得松弛,随后将其拉伸至线材伸直但承受不大于1N的拉力以实现预张紧,紧接着降温至100℃,进行机械预拉紧操作,随后再次升温至800℃,并将步骤(3)的上述操作重复3次,最终加捻线材伸长率为18%。

[0063] (4)使所得到的样品通过与步骤(1)相同的条件和工艺,在其表面再次生长石墨烯。

[0064] (5) 将所得到的样品进行有模冷拉拔处理,在常温下通过金刚石高精拉丝模具,经过15道次,最终获得与原始铜丝直径相同的石墨烯-铜复合铜丝。

[0065] (6) 使所得到的样品再次通过化学气相沉积工艺,在其表面生长石墨烯,工艺和条件与步骤(1)相同。

[0066] 进一步地,可以对步骤(6)得到的样品依次重复步骤(2)-(6),从而实现循环操作。具体地,使0.2mm直径的铜丝材料经历步骤(1),随后按照上述步骤(2)-(6)循环8次,其中,第一循环取6根步骤(1)得到的线材,随后的7次循环均选取6根上一循环的步骤(6)得到的线材,由此最终获得相当于 6^8 股的石墨烯-铜复合铜丝。

[0067] 该石墨烯-铜复合铜丝具有优异的抗氧化能力。详言之,在空气环境中将石墨烯-铜复合铜丝加热到200℃并保持5分钟以后,观察到表面只有少量位置被氧化,而空白对照样品(即没有石墨烯的铜丝),表面全部被氧化,比较结果参见附图5。

[0068] 实施例5:

[0069] (1) 选取0.3mm直径的商用铜丝,纯度99.9%,采用去离子水、乙醇、丙酮依次清洗,重复3遍。采用常压化学气相沉积工艺,载气选用氩气、氢气,载气流速为300ml/min,碳源选用甲烷,热处理温度为900℃,热处理30分钟,生长温度为1000℃,生长时间为20分钟。在铜丝表面连续生长高覆盖率、高质量和层数可控的石墨烯,得到长度可控的石墨烯完整包覆的铜线。

[0070] (2) 选取4根所得到的样品,进行加捻复合处理,得到加捻线材。加捻程度为20转/cm,该操作在空气中进行。

[0071] (3) 将所得到的加捻线材在900℃进行40min热处理,加捻线材变得松弛,随后将其拉伸至线材伸直但承受不大于1N的拉力以实现预张紧,紧接着降温至150℃,进行机械预拉紧操作,随后再次升温至900℃,并将步骤(3)的上述操作重复3次,最终加捻线材的伸长率为18%。

[0072] (4) 使所得到的样品通过与步骤(1)相同的条件和工艺,在其表面再次生长石墨烯。

[0073] (5) 将步骤(4)得到的样品进行有模冷拉拔处理,在常温下通过金刚石高精拉丝模具,经过15道次,最终获得与原始铜丝直径相同的石墨烯-铜复合铜丝。

[0074] (6) 使所得到的样品再次通过化学气相沉积工艺,在其表面生长石墨烯,工艺和条件与步骤(1)相同。

[0075] 进一步地,可以对步骤(6)得到的样品依次重复步骤(2)-(6),从而实现循环操作。具体地,使0.3mm直径的铜丝材料经历步骤(1),随后按照上述步骤(2)-(6)循环6次,其中,第一循环取4根步骤(1)得到的线材,随后的5次循环均选取4根上一循环的步骤(6)得到的线材,由此最终获得相当于 4^6 股的石墨烯-铜复合铜丝。

[0076] 实施例6:

[0077] (1) 选取0.3mm直径的商用铜丝,纯度99.9%,采用去离子水、乙醇、丙酮依次清洗,重复3遍。采用常压化学气相沉积工艺,载气选用氩气、氢气,载气流速为350ml/min,碳源选用甲烷,热处理温度为900℃,热处理40分钟,生长温度为1050℃,生长时间为10分钟。在铜丝表面连续生长高覆盖率、高质量和层数可控的石墨烯,得到长度可控的石墨烯完整包覆的铜线。

[0078] (2) 选取8根所得到的样品,进行加捻复合处理,得到加捻线材。加捻程度在16转/cm,该操作在氩气中进行。

[0079] (3) 将所得到的加捻线材在1000℃进行40min热处理,加捻线材变得松弛,随后将其拉伸至线材伸直但承受不大于1N的拉力以实现预张紧,紧接着降温至150℃,进行机械预拉紧操作,随后再次升温至1000℃,并将步骤(3)的上述操作重复5次,最终加捻线材的伸长率为20%。

[0080] (4) 使所得到的样品通过与步骤(1)相同的条件和工艺,在其表面再次生长石墨烯。

[0081] (5) 将所得到的样品进行有模冷拉拔处理,在常温下通过金刚石高精拉丝模具,经过20道次,最终获得与原始铜丝直径相同的石墨烯-铜复合铜丝。

[0082] (6) 使所得到的样品再次通过化学气相沉积工艺,在其表面生长石墨烯,工艺和条件与步骤(1)相同。

[0083] 进一步地,可以对步骤(6)得到的样品依次重复步骤(2)-(6),从而实现循环操作。具体地,使0.3mm直径的铜丝材料经历步骤(1),随后按照上述步骤(2)-(6)循环6次,其中,第一循环取8根步骤(1)得到的线材,随后的5次循环均选取8根上一循环的步骤(6)得到的线材,由此最终获得相当于8⁶股的石墨烯-铜复合铜丝。

[0084] 实施例7:

[0085] (1) 选取0.5mm直径的商用铜丝,纯度99.9%,采用去离子水、乙醇、丙酮依次清洗,重复3遍。采用常压化学气相沉积工艺,载气选用氩气、氢气,载气流速为300ml/min,碳源选用乙烯,热处理温度为900℃,热处理35分钟,生长温度为1000℃,生长时间为15分钟。在铜丝表面连续生长高覆盖率、高质量和层数可控的石墨烯,得到长度可控的石墨烯完整包覆的铜线。

[0086] (2) 选取4根所得到的样品,进行加捻复合处理,得到加捻线材。加捻程度在20转/cm,该操作在氩气中进行。

[0087] (3) 将所得到的加捻线材在1050℃进行40min热处理,加捻线材变得松弛,随后将其拉伸至线材伸直但承受不大于1N的拉力以实现预张紧,紧接着降温至160℃,进行机械预拉紧操作,随后再次升温至1050℃,并将步骤(3)的上述操作重复3次,最终加捻线材的伸长率为18%。

[0088] (4) 使所得到的样品通过与步骤(1)相同的条件和工艺,在其表面再次生长石墨烯。

[0089] (5) 将所得到的样品进行有模冷拉拔处理,在常温下通过金刚石高精拉丝模具,经过20道次,最终获得与原始铜丝直径相同的石墨烯-铜复合铜丝。

[0090] (6) 将所得到的样品再次通过化学气相沉积工艺,在其表面生长石墨烯,工艺和条件与步骤(1)相同。

[0091] 进一步地,可以对步骤(6)得到的样品依次重复步骤(2)-(6),从而实现循环操作。具体地,使0.5mm直径的铜丝材料经历步骤(1),随后按照上述步骤(2)-(6)循环6次,其中,第一循环取4根步骤(1)得到的线材,随后的5次循环均选取4根上一循环的步骤(6)得到的线材,由此最终获得相当于4⁶股的石墨烯-铜复合铜丝。

[0092] 所述复合铜丝使用电子万能拉伸仪进行拉伸性能测试,其抗拉强度得到提高,大

于200MPa,如图6所示。

[0093] 本领域技术人员可以理解,在不背离本发明的主旨或范围的情况下,可以对本发明的实施方案做出适当的调整和改变。本发明的范围旨在由权利要求及其等同内容来确定。

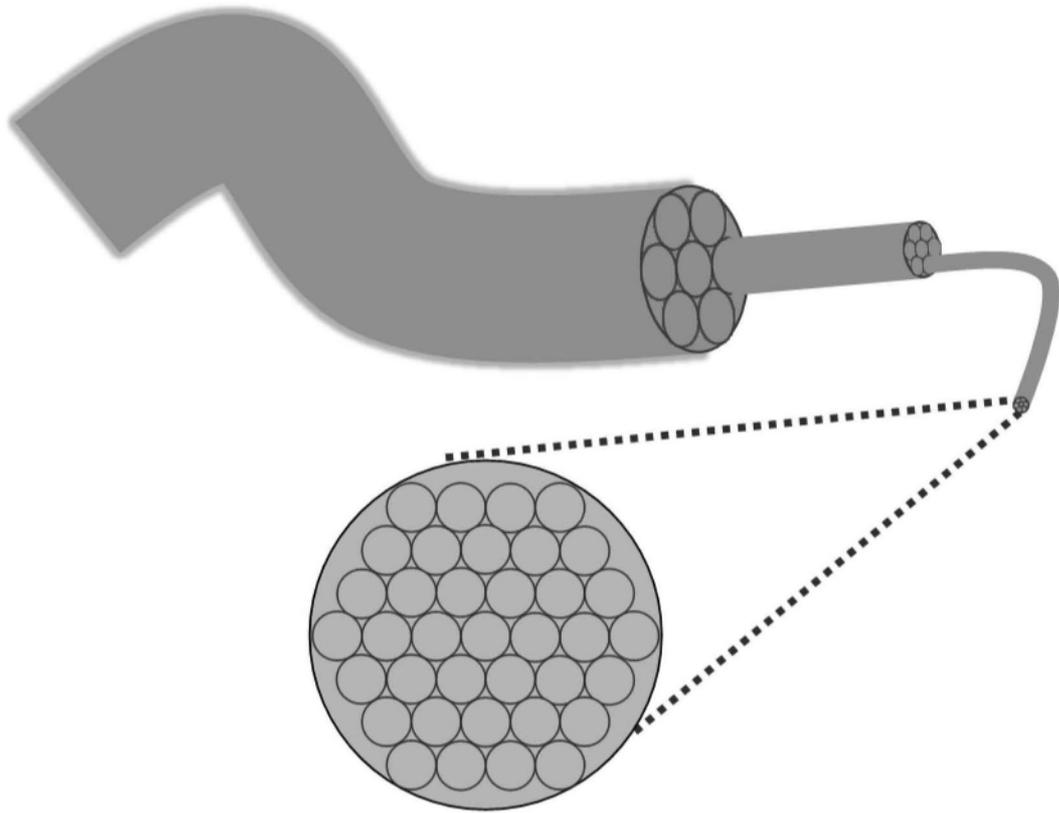


图1

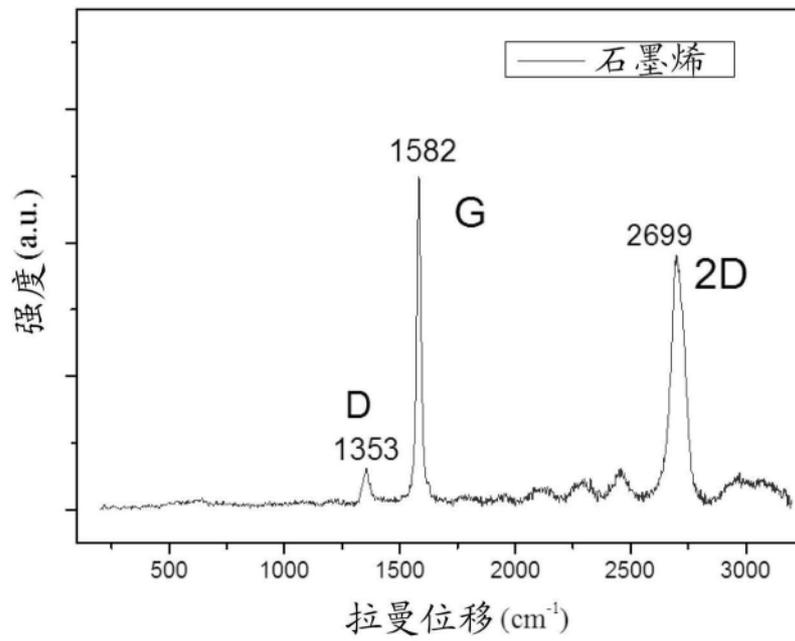


图2

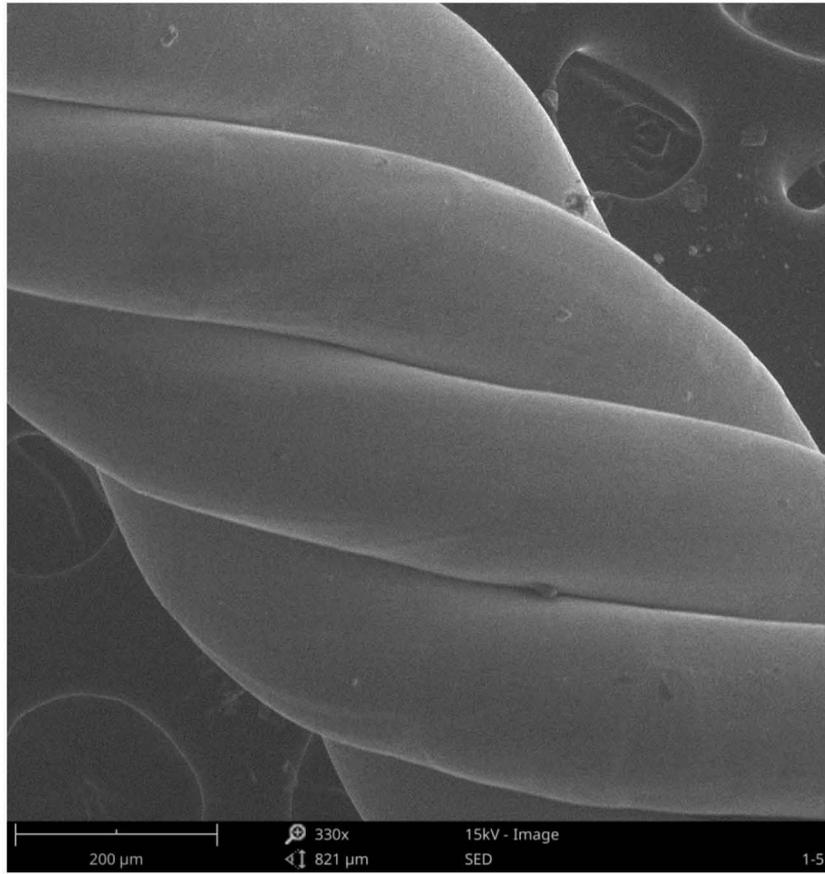


图3

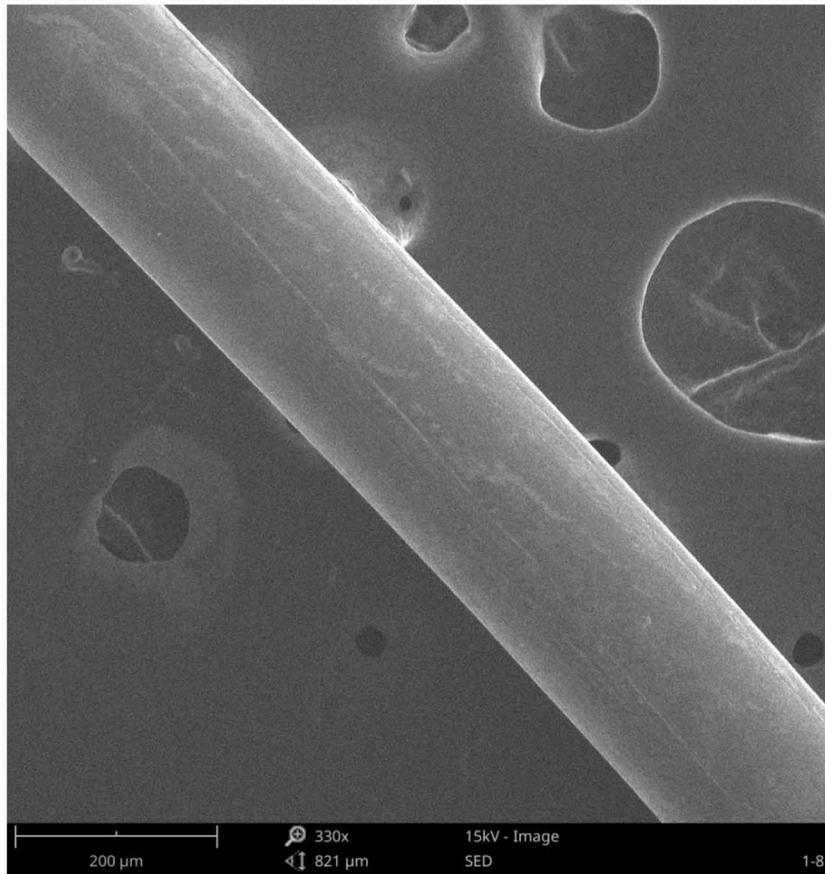


图4

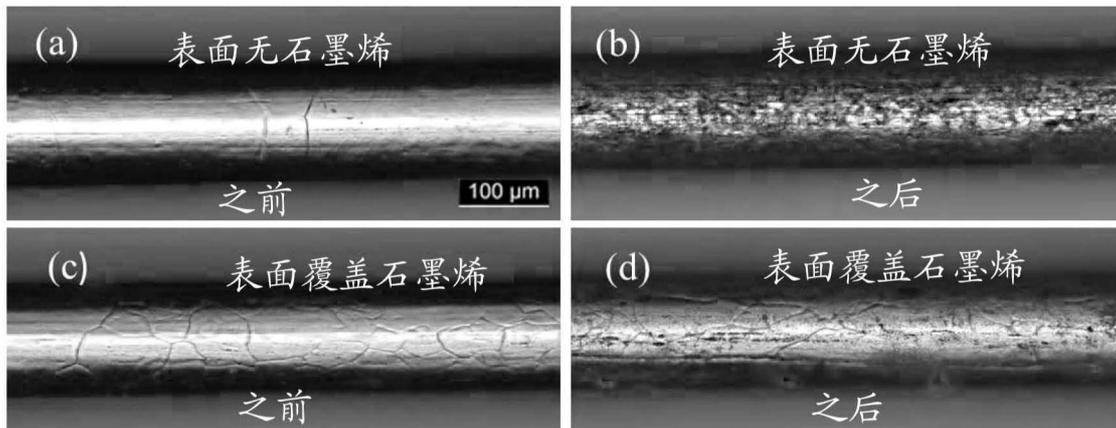


图5

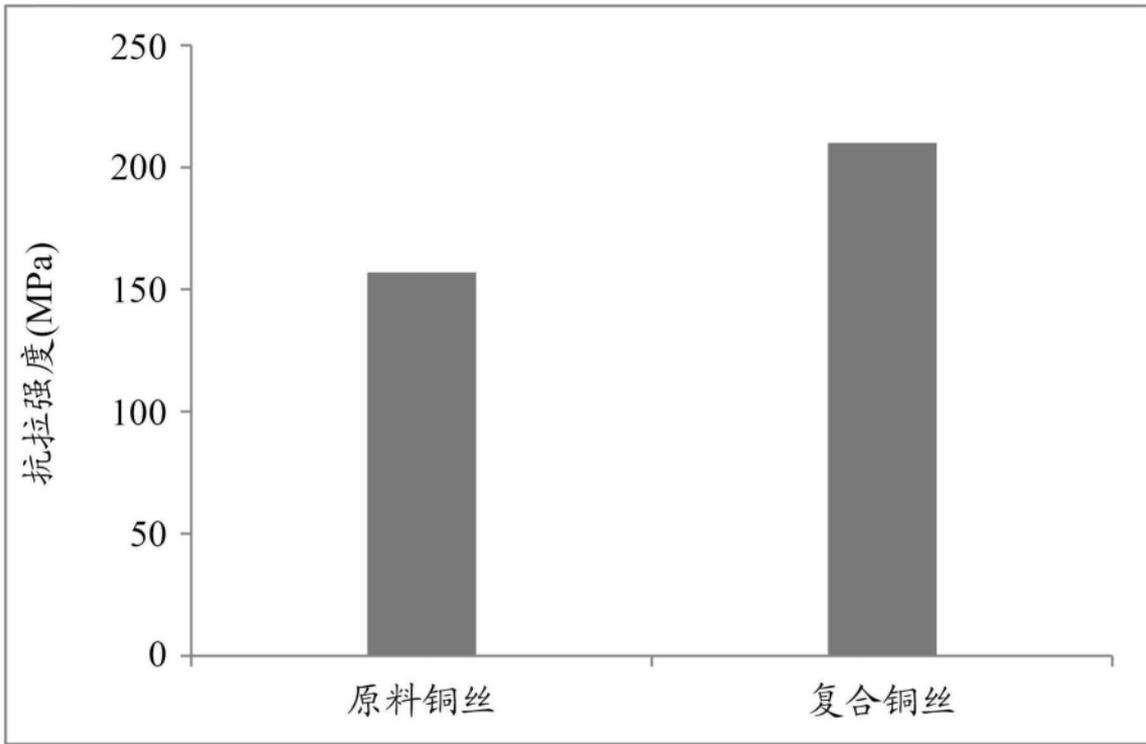


图6