



中国热管理网

WWW.REGUANLI.COM



中国科学院大学

University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

铜/碳纳米材料的制备及其在电子封装领域中的应用研究

作者姓名: 叶晃青

指导教师: 孙蓉 研究员

中国科学院深圳先进技术研究院

学位类别: 理学博士

学科专业: 物理化学

培养单位: 中国科学院深圳先进技术研究院

2020年9月

Research on the preparation of copper/carbon nanomaterials
and their application in electronic packaging

A dissertation submitted to
University of Chinese Academy of Sciences
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Doctor of Philosophy
in Physical Chemistry

By

Huangqing Ye

Supervisor: Professor Rong Sun

Shenzhen Institutes of Advanced Technology,
Chinese Academy of Sciences

September 2020

中国科学院大学

研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。

作者签名：叶冕青

日期：2020.7.29

中国科学院大学

学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以按照学术研究公开原则和保护知识产权的原则公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名：叶冕青

日期：2020.7.29

导师签名：叶冕青

日期：2020.7.29

摘 要

随着 5G 时代的到来,以及物联网、虚拟/增强现实(VR/AR)、人工智能(AI)等技术的兴起,现阶段的微电子器件正朝着小尺寸、多功能性、高集成化、高可靠性以及低成本的方向发展,对电子封装技术也提出了更高的要求。摩尔定律作为电子领域的第一定律,其延续性正面临着巨大的挑战,系统级封装作为一种新兴的电子封装技术,有望在后摩尔时代表现出强大的生命力,其目标是实现整个微电子器件的系统集成和小型化,这对电子封装材料也提出了进一步的需求,如何设计和制备出具有新颖结构的微纳级电子封装材料和研究其在电子封装领域的应用成为了关键。考虑到铜/碳材料具有良好的导电导热性能,本论文主要围绕纳米铜/碳的可控合成及其功能性复合材料的制备,探索其作为电子封装材料在导电互连和热管理中的应用。主要的研究工作总结如下:

(1) 基于胶体钯活化剂在导电互连化学镀铜应用中,存在长期稳定性差和单位质量钯的催化效率有待进一步提高的问题,设计和制备了一种在还原氧化石墨烯纳米片上负载的 PdCu 合金纳米颗粒 (PdCu/rGO)。通过调节 Pd/Cu 的摩尔比,实现了不同 Pd 负载量的合金化结构的制备,所制得的 Pd₂Cu₂/rGO 电催化剂具有良好的甲醇氧化反应的催化性能,其单位质量活性是市售 Pd/C 的 2.49 倍;通过和商品胶体钯对比,所制得的电催化剂对甲醛氧化也表现出了更好的活性。同时,得益于双金属的协同作用和引入石墨烯作为支撑材料的优点,该催化剂也表现出了更好的电化学稳定性。在两种基材上的化学镀铜演示结果表明,PdCu/rGO 能很好地实现绝缘基材上的金属化,所得到的铜层结构平坦,金属铜颗粒均匀,铜层的电阻值低。综上,所制备得到的 PdCu/rGO 具有高均匀性,良好的长期稳定性,优异的电化学活性和低成本的优点,有望作为化学镀铜活化剂应用于电子封装导电互连。

(2) 考虑到化学镀铜活化剂在使用上工艺复杂,设计和制备了一种铜/碳纳米杂化材料,将其和高分子基体复合以制备导电复合物,以探索其直接用于电子封装导电互连中的可能性。

这部分工作主要包括以下两个方面,分别对应于论文的第三章和第四章。①我们首先研究了在铜/碳纳米杂化材料制备过程中,纳米碳的结构特点和生长机理,结果表明,通过一锅水热碳化的方法,在温度低于 300 °C 的条件下成功实现了二维多层石墨化碳纳米片的制备。在水热碳化过程中原位生成的二维铜既起到模板作用,也起到了催化作用。随着水热反应温度的升高,所制备的二维多层石墨化碳纳米片具有更高的石墨化程度,以及更小的单层厚度,反应温度为 300 °C 时,石墨化碳纳米片的厚度约 2.86 nm, 其对应的径厚比高达 10^4 。最后我们探讨了石墨化碳纳米片的生长机理,生物质在水热条件下水解生成糖类小分子作为还原剂和保护剂,将 Cu^{2+} 还原成二维纳米铜;碳水化合物在二维纳米铜表面脱水碳化,并在铜的催化作用下进一步形成石墨化的碳纳米片。这种以生物质为碳源的制备方法具有简单、绿色、温和的优点,是一种普适性的制备二维碳纳米片的方法。②结合二维铜/碳纳米杂化材料制备过程中碳纳米片的结构特点和生长机理,我们进一步以铜纳米晶为主线,探索了二维铜/碳杂化材料结构特点和生长机理。结果表明,这种一锅水热法成功实现了一种新型的二维类树枝状结构的 Cu/C 杂化材料的制备,该方法具有简单低廉和绿色环保的优点,容易进行放大制备,利于大规模的工业化生产。在水热反应中,生物质不仅作为纳米铜生长的还原剂、保护剂和模板剂,而且作为碳源实现了铜纳米晶的包覆。所制备得到的 Cu/C 纳米杂化材料有着较高的径厚比,同时得益于其二维结构的特点以及碳包覆层的优势,表现出了优异的抗氧化性能和导电性能,有望作为导电复合物填料应用于电子领域。

(3) 基于所制备得到的二维铜/碳的纳米杂化材料,具有较高的径厚比,较优异的抗氧化性能和导电性能,同时考虑到铜自身有着良好的导电导热性能和常被用于还原氧化石墨烯(GO)的催化剂,因此将其和石墨烯进行复合,以制备导电导热性能增强型的石墨烯复合膜,并初步探究其在电子封装热管理中的可能应用。结果表明,我们成功实现了二维纳米铜材料和石墨烯的复合,二维纳米铜在氧化石墨烯热还原的过程中起到了催化剂的重要作用,有利于氧化石墨烯缺陷的修复,有效提高了还原氧化石墨烯(rGO)的石墨化程度,同时由于铜自身具有良好的导电导热性能,Cu/rGO 复合膜中的纳米铜成功起到了导电导热的桥梁

作用，促进了导电导热通路的互连。对比于原始石墨烯膜（rGO），所制备得到的复合膜（Cu/rGO-4）具有更优异的导电导热性能，导电性能提升了3倍，导热性能提升了64.9%。进一步的散热实验演示表明，增强型石墨烯复合膜有望作为热管理材料应用于电子产品的散热中。

关键词： 纳米铜， 纳米碳， 电子封装， 导电互连， 热管理材料

Abstract

With the advent of 5G era and the rise of technologies such as the internet of things, virtual/augmented reality (VR/AR), artificial intelligence (AI), etc., microelectronics devices are moving towards small size, versatility, high integration, high reliability and low cost. Electronic packaging technology becomes more and more urgent for higher requirements. As the first law in the field of electronics, Moore's Law is facing tremendous challenges in its continuity. System on package, as an emerging electronic packaging technology, is expected to show strong vitality in the post-Moore era. Its goal is to achieve miniaturization of the entire system, which have brought further demands for micro/nano based electronic packaging materials. How to design and prepare novel micro/nano structures and study their application in electronic packaging becomes a key issue. Considering that copper/carbon materials have good electrical and thermal conductivity, this thesis focuses on the controlled synthesis of nano copper/carbon and their functional composite materials, exploring their application as electronic packaging materials in conductive interconnection and thermal management. The main works are summarized as follows:

(1) Based on the colloidal palladium activator in the application of electroless copper plating, there are problems of poor long-term stability and low catalytic efficiency of palladium. By adjusting the Pd/Cu molar ratio, the preparation of alloyed structures with different Pd loadings are achieved. The prepared Pd₂Cu₂/rGO electrocatalyst has good catalytic performance for methanol oxidation, and its electrochemical activity is 2.49 times of commercial Pd/C. Compared with commercial colloidal palladium, the prepared electrocatalyst also showed better activity on formaldehyde oxidation reaction. Benefitting from the synergistic effect of bimetals and the advantages of introducing graphene as a supporting material, the catalyst also showed better electrochemical stability. Demonstrations of electroless copper plating on two substrates show that PdCu/rGO can achieve good metallization on insulating substrates. The resulting

copper layer has a flat structure, uniform copper particles, and low resistance. In summary, the prepared PdCu/rGO has the advantages of high uniformity, good long-term stability, excellent electrochemical activity, and low cost, and has great potential in using as activator of electroless copper plating for conductive interconnection in electrical packaging.

(2) Considering the complex process of the electroless copper plating activator for conductive interaction, a copper/carbon nano-hybrid material was designed and prepared, and it was compounded with polymer matrix to prepare conductive composite to explore its direct use in conductive interconnects. This work mainly includes the following two parts, corresponding to the third and fourth chapters of the thesis.

Firstly, we studied the structural characteristics and formation mechanism of nano-carbon in the preparation process of copper/carbon nano-hybrid materials. The results show that through one-pot hydrothermal carbonization, under the condition of temperature below 300 °C, we successfully prepared two-dimensional multilayer graphitized carbon nanosheets. The *in-situ* formed two-dimensional copper during hydrothermal carbonization serves as both the template and catalyst. As the hydrothermal temperature increases, the prepared two-dimensional multilayer graphitized carbon nanosheets have a higher degree of graphitization and a smaller single layer thickness. When the reaction temperature is 300 °C, the thickness of graphitized carbon nanosheets is about 2.86 nm, and its corresponding diameter-to-thickness ratio is as high as 10^4 . The formation mechanism of graphitized carbon nanosheets can put like this. Biomass was firstly hydrolyzed under hydrothermal conditions to generate small carbohydrate molecules, serving as reducing agents and capping agents for reducing Cu^{2+} to two-dimensional nano-copper; on the surface of two-dimensional nano-copper, carbohydrates are dehydrated and carbonized, furtherly forming graphitized carbon nanosheets under the catalysis of copper. This preparation method using biomass as a carbon source has the advantages of simplicity, greenness, and mildness, and could be universal for preparing two-dimensional carbon nanosheets.

Secondly, combining the structural characteristics and growth mechanism of carbon nanosheets in the preparation of two-dimensional copper/carbon nano-hybrid materials, we furtherly explored the structural characteristics and growth mechanism of two-dimensional copper/carbon hybrid materials. The results show that this one-pot hydrothermal method successfully realizes the preparation of a new type of two-dimensional dendritic Cu/C hybrid material. This method has the advantages of simplicity, low cost and environmentally friendly, and is easy to be scaled up, which may be beneficial to large-scale industrial production. During the hydrothermal reaction, the biomass not only acts as a reducing agent, capping agent and template for the growth of nano-copper, but also as a carbon source to cover the nano-copper. The prepared Cu/C nano-hybrid material has a high ratio of diameter-to-thickness. Benefitting from the characteristics of its two-dimensional structure and the advantages of the carbon coating layer, the as-prepared nano-hybrid material shows excellent oxidation resistance and electrical conductivity, which is expected to use as filler for conductive compounds in the field of electronics.

(3) Considering the high diameter-to-thickness ratio, excellent oxidation resistance and electrical conductivity, and that copper itself has good electrical and thermal conductivity and can be used as catalyst for reducing graphene oxide (GO), the as-prepared two-dimensional copper/carbon nano-hybrid material is compounded with graphene to prepare a graphene composite film with enhanced electrical and thermal conductivity. The results show that we have successfully prepared the composite of two-dimensional nano-copper materials and graphene. Two-dimensional nano-copper has played an important role as a catalyst in the thermal reduction of graphene oxide, which is conducive to repair defects of graphene oxide and effectively improve the graphitization degree of reduced graphene oxide (rGO). Benefitting from the good electrical and thermal conductivity of copper, the nano-copper in Cu/rGO composite film also acts as a bridge for electrical and thermal conduction, and furtherly promotes the interconnection of electrical and thermal pathways. Compared with the original

graphene film (rGO), the as-prepared composite film (Cu/rGO-4) has more excellent electrical and thermal conductivity, of which the electrical conductivity is increased by 3 times and the thermal conductivity is increased by 64.9 %. Finally, heat dissipation experiments demonstrate that the enhanced graphene composite film could be used as a thermal management material in the heat dissipation of electronic products.

Key Words: Micro/nano Copper, Micro/nano Carbon, Electronic Packaging, Conductive Interconnection, Thermal Management Materials

目 录

第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 电子封装.....	2
1.2.1 电子封装概述.....	2
1.2.2 电子封装发展趋势.....	3
1.3 电子封装材料.....	6
1.3.1 导电互连材料.....	6
1.3.2 热管理材料.....	11
1.4 本论文的研究目的和内容.....	18
第 2 章 石墨烯负载钯铜纳米颗粒的制备及性能研究	21
2.1 引言.....	21
2.2 实验部分.....	21
2.2.1 实验原料.....	21
2.2.2 PdCu/rGO 的制备	22
2.2.3 材料表征.....	23
2.2.4 电化学性能测试.....	23
2.2.5 化学镀铜性能测试.....	24
2.3 结果与讨论.....	24
2.3.1 PdCu/rGO 的制备与表征	24
2.3.2 电化学性能.....	30
2.3.3 化学镀铜性能.....	32
2.4 本章小结.....	34
第 3 章 二维石墨化碳纳米片的制备及生长机理研究	35
3.1 引言.....	35
3.2 实验部分.....	36
3.2.1 实验原料.....	36
3.2.2 二维石墨化碳纳米片的制备.....	36
3.2.3 材料表征.....	37

3.3	结果与讨论.....	37
3.3.1	二维石墨化碳纳米片的制备和表征.....	37
3.3.2	二维石墨化碳纳米片的生长机理.....	50
3.4	本章小结.....	52
第4章	二维铜/碳纳米杂化材料的制备及性能研究.....	53
4.1	引言.....	53
4.2	实验部分.....	54
4.2.1	实验原料.....	54
4.2.2	二维铜/碳纳米杂化材料的制备.....	54
4.2.3	导电复合物的制备.....	55
4.2.4	材料表征.....	55
4.2.5	抗氧化性能和导电性能测试.....	56
4.3	结果与讨论.....	56
4.3.1	二维铜/碳纳米杂化材料的制备和表征.....	56
4.3.2	二维铜/碳纳米杂化材料的生长机理.....	66
4.3.3	抗氧化性能和导电性能测试.....	69
4.4	本章小结.....	71
第5章	二维纳米铜增强型石墨烯复合膜的制备及性能研究.....	73
5.1	引言.....	73
5.2	实验部分.....	74
5.2.1	实验原料.....	74
5.2.2	二维纳米铜的制备及功能化.....	74
5.2.3	Cu/GO 复合膜的制备.....	74
5.2.4	Cu/rGO 复合膜的制备.....	75
5.2.5	材料表征.....	75
5.2.6	导电性能和导热性能测试.....	75
5.3	结果与讨论.....	76
5.3.1	二维纳米铜的表征.....	76
5.3.2	Cu/GO 复合膜的制备和表征.....	79
5.3.3	Cu/rGO 复合膜的制备和表征.....	82
5.3.4	Cu/rGO 复合膜的性能测试.....	88
5.4	本章小结.....	89

第 6 章 总结与展望.....	91
参考文献.....	95
致 谢.....	117
作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果	121

第 1 章 绪论

1.1 引言

1965 年, Intel 联合创始人 Gordon Moore 指出集成电路上可容纳晶体管的数目每隔 12 个月将增加一倍, 并且这种增长趋势至少维持 10 年^[1]。在 1975 年, 为了使这个预言能够继续持续 10 年, 他将增长周期修正为 24 个月^[2,3]。如图 1.1 所示, 从这个预言提出至今的几十年里, 表现了惊人的准确性, 由此人们常将这个预测称为摩尔定律。现在比较通行的说法是集成电路上可容纳的晶体管数目每隔 18 个月增加一倍, 或者是微处理器的性能每隔 18 个月提高一倍(价格下降一半)^[4]。

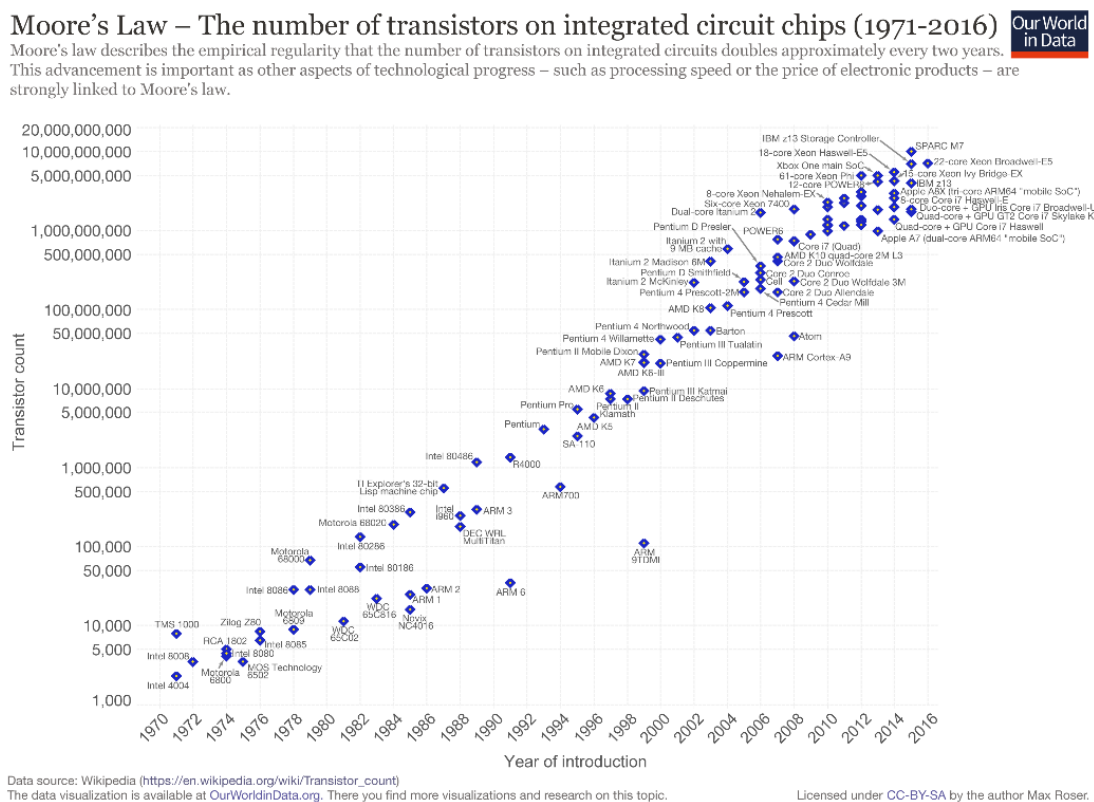


图 1.1 摩尔定律的时间发展图^[4]。

Figure 1.1 The timeline of Moore's law^[4]。

在过去的几十年中, 各种各样的微电子器件层出不穷, 如图 1.2 所示, 从早

期几个房间大的工作站到现在功能多样的可穿戴智能设备,摩尔定律的精准预测给我们的生活带来了巨大变化^[5]。而随着 5G 时代的到来,以及物联网、虚拟/增强现实 (VR/AR)、人工智能 (AI) 等技术的兴起对微电子器件提出了更进一步的要求,现阶段的电子器件正朝着小尺寸、多功能性、高集成化、高可靠性以及低成本的方向发展,摩尔定律的延续性正面临着巨大的挑战^[6]。

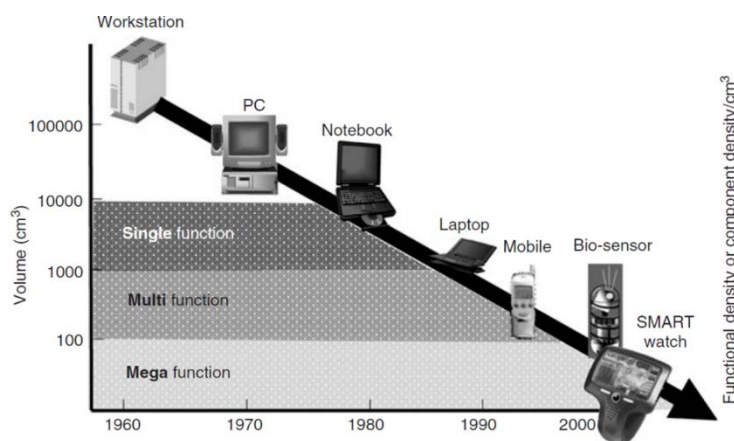


图 1.2 过去几十年中电子器件的发展趋势^[5]。

Figure 1.2 Electronic system development trend for the last decades^[5].

1.2 电子封装

1.2.1 电子封装概述

电子封装是指对电路芯片进行包装以保护电路芯片,使其免受外界环境的影响,并保证电子器件具有一定的机械强度、良好的电气性能和散热性能。广义上来说,其内涵包括四个级别,即零级封装、一级封装、二级封装和三级封装。零级封装是芯片级的连接;一级封装指单芯片或多芯片组件或元件的封装;二级封装指印制电路板级的封装;三级封装指整机的组装。图 1.3 是电子封装的典型示意图,它是芯片和系统之间的重要桥梁。

据报道,微电子学与信息技术 (IT) 的结合,其中包括硬件、软件、服务和应用程序,已经成为一个万亿美元的行业。这一产业一直是科学、技术、工程和先进制造的强大驱动力,最近几十年也成为了美国、日本和韩国等国家的关键驱动产业。在全球万亿美元的市场中,硬件就占据了 7000 亿美元以上,而在这 7000

亿美元中，半导体约占 2500 亿美元，微系统封装（MSP）约占 2000 亿美元。与过去不同的是，占整个 IT 市场 10 % 以上的 MSP 已成为了一项重要的战略性和关键性技术，它决定了最终产品的尺寸、性能、成本和可靠性。因此，对于未来所有的数字融合型电子系统来说，微系统封装是一个主要的制约因素。未来的电子封装所涵盖的技术面极广，涉及到射频技术（RF）、微机电系统（MEMS）、传感器、光子学、机械、物理、化学、化工、材料、电气、自动化、生物等多种交叉技术和学科，是一项复杂的系统工程^[5]。

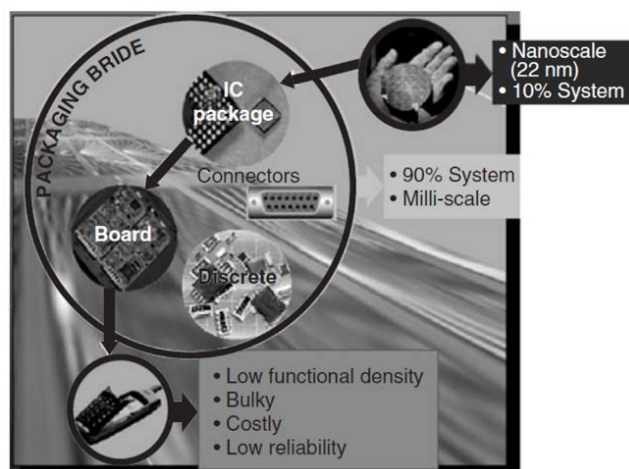


图 1.3 封装在集成电路和系统中的作用^[5]。

Figure 1.3 Packaging is the bridge and the barrier between ICs and systems^[5].

1.2.2 电子封装发展趋势

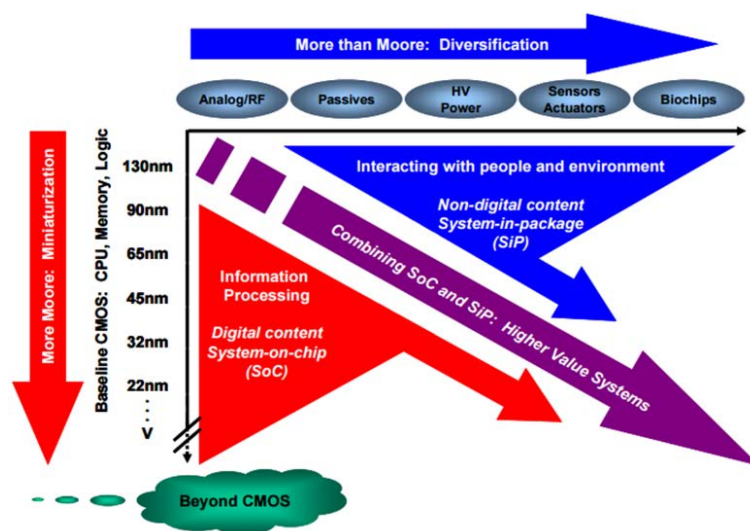


图 1.4 电子封装的发展方向^[7]。

Figure 1.4 Development trends of electronic packaging^[7].

前面提到摩尔定律可能即将失效，其延续性面临着巨大的挑战。为此，人们提出了两个可能的发展方向，如图 1.4 所示。一方面，电子器件继续朝着小尺寸方向发展，称之为“More Moore”，由此发展起来的技术称之为“System on Chip”（SoC），是将具有多个功能的数字组件（例如 CPU、内存、I/O 接口和二级存储等）集成到一个芯片上。另一方面，电子器件朝着多功能方向发展，称之为“More than Moore”，由此发展起来的技术称为“System in Package”（SiP），是将具有多个功能的非数字组件（例如天线、电源、传感器和被动式组件等）集成到一个封装单元里面，由于其涉及到多芯片的堆积和封装，因此也被称为三维层面的摩尔定律。可以看出，SiP 技术在一定程度上是 SoC 技术的延伸，二者进一步结合，实现一种更高级的系统封装技术是最终的发展方向。基于此，佐治亚理工大学封装研究中心（Packaging Research Center）在上个世纪 90 年代中期提出了一种新型的涵盖 SoC 和 SiP 的电子封装技术，并称之为 SoP（System of Packaging，系统级封装）^[8]，如图 1.5 所示。SoP 作为一种新兴的系统级技术，其内涵是将全部具有所需功能的器件、封装体、系统基板等作为一个系统进行封装，其目的是为了实现整个微电子器件的小型化。与摩尔定律将单位面积的晶体管作为预测对象所不同的是，该中心将整个系统的组件作为统计对象，如图 1.6 所示，在最近十几年也表现出强大的预测能力。因此，该中心将这种新兴的技术称为电子领域的第二定律（系统集成角度），和电子领域的第一定律—摩尔定律相对应（芯片集成角度）^[9]。

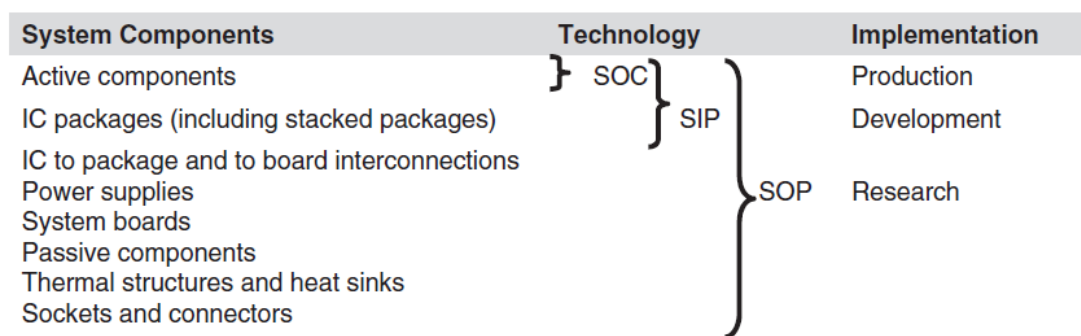


图 1.5 SoP 技术的内涵^[5]。

Figure 1.5 The definition of system on package^[5].

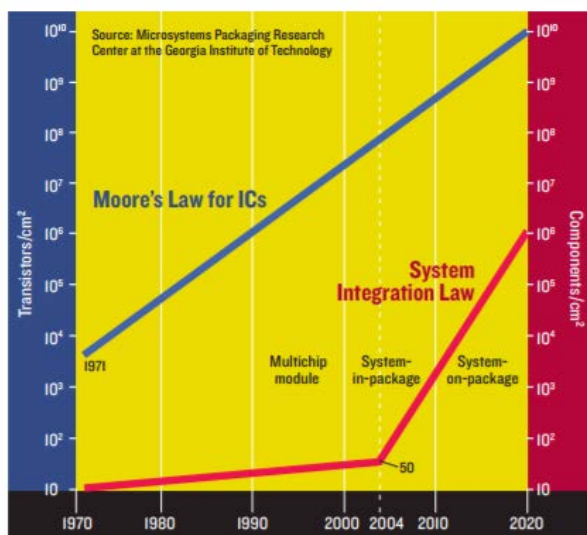


图 1.6 摩尔定律和系统集成定律随时间的变化^[9]。

Figure 1.6 The timelines of Moore’s law and system integration law^[9].

图 1.7 显示了最近四十年小型化封装技术的发展路线图，可以看出系统级封装作为一种新兴技术，其目标也是推动微电子器件向着小尺寸、多功能性、高集成化、高可靠性以及低成本的方向发展，涉及到埋入式芯片和被动组件，纳米级热界面材料和热传输，纳米级组件和电池等。

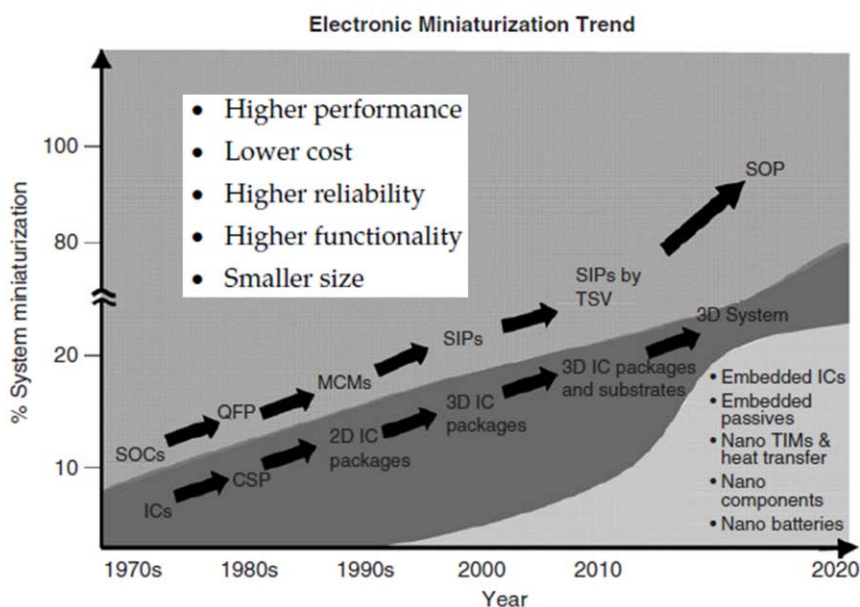


图 1.7 过去四十年小型化封装技术的发展路线图^[5]。

Figure 1.7 Historical evolution of miniaturization technologies during the last four decades^[5].

1.3 电子封装材料

电子封装材料主要包括基板, 框架, 布线, 层间介质, 密封材料等, 其作为实现微电子器件支撑、保护、绝缘、热管理、以及与外界导电互连的重要部分, 严重影响着电子封装技术的发展。为了实现微电子器件小型化、多功能化、高集成化、高可靠性以及低成本的目标, 如何制备和开发出性能好, 成本低, 以及尺寸在纳米级别的电子封装材料是关键。

1.3.1 导电互连材料

1.3.1.1 导电互连概述

电气信号的传输是微电子器件封装的基本功能之一, 和电子封装的三个级别对应, 其涉及到芯片和芯片之间的导电互连, 芯片和基板之间的导电互连, 以及芯片基板和系统内部其它组件之间的导电互连。其中以芯片和芯片之间以及芯片和基板之间的导电互连研究为主。

1.3.1.2 化学镀铜活化剂

化学镀铜作为电子工业的一个重要部分, 能够在绝缘基板上通过化学沉积铜金属层形成导电通路, 起到联通不同元器件或绝缘基板的作用。同时, 其作为一种实现导电互连的重要技术, 在电子封装领域有着广泛的应用, 如在集成电路制造三维硅通孔(3D-TSV)中实现多层芯片的互连, 以及通孔镀(PTH)中实现多层印制电路板之间的导电互连^[10-13]。

不同的应用场景对应不同的工艺, 下文以印制线路板(PCB)应用中的化学镀铜来阐述其一般过程。主要包括前处理、预处理、活化、加速、化学镀铜以及镀后处理, 具体如下^[14]:

(1) 前处理

前处理主要包括钻孔、去钻屑、除油等工序。多层印制板钻孔过程中会产生毛刺和钻屑, 为了获得良好的互连电路, 必须清除孔壁表面脏污(环氧树脂), 才能保证有效的化学镀, 形成导电通路。一般使用浓硫酸或铬酸对基板钻孔进行除屑处理, 使用碱性清洗液对钻孔进行除油处理。

(2) 粗化

粗化即是对拟化学镀的基体表面进行刻蚀。作为预处理的关键步骤,对镀层和镀件之间的结合力影响较大。经过刻蚀后,基体表面会变得粗糙,有效增加了基体与镀层之间的接触面积,从而保证了基体和镀层之间良好的结合强度。

(3) 预浸

预浸的目的是为了防止后续过程中的活化液被基体上的杂质所污染,预浸液一般选用的是盐酸型触媒液,其中包含了除活化剂之外的全部所需化学组分。

(4) 活化

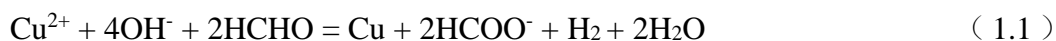
活化作为化学镀最重要的工序,其目的是使非金属基体上吸附一定量的催化剂,为后续化学镀过程提供足量的催化活性中心。在 PCB 工业中,常用的活化方法以胶体钯活化法为主。一般将线路板置于胶体钯活化液中,通过不停的翻转,使得孔内胶体钯的溶液得到更新,进一步的去除孔内的气泡,并最终形成一层均匀的催化活化层^[15]。

(5) 加速

为了缩短工件进入化学镀铜槽之后的起镀时间,一般会用到加速剂进行加速,加速的过程有时也被称为解胶。加速剂通常是较稀的酸或碱溶液,如氟硼酸、盐酸、氢氧化钠等,主要由可溶解或可络合二价锡和四价锡的化学试剂组成,有时还会含有一定的还原剂。加速一般所需时间为 3~5 min,在室温下进行。

(6) 化学镀铜

绝缘基材通过前序处理后,其表面会具有催化活性,通过还原剂的作用使铜离子在其表面还原析出的过程就是化学镀铜,其化学反应方程式如 1.1 式:



可以看出,该反应的实质是一个甲醛氧化的反应。在碱性溶液中,为了避免氢氧根使 Cu^{2+} 发生沉淀,同时为了避免 Cu^+ 形成氧化亚铜和金属铜粉,必须加入一定量的络合剂和稳定剂,如乙二胺四乙酸二钠、酒石酸钾钠、三乙醇胺等。

(7) 镀后处理

一般来说,采用不同的制造工艺,化学镀的后处理过程也会有所不同。研究发现,如果没有经过镀后处理,所得到的化学镀层会很容易被氧化变色,不仅外

观变差,对导电互连也有着不利的影响,所以必须进行镀后处理,以保证镀层的长期稳定性。其处理的一般条件为:在温度 50~60 °C 下,使用低浓度、弱酸性的溶液进行防氧化和抗铜变色处理;接着进行清洗,洗净后的化学镀铜层在不锈钢槽中进一步使用强热风吹干;最后下架并进入到后续工序。

以上化学镀过程中,活化步骤是决定能否实现化学镀铜,以及金属镀铜层质量好坏的先决条件。在这个过程中,活化粒子首先吸附在经过粗化和预浸处理过的绝缘基体上^[16];然后,化学镀液中的 Cu^{2+} 进一步吸附在活化粒子附近;最终, Cu^{2+} 在催化剂的作用下被甲醛或其他还原剂还原成铜颗粒,而形成的铜颗粒通过进一步的自催化反应得到均匀沉积在绝缘基体表面的铜层^[11, 17, 18]。从理论上来说, Cu、Ni、Ag、Au、Pd、Pt 和 Rh 等金属都具有较好的催化活性,可以用作活化液中的活化剂^[19-21],但受限于吸附能力、活化能力、抗氧化能力、抗毒性以及长期稳定性等原因,只有少量的贵金属如 Ag 和 Pd 等被用于化学镀活化液中^[22]。目前,化学镀活化液主要有以下几类:敏化-活化两步法活化液、二价贵金属盐活化液、离子钯活化液、胶体钯活化液等,其中,以 Pd/Sn 胶体活化液的应用最为广泛^[23-25]。Pd/Sn 胶体的结构示意图如图 1.8,内层是金属 Pd 核,中间有一层 Sn^{2+} 离子包覆,在外层吸附一层反离子 Cl^- ,从而基于静电作用防止胶体粒子之间的团聚,实现稳定胶体粒子的作用^[26, 27]。由于 Sn^{2+} 吸附层的存在,活性物质 Pd 无法与化学镀液直接接触,因此在化学镀铜之前需要对吸附在目标基板上的 Pd/Sn 胶体进行一定的解胶处理,以去除表面的 Sn^{2+} ,从而让活性物质 Pd 暴露出来,最终实现铜离子到铜原子的催化还原。但是,由于包覆在 Pd 核表面的 Sn^{2+} 稳定层很容易被氧化,变成带四个电荷的 Sn^{4+} ,使得 Pd/Sn 胶体颗粒之间容易发生团聚而沉淀,对活化剂的长期稳定性极其不利^[28, 29]。同时,从胶体 Pd 的结构示意图可以看出, Pd 核具有实心球的结构,能有效起到催化作用的仅球体表面的一层 Pd 原子,从成本角度来说,单位质量 Pd 的利用效率不高。

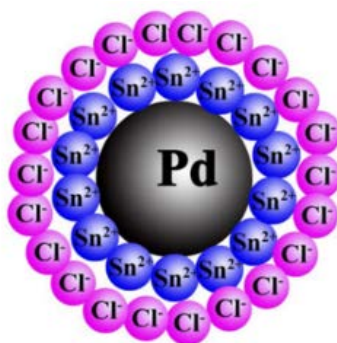


图 1.8 胶体 Pd/Sn 的结构示意图。

Figure 1.8 Typical structure of colloid Pd/Sn.

近年来,为了提高化学镀活化剂的长期稳定性,以及降低生产成本,人们开发出了具有各种特殊结构的 Pd 基或其他金属基的纳米颗粒^[30-33]。例如, Sylvania^[34]等人通过调控 Pd 与 Cu 的摩尔比,使用 PVP 作为稳定剂和保护剂,成功制备出了一种具有长期稳定性的 Pd/Cu 胶体活化剂,研究发现,在 Pd 与 Cu 的摩尔比为 2:1 时,所制备的催化剂表现出了与商业胶体 Pd 相当的催化活性。Lee^[35,36]及团队制备了具有不同尺寸大小的 Ag/Pd 纳米三角形颗粒,也将其用作化学镀活化剂,研究发现,不同尺寸的活化剂对化学镀铜速率有着较大影响,大尺寸的活化剂对甲醛的氧化反应表现出更高的催化活性。Vaskelis^[37]及其团队也成功制备出一种尺寸在 5~100 nm 的 Ag/SnO₂ 颗粒,并将其用作化学镀活化剂,研究发现,所制备的活化剂也表现出了与商业胶体 Pd/Sn 相当的催化性能。

1.3.1.3 导电胶

随着电子封装技术的不断进步,以及微电子器件对更高性能的需求,促进了各种新型导电互连材料的发展^[38]。其中由美国在 1950s 提出的聚合物基导电胶材料是代替焊锡连接的一种无铅材料^[39],它具有工艺步骤简单、生产成本低、工艺温和等优势,使得热敏感基板的应用变为可能。同时,聚合物基导电胶的线分辨率高,可以实现精细间距的制造,更能满足当代微电子器件小型化的需求,因此被广泛应用于电子封装领域的导电互连^[40,41]。

导电胶一般分为两大类,一类是各向异性导电胶 (Anisotropic Conductive Adhesives, ACAs),另一类是各向同性导电胶 (Isotropic Conductive Adhesives,

ICAs), 这两类导电胶都是由聚合物基体和导电填料组成。图 1.9 是各向异性导电胶的应用示意图, 这类导电胶在垂直方向上具有单向导电性能, 由于其导电填料含量通常只有 5~20%, 水平方向上不具有导电通路, 一般通过热压的方式实现微电子器件表面和导电颗粒之间的导通。各向同性导电胶在各个方向上都具有导电性能, 其导电填料的用量通常在 25% 以上。

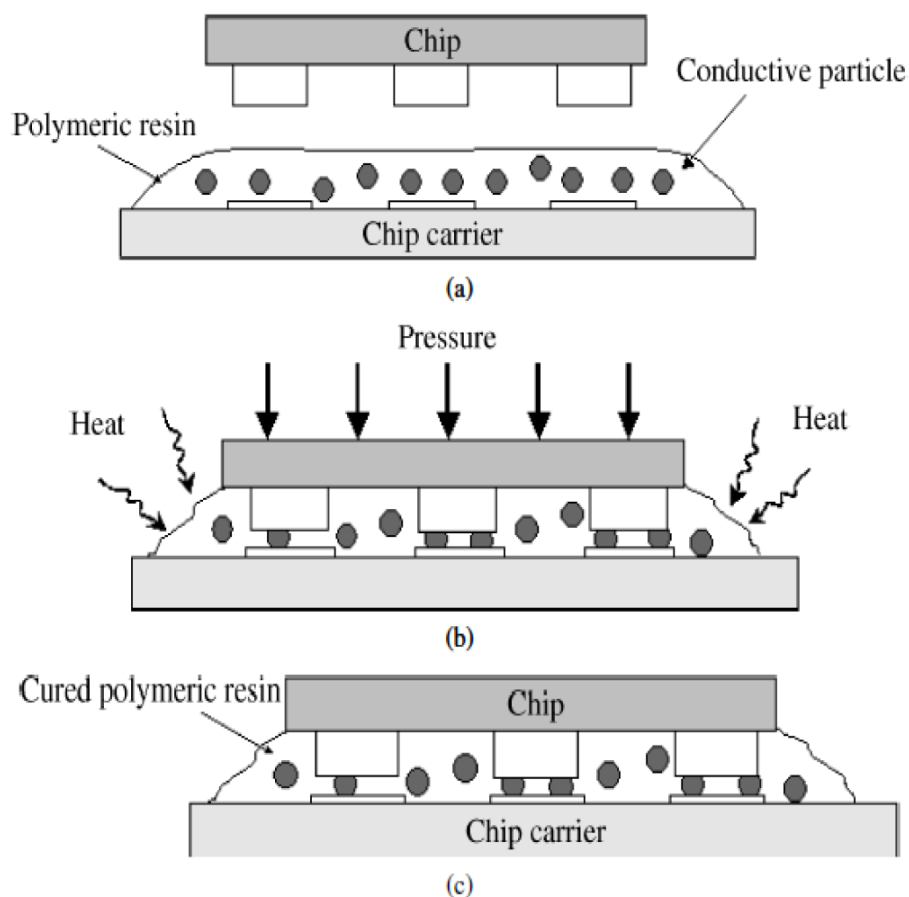


图 1.9 各向异性导电胶的应用示意图^[42]。

Figure 1.9 Schematics illustrating in foring an ACAs joint^[42].

聚合物基体是导电胶的主要组成部分, 它可以是热塑性的, 也可以是热固性的。热塑性导电胶的优点是微电子器件在返修时可以很容易的将互联点拆开, 但是也有很多的不足, 例如粘结性能不足导致热冲击后器件稳定性变差。相反, 热固性导电胶在高温下比较稳定, 接触电阻较低, 因此在实际的应用场合中较为常见, 其典型代表是环氧树脂基导电胶^[43]。

导电填料是导电胶中起导电作用的重要组成部分, 其种类、形貌和尺寸对导电胶的导电性能影响显著。最常用的导电填料是金属颗粒, 如钯、铂、金、银、

铜等。其中 Ag 由于具有高导电性和较好的稳定性，被广泛用作导电胶填料。例如，Lu^[44]等人通过将片状银粉和球状银粉进行混合，成功制备出一种导电性能大幅提升的导电胶，研究发现，球形银粉可以填充到填料的缝隙中，形成更多的有效导电通路，从而降低了整个体系的体积电阻率。但是 Ag 的价格昂贵，因此在上个世纪 90 年代末期，开始使用诸如铜、镍、铝等廉价金属作为导电填料^[45,46]。其中铜具有低电阻率、低成本和很好的电迁移性能，被认为是目前最具应用前景的导电金属填料之一^[47-49]。然而，铜自身抗氧化稳定能力较差，在空气中容易发生氧化而导致其电导率降低，因此，如何制备抗氧化性能强的微纳铜材料成为了其发展和应用的关键。

1.3.2 热管理材料

1.3.2.1 热管理材料概述

在过去的几十年中，电子器件的功率密度不断增加，智能手机和可穿戴设备等微电子器件对缩小芯片尺寸的需求越来越强烈，如图 1.10 所示^[4]。2016 年 Waldrop 在 Nature 杂志中报道摩尔定律可能即将失效^[6]，原因之一是受到纳米级晶体管制造技术的限制，另一个重要原因是电子器件的散热问题。较大的功率密度将会带来更多的发热量，而较小的尺寸则会进一步增加将热量从设备中移除的难度。更为严重的是，散热效率低下可能会导致电子器件的功能完全丧失。电子元件供应商估计，温度每升高 10 °C，器件故障率就会增加一倍，这种现象直接导致了 LED 和 CPU 的预期寿命大大缩短。在这种情况下，有效的热管理解决方案已成为电子器件发展和维护电子器件可靠性的关键。

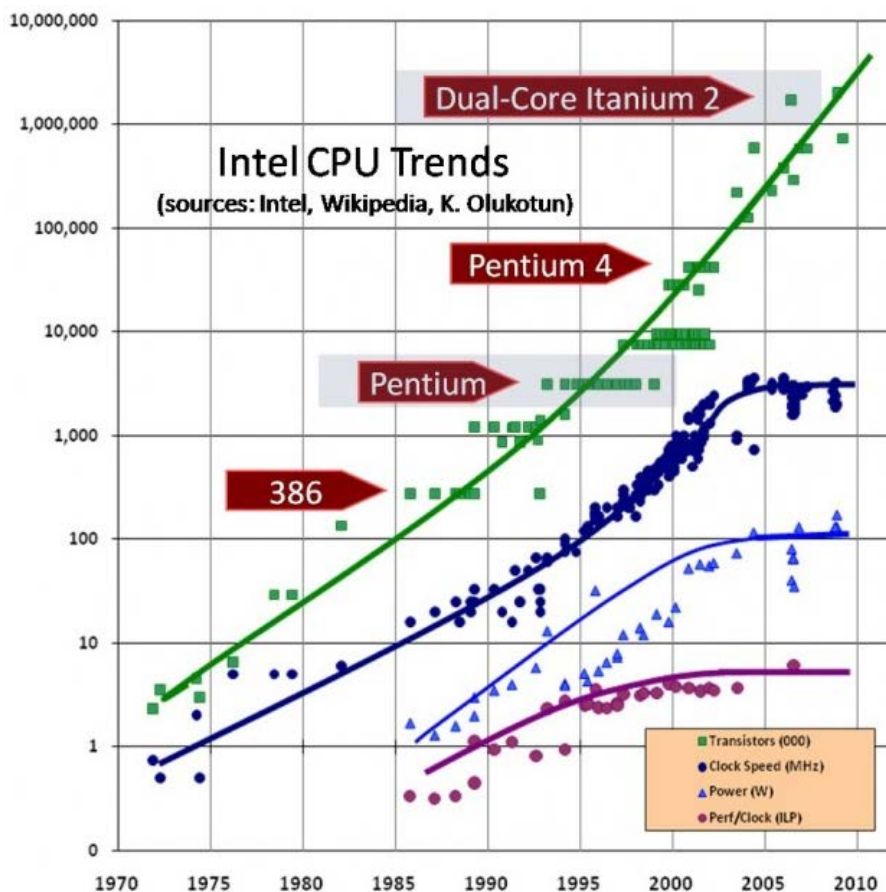


图 1.10 CPU 尺寸的变化趋势图^[4]。

Figure 1.10 CPU scaling showing transistor density, power consumption, and efficiency^[4].

通常来说，电子器件的散热方案可以分为芯片级冷却、封装级冷却和板级冷却三个层次，如图 1.11 所示。芯片级冷却以冷却芯片上亚毫米级的热点为主；封装级冷却是一个散热过程，包括从封装表面到散热器的传导，以及进一步地将热量传递到周围环境；系统级冷却一般被视为从散热器到周围环境的散热过程。表 1.1 总结了典型的散热方法及其使用到的一般材料，其中热界面材料和石墨烯基横向散热膜得到了人们的广泛研究。

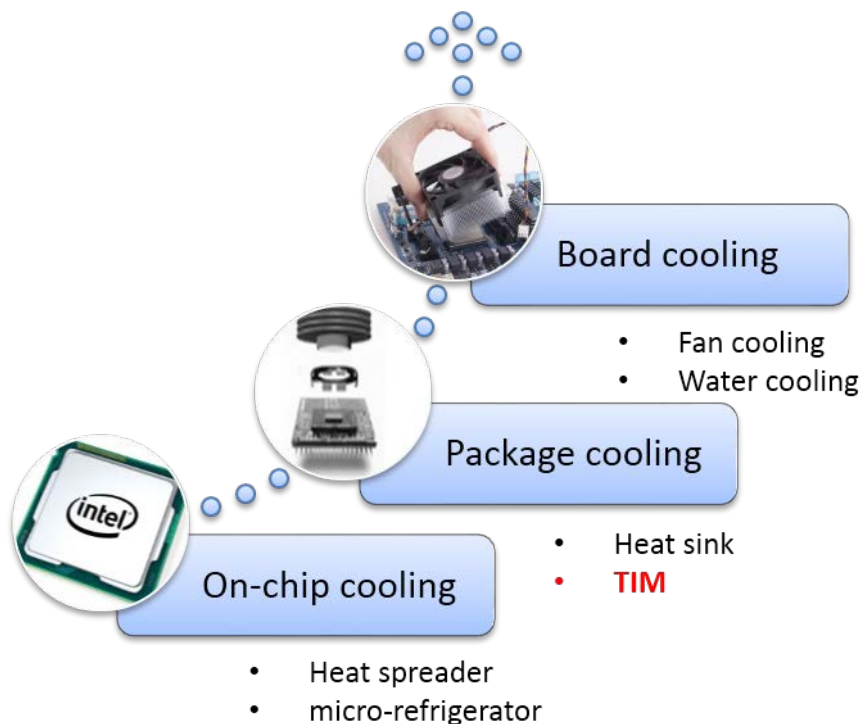

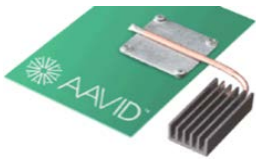

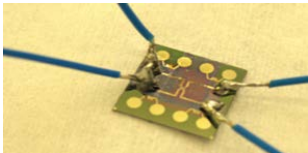
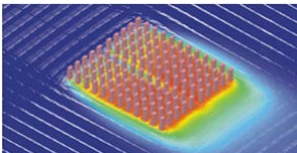

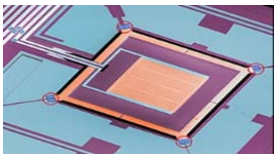
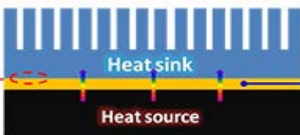


图 1.11 散热方法的分类^[50]。

Figure 1.11 Classification of thermal dissipation methods^[50].

表 1.1 电子器件热管理中典型的散热方案^[50]。

Table 1.1 Typical heat dissipation solutions for thermal management in electronics^[50].

(a) On chip cooling	(b) Package cooling	(c) Board cooling
		
Thermoelectric cooler	Heat pipe	Air cooling
		
Graphene heat spreader	Increase heat sink size	Liquid cooling
		
Micro-refrigerator	Thermal interface materials	

1.3.2.2 热界面材料

现有的微电子器件热管理材料主要有热界面材料和横向散热膜两种。图 1.12 是 PC 中典型的微电子封装，器件利用倒装芯片技术连接到基板上^[51]。通常，散热器和封装之间的界面被认为是控制电子器件散热效率的主要因素。当器件中的两个固体平面接触时，由于固体表面不可避免地存在一定的粗糙度，它们的有效接触面积仅占其面积的 1~2%。界面处的空隙部分主要被空气填充，而空气导热性极差，其导热系数只有 $0.024 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ，相比于一般的导热材料（如金属和碳材料）低了 4~5 个数量级，界面成为了散热通道的瓶颈。因此，为了解决器件的散热问题，需要在界面处使用相应的导热填充材料，又称作热界面材料（TIM）。

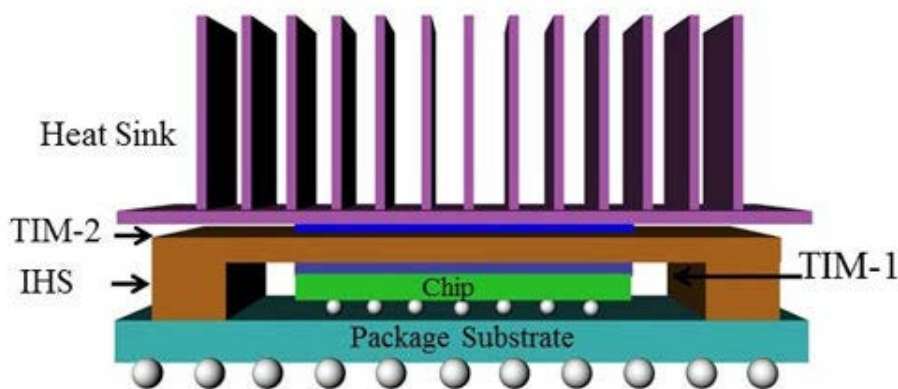


图 1.12 倒装芯片封装的结构示意图^[51]。

Figure 1.12 Schematic illustration of Flip Chip Ball Grid Array package^[51].

为了增强散热并降低接触热阻，需要将界面之间的空隙进行有效的消除^[51-56]。如图 1.13 所示，一般会使用导热系数较高的热界面材料来替代空气，尽管 TIM 无法实现 100% 填充间隙，但仍会增加散热器和芯片之间的接触面积，从而有效地降低热源处的温度。TIM 的接触热阻可以用 1.2 式表示：

$$R_{\text{TIM}} = R_{c1} + \frac{BLT}{K_{\text{TIM}}} + R_{c2} \quad (1.2)$$

其中 BLT 是界面的厚度， K_{TIM} 是 TIM 的热导率， R_{c1} 和 R_{c2} 分别是 TIM 与上下两个固体表面的接触热阻。

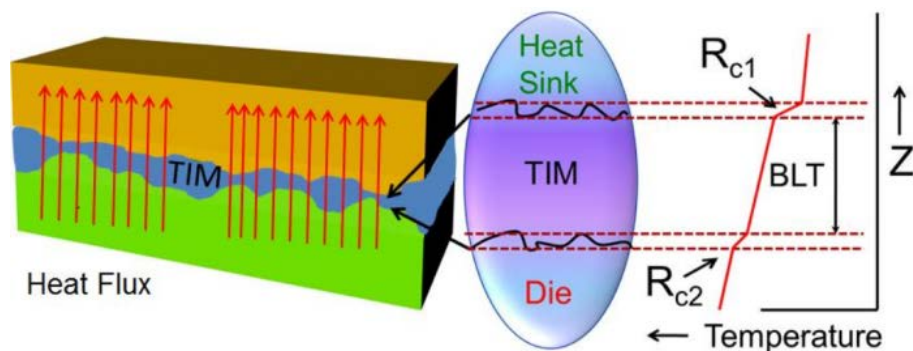


图 1.13 填充在两个固体接触面之间的热界面材料的作用示意图^[57]。

Figure 1.13 Schematic illustration of thermal interface material, which fills the gaps between two contacting surfaces^[57].

从 1.2 式可以知道，TIM 的总热阻主要是界面厚度和 TIM 热导率的函数，而接触热阻主要取决于接触处的表面特性、TIM 流入表面特征的能力以及在接触界面处的声子散射^[53]。通常，总热阻可通过减小 BLT，减小接触热阻并增加 TIM 的热导率来降低，而其中如何提高 TIM 的热导率是关键。

常用的热界面材料主要由两部分组成，即聚合物基体和高导热的填充颗粒。聚合物基体可以是热塑性或热固性的材料（如硅胶^[58]、石蜡^[59]、环氧树脂^[60]等），它们具有较好的力学性能和电绝缘性能，但是本征热导率较低（小于 $1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ）。因此，需要向其中加入各种填充颗粒以提高热导率，如 Al_2O_3 ^[61]、 AlN ^[62]、 SiO_2 ^[63, 64]、 BN ^[65, 66]等。然而这类无机非金属材料的本征热导率仍然不够高，在聚合物中无规则的随机填充难以构建高效的导热通路并获得良好的导热性能。

石墨烯在碳材料中具有最高的面内热导率（见表 1.2）^[67]，常被用作纳米填料来提升聚合物复合材料的热导率^[68-71]。有文献报道，仅需 1% 的填充量，即可将环氧基体的热导率提升 1 倍^[54]。虽然以石墨烯为填料的聚合物基复合材料的热导率已经可以达到 $5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ，同时具有低密度和高柔韧性的特点，但是其导热性能仍难以满足快速发展的微/纳米电子器件的散热需求。如何充分利用石墨烯的高本征热导率成为了这类材料在电子封装热管理中应用的关键。

表 1.2 各种材料的热导率对比。

Table 1.2 Thermal conductivity comparison of general materials.

Material	epoxy	Cu	Ag	graphite	diamond	carbon nanotube	graphene
Thermal Conductivity ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	~0.2	401	432	20-1000	900-2000	1750-5000	~5300

1.3.2.3 横向散热膜

横向散热膜是一类通过在纸基平面上传递热量以消除局部热点温度过高的部件，其特点是具有较高的面内热导率^[72]。它在智能手机、便携式电脑、触摸显示屏和 LED 等电子产品的封装中均有着广泛的应用^[70]。常用的一类横向散热膜是以石墨为原料制备得到的石墨膜，它的热导率通常在 $100\sim 700 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ^[73]，无法满足新一代电子器件的散热需要。聚酰胺石墨化膜是另一类常用的横向散热膜，它是通过聚酰胺膜在高温石墨化的条件下得到的，具有较高的热导率 ($\sim 1000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)。但是制备这类材料需要使用高温石墨化炉，其石墨化温度通常在 $3000 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上，导致了工艺复杂和成本高昂^[74]。

近年来，由石墨烯或氧化石墨烯（GO）制备的自支撑膜具有较高的导热性能、卓越的电学性能和出色的机械性能等特点，引起了人们的广泛关注^[75-77]。通常来说，有数种方法可以得到厚度在微米级的石墨烯膜（GF）^[78-80]。和石墨烯的制备方法类似，石墨烯膜的制备主要包括自下而上和自上而下两大类。自下而上的工艺是利用气态碳源来合成石墨烯膜，称为化学气相沉积（CVD）^[76]；自上而下的方法是通过石墨来获得石墨烯膜，包括直接蒸发法^[81-83]和真空过滤法^[84-87]。

化学气相沉积作为一种自下而上的典型方法，可用于制备厚度可控的高质量石墨烯膜。Ma 及其团队开发了一种分离吸附 CVD（SACVD）法^[76]，在 Pt 基板上生长了高质量的单层石墨烯膜，其晶粒尺寸范围从 200 nm 到 1 mm 。他们发现可以通过调节石墨烯的晶粒大小来调整石墨烯膜的电导率和热导率，这种具有可调节导热导电性能的高品质石墨烯膜，能够直接用于电子、光电和热电等领域。但是，如何从 Pt 基材上成功转移石墨烯膜是个问题，严重限制了这种方法的应用。

因此,采用无基材的 CVD 方法来制备石墨烯膜还有待研究。基于此, Hu 及其团队通过 CVD 和喷涂相结合的方式^[88],成功制备出一种碳纳米管(CNT)/石墨烯复合膜,实现了从 CVD 炉中收集连续合成的可纺 CNT 阵列,如图 1.14 所示,在收集 CNT 阵列的过程中,将氧化石墨烯水溶液喷涂到旋转轴上。复合膜在 2800 °C 下退火后导热系数达到了 $1056 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$,故此可以结合 CVD 和其他简单的技术用于大规模制备高质量的石墨烯膜。由于 CVD 设备复杂,成本依然较高,简单有效的制备石墨烯膜的工艺有待进一步开发。

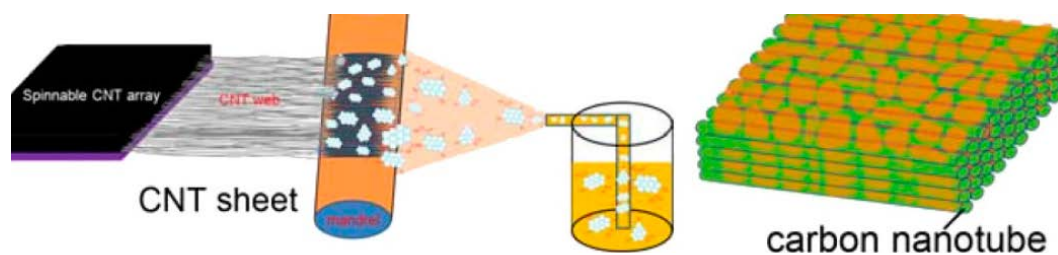


图 1.14 CVD 和喷涂相结合的制备工艺及其获得的 CNT/石墨烯复合膜^[88]。

Figure 1.14 Schematic illustration of CVD with the spray-coating process and the obtained free-standing CNT array/GO composite film^[88].

直接蒸发法是制备石墨烯膜的一种简单有效的方法。将氧化石墨烯溶液倒入具有平底结构的容器中;然后将氧化石墨烯溶液加热到合适的温度使溶剂(通常为水)蒸发,薄膜则留在容器表面;最后通过还原的方法得到还原氧化石墨烯(rGO)膜。其中,化学还原是一种常用的方法,还原剂可以是有机或无机化学品,例如抗坏血酸和 HI^[89-92]。杨等人使用 HI 制备得到 rGO/纤维素复合膜^[93],其面内热导率为 $7.3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。进一步地, Jin 等人对比了使用 HI 和热退火处理两种还原方法^[94],发现热退火处理可以达到更好的还原效果,还原程度比 HI 提升 55%。相对于使用化学试剂将 GO 还原为 rGO,退火处理的热还原法更常用,它具有操作简单和环境污染小的优点,所制备得到的石墨烯具有更高的热导率。例如, Shen 等人将 GO 水溶液倒入到聚四氟乙烯容器中,加热至 50~60 °C 维持 6~10 小时来蒸发其中的水分制备了 GO 膜,将 GO 膜从容器表面剥离下来后,在氩气中 2000 °C 退火处理 1 小时则得到了自支撑的柔性 GF^[82],这种 GF 有着极佳的面内热导率,约 $1100 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。类似的, Chen 等人也利用蒸发法,在液/气界面制备得到了 GF^[83],首先将 GO 的悬浮液通过超声处理剥离得到 GO 片,

离心去除杂质后将 GO 水溶液加热至 80 °C，通过改变加热时间得到了不同厚度的薄膜。事实上，可以将高浓度的 GO 溶液或石墨烯溶液直接涂覆到用于蒸发的基材上，而不是倒入容器中。最近，Peng 等人将 10~20 mg mL⁻¹ 的 GO 悬浮液涂覆在铜箔上，在室温下放置 24 小时将水蒸发得到 GO 膜，依次在 1300 °C 下碳化 2 小时和在 3000 °C 下石墨化 1 小时，待冷却至室温后将 GF 分别在 50 MPa 和 100 MPa 的压力下维持 15 分钟和 30 分钟，最后在 300 MPa 下维持 1 小时得到致密的 GF^[80]。通过这种方法可以很容易地实现低成本大规模的 GF 制备。

与直接蒸发法相比，真空过滤是一种便捷且广泛使用的自上向下的方法。通过控制滤膜孔径的尺寸将石墨烯片留在滤膜上得到石墨烯膜。一般来说，这种方法以石墨为原料，首先通过改进的 Hummers 法来制备得到氧化石墨烯^[95]，然后通过调节 GO 溶液的浓度，过滤得到不同厚度的 GO 膜。使用真空过滤的方法，几分钟即可得到一张 GO 膜，比直接蒸发法要更加简单高效。由于 GO 固有的低热导率，所制备得到的 GO 膜必须通过高温退火还原成 GF。有文献报道，当退火温度为 3000 °C 时可以有效地将 GO 还原为石墨烯，从而得到热导率大幅提高的 GF^[80]，但是如此高的石墨化温度严重阻碍了这种制备方法的推广。

1.4 本论文的研究目的和内容

铜、碳纳米材料由于具有优异的电学、热学、力学等性能，在电子、催化、能源、生物等领域有着广泛的应用。如何利用纳米技术设计和制备功能性的铜/碳基纳米复合材料，并开展其在电子封装领域的应用是本论文的研究重点，围绕这个目的，本论文进行了 4 个方面的研究工作，具体包括：

(1) 在导电互连化学镀铜应用中，胶体钯活化剂存在长期稳定性差和单位质量钯的催化效率较低的问题。我们设计和制备了一种由还原氧化石墨烯纳米片负载的 PdCu 合金纳米颗粒 (PdCu/rGO)。研究了 Pd/Cu 比例对 PdCu/rGO 电催化甲醇氧化反应活性的影响，并进一步研究了 PdCu/rGO 对甲醛氧化反应的催化活性，最后探讨了 PdCu/rGO 在绝缘基材上化学镀铜的实际效果。

(2) 化学镀铜活化剂在使用上工艺复杂，因此我们通过一锅水热的方法设计和制备了一种铜/碳纳米杂化材料，着重研究了杂化材料中石墨化碳纳米片的

结构特点和生长机理，分析了水热碳化过程中原位生成的二维铜的作用，以及生物质作为碳源的普适性。

(3) 以第二个工作制备的铜/碳纳米杂化材料为基础，我们以铜纳米晶为主线，探索了二维铜/碳纳米杂化材料结构特点和生长机理。研究了生物质在铜纳米晶生长过程中的作用机理，同时探讨大规模水热制备铜/碳纳米杂化材料的可行性。最后研究了这种杂化材料的抗氧化性能和导电性能，及其作为导电复合物填料在电子封装领域的应用。

(4) 根据前面两个工作所制备的二维铜/碳的纳米杂化材料的结构特点和优异性能，以及考虑到铜在制备还原氧化石墨烯中的催化作用，我们将铜/碳纳米杂化材料和石墨烯进行复合，制备了导电导热性能增强型的石墨烯复合膜 (Cu/rGO)。研究了二维铜在在氧化石墨烯还原过程中的作用，以及其对 Cu/rGO 复合膜导电导热性能的提升，最后探索了 Cu/rGO 复合膜在电子封装热管理中的应用。

第2章 石墨烯负载钯铜纳米颗粒的制备及性能研究

2.1 引言

化学镀作为实现导电互连的一种重要手段，其在集成电路制程中的通孔镀（PTH）有着广泛应用。传统的化学镀是一个自催化的氧化还原过程，主要工序包括去污、粗化、膨化、预浸、活化、解胶或加速以及化学镀铜等工艺。在整个化学镀工序过程中，活化是最关键的一步^[14]，因为活化步骤是决定能否实现化学镀铜，同时也是决定金属镀层质量好坏的关键因素。从理论上来说，Cu、Ni、Ag、Au、Pd、Pt 和 Rh 等金属都具有一定的催化活性^[19-21,96]，但由于吸附能力、活化能力、抗毒性以及长期稳定性等原因，仅有少量抗氧化性好的贵金属，如 Ag、Pd 等被用于化学镀活化液中^[14, 22]。其中，以 Pd/Sn 胶体活化液应用最为广泛^[23-25]，但是其长期稳定性和单位质量钯的催化效率仍有待提高。

有大量的文献报导将 Pd 与其他相对便宜的金属进行合金化，如 Cr^[97]、Co^[98]、Ni^[99-101]、Ag^[102]和 Cu^[103, 104]等。采用含有便宜金属合金化结构的纳米粒子来代替单贵金属的粒子，不仅可以降低成本，还可以在各组分协同作用下提高电催化剂的电化学活性和长期稳定性^[105-107]。然而，金属纳米颗粒在制备过程中容易出现团聚，引入具有大表面积、良好导电性和对金属强吸附性的支撑材料，可以有效减少纳米颗粒的团聚，从而提高电催化剂的催化效率和稳定性^[108-110]。石墨烯作为一种新兴的二维材料，具有较大的表面积、优异的导电性能和良好的化学稳定性等优点，可以将其作为生长和固定金属纳米颗粒的理想支撑基体^[67, 111, 112]。

因此，本章节我们制备了由还原氧化石墨烯纳米片负载的 Pd/Cu 双金属合金纳米粒子，研究了其作为活化剂的电化学活性和稳定性，同时也研究了其在实际化学镀铜反应中的可行性。

2.2 实验部分

2.2.1 实验原料

高锰酸钾 (KMnO_4), 硝酸钠 (NaNO_3), 五水硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 抗坏血酸 (AA), 二氯化钯 (PdCl_2) 和氢氧化钾 (KOH) 购买自阿拉丁化学试剂有限公司 (中国)。浓硫酸 (H_2SO_4 , 98%), 过氧化氢 (H_2O_2 , 30%), 盐酸 (HCl, 37.0%), 甲醇 (CH_3OH , 99.7%), 水合肼 ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 50%) 和商用钯/碳 (Pd/C) 催化剂购买自国药化工试剂有限公司 (中国)。5 wt% 的 Nafion 溶液购买自阿法埃莎 (中国) 化学有限公司。所有的化学试剂未作进一步的提纯和处理, 均直接进行使用。实验中所使用的去离子水 (电阻率高于 $18.0 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) 由 Millipore 净水系统提供。

2.2.2 PdCu/rGO 的制备

首先进行氧化石墨烯 (GO) 纳米片的制备, 方法是使用天然石墨粉作为原料, 利用改进的 Hummer 方法来进行制备^[113, 114]。使用 5% 浓度的 HCl 溶液将 GO 粗产物重复洗涤数次, 直到使用氯化钡无法检测到硫酸根离子为止。然后, 使用纯水进行离心洗涤至溶液 pH 值约为 6, 离心速度为 8000 转/分钟, 每次离心时间为 15 分钟。最后, 将 GO 沉淀物在 60°C 的真空烘箱中干燥过夜, 得到粉末。将 GO 粉末重新分散于蒸馏水中, 并通过超声处理 (Branson-3500H, 1000 W) 剥离, 形成 1 mg mL^{-1} 的悬浮液, 以备进一步使用。

中间产物还原氧化石墨烯纳米片负载 Cu 纳米粒子 (Cu/rGO) 的制备方法如下: 首先, 将 50 mL 氧化石墨烯溶液 (1 mg mL^{-1}) 与 30 mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 粉末一起置于烧杯中, 超声处理 30 分钟, 并搅拌 60 分钟。然后, 滴加 15 mL 抗坏血酸溶液 (0.1 M), 并搅拌 2 h。之后, 加入 0.5 mL 水合肼, 并将整个溶液转移至 60°C 油浴中加热 6 h。将所制备得到的 Cu/rGO 中间产物, 使用去离子水和乙醇洗涤数次, 并在 90°C 的真空烘箱中干燥过夜。

还原氧化石墨烯纳米片负载钯铜双金属合金纳米颗粒 (PdCu/rGO) 的制备方法如下: 将含有 50 mg Cu/rGO 粉末和 3、6、9 mL H_2PdCl_4 (10 mM) 的水溶液, 置于油浴锅中, 在 80°C 的条件下反应 12 h, 所得到的产物分别命名为 Pd1Cu3/rGO, Pd2Cu2/rGO 和 Pd3Cu1/rGO。将所得到的最终产物使用去离子水和乙醇洗涤数次, 并在 90°C 的真空烘箱中干燥过夜。作为对比, 在没有铜的情况下, 合成了

与 Pd₂Cu₂/rGO 具有相同摩尔数量 Pd 的电催化剂, 命名为 Pd/rGO; 同时, 通过一步共还原法, 制备了负载于还原氧化石墨烯上的 PdCu 双金属合金纳米粒子 (PdCu/rGO-c), 其中 Pd 和 Cu 的摩尔量与 Pd₂Cu₂/rGO 样品相当。

2.2.3 材料表征

使用 AFM NanoScope (R) III 来表征原子力显微镜图像; 使用 FEI Nova Nano SEM 450 来表征扫描电子显微镜图像 (SEM) 和分析 Pd/Cu 元素的摩尔比; 使用 FEI Tecnai G2 F30 表征透射电子显微镜图像 (TEM), 高分辨率透射电子显微镜图像 (HRTEM), 高角度环形暗场扫描透射电子显微镜图像 (HAADF-STEM) 和面元素分析。

所制备样品的晶型分析采用 X 射线粉末衍射仪 (XRD, Rigaku D/MAX 2500) 来表征。通过电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-OES, Perkin-Elmer Optima 7000 DV) 测量电催化剂中金属 Pd 或 Cu 的含量。样品的表面化学组成通过 X 射线光电子能谱法 (XPS, PHI-1800,) 测试。

2.2.4 电化学性能测试

使用电化学工作站 (CHI 760E) 进行相关的电化学性能测试。在三电极体系中, 采用循环伏安法 (CV) 测试所制备得到的电催化剂对甲醇氧化反应 (MOR) 的电化学活性, 测试溶液为 1.0 M KOH 和 1.0 M CH₃OH 的 N₂ 饱和溶液, 扫描速率为 50 mV s⁻¹, 扫描区间为 -1.0 V 至 0.5 V。三电极体系如下: 使用负载电催化剂的玻碳电极 (GCE) 作为工作电极, Ag/AgCl 电极用作参比电极 (RE), Pt 箔 (1.0 cm × 1.5 cm) 用作对电极 (CE)。其中, 工作电极制备方法如下: 用 50 nm α-Al₂O₃ 粉末抛光 GCE, 然后在乙醇中将其超声处理数分钟, 进而用蒸馏水冲洗干净备用。将 4 mg 电催化剂分散于 1 mL 乙醇中, 超声处理 30 分钟得到电催化剂的分散液。将 10 μL 的分散液滴在干燥的 GCE 上, 继续滴涂 10 μL 的 Nafion 溶液 (0.1 wt %), 并置于 55 °C 烘箱中干燥。

为了评价电催化剂的稳定性, 使用计时电流法和循环伏安法对所制备的电催化剂和商业 Pd/C 进行表征。在计时电流测试中测试电压为 -0.2 V, 持续时间 2000 s; 在循环伏安测试中扫描速率为 50 mV s⁻¹, 循环次数为 200 次。

2.2.5 化学镀铜性能测试

使用电化学石英晶体微量天平 (EQCM, CHI 440C) 来表征所制备的活化剂在化学镀铜过程中的速率快慢, 测试时间为 10 min, 工作电极的制备方法与上述电化学测试所用的工作电极一致。在实际的化学镀铜实验中, 选取环氧板和一般的纸张作为基材, 将所制备的 PdCu/rGO 用作化学镀铜的活化剂。考察了两种镀铜情形, 一种是将环氧板浸入活化剂的乙醇分散液中数分钟, 然后将这种经活化剂改性的基材浸入镀铜液; 另一种是使用特定比例的环氧树脂、稀释剂、固化剂、偶联剂和 PdCu/rGO 粉末的混合物制备催化胶, 进而在 A4 纸上进行丝网印刷, 待干燥固化后, 将其浸入到镀铜液中。使用光学相机和扫描电子显微镜 (FEI Nova Nano SEM 450) 表征化学镀铜前后的基材表面形貌变化。

2.3 结果与讨论

2.3.1 PdCu/rGO 的制备与表征

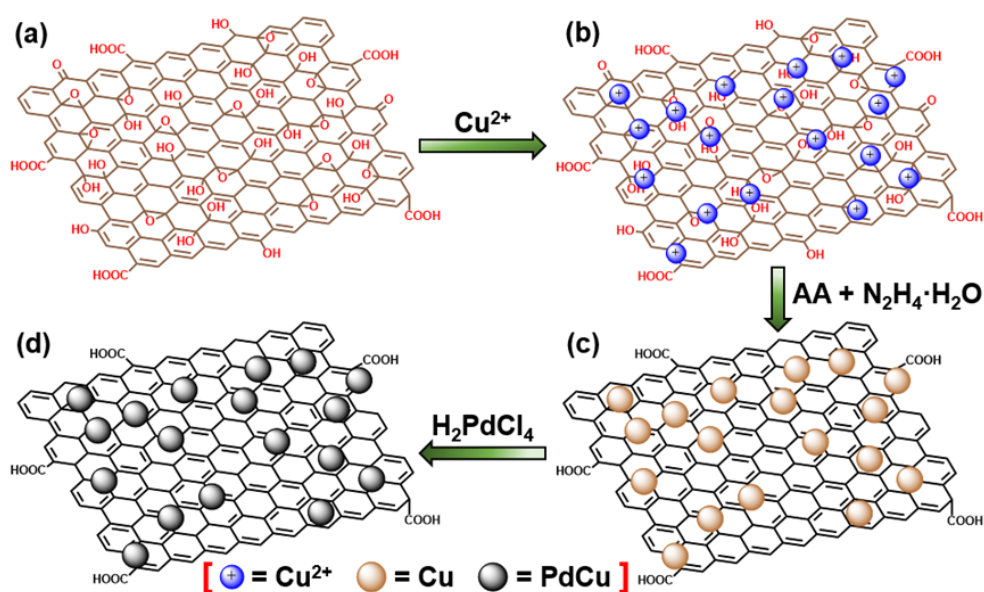


图 2.1 PdCu/rGO 合成过程示意图: (a) 氧化石墨烯; (b) 吸附 Cu^{2+} 的氧化石墨烯; (c) 负载在还原氧化石墨烯上的 Cu 纳米颗粒; (d) 负载在还原氧化石墨烯上的 PdCu 合金纳米颗粒。

Figure 2.1 Schematic of synthesis procedure of PdCu/rGO: (a) Graphene oxide; (b) Graphene oxide absorbed by Cu^{2+} ; (c) Cu nanoparticles supported on reduced graphene oxide; (d) PdCu alloy nanoparticles supported on reduced graphene oxide.

图 2.1 是两步法合成还原氧化石墨烯纳米片负载 PdCu 双金属合金纳米颗粒 (PdCu/rGO) 的制备示意图。首先, 通过改进的 Hummers 方法制备了氧化石墨烯纳米片。然后, 将 Cu^{2+} 吸附到氧化石墨烯纳米片上, 使用还原剂 AA 和 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 还原 Cu^{2+} 得到 Cu/rGO。最后, 将制备得到的 Cu/rGO 通过置换反应与 H_2PdCl_4 反应, 如 2.1 式所示:



在反应过程中, 通过调节 H_2PdCl_4 的量来制备不同 Pd/Cu 摩尔比的 PdCu/rGO 电催化剂, 同时也采用类似的方法制备了 Pd/rGO 和 PdCu/rGO-c 对比样品。

图 2.2 是氧化石墨烯纳米片的形貌表征图。从 AFM 图像可以看出, 我们制备的氧化石墨烯纳米片尺寸在微米级, 厚度约 1 nm, 在 TEM 图中观察到了典型的氧化石墨烯纳米片褶皱的结构, 表明了氧化石墨烯纳米片的成功制备。

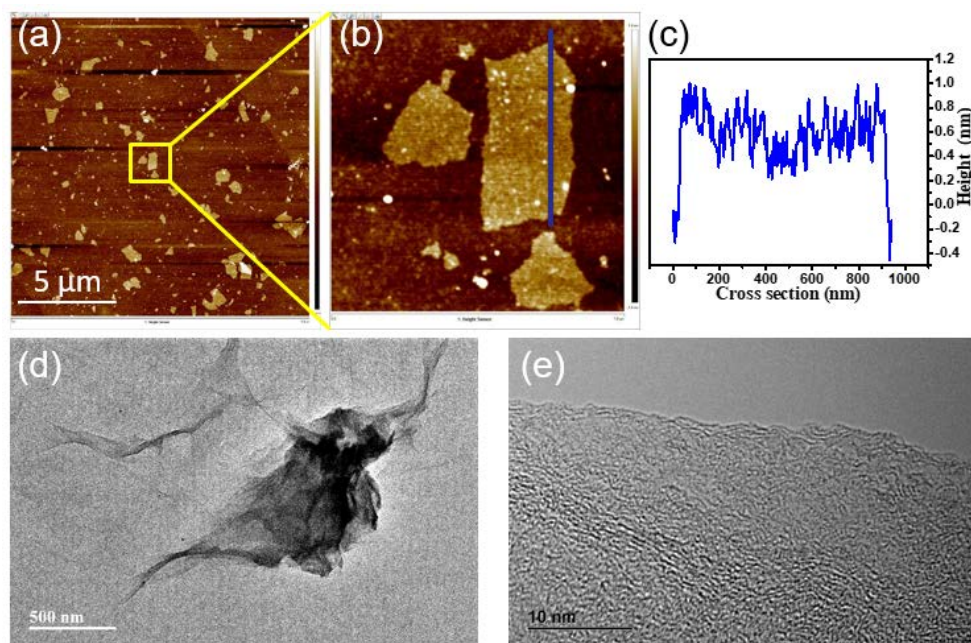


图 2.2 (a, b) 沉积在 Si 衬底上的氧化石墨烯薄片的 AFM 图像; (c) 在 (b) 中的氧化石墨烯薄片的高度轮廓; (d, e) 氧化石墨烯薄片的 TEM 和 HRTEM 图像。

Figure 2.2 (a, b) AFM images of graphene oxide flakes deposited on Si substrate; (c) The height profiles of graphene oxide flake in (b); (d) TEM and (e) HRTEM images of graphene oxide flake.

通过扫描电镜观察了所制备的电催化剂的形貌和微观结构，如图 2.3 所示。在 rGO 纳米片上没有发现明显的纳米颗粒，但 EDS 结果表明，rGO 纳米片上存在 Pd 和 Cu 元素，说明所制备得到的纳米金属颗粒尺寸较小。另外，从图 2.3g-j 中各表所示的结果可以看出，通过调节 H_2PdCl_4 的添加量，成功制备了具有不同 Pd/Cu 摩尔比的电催化剂，并且其摩尔比与它们的初始反应量一致。此外，我们使用 ICP-OES 对每种电催化剂中 Pd 和 Cu 的含量进行了表征，结果如表 2.1 所示，由 ICP-OES 测得的 Pd/Cu 摩尔比与 SEM-EDS 分析的结果一致。

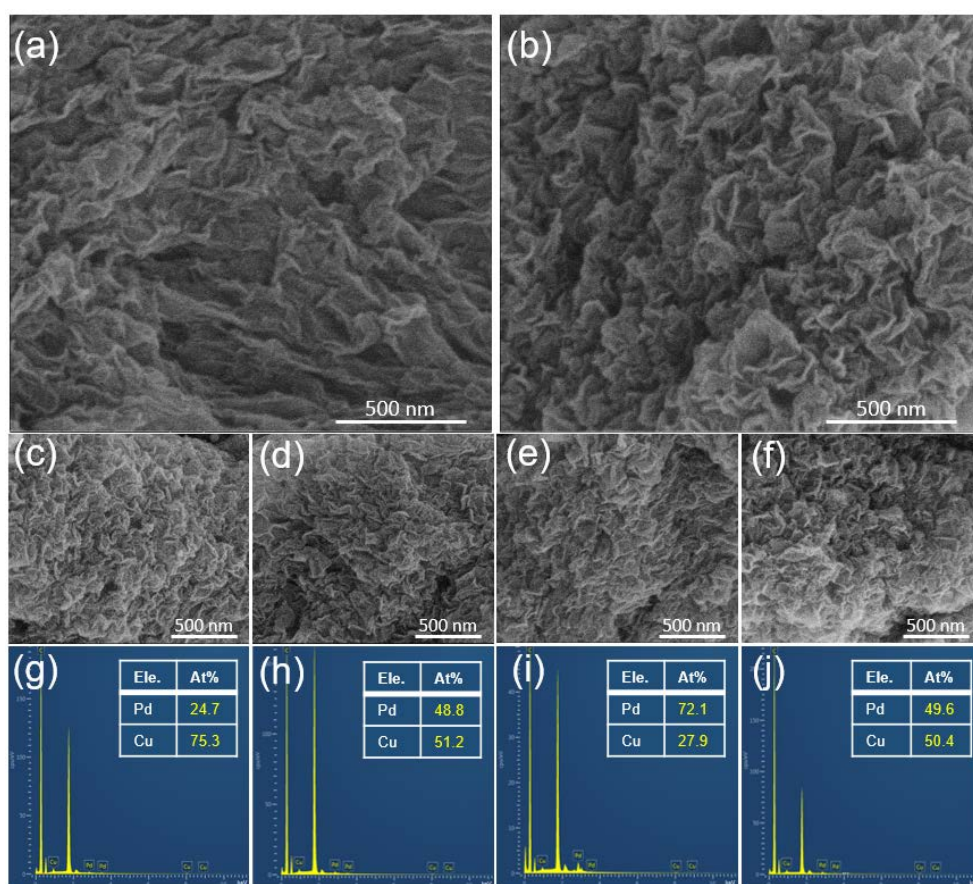


图 2.3 电催化剂的 SEM 图像及相应的 SEM-EDS 元素分析图：(a) Pd/rGO；
(b) Cu/rGO；(c, g) Pd₁Cu₃/rGO；(d, h) Pd₂Cu₂/rGO；(e, i) Pd₃Cu₁/rGO；
(f, j) PdCu/rGO-c。

Figure 2.3 SEM images and corresponding SEM-EDS elemental analysis of the electrocatalysts:
(a) Pd/rGO; (b) Cu/rGO; (c, g) Pd₁Cu₃/rGO; (d, h) Pd₂Cu₂/rGO; (e, i) Pd₃Cu₁/rGO;
(f, j) PdCu/rGO-c.

表 2.1 通过 ICP-OES 测定的催化剂组成。

Table 2.1 Compositions of the electrocatalysts determined by ICP-OES.

Sample	Pd Content (wt %)	Cu Content (wt %)	Mole ratio of Pd:Cu
Pd/rGO	10.8	/	/
PdCu/rGO-c	10.3	6.31	1:1
Pd1Cu3/rGO	5.21	9.68	1:3
Pd2Cu2/rGO	10.1	6.28	2:2
Pd3Cu1/rGO	15.1	3.09	3:1

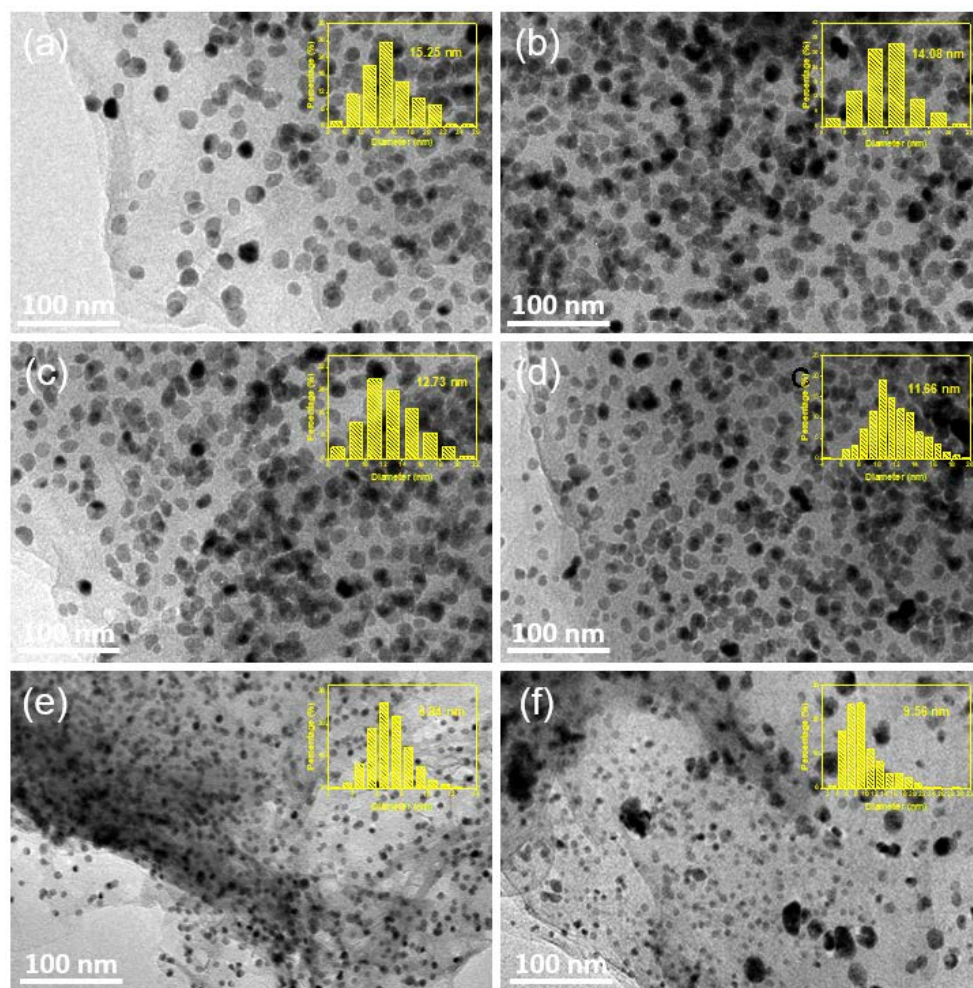


图 2.4 (a) Cu/rGO, (b) Pd1Cu3/rGO, (c) Pd2Cu2/rGO, (d) Pd3Cu1/rGO, (e) Pd/rGO 和 (f) PdCu/rGO-c 的 TEM 图像和相应的粒径分布。

Figure 2.4 TEM images and corresponding particle size distribution of (a) Cu/rGO, (b) Pd1Cu3/rGO, (c) Pd2Cu2/rGO, (d) Pd3Cu1/rGO, (e) Pd/rGO, and (f) PdCu/rGO-c.

为了进一步确定所制备的电催化剂的形貌和结构,使用 TEM 进行了表征,图 2.4 显示了所制备的电催化剂的典型 TEM 图像以及还原氧化石墨烯纳米片上所负载的纳米粒子的大小和尺寸分布。如图 2.4a 所示, rGO 纳米片上 Cu 纳米粒子的平均尺寸约为 15.25 nm。Cu/rGO 与 H_2PdCl_4 反应之后,所得到的纳米颗粒变得更小。如图 2.4b-d 所示, PdCu/rGO 中纳米粒子尺寸均一且分散均匀, Pd₁Cu₃/rGO、Pd₂Cu₂/rGO 和 Pd₃Cu₁/rGO 中纳米粒子的平均尺寸分别为 14.08 nm、12.73 nm 和 11.66 nm。由此可以看出,当 H_2PdCl_4 的量增加时,负载在 rGO 纳米片上的 PdCu 双金属合金纳米颗粒的平均尺寸略微减小。这是由于在铜晶格中引入了更多的 Pd 原子,形成了更多的合金化结构,这在后续 XRD 和 XPS 结果中得到了进一步证明。此外,与通过共还原法得到的 PdCu/rGO-c 相比,通过置换法得到的 PdCu 纳米粒子尺寸更均一,分布更均匀。这主要得益于第一步得到的 Cu/rGO 中铜纳米颗粒具有更均一的尺寸和更均匀的分布,其在第二步置换反应起到了模板的作用。

为了确定是否成功得到合金化结构,通过 HAADF-STEM-EDS 表征了 Pd₂Cu₂/rGO 中 Pd 和 Cu 元素的分布,选取了 rGO 纳米片上包含 2 个纳米颗粒的方形区域进行分析。图 2.5a-d 的结果显示, Pd 和 Cu 两种元素分布均匀,且分布区域完全一致,初步表明双金属合金纳米结构的存在。从图 2.5e 的 XRD 结果可知, Pd/rGO 和 Cu/rGO 两个样品的信号峰,分别与纯 fcc-Pd (JCPDS No. 46-1043) 和纯 fcc-Cu (JCPDS No.04-0836) 一致,而 PdCu/rGO 的 XRD 衍射峰从纯 fcc-Pd 的标准峰略微偏移至纯 fcc-Cu。这是由于 PdCu 双金属纳米结构的形成和 Cu 纳米颗粒的少量暴露,这个结果与他人工作一致^[115-117]。此外, Pd₂Cu₂/rGO 的 HRTEM 图像如图 2.5f 和 g 所示,可以看到明显的周期性晶格条纹,条纹间距离为 0.219 nm,正好对应于 fcc-PdCu 合金的 (111) 晶面间距 (JCPDS No. 48-1551)。以上结果表明,我们成功制备了合金化的 PdCu/rGO 电催化剂。

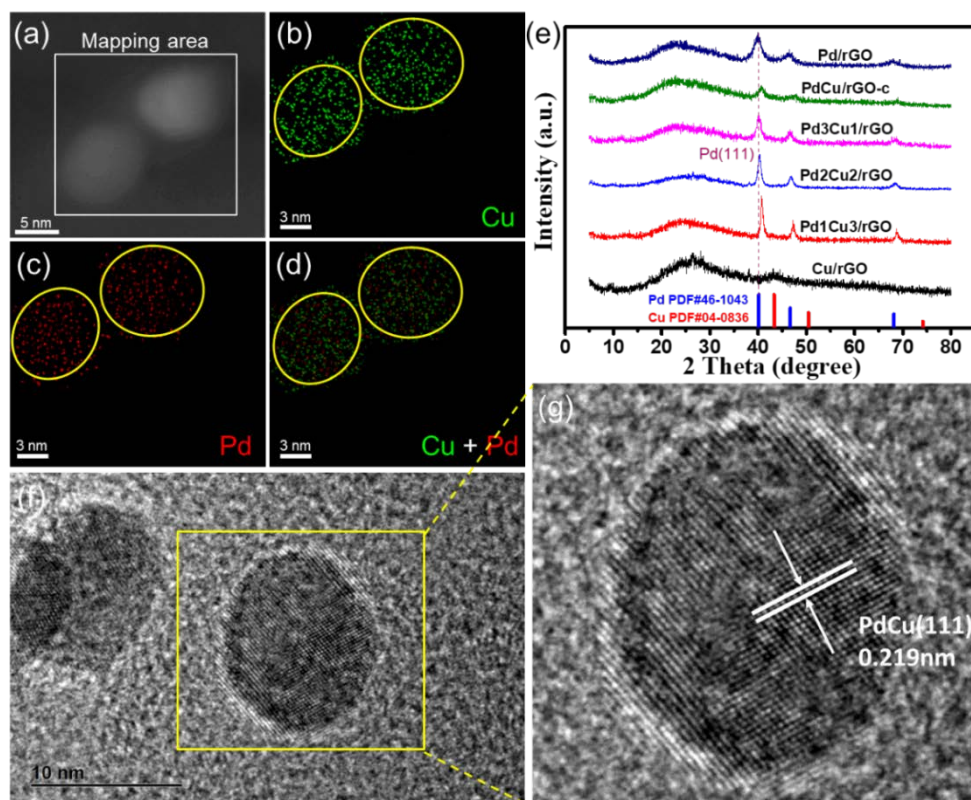


图 2.5 (a) 两个 Pd₂Cu₂/rGO 纳米颗粒的 HAADF-STEM 图像; (b, c, d) Pd₂Cu₂ 纳米颗粒的 HAADF-STEM-EDS 元素分布图; (e) 电催化剂的 XRD 图谱; (f, g) Pd₂Cu₂/rGO 的 HRTEM 图像。

Figure 2.5 (a) HAADF-STEM image of two Pd₂Cu₂/rGO nanoparticles; (b, c, d) HAADF-STEM-EDS mapping image of Pd and Cu element, respectively; (e) XRD patterns of the as-prepared electrocatalysts; (f, g) HRTEM images of Pd₂Cu₂/rGO.

所制备的电催化剂的表面化学组成和元素状态采用 XPS 来表征, 结果如图 2.6 所示, 图谱中出现了很明显的 Pd 3d 和 Cu 2p 两个特征峰, 这与上述 XRD 的结果相吻合。我们选取了商业钯碳作为对比样, 通过计算不同化学态的峰面积, 发现所制备的催化剂中单质价态钯的含量占整个钯元素含量的 75%, 高于对比样的 64%。同时, 相对于商业钯碳样品, 钯的特征峰出现了一定的偏移, 表明所制备催化剂中钯电子结构的变化, 而这个变化正是由铜合金化产生的, 该结果也再次说明钯铜合金化颗粒被成功的合成, 和前文 XRD 及 HRTEM 分析的结果一致。

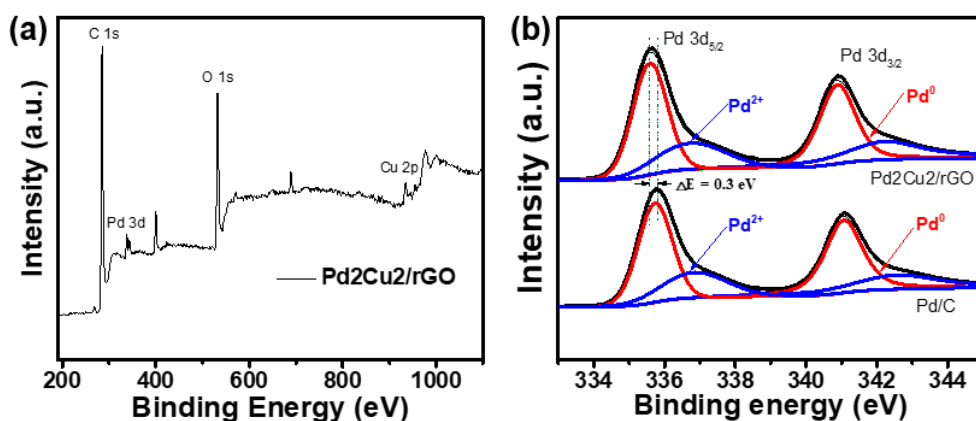


图 2.6 (a) Pd₂Cu₂/rGO 的 XPS 全谱图; (b) Pd/C 和 Pd₂Cu₂/rGO 的 Pd 3d 图谱。

Figure 2.6 (a) XPS survey spectrum of Pd₂Cu₂/rGO; (b) XPS spectra of Pd 3d from Pd/C and Pd₂Cu₂/rGO.

2.3.2 电化学性能

为了表征所制备得到的电催化剂的活化性能,通过甲醇氧化反应(MOR)来评价其催化效率,选用实验室常用的Pd/C样品作为空白对照。如图2.7a和b所示,在碱性介质中的CV曲线出现了两个明显的峰,一般来说,在正向扫描中,可以通过测量峰值电流密度(j)来了解电催化剂的甲醇氧化活性。结果分析后发现,各个催化剂的电催化活性顺序为PdCu/rGO-c < Pd/C < Pd/rGO < Pd₁Cu₃/rGO < Pd₃Cu₁/rGO < Pd₂Cu₂/rGO。另外,与Pd/rGO这种负载单金属纳米粒子的样品相比,合金化的PdCu/rGO的电催化活性要好得多,这是由于合金化的纳米结构对于中毒作用的耐受性更高^[103,118],以及双金属之间具有良好的协同作用^[105-107]。随着Pd含量的增加,Pd₁Cu₃/rGO、Pd₂Cu₂/rGO和Pd₃Cu₁/rGO的电催化氧化电流峰值分别为560、916和750 mA mg⁻¹,Pd₂Cu₂/rGO表现出了最佳的电催化活性。这主要是以下两方面作用的结果:纳米粒子尺寸的大小和双金属合金化的协同效应。当Pd的含量较低时,纳米颗粒的大小是主要的影响因素,因此Pd₂Cu₂/rGO的电催化活性优于Pd₁Cu₃/rGO的样品;当Pd的含量较高时,协同作用将成为主要的影响因素,虽然Pd₃Cu₁/rGO中的纳米粒子比Pd₂Cu₂/rGO小(如图2.4所示),但Pd₂Cu₂/rGO的电化学活性更好。值得注意的是,Pd₂Cu₂/rGO的电催化活性是市售Pd/C的2.49倍,表明该催化剂有着良好的电化学活性。

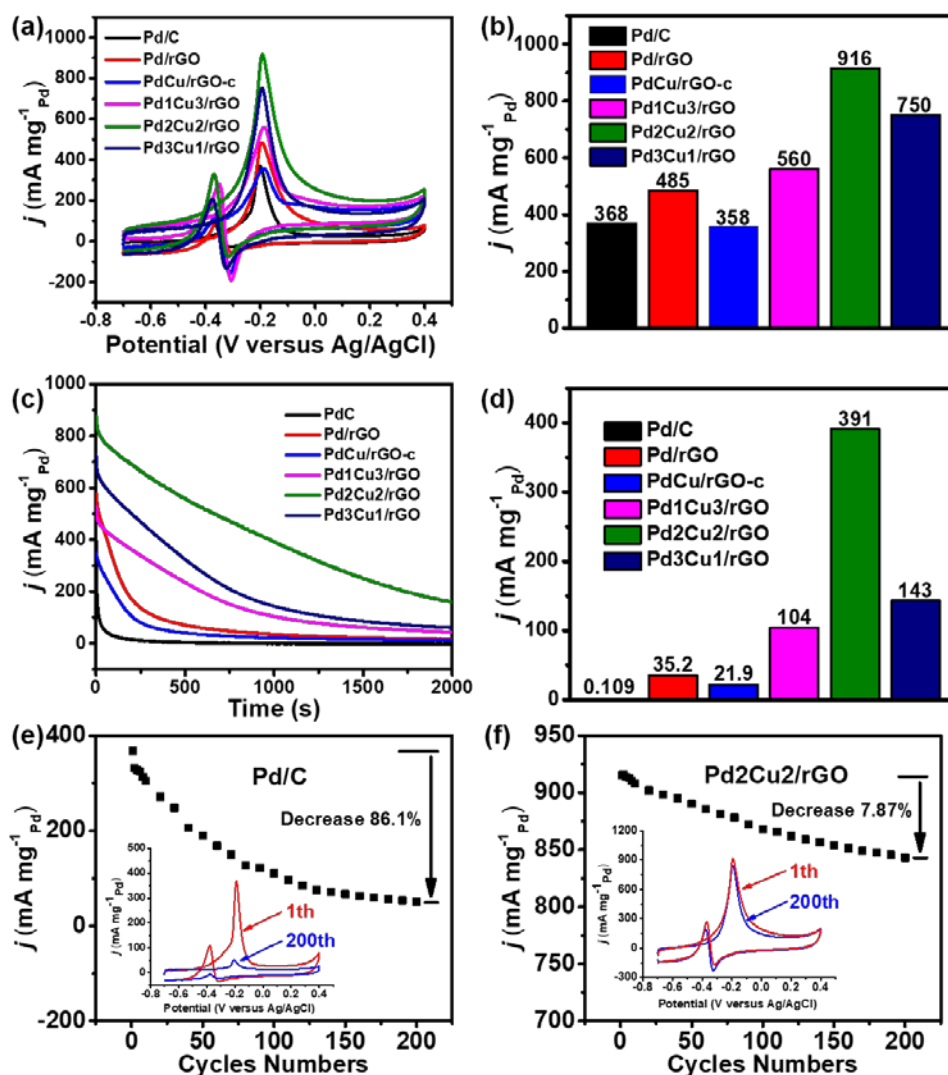


图 2.7 (a) 在 N_2 饱和的 1.0 M KOH + 1.0 M 甲醇水溶液中各个催化剂的 CV 曲线，扫描速率为 50 mV s^{-1} ；(b) 各个催化剂的质量活性；(c) 在给定的 -0.2 V 电势下，各个催化剂的质量归一化计时电流曲线；(d) 图 c 中 1000 s 处各个催化剂的质量归一化活性；

(e, f) Pd/C 和 Pd2Cu2/rGO 在 CV 测试中正向峰值电流随循环次数的变化，

图 e 和 f 中的插图是第 1 和第 200 次 CV 扫描的曲线。

Figure 2.7 (a) CV curves of different catalysts in N_2 -saturated 1.0 M KOH + 1.0 M methanol aqueous solution at scan rate of 50 mV s^{-1} ; (b) The mass activities of different catalysts; (c) The Pd-mass-normalized chronoamperometric curves of different catalysts at a given potential of -0.2 V; (d) Pd-mass-normalized activities of different catalysts at 1000 seconds of chronoamperometric curves in (c); (e, f) Forward peak current as a function of potential scanning cycles of different catalysts, the insets in (e) and (f) are the corresponding 1th and 200th CV curves.

为了研究活化剂的电化学稳定性，在 N_2 饱和的 1.0 M KOH 和 1.0 M 甲醇水溶液中以 -0.2 V 的恒定电势进行 2000 s 的计时电流测试，结果如图 2.7c 所示。

所有样品均表现出电流密度逐渐降低的趋势,但是我们制备的电催化剂的稳定性都优于商用 Pd/C。图 2.7d 进一步显示了各个电催化剂在计时电流测试中 1000 s 时的电催化活性值,可以发现样品 Pd₂Cu₂/rGO 具有最高值。同时,除样品 Pd/C 外,其他电催化剂活性顺序和上述 CV 的测试结果一致,这主要归因于石墨烯材料的支撑作用^[67, 119-121]和钯铜之间的协同化效应^[105-107]。进一步比较了 Pd₂Cu₂/rGO 和 Pd/C 样品在 200 次电势扫描时电氧化峰值电流密度的变化,如图 2.7e 和 f 所示。经过 200 个周期的测试后, Pd₂Cu₂/rGO 的正向峰值电流仅降低 7.87%,远低于商业 Pd/C 的 86.1%,证实了 Pd₂Cu₂/rGO 具有比 Pd/C 电催化剂更好的电化学活性和电化学稳定性。这些结果充分表明石墨烯负载的合金纳米结构具有优异的电化学活性,良好的长期稳定性和较优的成本效益等特点,对改善单位质量钯的催化性能有很好的帮助。

2.3.3 化学镀铜性能

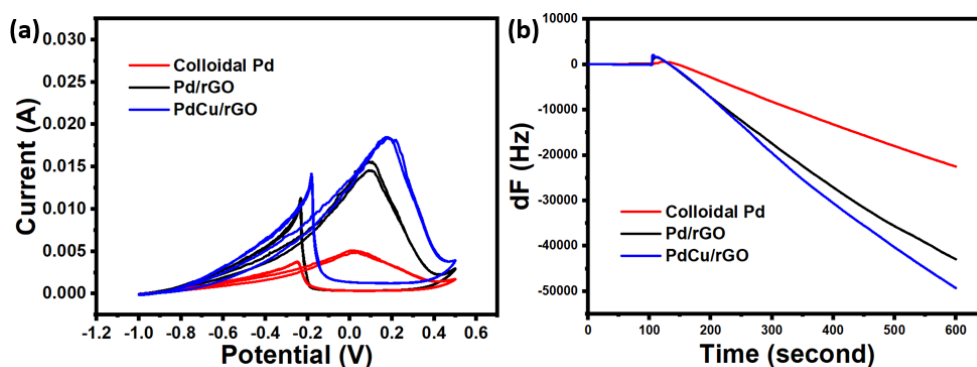


图 2.8 (a) 电催化剂在 1.0 M KOH 溶液中的循环伏安曲线; (b) 镀铜液中电催化剂的 EQCM 曲线。

Figure 2.8 (a) Cyclic voltammety curves of the electrocatalysts in 1.0 M KOH solution; (b) EQCM curves of the electrocatalysts in copper plating bath.

从之前的讨论中,我们可以看出所设计的石墨烯负载以及钯铜合金化结构能够有效的提升单位质量钯的电催化活性。为了进一步的模拟化学镀铜过程,我们使用甲醛进行了相应的 CV 测试,其结果见图 2.8a,从图我们可以更直观地比较催化剂对甲醛的催化氧化活性。所制备的 Pd/rGO 和 PdCu/rGO 的催化活性优于胶体钯。我们进一步使用 EQCM 对各个电催化剂在镀铜液中的化学镀铜过程进行了检测(图 2.8b),结果发现,在测试时间内, Pd/rGO 和 PdCu/rGO 表现出了

更佳活性。

最终，利用所制备的 PdCu/rGO 作为活化剂在环氧板和普通纸张两种基材上进行了实际的化学镀铜实验。如图 2.9a 和 b 所示，在化学镀铜之后，环氧树脂的表面明显沉积上铜层。图 2.9c 和 d 及图 2.9f 和 g 分别是化学镀铜前后环氧树脂表面的 SEM 和 AFM 图像，可以发现，镀铜颗粒沉积均匀，化学镀铜层平坦。

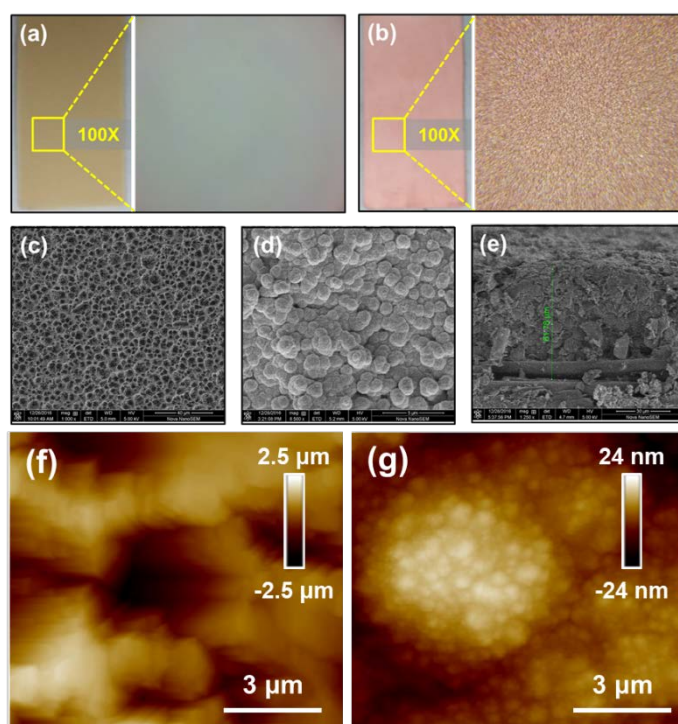


图 2.9 化学镀铜 (a) 之前和 (b) 之后的环氧树脂光学图像；化学镀铜 (c) 之前和 (d, e) 之后的环氧树脂的 SEM 图像；化学镀铜 (f) 之前和 (g) 之后的环氧树脂的 AFM 图像。

Figure 2.9 Optical images of epoxy (a) before and (b) after the electroless copper plating; SEM images of epoxy (c) before and (d, e) after the electroless copper plating. AFM images of epoxy (f) before and (g) after the electroless copper plating.

此外，我们将活化剂与树脂混合，并使用丝网印刷将混合物印刷在 A4 纸上，如图 2.10b 所示，在化学镀铜过程中可以观察到有明显的气泡产生，侧面反应了良好的化学沉积过程，图 2.10c 是化学镀铜之后的效果图，可见铜镀层光亮平整。图 2.10d 的测试结果表明铜镀层的导通性良好，经过进一步的弯曲试验，发现其弯曲 100 次后电阻值基本不变，有着很好的稳定性。以上结果表明所制备的活化剂有着良好的化学镀铜活性，可以有效的制备出导通性良好的图案化导电通路。

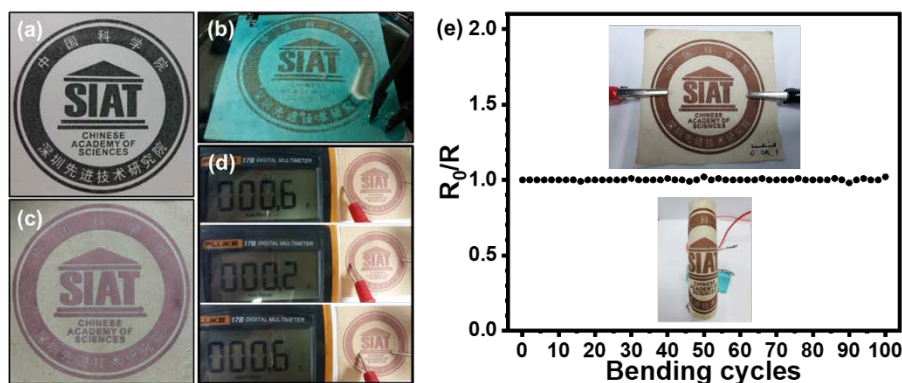


图 2.10 (a) 化学镀铜之前在 A4 纸上丝网印刷的光学图像, (b) 化学镀铜时的图像和 (c) 化学镀铜之后的图像; (d) 电阻测试; (e) 弯曲试验过程的电阻变化。

Figure 2.10 Optical images of screen printing on A4 paper (a) before, (b) when and (c) after electroless copper plating; (d) Resistance test; (e) Resistance change with bending test.

2.4 本章小结

在本章中, 我们成功地制备了一种在还原氧化石墨烯纳米片上负载的 PdCu 合金纳米颗粒 (PdCu/rGO), 通过调节 Pd/Cu 的摩尔比, 实现了不同负载量的 Pd 与 Cu 合金化结构的制备。所制得的 Pd₂Cu₂/rGO 电催化剂具有良好的甲醇氧化反应的催化性能, 其质量活性是市售 Pd/C 的 2.49 倍, 同时, 该催化剂也表现出了更加稳定的电化学活性。这主要得益于双金属的协同作用和引入石墨烯作为支撑材料的优点。通过和胶体钯对比, 所制得的电催化剂对甲醛氧化也表现出了更好的活性。在两种基材上的化学镀铜演示结果表明, PdCu/rGO 能很好地实现绝缘基材上的金属化, 所得到的铜层结构平坦, 金属铜颗粒均匀, 铜层的电阻值低。所制备得到的 PdCu/rGO 具有高均匀性, 良好的长期稳定性, 优异的电化学活性, 和低成本的优点, 表明该材料有望作为化学镀铜活化剂应用于电子封装导电互连中。

第3章 二维石墨化碳纳米片的制备及生长机理研究

3.1 引言

在上一章中,我们提出了一种新型的化学镀铜活化剂氧化石墨烯纳米片负载的钯铜双金属纳米合金化颗粒(PdCu/rGO),发现其可以有效地催化化学镀铜实现导电互连。但是在这个过程中不可避免的要对基材进行活化修饰,才能实现镀铜和导电互连,步骤比较多。那么能否直接制备铜/碳基导电材料,将其应用到导电互连中?本章工作和下一章的工作即是在这种思想指导下开展的,目的是制备一种具有一定抗氧化性能的铜/碳纳米杂化材料,并探索其作为导电胶应用的可能性。在本章中,将首先介绍在铜/碳纳米杂化材料制备时,碳纳米材料的可控制备及其在杂化材料中的具体结构。

在不同尺寸的碳同素异形体中,石墨烯及其他一些二维(2D)碳材料如碳纳米壁^[122],碳片^[123]和纳米石墨片^[124]成为材料科学研究中最热门的领域之一。制备这类2D碳材料有很多种方法,例如化学气相沉积法^[80,122,125,126]、电弧放电技术^[127]、脉冲激光烧蚀^[128]、热解有机化合物^[129-131]以及其它类似的技术^[124]。然而,这些方法均存在一定的缺点,例如需要高温或极端压力的苛刻条件、设备或工艺复杂、成本高昂、环境友好性差等。

水热碳化法(HTC)最早起源于1913年^[132],人们在1932年对其进行了系统的研究^[133],在后续至今的几十年里,该方法已成为制备碳材料的一种重要技术^[134-136]。这种方法一般温度较低(150~350℃),压力较小(自生压力,~1.0MPa),所用的原料多为丰富的可再生材料,因此具有很多优点,如简便、绿色、易于控制、低成本、高附加值、原子经济、碳效率高且二氧化碳负排放^[137-140]等。然而,目前采用这种方法主要制备得到的是块状碳球^[141-143]。为了获得特定的形态,需要添加额外的模板剂(如氧化石墨烯^[144]、MgO^[145]、Mg带^[146]、P₂O₅^[147]等)或者活化剂(如KOH^[148-150])。此外,由于反应温度较低,使用HTC法很难得到石墨化的碳。一般来说,使用生物质制备石墨化碳的热解方法需要高温处理(>2500℃),但如果借助于过渡金属,例如Fe^[136,151-157]、Co^[151,154,158]、Ni^[151,153-158]、

Cu^[157, 159, 160]、Mn^[151, 153]、Cr^[158]和 Mo^[157]等, 在低于 1000 °C 的温度下即可实现催化石墨化^[161]。同样的, 以这种方法制备的碳材料也多以球型结构为主, 很难获得具有特定形态的碳材料。目前也未见有报道关于在水热条件下实现催化石墨化的工作。

在本章节中, 我们设计了一种在低于 300 °C 条件下, 以植物叶片作为碳前驱体的一锅水热碳化法来制备二维多层石墨化碳纳米片。在制备过程中, 原位生成的具有二维结构的纳米铜有着重要的作用, 它是制备这种碳材料的模板剂和催化剂。

3.2 实验部分

3.2.1 实验原料

五水硫酸铜 (CuSO₄·5H₂O) 购买自阿拉丁化学试剂有限公司 (中国), 乙醇 (C₂H₅OH, 99.7 %) 购买自国药化工试剂有限公司 (中国)。所有的化学试剂未作进一步的提纯和处理, 均直接进行使用。实验中所使用的去离子水 (电阻率高于 18.0 MΩ cm) 由 Millipore 净水系统提供。在中国南方收集发财树 (也被称为金钱树, 英文名称为 *Pachira aquatica* Aubl) 的新鲜树叶, 并用去离子水和乙醇洗涤数次, 再将其置于 60 °C 的真空烘箱中, 干燥过夜后备用。

3.2.2 二维石墨化碳纳米片的制备

通过水热碳化法合成二维石墨化碳纳米片。先将 0.30 g CuSO₄·5H₂O 溶解在 40 mL H₂O 中, 向其中添加 0.05 g 干燥的叶子, 然后将上述混合物转移到 50 mL 的不锈钢高压反应釜中, 并在 150~300 °C 烘箱中恒温反应 24 小时。待水热反应结束冷却至室温后, 去除树叶, 收集所制备的产物, 用去离子水和乙醇离心洗涤数次, 在 65 °C 的真空烘箱中干燥过夜以备用。在 150、200、250 和 300 °C 下合成所得到的产物分别命名为 Product-1, Product-2, Product-3 和 Product-4。进一步地, 将所制备的产物与稀硝酸充分反应, 用去离子水洗涤数次后即得到二维碳纳米片。和 150、200、250 和 300 °C 温度下合成的产物对应, 将获得的碳纳米片分别命名为 CS-1, CS-2, CS-3 和 CS-4。同时为了进行对比, 在 150、200、250

和 300 °C 的温度下也进行了不添加 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的水热实验。另外, 与 300 °C 的水热反应相同的条件下, 以发财树的叶柄和竹叶来替代发财树叶, 相应地将获得的产物分别命名为 Product-5 和 Product-6, 由此获得的碳纳米片分别命名为 CS-5 和 CS-6, 产物处理方法同上。

3.2.3 材料表征

使用 AFM NanoScope (R) III 来表征原子力显微镜图片, 使用 FEI Nova Nano SEM 450 来表征扫描电子显微镜图像 (SEM) 和分析 Cu/C 元素的含量和分布, 使用 FEI Tecnai G2 F30 表征透射电子显微镜图像 (TEM), 高分辨率透射电子显微镜图像 (HRTEM)。所制备样品的晶型分析采用 X 射线粉末衍射仪 (XRD, Rigaku D/MAX 2500) 来表征。样品的热重分析 (TGA) 在 TA Instruments Q600 上进行, 条件为空气气氛下以 $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 的速率升温。样品的元素分析 (EA) 在高通量元素分析仪 (Elementar, GmbH) 上进行。使用 X 射线光电子能谱 (XPS, PHI-1800) 来表征氩离子刻蚀 0、10、30、50、70 s 后样品表面铜和碳元素含量的相对变化。拉曼光谱使用 Horiva LabRam HR-800 光谱仪进行测试。

3.3 结果与讨论

3.3.1 二维石墨化碳纳米片的制备和表征

如图 3.1a 所示, 选取发财树的天然新鲜叶片作为碳前驱体, 石墨化碳纳米片的制备过程如图 3.1b 所示, 整个反应过程简单、温和、绿色。在水热反应 24 h 后, 可以很简单地将叶片去除, 分离得到固体产物 (图 3.1c)。所得产物的晶体结构初步通过 XRD 进行了分析, 如图 3.1d, 在 43.3° 、 50.4° 和 74.1° 出现明显的衍射峰信号, 分别对应于面心立方铜 (fcc-Cu, JCPDS No. 04-0836) 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面。与标准 Cu 的 XRD 数据进行对比, 所制备产物的 (111) 信号峰相对于 (200) 信号峰的强度高出 7.48 倍, 表明所得产物中铜晶体具有择优的晶面取向。值得注意的是, 一般文献采用 HTC 方法得到的产物在 $10\sim 20^\circ$ 区间有非晶碳的信号峰^[141, 142], 而在图 3.1d 中出现了一个位于 $20\sim 35^\circ$ 之间的宽信号峰, 其对应于石墨 (002) 晶面的衍射, 表明所制备的产物中具有石墨碳的结

构，而这种情形通常出现在 500 °C 以上的热解反应中^[141-143]。我们经过分析认为这可能是由于产物中铜具有较高程度的 (111) 晶面取向而引起的，这种特殊的铜结构在石墨化碳的形成中起着重要的作用，下文将进行进一步的讨论。

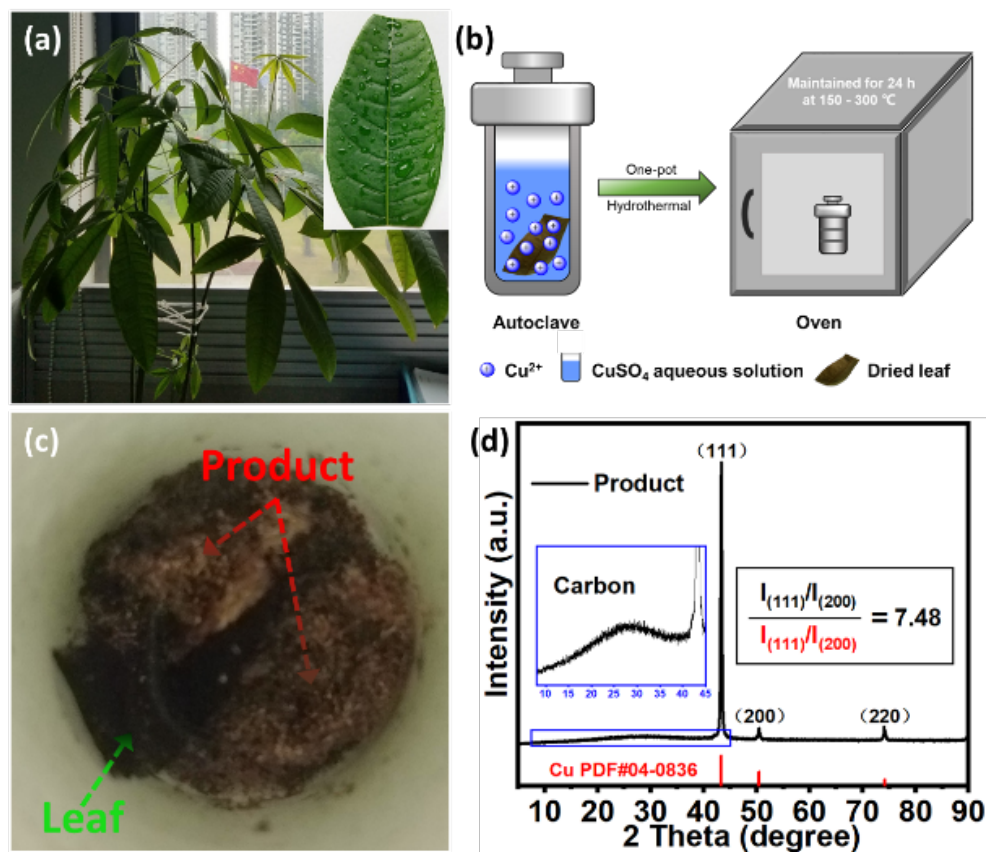


图 3.1 (a) 发财树的光学图像，插图显示了用于制备的新鲜叶子；(b) 制备流程示意图；在 300 °C 下制得的产物的 (c) 光学图像和 (d) XRD 曲线。

Figure 3.1 (a) Optical images of provision tree. The insert shows a typical fresh leaf used for the synthesis; (b) Schematic diagram of the synthesis procedure; (c) Optical images and (d) XRD pattern of the product prepared at 300 °C.

首先使用 SEM 对水热产物的形貌进行了表征。如图 3.2a-c 所示，当水热反应温度为 300 °C 时，所得产物 (Product-4) 表现出典型的二维结构，并且在其表面可以看到一些明显的褶皱结构。通过进一步的 EDS 分析确定了水热产物是由铜和碳两种元素组成 (图 3.2d-g)。图 3.2h 和 i 是 Product-4 的 HRTEM 图像。由图可知铜被碳所覆盖，进一步放大可以观察到碳的精细结构，同时发现有明显周期性晶格条纹的区域，其晶格条纹间距为 0.33 nm 和 0.21 nm，分别对应于石墨 (002) 晶面和铜 (111) 晶面，这与先前的 XRD 结果一致，即水热产物是由铜

和石墨化碳组成。当水热反应温度为 150、200 和 250 °C 时，在反应产物中也可以观察到类似的二维结构和褶皱，如图 3.3 所示。

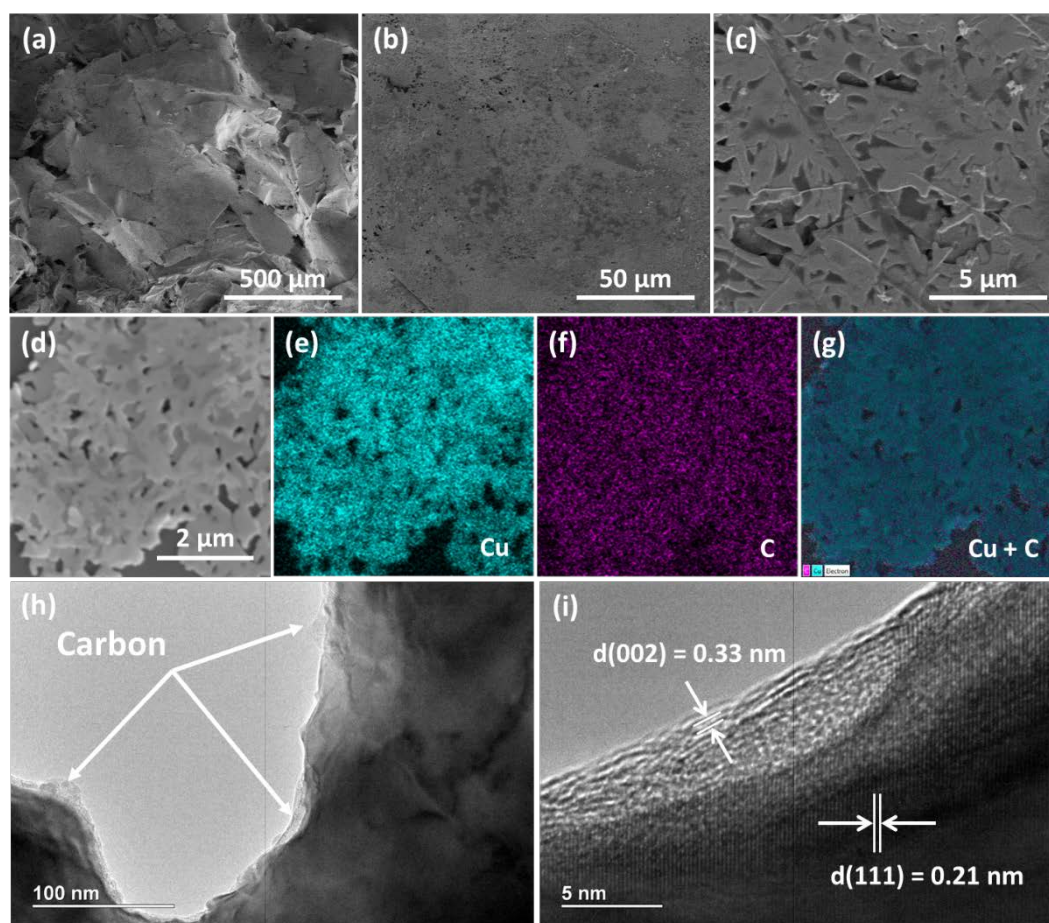


图 3.2 (a-c) 在 300 °C 的温度下具有不同放大倍数的水热产物的 SEM 图像；(d) 产物的 SEM 图像和相应的 (e-g) 元素分布图；(h, i) 产物的 HRTEM 图像。

Figure 3.2 (a-c) SEM images with different magnification of hydrothermal product under the temperature of 300 °C; (d) SEM image and corresponding (e-g) EDS mapping images; (h, i) HRTEM images.

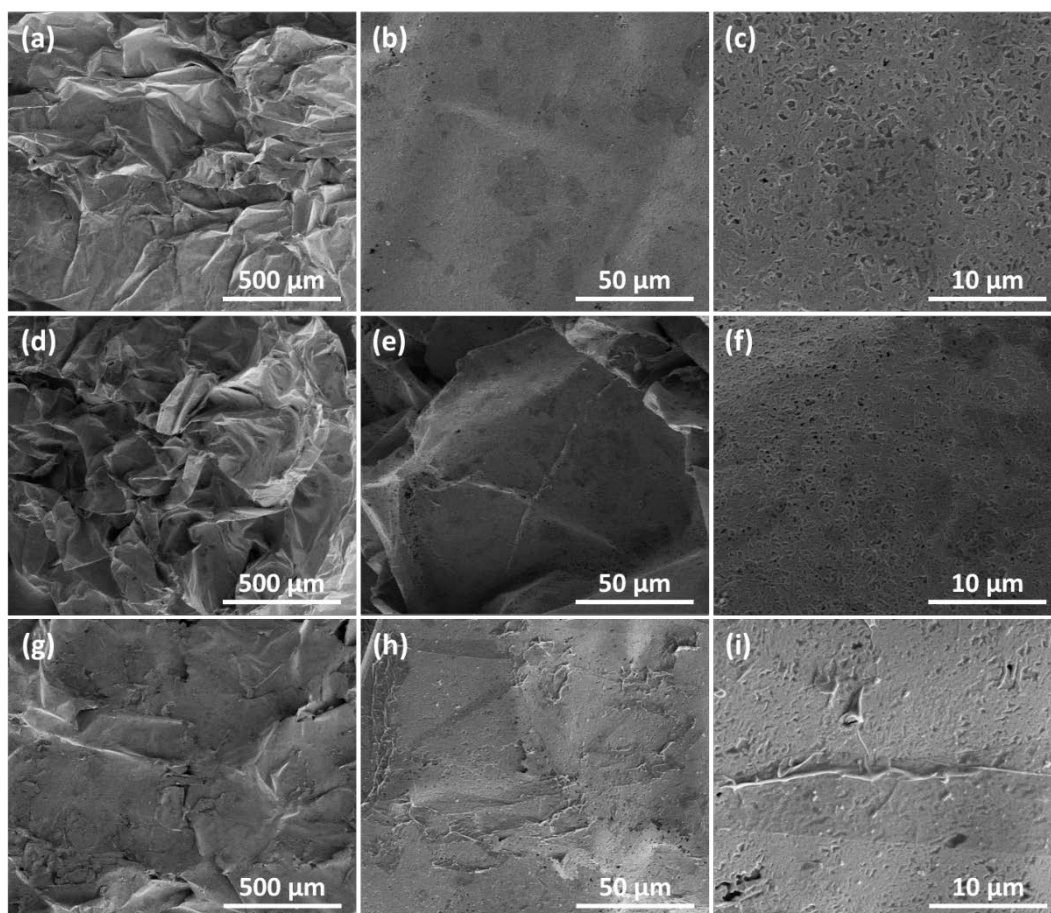


图 3.3 在不同水热温度下制备的产物的 SEM 图像：(a-c) 150 °C；(d-f) 200 °C；
(g-i) 250 °C。

Figure 3.3 SEM images with different magnification of the products prepared at different temperatures: (a-c) 150 °C; (d-f) 200 °C; (g-i) 250 °C.

随后采用 SEM-EDS 分析了不同水热反应温度下各产物的元素组成(图 3.4)，可见各个产物均由铜和碳两种元素组成。随着温度的升高，产物的碳含量增加，Product-1 至 Product-4 的 C/Cu 质量比分别为 0.08、0.16、0.29 和 0.43。由于 SEM-EDS 分析的信号主要来自样品表面，因此我们进一步使用热重分析和元素分析来确定每种产物中更准确的碳含量。对于纯铜和纯碳样品的 TGA 曲线，其重量变化分别为 125 % 和 0 %，如图 3.5b 所示。因此可以将每种产物的最终重量变化除以 125 %，从而得出产物中铜和碳的含量(图 3.5a)。据此分析可以得出四种产物的碳含量分别为：0.45 %、1.61 %、1.99 % 和 3.08 %。由元素分析得出的产物的碳含量与热重分析的结果基本一致(表 3.1)。然而，TGA 和 EA 的结果远低于 SEM-EDS 测得的数值，这可能是由于碳元素主要分布于产物的表面。

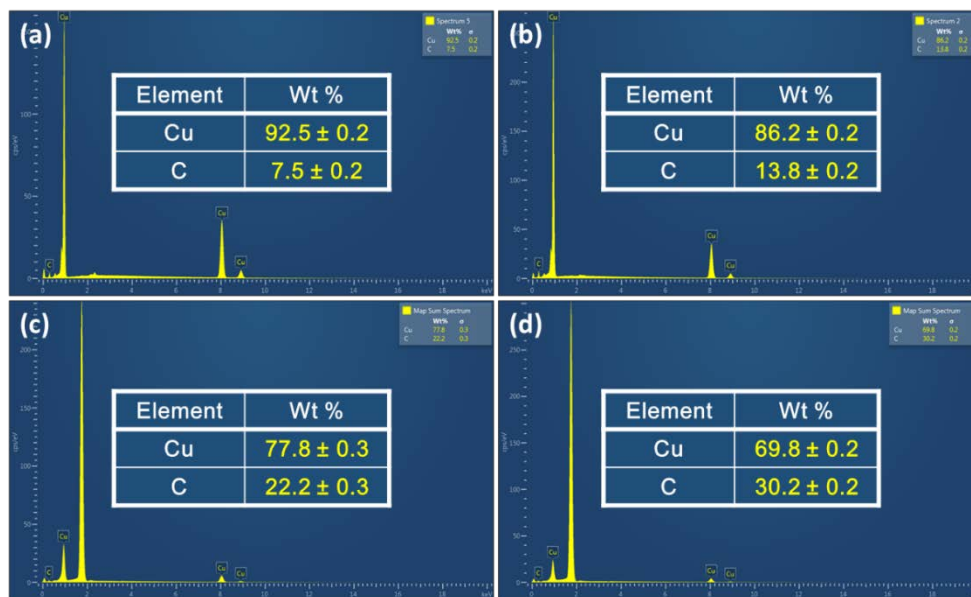


图 3.4 在不同温度下制备的水热产物的 SEM-EDS 分析：(a) 150 °C；(b) 200 °C；
(c) 250 °C；(d) 300 °C。

Figure 3.4. SEM-EDS analysis of the hydrothermal products under different temperatures:
(a) 150 °C; (b) 200 °C; (c) 250 °C; (d) 300 °C.

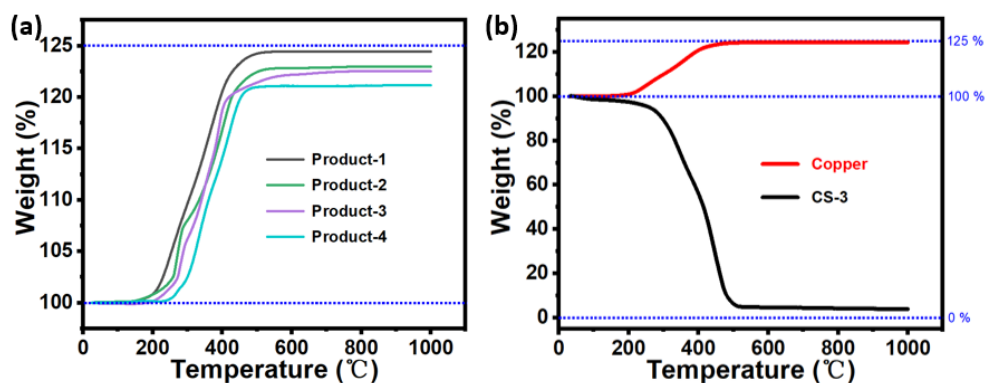


图 3.5 (a) 各个水热产物的 TGA 图；(b) 铜和 CS-3 样品的 TGA 图。

Figure 3.5 (a) TGA curves of different products; (b) TGA curves of copper and CS-3.

表 3.1 由 TGA 和 EA 确定的水热产物的碳含量。

Table 3.1 Carbon contents of hydrothermal products determined by TGA and EA.

Sample	TGA (wt %)	EA (wt %)
Product-1	0.45	0.41
Product-2	1.61	1.58
Product-3	1.99	1.92
Product-4	3.08	3.04

为了研究碳元素在产物中的分布,以 Product-3 为例,采用 X 射线光电子能谱表征了氩离子蚀刻 0 s、10 s、30 s、50 s 和 70 s 后产物表面铜和碳元素的含量变化。如图 3.6 所示,碳元素的信号在蚀刻后变弱且趋向于消失,而铜元素的信号在刻蚀后变强且趋向于稳定,说明表层中碳元素的相对含量更高。因此,通过以上分析可以得知,所制备得到的产物是一种具有二维结构的铜/碳杂化物,碳元素主要分布于样品表面。与文献报道的结果类似^[162,163],当温度从 150 °C 升高到 300 °C 时,产物中碳元素含量会逐渐增加。

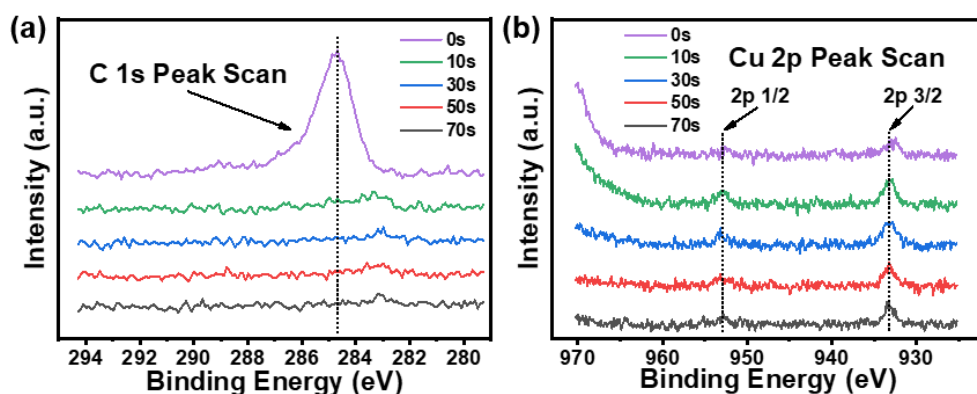


图 3.6 在不同的蚀刻时间下, Product-3 的 (a) C 1s 和 (b) Cu 2p 谱图。

Figure 3.6 (a) C 1s and (b) Cu 2p spectra of Product-3 at different etching time.

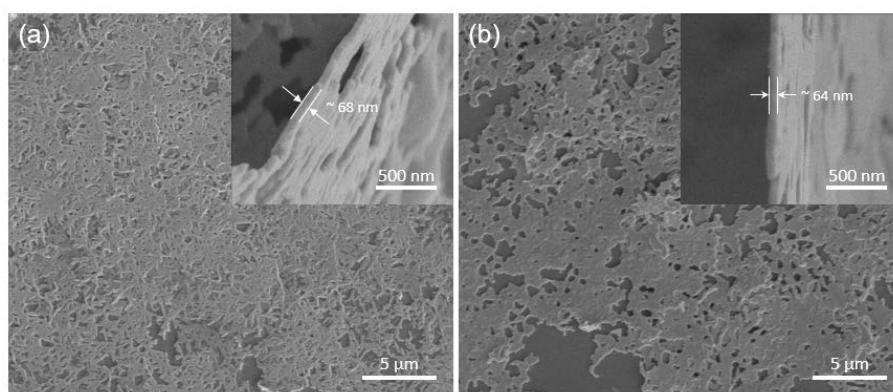


图 3.7 Product-2 在 500 °C 热处理 2 小时 (a) 之前和 (a) 之后的 SEM 图像。

Figure 3.7 SEM images of Product-2 (a) before and (b) after thermal treatment at 500 °C for 2 h.

为了进一步表征铜/碳杂化材料中铜的精细结构,我们将制备得到的水热产物 Product-2 在 500 °C 的空气中热处理 2 小时以充分除去铜/碳杂化材料中的碳,测试了其在热处理前后的形貌变化,结果如图 3.7 所示。虽然经过热处理后铜变

成了氧化铜，但处理前后的样品都具有二维结构的典型特征，侧面表明，在水热反应过程中形成了具有二维结构特征的铜。对于不添加 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的对照实验，在 SEM 中仅发现块状碳和碳微球，没有任何碳纳米片生成，如图 3.8 所示，表明在水热反应过程中，铜离子的引入能够原位形成二维铜，而这种二维铜是形成碳纳米片的重要条件。

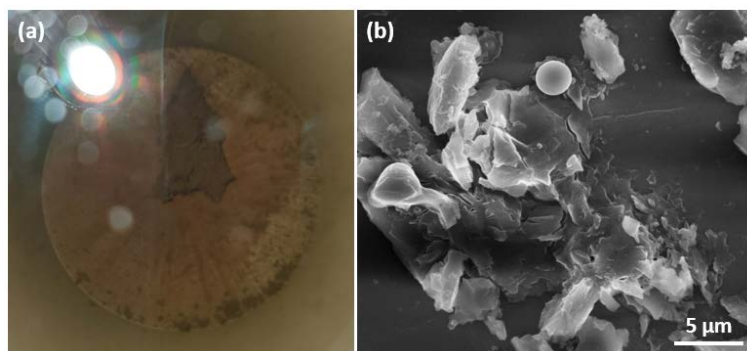


图 3.8 在没有 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 时通过实验制备的产物的 (a) 光学图像和 (b) SEM 图。

Figure 3.8 (a) Optical and (b) SEM images of the as-prepared product by experiment without $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

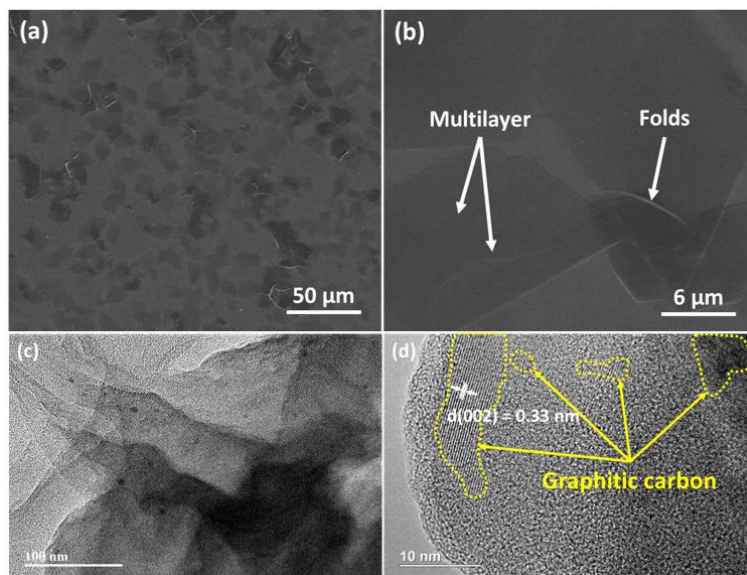


图 3.9 在 300 °C 温度下制备的碳纳米片 (CS-4) 的 (a, b) SEM 图像和 (c, d) HRTEM 图像。

Figure 3.9 (a, b) SEM images and (c, d) HRTEM images with different magnifications of carbon nanosheets (CS-4) prepared at 300 °C.

为了进一步研究铜/碳杂化材料中碳的精细结构，将所制备得到的水热产物与稀硝酸充分反应以去除铜。图 3.9a 和 b 是在 300 °C 下所制备的 CS-4 样品的 SEM 图像，可以发现碳纳米片具有明显的二维形貌和多层结构的特点，其尺寸范围介于几微米到几十微米之间。在图 3.9b 中还可以看到褶皱结构的存在，侧面表明碳纳米片厚度可能较小。图 3.9c 和 d 是 CS-4 样品的 HRTEM 图像，显示了多层的碳纳米片结构和部分石墨化的碳纳米片。利用 SEM-EDS 分析了样品典型区域的元素面分布，结果如图 3.10 所示，除了硅和金元素（分别源自硅基材和溅射的金涂层），未发现其他元素，表明二维纳米片主要由碳组成。同样地，具有多层结构的碳纳米片也可以在 150、200 和 250 °C 的水热温度下成功制备出来，即 CS-1、CS-2 和 CS-3，它们的 SEM 图像如图 3.11 所示，显示了与 CS-4 相似的形貌。不同温度下制备的碳纳米片尺寸基本一致，分布均匀，未发现明显杂质。

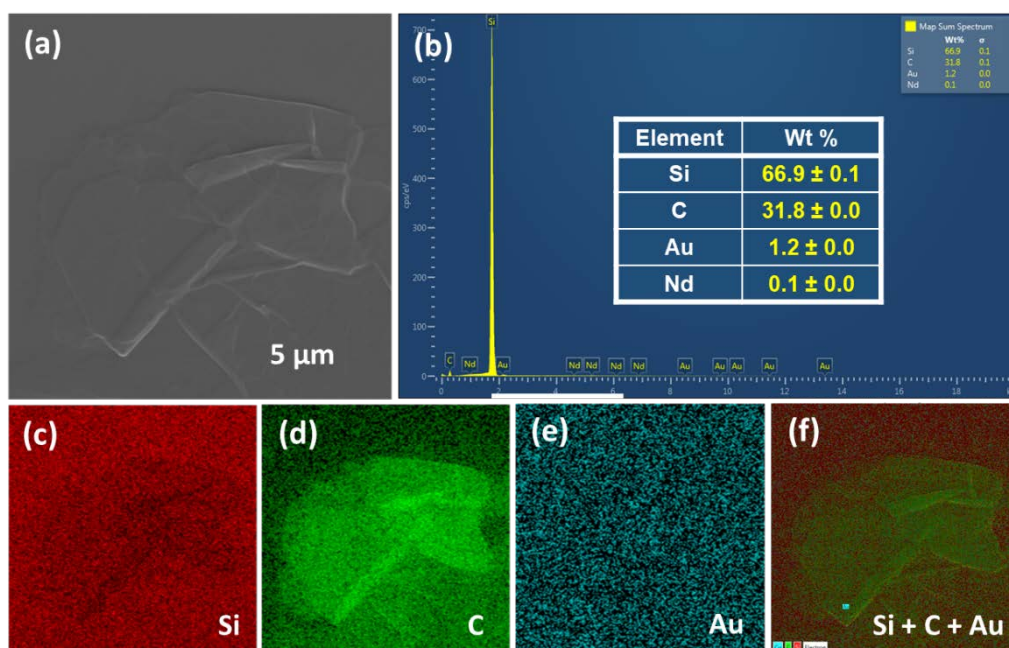


图 3.10 在 300 °C 温度下制备的碳纳米片 (CS-4) 的 SEM-EDS 表征: (a) SEM 图像; (b) 元素含量分析图; (c-f) 元素分布图。

Figure 3.10 SEM-EDS characterizations of the carbon nanosheets prepared at 300 °C (CS-4): (a) SEM image; (b) Elemental content analysis; (c-f) Elemental mapping images.

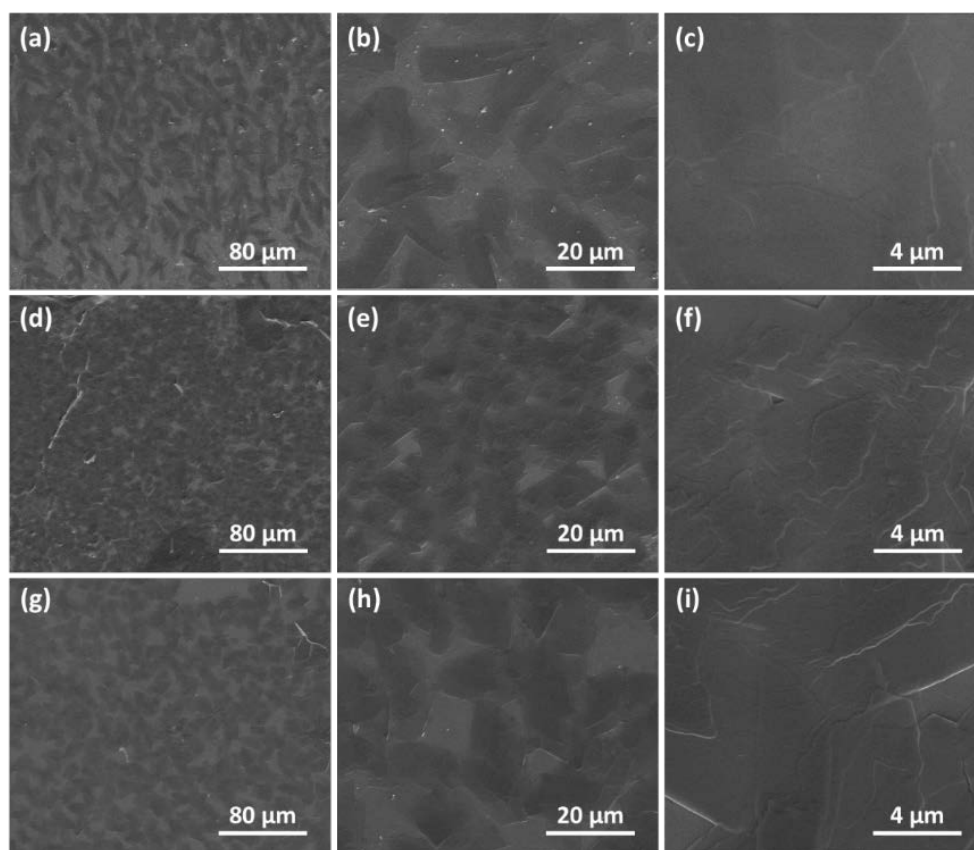


图 3.11 在不同温度下制备的碳纳米片的 SEM 图像：(a-c) 150 °C；(d-f) 200 °C；
(g-i) 250 °C。

Figure 3.11 SEM images with different magnifications of the carbon nanosheets prepared at different temperatures: (a-c) 150 °C; (d-f) 200 °C; (g-i) 250 °C.

使用 AFM 表征了所制备的碳纳米片的多层结构和单层厚度，结果如图 3.12 和 3.13 所示。从 CS-4 的 AFM 相图可以看出碳纳米片的多层结构（图 3.12b，由椭圆形区域标示）。通过测量碳纳米片边缘处的厚度得出单层碳纳米片的厚度为 2.86 nm（图 3.12c 和 d），由此计算出 CS-4 纳米片的径厚比高达 10^4 ，远高于他人报道的工作^[144, 145]。类似地，使用 AFM 也表征了在其他温度下制备的碳纳米片 CS-1、CS-2 和 CS-3 的单层厚度（图 3.13），它们的单层厚度分别为 5.83 nm、4.70 nm 和 3.75 nm，可见随着温度的升高，单层碳纳米片的厚度逐渐变小。

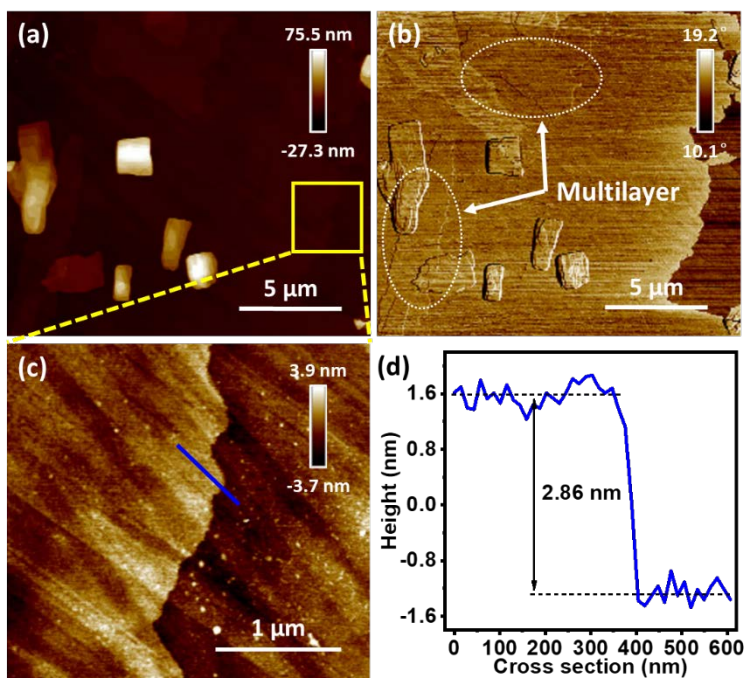


图 3.12 二维碳纳米片 CS-4 的 AFM 表征结果：(a, c) 高度图；(b) 相图；(d) 图 c 中 2D 结构的高度轮廓。

Figure 3.12 AFM characterization result of CS-4: (a, c) height images; (b) phase image; (d) The height profiles of 2D structure in (c).

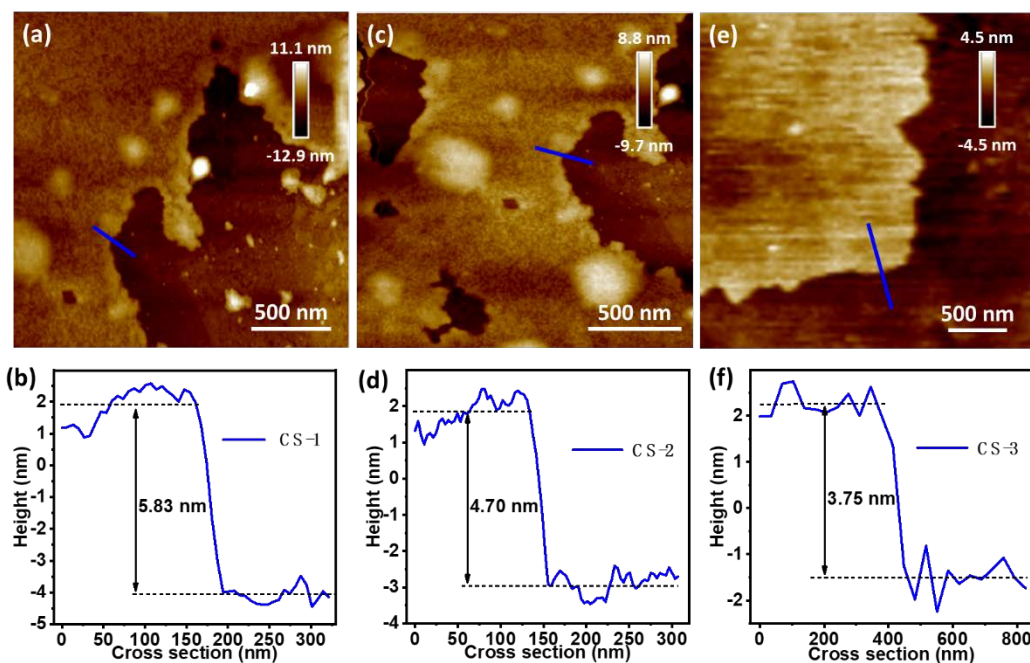


图 3.13 在不同温度下制备的碳纳米片的 AFM 高度图像和相应的高度轮廓分析：

(a, b) 150 °C; (c, d) 200 °C; (e, f) 250 °C。

Figure 3.13 Typical AFM height images and corresponding height profiles of carbon nanosheets prepared under different temperatures: (a, b) 150 °C; (c, d) 200 °C; (e, f) 250 °C.

我们认为这是因为当制备温度从 150 °C 升高到 300 °C 时, 生成的碳纳米片的石墨化程度逐渐变大。为了证明这一点, 表征了不同温度下水热产物的 XRD 图谱(图 3.14a)。随着温度从 150 °C 升高到 300 °C, 碳衍射峰从~12°升高到~25°, 表明无定形碳逐渐转变为石墨化碳^[164]。采用拉曼光谱进一步表征了各个碳纳米片的石墨化程度, 结果如图 3.14b 所示。在 1360 和 1598 cm^{-1} 附近出现了明显的特征 D 峰和特征 G 峰, 这两个峰分别对应于无定形碳原子中带有悬挂键的碳原子的振动以及石墨层中 sp^2 键合碳原子的振动^[165]。CS-1 样品未发现明显的信号峰, 这是因为在较低的温度下 (150 °C), 生物质主要发生水解反应, 碳化程度较低^[166]。除 CS-1 样品外, 其它碳纳米片样品明显出现了石墨化碳的信号 (G 峰), 表明温度在 200 °C 以上时, 即可成功的实现石墨化结构的制备。同时, I_D/I_G 的强度比值常被用来评判碳材料的石墨化程度高低。因此可以得出结论: 随着温度的升高, 所制备得到的碳纳米片的石墨化程度逐渐增高, 这与文献报导的结果一致^[160]。

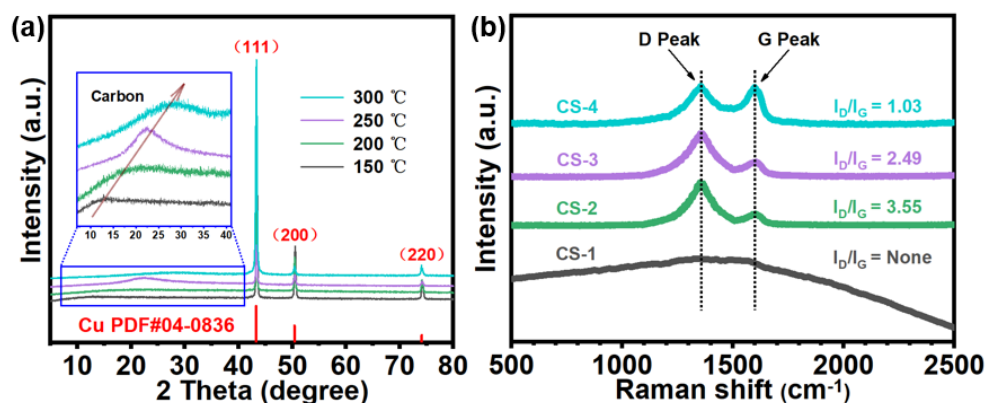


图 3.14 (a) 在不同温度下制备的水热产物的 XRD 曲线; (b) 在不同温度下制备的碳纳米片的拉曼光谱。

Figure 3.14 (a) XRD patterns of the hydrothermal products prepared at different temperatures; (b) Raman spectra of the corresponding carbon nanosheets under different temperatures.

另外, 为了探讨上述一锅水热碳化法制备碳纳米片的普适性, 我们选取了其它生物质作为碳源来进行实验。选取了竹叶和发财树叶柄作为碳源, 制备条件和发财树叶柄作为碳源时一致, 反应温度为 300 °C。所制备的水热产物 Product-5 和 Product-6 的光学照片如图 3.15a-d 所示。与前文的实验结果类似, 可以明显看到和单质铜类似颜色的产物, 同时所用到的生物质也很容易从产物中分离除去。

通过 XRD 表征了这两种水热产物的结构，发现同样得到的是单质铜和碳的复合物（图 3.15e）。

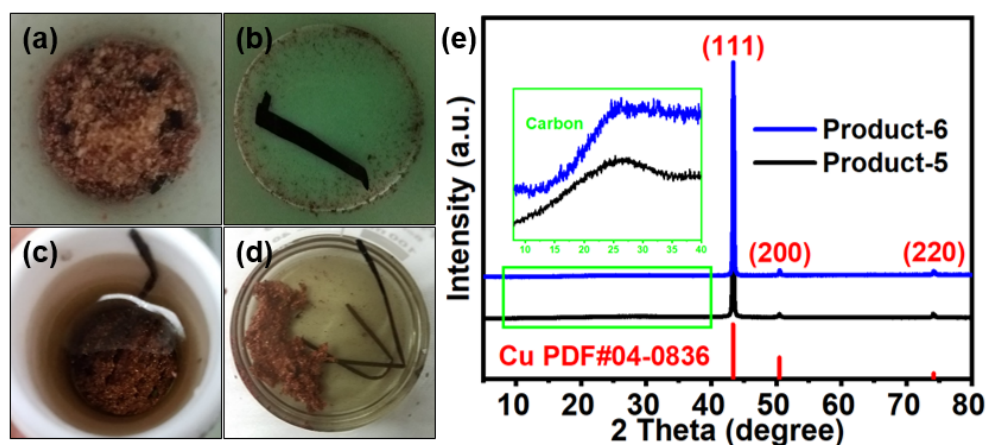


图 3.15 由 (a, b) 竹叶和 (c, d) 发财树叶柄为碳源制备的水热产物的光学图像；(e) 相应产物的 XRD 分析。

Figure 3.15 Optical images of hydrothermal products prepared by using (a, b) bamboo leaves and (c, d) *Pachira aquatica* Aubl petioles; (e) XRD analysis of the corresponding products.

图 3.16 是 Product-5 和 Product-6 的扫描电镜图像。由图可以看到大范围的二维结构，其表面有类似碳膜的结构存在，从颜色深浅来看，也可以初步推断其表面的碳层很薄，这个结果和使用发财树叶片作为碳源的实验结果一致。

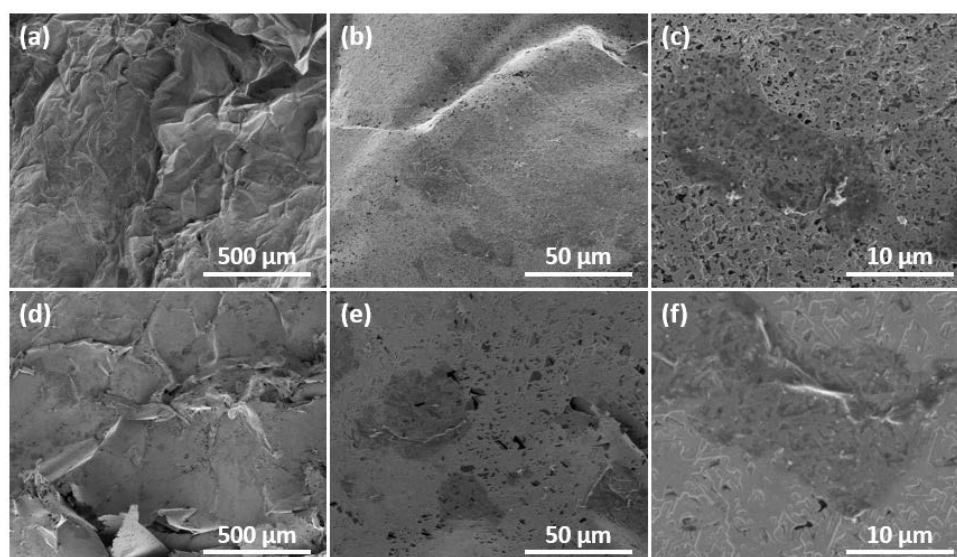


图 3.16 由 (a-c) 竹叶和 (d-f) 发财树叶柄为碳源制备的水热产物的 SEM 图。

Figure 3.16 SEM images of hydrothermal products prepared by using (a-c) bamboo leaves and (d-f) *Pachira aquatica* Aubl petioles.

通过和硝酸反应将 Product-5 和 Product-6 产物中的铜除去,得到 CS-5 和 CS-6, 它们的 SEM 表征如图 3.17a-d 所示, 可以明显看到多层碳纳米片结构。通过拉曼光谱表征(图 3.17e), 发现 CS-5 和 CS-6 样品中也存在石墨化碳的结构, 其 I_D/I_G 的强度比值与相同温度下制备的 CS-4 相近, 说明使用不同的生物质作为碳源可以制备得到具有相似石墨化程度的碳纳米片。以上实验结果均表明这种一锅水热碳化的方法在使用其他生物质作为碳源时具有一定的普适性。

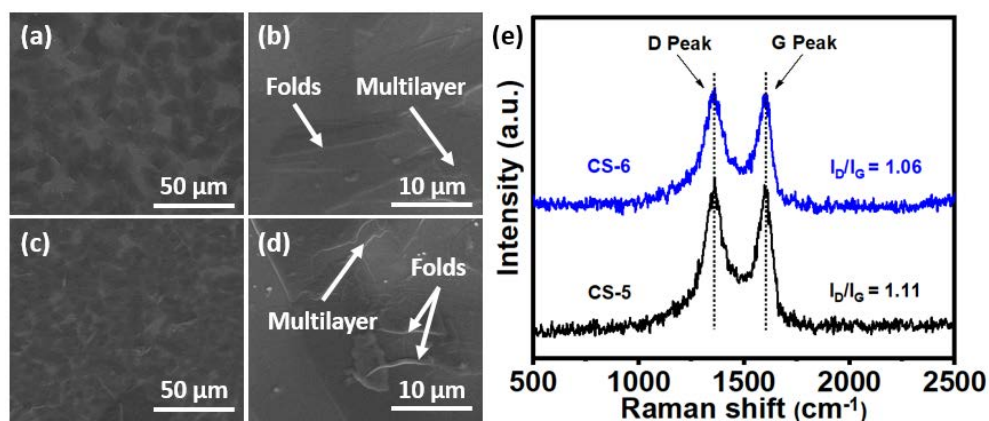


图 3.17 由 (a, b) 竹叶和 (c, d) 发财树叶柄为碳源制备的碳纳米片的 SEM 图; (e) 相应碳纳米片的拉曼光谱。

Figure 3.17 SEM images of obtained carbon nanosheets with carbon precursor of (a, b) bamboo leaves and (c, d) *Pachira aquatica* Aubl petioles; (e) Raman spectra of the corresponding carbon nanosheets.

最后,我们将本章节报道的低温制备石墨化碳的方法与文献的工作进行了对比,其结果如表 3.2 所示,可以发现,相对于其他文献报道的多步反应、较苛刻的反应设备或条件,我们提出的制备方法具有简单,温和,绿色等优势。

表 3.2 在较低温度下制备石墨碳的各种方法比较。

Table 3.2 Comparison of various graphitic carbon prepared at relatively low temperature with others' work.

Method	Conditions	Precursor	Reagent	Product	Reference
Hydrothermal carbonization	200-300 °C	leaf/petiole	<i>in-situ</i> formed Cu	graphitic nanosheets	This work
Pyrolysis	600-900 °C	C ₂ H ₅ OH	<i>in-situ</i> formed Fe	graphitic nanocages	[167]
Hydrothermal and pyrolysis	~200 & 900 °C	glucose/sucrose/ starch	Ni(NO ₃) ₂	graphitic nanocoils	[168]
Hydrothermal and pyrolysis	~200 & 900 °C	sucrose	SiO ₂ , Fe(NO ₃) ₃	graphitic carbon	[169]
Carbonization	800-1200 °C	carbon nitride SBA-15	CCl ₄ , C ₂ H ₄ (NH ₂) ₂	graphitic carbon	[170]
Hydrothermal process	800 °C	amorphous carbon	golden capsules	carbon nanotubes	[171]
Ion exchange and pyrolysis	850 °C	carboxyl-containing polymer	Co(NO ₃) ₂	graphitic carbon	[172]
CVD	400-600 °C	PS	H ₂ /Ar, Cu/Ni foil	graphene	[173]
CVD	800-1000 °C	PMMA/fluorene/ sucrose	H ₂ /Ar, Cu/Ni foil	graphene	[174]
LPCVD	600 °C	C ₆ H ₆	H ₂ , Cu foil	graphene	[175]
LPCVD	450-600 °C	C ₂ H ₂	Au-Ni film	graphene	[176]
MPCVD	450-750 °C	CH ₄	H ₂ , Ni foil	graphene	[177]
PECVD	400-600 °C	CH ₄ /C ₂ H ₄	H ₂ , Si/SiO ₂	graphene	[178]
PECVD	650 °C	C ₂ H ₂	H ₂ /Ar, Cu/Si/SiO ₂	graphene	[179]
SWP-CVD	300-400 °C	CH ₄	H ₂ /Ar, Cu/Al foil	graphene	[180]

3.3.2 二维石墨化碳纳米片的生长机理

自从 Ruoff 小组于 2009 年首次成功证明铜箔可以用于石墨烯的 CVD 生长以来^[181], 铜由于具有较高的生长质量、较低的成本和较高的商用可能性的特点, 已成为用于制备石墨烯的最重要基材和催化剂之一^[182]。至今, 已有很多相关的研究工作, 例如使用固态铜^[183, 184]或液态铜^[185]作为基材, 并使用不同类型的分子

(甲烷^[183-186], 苯^[187], 蔗糖^[174], 芴^[174], 聚苯乙烯^[187]和 PMMA^[174, 187]) 作为碳源来合成石墨烯。与使用 Ni 作为基材的生长机制不同, 铜基材上的生长机理主要是自限性生长, 这是因为碳在铜中的溶解度低^[184]。另外需要指出的是, 铜基材上石墨烯的生长受 Cu 晶粒取向的影响很大^[184, 188], 研究人员发现, Cu (111) 是制备单层石墨烯的理想基材和催化剂^[189-191], 因为 Cu (111) 表面和石墨烯均具有 C3 旋转对称性, 且晶格失配率低至 4%^[192]。综合以上分析和我们的实验结果, 可以合理地得出以下结论: 具有高度 (111) 晶面取向的原位形成的二维铜在制备二维多层石墨化碳纳米片过程中扮演着重要的作用, 既有模板剂的作用, 又有催化剂的作用。

结合上一小节中利用其他生物质作为碳源的普适性研究和水热过程中生物质发生变化的一般规律, 我们分析了二维石墨化碳纳米片可能的生长机理。首先, 生物质中的高合物(例如纤维素和半纤维素)发生水解反应分解成它们的单体^[166], 产生诸如糠醛、羟甲基糠醛、葡萄糖、麦芽糖、果糖和蔗糖等小分子^[193](图 3.18) 以及一些酸^[194]。这些小分子都带有一定的官能团, 具有一定的还原性和分散性, 因此, 利用这些分子作为还原剂和保护剂将溶液中的 Cu^{2+} 还原形成特定结构的纳米铜。之后, 以纳米铜为模板和基材, 碳水化合物在其表面脱水生成糠醛或羟甲基糠醛并聚合形成聚呋喃, 通过进一步的分子间脱水发生碳化^[138, 140, 166]。最后, 以纳米铜为催化剂, 直接进行芳环化反应或通过羟甲基糠醛的路径反应生成石墨化的碳纳米片^[135, 138]。考虑到所有己糖以及各种生物质(葡萄糖、木糖、麦芽糖、蔗糖、支链淀粉和淀粉等), 无论其复杂程度如何, 在 180 °C 以上的水热条件下都能降解为(羟甲基)糠醛, 并最终会生成碳类材料^[140]; 而铜材料是最常用的石墨化催化剂之一。因此可以推断, 我们提出的方法对于使用其他生物质或糖类来制备二维碳纳米片具有一定的普适性。

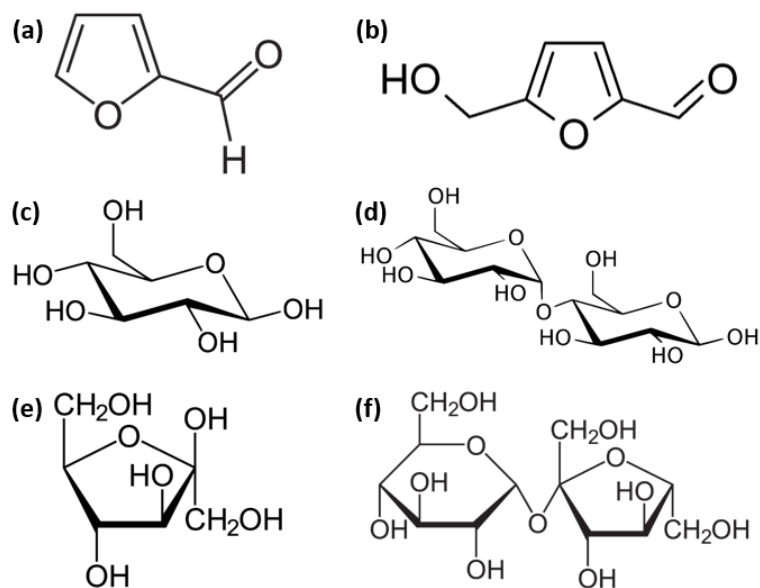


图 3.18 不同分子的化学结构：(a) 糠醛；(b) 羟甲基糠醛；(c) 葡萄糖；(d) 麦芽糖；
(e) 果糖；(f) 蔗糖。

Figure 3.18 Chemical structure of different molecules: (a) Furfural; (b) Hydroxymethylfurfural;
(c) Glucose; (d) Maltose; (e) Fructose; (f) Sucrose.

3.4 本章小结

在本章中，报道了一种一锅水热碳化的方法，在温度低于 300 °C 的条件下实现了二维多层石墨化碳纳米片的制备。在水热碳化过程中原位生成的二维铜既起到模板剂的作用，也起到了催化剂的作用。随着水热反应温度的升高，所制备的二维多层石墨化碳纳米片具有更高的石墨化程度，以及更小的单层厚度。当反应温度为 300 °C 时，石墨化碳纳米片的厚度约 2.86 nm，其对应的径-厚比高达 10^4 。最后我们探讨了石墨化碳纳米片的生长机理，生物质在水热条件下水解生成糖类小分子作为还原剂和保护剂，将 Cu^{2+} 还原成二维铜；碳水化合物在铜表面脱水碳化，并在铜的催化作用下形成石墨化的碳纳米片。这种以生物质为碳源的制备方法具有简单、绿色、温和的优点，是一种普适性的制备二维碳纳米片的方法。

第4章 二维铜/碳纳米杂化材料的制备及性能研究

4.1 引言

在上一章节中,我们研究了二维铜/碳纳米杂化材料制备过程中碳纳米片的生长机理,初步表征了其在杂化材料中的结构特点。在本章中,我们继续使用类似反应体系,以铜纳米晶为主线,来探索二维铜/碳杂化材料的制备,并研究其作为导电胶填料在电子封装导电互连中的应用。

印刷电子技术因其独特的优势而受到越来越多的关注,例如制造过程简单、低成本、环保^[195-199],以及对各种基板(包括柔性基板)出色的适应性^[200-203]。导电胶(ECA)和油墨(ECI)通常用于形成高导电路路和印刷设备导电互连。ECA通常在导电路路和基板之间提供足够强的粘附力,不需要像传统的 ECI 一样需要在高温下进行烧结^[204, 205],因此其在电子行业中有着广泛的应用^[41, 206, 207]。一般来说,ECA由聚合物基体和导电填料组成,聚合物基体由聚合物树脂(环氧树脂、酚醛树脂、聚氨酯等)、固化剂、偶联剂和稀释剂组成,可以提供足够的机械强度和粘合力。填料是导电颗粒,例如金属颗粒(金、银、铜等)、碳材料(石墨烯、碳块、碳纤维等)和导电金属氧化物。

在不同的金属填料中,Ag具有低电阻率的优点,是最常见导电胶填料,但是Ag存在电迁移和成本较高的缺点^[208, 209]。因此,近年来人们逐渐把研究重点转移到来源广泛、价格便宜、导电性良好的贱金属,如Cu、Ni、Al等。其中,铜的电阻率低($1.8 \mu\Omega \text{ cm}$)、成本低廉、具有更好的抗电迁移性能,吸引了人们广泛的研究兴趣^[210-218]。然而,铜的化学稳定性较差,在实际使用过程中存在问题。一方面微纳铜颗粒表面活性较高,与空气接触容易被氧化;另一方面由于颗粒较小存在极易团聚的问题;从而导致以铜作为填料的导电胶的电导率和可靠性下降。因此,如何从源头直接解决微纳铜在制备过程中的氧化和团聚问题变得尤为重要。

由于纳米材料极高的反应活性,纳米铜在制备过程中其表面极易形成氧化层,这种氧化层的存在,即使在尺寸低于几纳米的厚度时,也会严重降低Cu纳米粒

子基导电材料的电性能^[211]。这种超薄的表面氧化物层即使在氢气氛下退火处理也不能被完全还原^[219]。为了防止制备过程中微纳铜出现氧化的问题，最常用的方法是使用一些有机保护剂，例如在合成过程中引入聚乙烯吡咯烷酮(PVP)^[211]、聚乙二醇^[201]和聚乙烯醇^[220]，但是这些物质在产物分离时较难清洗，同时在使用前也必须使用高温将其去除，这些都极大地限制了其在实际中的应用。另外一种常用的方法是在铜表面沉积一层无机导电材料，形成核壳结构的保护层，比如Ag^[220-223]和石墨烯^[224, 225]等，但是这种方法不可避免地增加了制备过程的复杂性，也大大增加了材料在大规模制备时的经济成本。

基于此，为了避免加入过多的化学试剂和繁杂的反应步骤，及追求环境友好和更易产业化为目的，本章节提出了一种以植物树叶为保护剂和还原剂的一锅水热法来制备具有二维类树枝状结构的纳米铜。利用水热碳化的优势将纳米碳原位包覆于纳米铜表面，得到一种新型的二维Cu/C纳米杂化材料。该方法简单低廉、绿色环保、容易进行大规模制备，所制备得到的Cu/C纳米杂化物分离方便，有着较高的径厚比，同时表现出了优异的抗氧化性能，以及在低填充率时有着良好的导电特性，有望作为导电胶填料应用于电子封装领域。

4.2 实验部分

4.2.1 实验原料

五水硫酸铜(CuSO₄·5H₂O)购买自阿拉丁化学试剂有限公司(中国)，乙醇(C₂H₅OH, 99.7%)购买自国药化工试剂有限公司(中国)。水性聚氨酯(TPU)购买自深圳盛邦塑料公司(中国)，环氧树脂(E51)，六氢-4-甲基邻苯二甲酸酐(HMPA)和1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑(2E4MZ-CN)购买自壳牌化工公司(荷兰)。所有的化学试剂未作进一步的提纯和处理，均直接进行使用。实验中所使用的去离子水(电阻率高于18.0 MΩ cm)由Millipore净水系统提供。发财树的收集和处理同3.2.1。

4.2.2 二维铜/碳纳米杂化材料的制备

先将0.40 g CuSO₄·5H₂O溶解在40 mL H₂O中，向其中加入一定质量的干燥

树叶,然后将上述混合物转移到 50 mL 的不锈钢高压反应釜中,并置于烘箱中恒温 24 小时。水热反应结束后,去除树叶,收集所制备的产物,通过离心的方法用去离子水和乙醇洗涤产物数次,然后在 65 °C 的真空烘箱中干燥备用。

为了考察不同叶片量的影响,分别进行了叶片加入量为 10、20、30 和 40 mg 的实验,反应温度为 200 °C。为了考察不同温度的影响,分别进行了温度为 150、180、200 和 250 °C 的实验。为了考察反应时间的影响,除了该条件外,在类似的条件下进行水热反应,水热温度为 200 °C,一定的反应时间后将不锈钢反应釜用流水进行快速的冷却以使反应快速终止。为了探索大规模合成的可能性,以反应体积为准,对 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、水和干燥的树叶等反应物进行相同比例的放大,使用到的树叶仍为发财树树叶。例如,将 16 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、1600 mL H_2O 和 1.6 g 干叶混合在一起,然后转移到 2000 mL 的不锈钢反应釜中进行恒温反应。至于反应时间和温度,除了将反应体积分别为 1000 和 2000 mL 的反应恒温 36 h 外,其他反应均在 200 °C 的温度下恒温 24 h。

4.2.3 导电复合物的制备

水系聚氨酯基导电复合物的制备: 将一定质量的填料添加到水系聚氨酯乳液中,使填料的固含量保持在整个导电复合物的 75 wt %。充分搅拌后,将一定量的导电复合物置于定制的聚四氟乙烯模具中,在 65 °C 下恒温 12 h 进行固化。

环氧基导电复合物的制备: 聚合物基体为环氧树脂 (E51)、固化剂 (HMPA) 和催化剂 (2E4MZ-CN),其比例为 8 : 2 : 0.1。将一定质量的填料添加到聚合物基体中,然后将其搅拌均匀,填料的固含量保持在整个导电复合物的 65 wt %。充分搅拌后,将一定量的导电复合物置于定制的聚四氟乙烯模具中,然后将其置于烘箱中,在 150 °C 下恒温 2 h 进行固化。

4.2.4 材料表征

使用 AFM NanoScope (R) III 来表征原子力显微镜图片;使用 FEI Nova Nano SEM 450 来表征扫描电子显微镜图像 (SEM) 和分析 Cu/C 元素的含量和分布;使用 FEI Tecnai G2 F30 表征透射电子显微镜图像 (TEM),高分辨率透射电子显微镜图像 (HRTEM),高角度环形暗场扫描透射电子显微镜图像 (HAADF-STEM)

和面元素分析。所制备样品的晶型分析采用 X 射线粉末衍射仪 (XRD, Rigaku D/MAX 2500) 来表征。样品的热重分析 (TGA) 在 TA Instruments Q600 上进行, 条件为空气气氛下以 $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 的速率升温。通过电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES, Perkin-Elmer Optima 7000 DV) 测量水热反应结束后悬浮液中铜元素的含量 (即 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ 的含量)。

4.2.5 抗氧化性能和导电性能测试

样品的抗氧化性能测试包括原始铜/碳纳米材料的 TGA 分析, 以及将原始样品的干燥粉末暴露于空气中 18 个月后进行 XRD 表征。环氧基导电复合物的导电性能表征方法是将其置于温度 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 湿度 85% 的老化试验箱中 (LP-150U) 一定时间后, 分别测试其电阻率的大小, 持续时间合 1800 h。除了测试环氧基导电复合物在恒温恒湿条件下导电性能的变化外, 我们也对聚氨酯基导电复合物进行了点灯试验, 通过弯折和扭曲对点灯试验的影响来初步判断其在柔性电子中的可能应用。电阻率 ρ 使用以下 4.1 式进行计算, 其中 t 、 w 、 l 和 R 分别为测试样的厚度、宽度、长度和电阻。

$$\rho = \frac{t \times w}{l} \times R \quad (4.1)$$

4.3 结果与讨论

4.3.1 二维铜/碳纳米杂化材料的制备和表征

发财树, 学名马拉巴栗, 原产于中美洲及南美洲^[226, 227]。在亚洲, 马拉巴栗最早作为观赏植物于日本培植, 后经台湾传遍东南亚, 成为了一种较普遍的观赏植物。在办公室、酒店、商铺等场所均可以看到它们的装饰, 因为人们相信这种树可以带来好运和富贵。

本实验所使用的发财树为办公室装饰树, 如图 4.1a 所示, 其中插图显示的是一片典型的新鲜树叶。Cu/C 纳米杂化材料的制备路线图见图 4.1b, 所用的反应物仅有水、铜盐和干燥的树叶, 反应条件为简单的水热反应, 可以看出该实验方法简单、绿色。图 4.1c 是反应结束后的光学照片图, 叶片仍作为一个整体沉于

底部，而所制备的产物也是一个整体，有一定的交织，通过简单的操作即可实现产物的分离（4.1d 和 e）。使用 XRD 对所制备的产物进行了初步的表征，可以看到，图谱中出现了位于 43.4° 、 50.5° 和 74.3° 的 2θ 峰，分别对应面心立方铜的（111）、（200）和（220）晶面（JCPDS No.04-0836），同时图谱中没有任何其它 Cu_2O 、 CuO 或 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的杂质峰，表明得到的铜没有被氧化。相对于标准卡片的铜信号峰而言，所制备产物中铜的（111）信号峰表现出了很高的相对强度（约 28 倍），初步说明该产物中铜（111）是择优取向晶面。另外，XRD 图谱出现了一个位于 $20\sim 30^\circ$ 之间的宽信号峰，从上一章的分析可知它来源于样品中的石墨化碳。

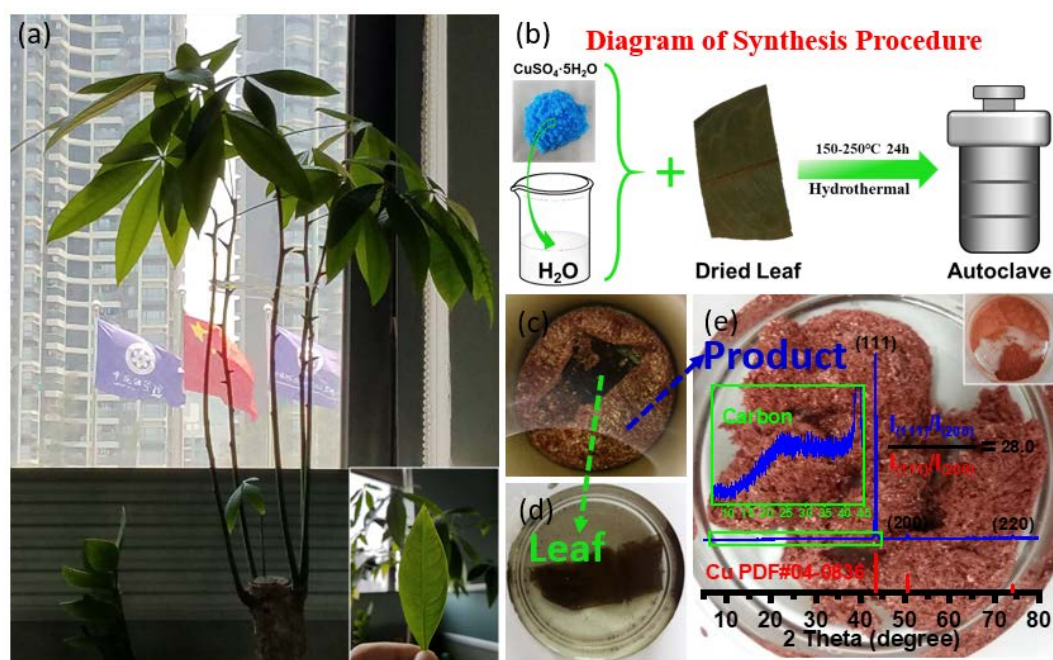


图4.1 (a) 发财树和（插图）一张用于实验的叶子的光学图像；（b）Cu/C纳米杂化材料的制备流程示意图；（c）水热反应后的样品；水热反应后分离的（d）叶片和（e）Cu/C材料，图e中的插图是Cu/C材料的XRD图谱。

Figure 4.1 Optical images of (a) provision tree and (inset) one typical leaf used for experiments; (b) Schematic diagram of synthesis procedure; (c) Optical images of Cu/C sample after hydrothermal process in autoclave; Optical images of (d) leaf and (e) Cu/C sample in water after easy separation, inset (e) is XRD pattern of Cu/C sample.

在本章实验中，还原剂来源于叶片，它在水热过程中将 Cu^{2+} 还原为 Cu 单质。为了考察不同还原剂量对产物形貌的影响，我们选取了 4 种不同叶片使用量的反

应进行对比, 分别为 10、20、30 和 40 mg。如图 4.2 所示, 四个反应所得到的产物均有大范围的二维平面结构, 同时也出现了一定皱褶, 表明所制备得到的产物可能较薄。从放大图可以看到类似带状结构的组装单元交织形成二维平面结构, 随着叶片用量的增加, 交织结构所形成的空隙变小。分析原因如下: 叶片在水热过程中释放还原剂是一个缓慢的过程。依据夏幼南课题组的报道, 当使用较弱的还原剂或者还原过程是一个缓慢的过程时, 纳米晶的生长是一个动力学控制的过程, 有利于形成各向异性的一维或二维结构^[228], 即当还原剂的量较少时, 偏向于各向异性生长。因此随着叶片量的增加, 还原剂的量随之增加, 所制备得到的材料的各向异性较小, 表现出来的结果就是在图 4.2d 中几乎看不到带状结构的交织, 同时所能看到的空隙结构也较另外 3 种条件下的样品少。

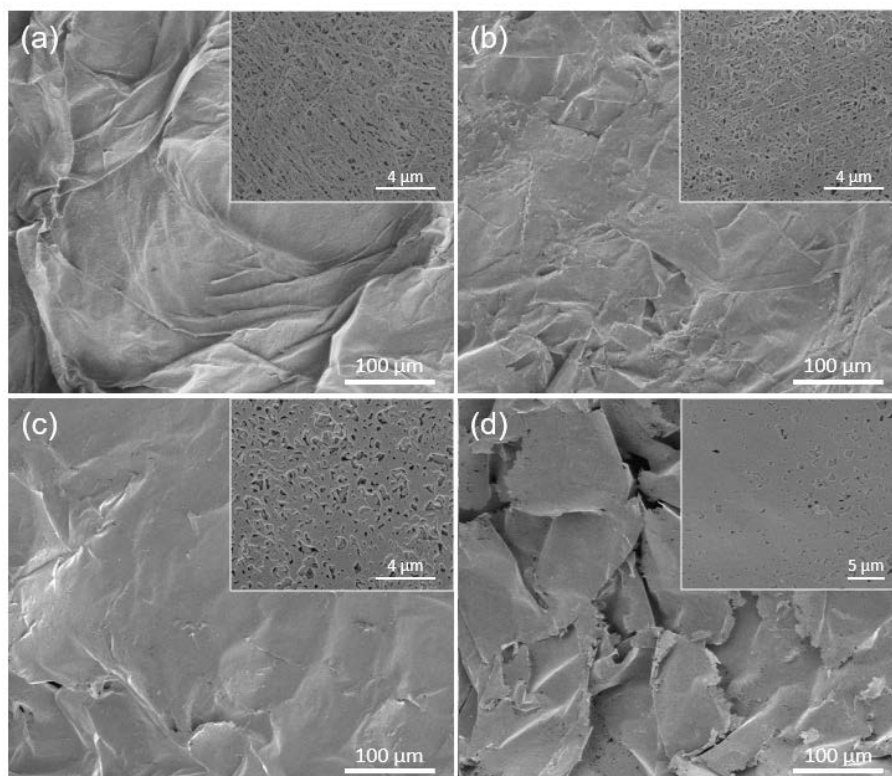


图 4.2 在 200 °C 下采用不同叶片加入量所制备的产物的 SEM 图像: (a) 10 mg; (b) 20 mg; (c) 30 mg; (d) 40 mg。

Figure 4.2 SEM images of as-prepared products at 200 °C for various amount of leaves: (a) 10 mg; (b) 20 mg; (c) 30 mg; (d) 40 mg.

紧接着, 我们研究了不同反应温度下所制备得到的铜/碳杂化材料的形貌, 如图 4.3 所示。在 150、180、200 和 250 °C 四个温度下, 所得到的宏观结构大致

类似，都是一种大范围的二维平面结构。但是对比放大后的细节形貌，我们可以发现，带状结构的交织程度不一样，随着温度的升高，各向异性的结构特点变弱。与上述分析类似，使用叶片作为还原剂的水热过程是一个动力学控制的过程，温度较高时，叶片释放还原剂的速度较快，还原剂的量会变多，同时随着反应温度的升高，还原反应的速率也会加快，因此表现出来的各向异性的结构特点变弱，如图 4.3d 插图所示，几乎看不到产物中存在空隙结构。

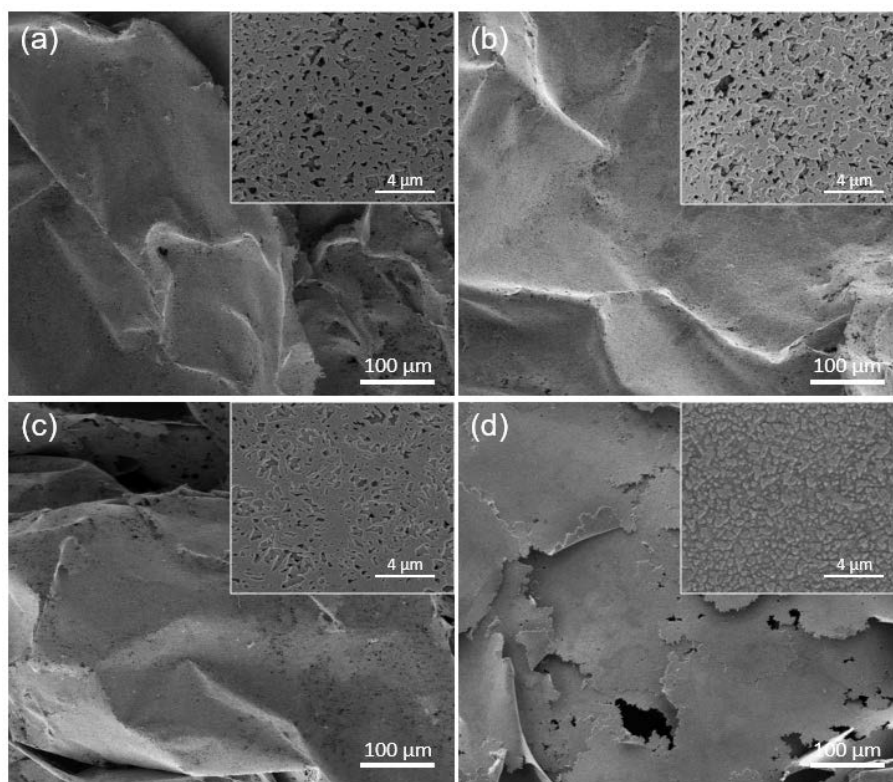


图 4.3 在不同的反应温度下制备的产物的 SEM 图像：(a) 150 °C；(b) 180 °C；
(c) 200 °C；(d) 250 °C。

Figure 4.3 SEM images of the as-prepared products at various reaction temperatures: (a) 150 °C；
(b) 180 °C；(c) 200 °C；(d) 250 °C.

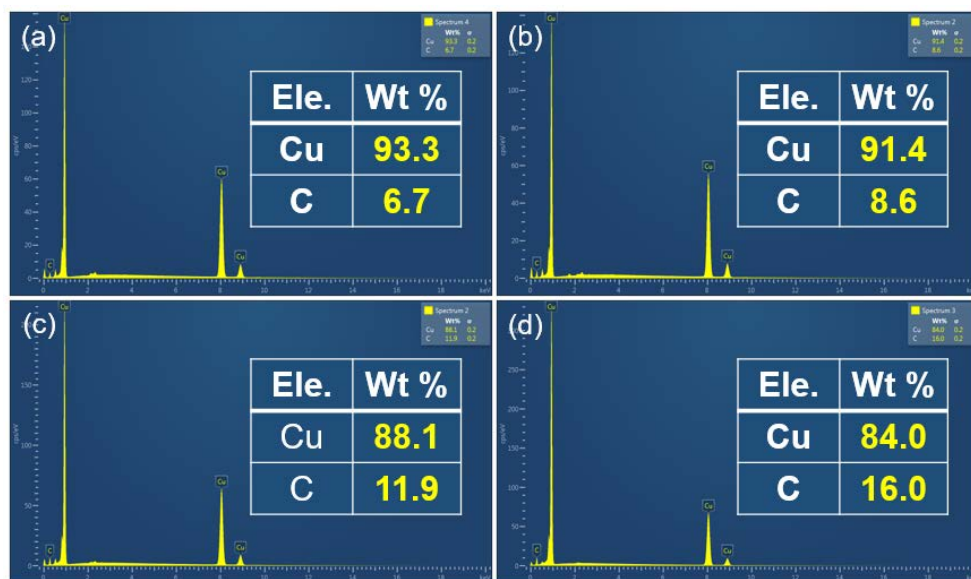


图 4.4 在不同反应温度下制备的产物的 SEM-EDS 元素分析：(a) 150 °C；(b) 180 °C；
(c) 200 °C；(d) 250 °C。

Figure 4.4 Elemental analysis by SEM-EDS of the as-prepared products at various reaction temperatures: (a) 150 °C; (b) 180 °C; (c) 200 °C; (d) 250 °C.

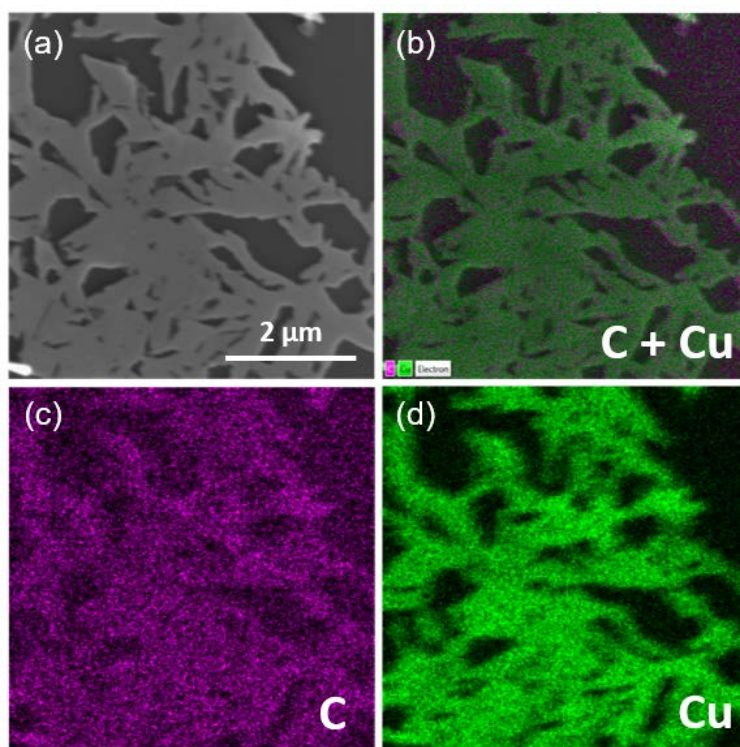


图 4.5 在 200 °C 下制备产物的 SEM-EDS 元素分布图。

Figure 4.5 Typical SEM-EDS patterns of the as-prepared product at reaction temperature of 200 °C.

从上一章的分析我们知道这种方法所制备的产物中含有碳,而温度对水热碳化有着重要的影响,因此我们对不同温度下所制备得到的产物作了进一步的表征,结果如图 4.4 所示。这里需要指出的是,由于 SEM-EDS 分析的是表面元素的信号,此处的碳含量仅能作为相对含量来进行对比。碳主要存在于 Cu/C 杂化材料表面,实际的碳含量要远低于 SEM-EDS 的结果。随着反应温度的升高,碳含量逐渐升高。低温时叶片发生的水解反应较多,随着温度的升高,水热碳化反应的贡献越来越多,这个结果和上一章的结果一致。图 4.5 是在 200 °C 下制备的产物的 SEM-EDS 元素分布图。在测试中选取了一个带有背底的典型区域,我们可以发现所制备的材料具有类似树枝分级的结构,铜碳两种元素在分级结构中均匀分布,进一步说明了所制备的材料为类树枝状结构的 Cu/C 杂化材料。

为了研究 Cu/C 杂化材料的生长过程,我们对不同反应时间下的样品进行了表征,分别考察了反应时间为 0.5、1、2、6、12、24 h 时样品的形貌,其中由于反应初期未发现明显的产物,我们选取的表征对象是叶片(图 4.6a-d)。在反应初期,叶片在水热作用下发生水解反应,逐渐释放一些还原性小分子,由于还原剂来源于叶片,所以形成的纳米铜颗粒主要集中于叶片表面。在这个过程中,叶片不仅充当了还原剂的作用,同时也作为基材实现了铜颗粒的沉积。如图 4.6a 所示,叶片表面可以看到少许的纳米颗粒。随着反应的进行,更多的铜颗粒沉积到叶片表面。当反应时间到达 2 h 后,可以发现,纳米铜颗粒有串联生长为一维结构的趋势;当反应时间达到 6 h 后,生长了很多类似带状的结构,整个叶片表面基本被堆积紧密的铜所覆盖。当反应时间达到 12 h 时,溶液中可以看到大量生成的铜/碳材料,对其进行表征发现所制备的材料由带状结构单元交织而成,形成了具有类似于树枝状分级的结构。随着反应的继续进行,这种类树枝状结构进一步长大,具有各向异性的二维生长趋势,整体表现出一种二维类树枝状结构。由于还原过程缓慢,晶体纳米晶的生长过程受动力学控制;同时由于植物叶片在水热过程中释放的一些带羟基,羧基等官能团小分子的吸附和保护作用,导致铜离子在带状结构及树枝状结构上的特异性生长。如图 4.6f 所示,我们可以发现在大范围的视野中可以看到一些类似布卷折的褶皱结构,这从侧面说明了这种二维类树枝状结构材料可能具有较薄的厚度。

总结以上反应过程可以发现,植物叶片在水热还原反应中,不仅充当了还原剂的作用,还充当了保护剂的作用,在反应初期也作为基材对纳米铜颗粒起着沉淀作用,这一点相对于他人工作中需要加入各种功能的化学试剂有着很大优势。而得益于叶片缓慢释放还原剂的特点以及其特殊的作用,铜颗粒的生长是一种动力学控制的过程,由颗粒生长联结形成类似的二维带状结构,进一步发生各向异性生长,二维带状结构交织成二维类树枝状结构。

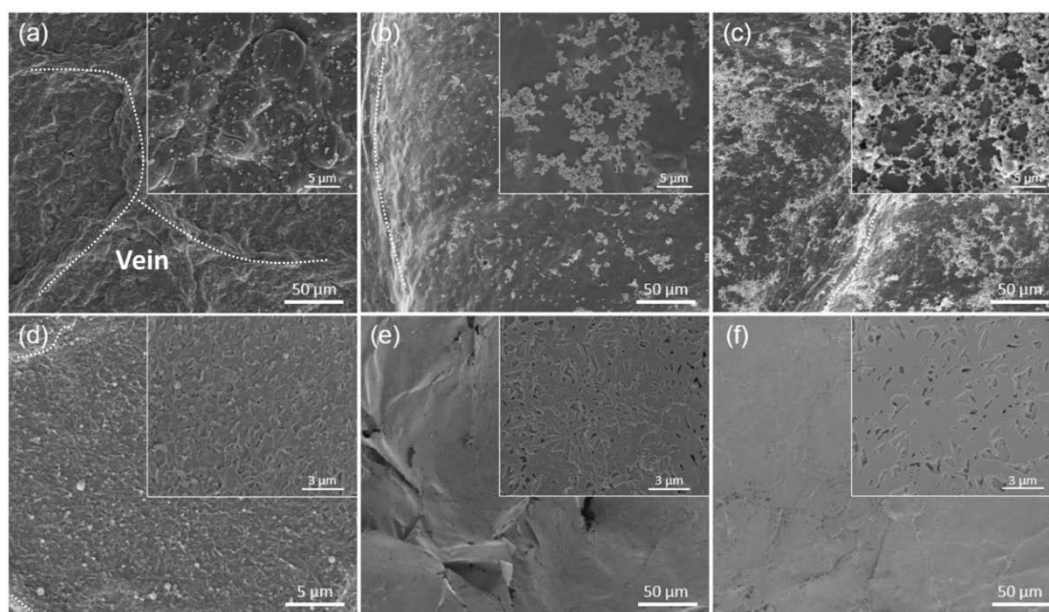


图 4.6 在 200 °C 下采用不同反应时间制备的产物的 SEM 图像: (a) 0.5 h; (b) 1 h; (c) 2 h; (d) 6 h; (e) 12 h; (f) 24 h。

Figure 4.6 SEM images of the as-prepared products at 200 °C for various reaction times: (a) 0.5 h; (b) 1 h; (c) 2 h; (d) 6 h; (e) 12 h; (f) 24 h.

为了进一步研究铜纳米晶的生长机理,我们选取了反应2 h时和反应24 h时的样品,使用HRTEM对他们的微观结构进行了表征。如图4.7a是反应2 h后样品的HRTEM图片,从图中我们可以看出,该材料具有多层结构的特点。选取典型区域放大观测(图4.7c),发现其结构主要由{111}晶面族包覆,这和图4.1d的XRD谱图中(111)信号峰较强的结果一致,进一步说明了{111}晶面是择优生长晶面。这个结果和我们前面的推断一致,即由于还原剂较少的缘故,金属纳米晶的还原过程较缓慢,是一种动力学控制的反应,金属原子倾向于通过随机六角密堆积(rhcp)形成晶核和晶种,产生层间位错^[229, 230],从而导致类片状结构晶种的形

成,其上下表面由{111}晶面所包覆,层间位错处于垂直方向上。需要指出的是,这种结构的晶种相对于常规多面体的晶种具有更大的表面积和位于缺陷处的晶格应变能,使其不可能出现在热力学控制的纳米晶生长过程中。因此本实验中以树叶叶片来实现铜纳米晶的生长是一个动力学控制的过程。

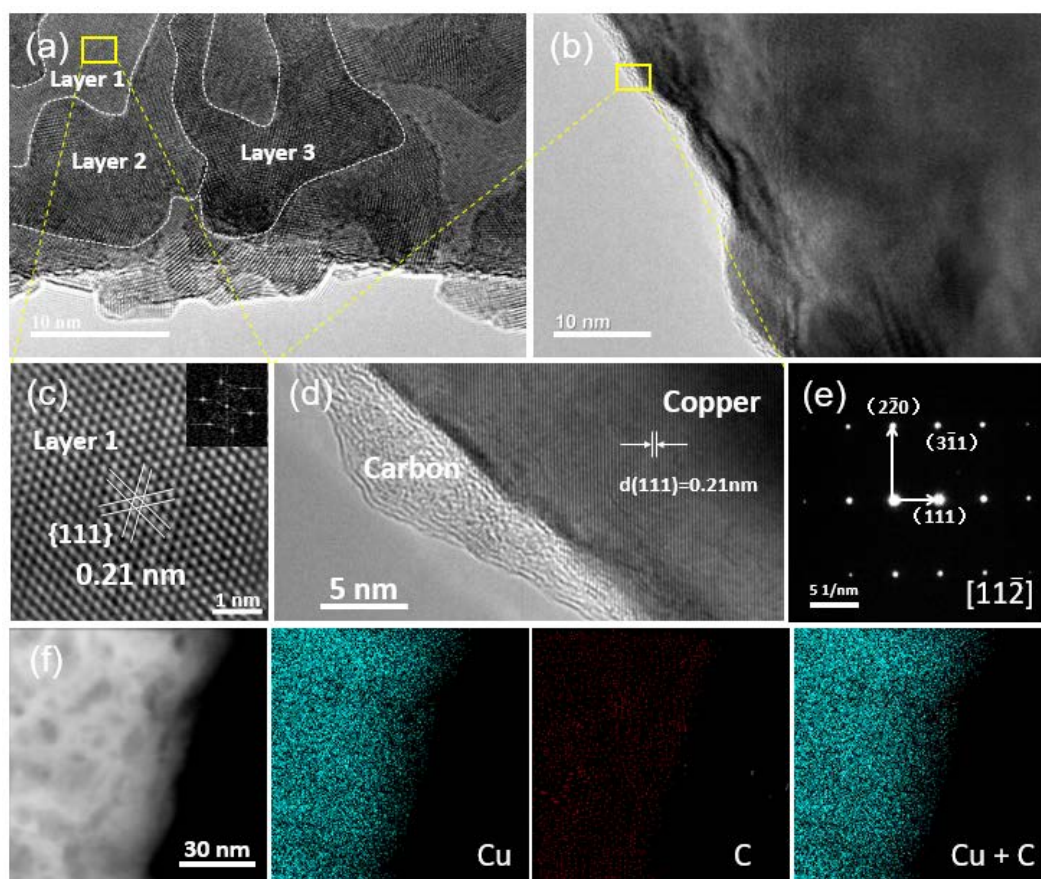


图 4.7 在 200 °C 下反应 (a, c) 2 h 和 (b, d) 24 h 的产物的 HRTEM 图像; (e) 图 b 的 SAED 图像; (f) 图 b 的 HAADF-STEM 及元素分布图像。

Figure 4.7 HRTEM images of the as-prepared products at 200 °C for (a, c) 2 h and (b, d) 24 h; (e) SAED and (f) HAADF-STEM elemental mapping images of (b), respectively.

图4.7b和d是反应24 h后的产物的HRTEM图,可见所制备的铜材料外层明显包覆了一层碳材料,同时碳材料也表现出了一定取向的晶格条纹,其晶格间距在0.33 nm左右,对应于石墨结构的(002)晶面,表明Cu/C杂化材料中的碳具有石墨化的结构特点。从图4.7d我们明显看到大范围的铜纳米单晶,这个和XRD测试信号峰中出现的又窄又强的衍射信号峰结果一致,说明了所制备的材料具有大面积尺寸一致的特点,宏观上表现出来就是在SEM中看到的大面积二维结构。进一

步的，我们对所制备材料进行了选区电子衍射分析（SAED），如图4.7e所示，发现所制备样品确实有单晶结构的特点，同时其生长方向沿着[112]方向，这和文献报道的单晶面心立方铜箔的生长方向一致，均沿着{111}<112>取向生长^[231]。图4.7f是所制备材料的HAADF-STEM图像，在选定的区域中铜碳两种元素均匀分布，再次验证了铜/碳杂化材料的存在。

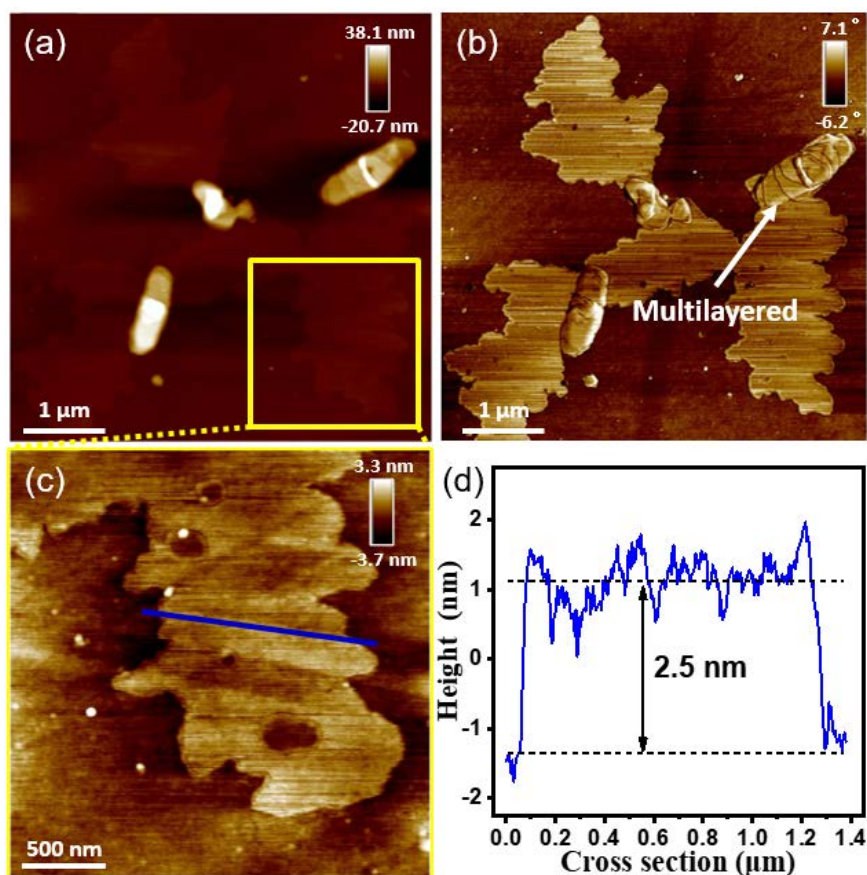


图 4.8 Cu/C 杂化材料的 AFM 表征结果：(a, c) 高度图；(b) 相图；(d) 图 c 中 2D 结构的高度轮廓。

Figure 4.8 AFM characterizations of Cu/C hybrid: (a, c) height and (b) phase images; (d) the height profile of 2D structure in (c).

从前面的分析我们可以知道，Cu/C 杂化材料具有二维结构的特点。为了表征该材料平面尺寸相对于垂直方向尺寸的大小，也即径厚比数值的大小，我们将适量的样品超声分散于乙醇中，并将其滴于硅片上进行 AFM 表征。如图 4.8 所示，可以看到二维的 Cu/C 杂化材料表现出了类似树枝分级的形貌特征。由原子力相图可知（图 4.8b），Cu/C 杂化材料确实具有多层结构的特点。通过对单层结

构进行表征（图 4.8c 和 d），可以测得其单层厚度在 2.5 nm 左右，其径厚比高达 10^3 。据了解，有着如此高径厚比的二维铜纳米片状材料未见报道。

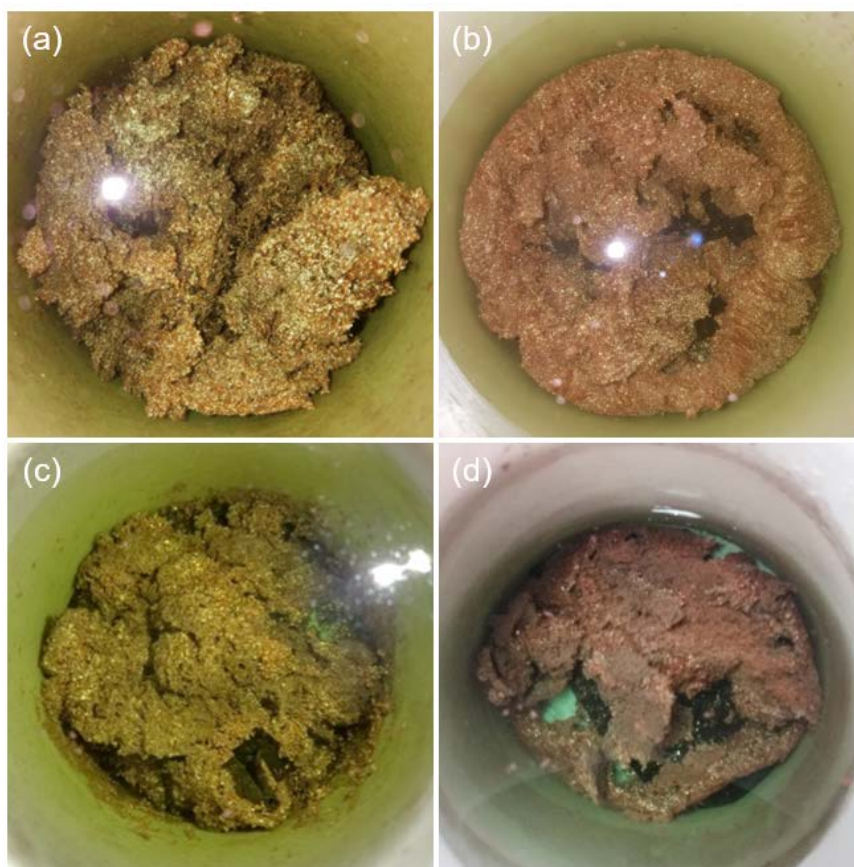


图 4.9 不同体积放大反应所制备的产物的光学图像：（a）100 mL；（b）500 mL；
（c）1000 mL；（d）2000 mL。

Figure 4.9 Optical images of the as-prepared products for scale-up reaction at different volume:
(a) 100 mL, (b) 500 mL, (c) 1000 mL, (d) 2000 mL.

我们对 Cu/C 杂化材料的制备进行了一定的放大实验，结果如图 4.9 所示。当反应体积达到 2000 mL 时，仍能得到大量的产物。通过 ICP-OES 来测试溶液中的铜元素含量，由此计算得到不同体积放大反应的转化率分别为：61.23、57.29、56.15 和 55.74%，可以发现，随着反应体积的变大，转化率没有明显变小，其数值仍维持在 50% 以上。不同体积放大反应的产物形貌如图 4.10 所示，和 50 mL 反应体积所得到的产物类似，放大反应所制备的产物也具有由二维带状结构交织而成的二维类树枝状结构。以上结果均表明该反应具有一定的放大可行性。

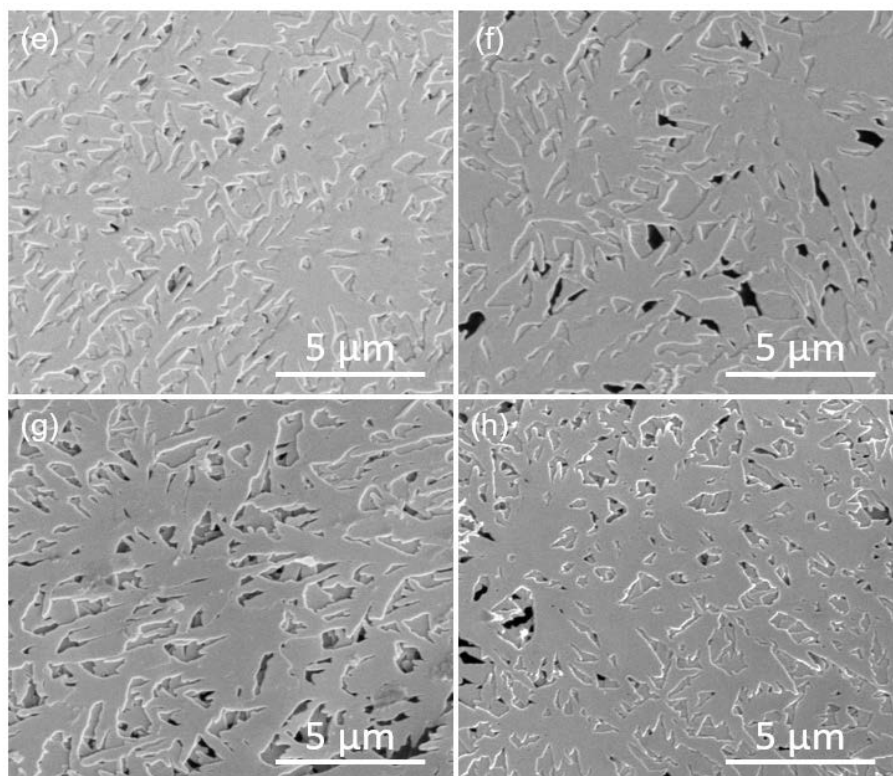


图 4.10 不同体积放大反应所制备的产物的 SEM 图像：(a) 100 mL；(b) 500 mL；
(c) 1000 mL；(d) 2000 mL。

Figure 4.10 SEM images of the as-prepared products for scale-up reaction at different volume:
(a) 100 mL, (b) 500 mL, (c) 1000 mL, (d) 2000 mL.

4.3.2 二维铜/碳纳米杂化材料的生长机理

从前面的分析中得知，在反应过程中，树叶不仅充当了还原剂和保护剂的作用；在反应初期，也作为基材有利于铜纳米颗粒的沉积，而且最终所得的产物具有类树枝分级的结构。因此，我们推测在这个过程中叶片可能也起到模板剂的作用。如图 4.11 所示，我们对叶片的正反面进行了光学照片和 SEM 表征，可以发现，叶片自身的叶脉结构具有树枝分级的结构特点（图 4.11a 和 b），叶脉在最终的分级结构中表现出互相交织的结构特点（图 4.11c 和 d），二者均具有分形结构中自相似的特性。在实验中，我们发现纳米铜颗粒优先在叶片上表面沉积，如图 4.6a-d 所示。推测原因为靠近植物上表面叶绿体更多，光合作用的比重大，其所能释放的有机物较下表面多，而下表面是叶片气孔的所在面（图 4.11d），是发生蒸腾作用的主要场所，所含叶绿体相对较少，颜色较浅。

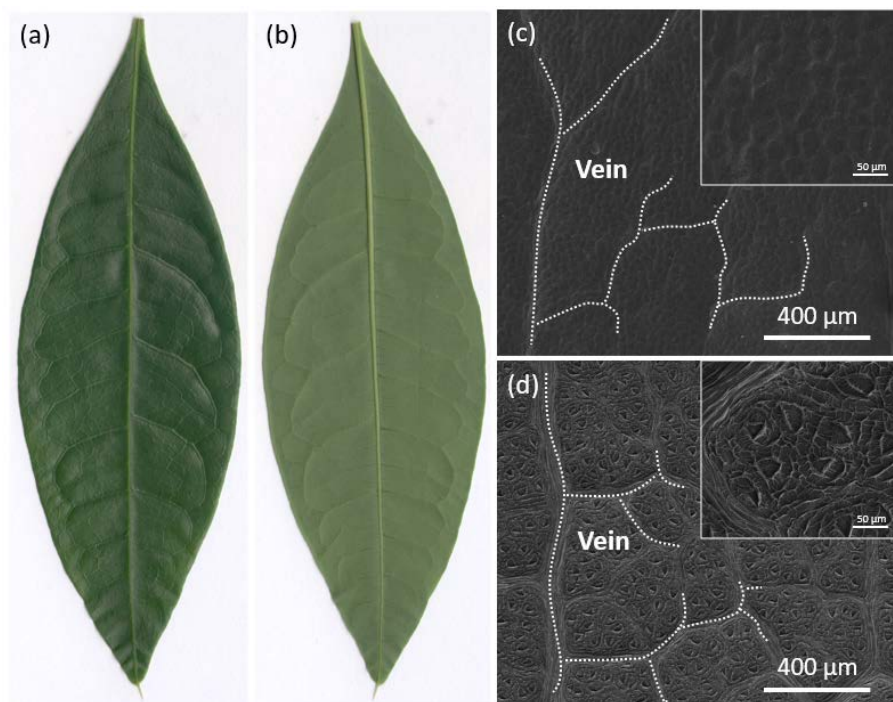


图 4.11 用于实验的典型叶片的 (a, b) 光学图像和 (c, d) SEM 图像: (a, c) 叶片正面; (b, d) 叶片背面。

Figure 4.11 (a, b) Optical images and (c, d) SEM images of (a, c) front and (b, d) reverse side of one typical leaf used for the experiment.

为了论证植物叶片的模板作用,我们将 Cu/C 杂化材料的形貌和反应后解离的叶片形貌进行了对比。图 4.12a 所示为大片二维铜产物转移到滤纸上的宏观光学照片图,从图可以清晰看到主干结构和分支结构的类树枝分级特征。采用 SEM 对其微观结构作进一步的表征后(图 4.12b)发现, Cu/C 杂化材料在微观层面上也具有分级结构和类树枝分级的结构特点,表现出了一定的自相似性。对于反应后的叶片,我们将其上表面角质层和中部叶脉骨架进行了分离,如图 4.12c 和 d 所示。观察后发现角质层上具有树枝状分级结构,而叶脉骨架的最终分级结构具有均匀交织的特点,这个结构特征和前文所表征的 Cu/C 杂化材料的结构特征类似。综合以上分析可以合理推断出在 Cu/C 杂化材料制备过程中,叶片也起到了模板剂的作用。

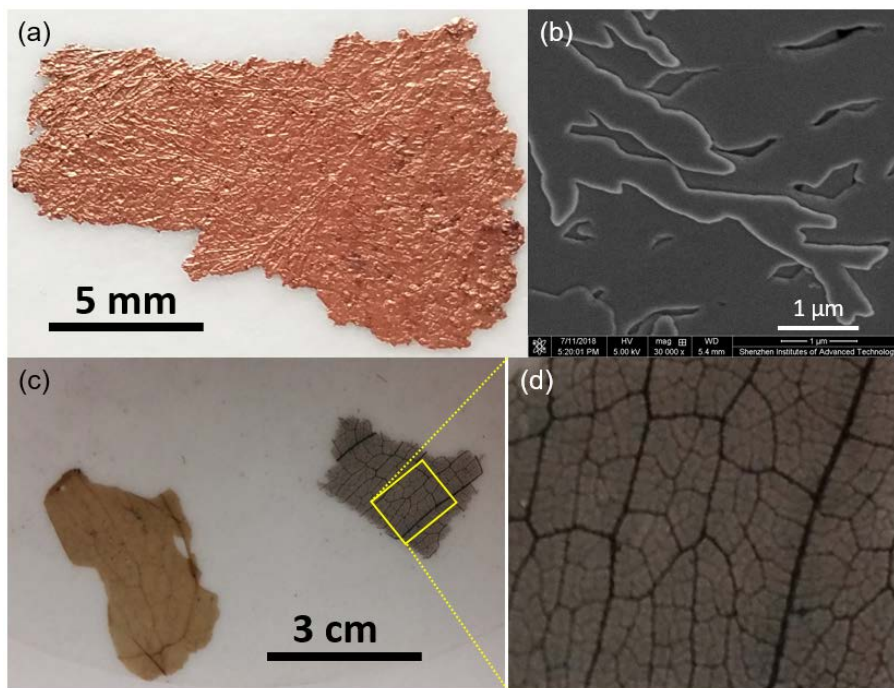


图 4.12 典型 Cu/C 杂化材料的 (a) 光学图像和 (b) SEM 图像；(c, d) 水热反应后叶片的光学图像。

Figure 4.12 (a) Optical and (b) SEM images of typical Cu/C hybrid. (c, d) Optical images of leaf after hydrothermal reaction.

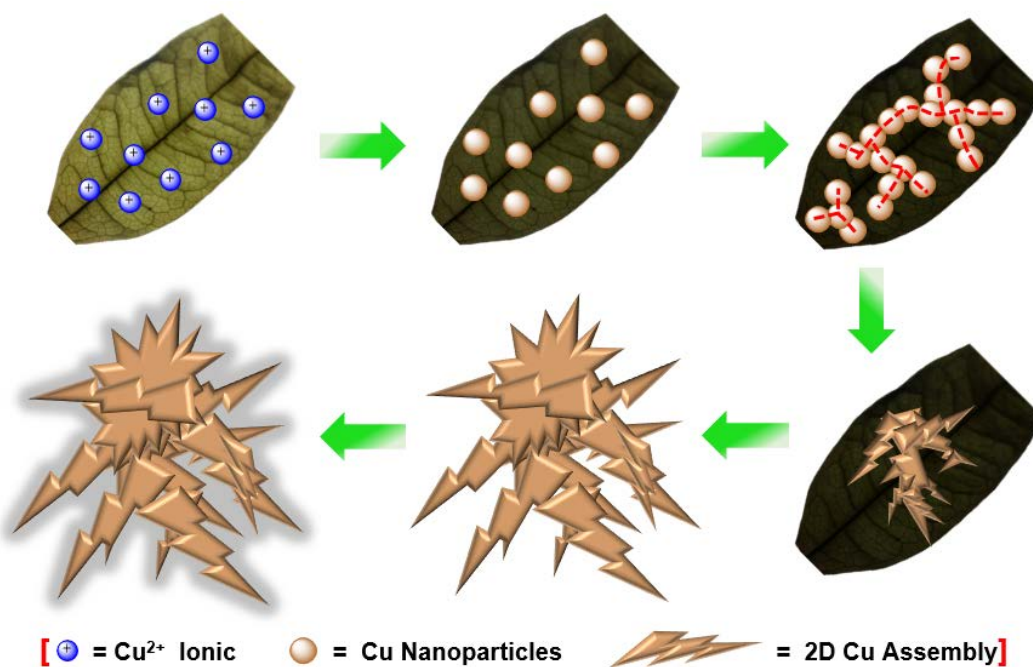


图 4.13 二维树枝状 Cu/C 杂化材料的生长机理示意图。

Figure 4.13 Schematic diagram of growth mechanism of the 2D dendrite-like Cu/C hybrid.

基于以上讨论,二维铜/碳纳米杂化材料的生长机理可以用图 4.13 进行描述。在初始阶段,叶片中的高聚物在水热作用下发生水解反应,缓慢释放出还原剂和保护剂,此时吸附在叶片表面的铜离子被还原为铜纳米颗粒。由于是动力学控制的反应,所形成的晶种是随机六角密堆积的类片状结构。在叶片的模板作用辅助下,以及扩散控制和定向吸附的作用下^[232],纳米晶的生长以二维平面生长为主,同时具有类树枝状分形结构的特点。随着铜离子被逐步还原,水热条件下的碳化反应相对于水解反应开始占主导作用,并最终导致所制备的类树枝状结构的二维铜片被石墨化碳包覆。

4.3.3 抗氧化性能和导电性能测试

以上结果与讨论我们成功地研究了所制备的二维类树枝状铜/碳杂化材料的生长机理和结构特点。由于二维类树枝状铜被石墨化碳包覆,我们对其抗氧化性能进行了相关测试,结果如图 4.14 所示。使用 TGA 在空气氛围下对 Cu/C 杂化材料在加热氧化过程中的重量变化进行了分析,从图 4.14a 可以明显地看出,纯铜材料在 150 °C 即开始了氧化反应,而 Cu/C 杂化材料在将近 200 °C 才开始氧化,表明该杂化材料具有很好的抗氧化性。另外,我们将 Cu/C 杂化材料的粉末样品在室温下暴露放置 18 个月,使用 XRD 对放置 18 个月前后的样品进行表征,结果未发现任何形式铜的氧化峰(图 4.14b),进一步表明了 Cu/C 杂化材料有着优异的抗氧化性能。

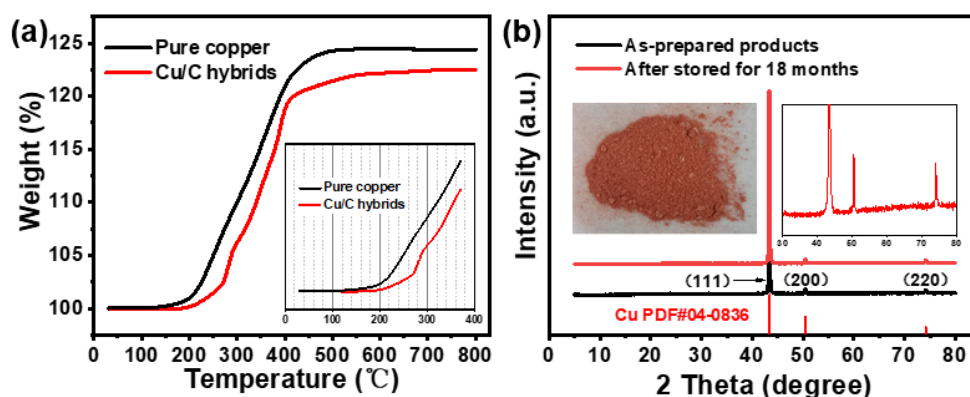


图 4.14 (a) 纯铜和 Cu/C 杂化材料的 TGA 曲线; (b) 新鲜制得的产物及其在空气中存放 18 个月后的 XRD 曲线。

Figure 4.14 (a) TGA curves of pure copper and as-prepared Cu/C hybrid. (b) XRD curves of fresh as-prepared products and after stored in air for 18 months.

为了测试材料在具体使用过程中的抗氧化性，我们将所制备的铜/碳杂化材料进行分散，并将其作为填料和环氧树脂复合制备导电复合物。图 4.15a 是分散后样品的 SEM 图，可以看出，其尺寸均匀，仍保持着二维片状的结构特征。通过粒径分布测试测得其 $D_{50} = 11.8 \mu\text{m}$ (图 4.15b)。将分散后的铜/碳杂化材料作为填料和环氧树脂复合，固化后测得其电阻率为 $9.63 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ ，是块体铜材料的 60 倍，而使用商业铜粉所制备的导电复合物，其电阻率为 $5.71 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 。随后，我们使用双 85 老化试验箱对所制备的导电复合物的抗氧化性能进行了进一步的测试，其结果见图 4.15c。以铜/碳杂化材料为填料的导电复合物样品在 1800 h 的老化试验后，电阻率仅变大为原来的 1.12 倍左右，而商用铜粉的导电复合物样品的电阻率出现了指数级的增大。以上结果表明，相比于商业铜粉，铜/碳杂化材料具有更好的导电性能和抗氧化性能。

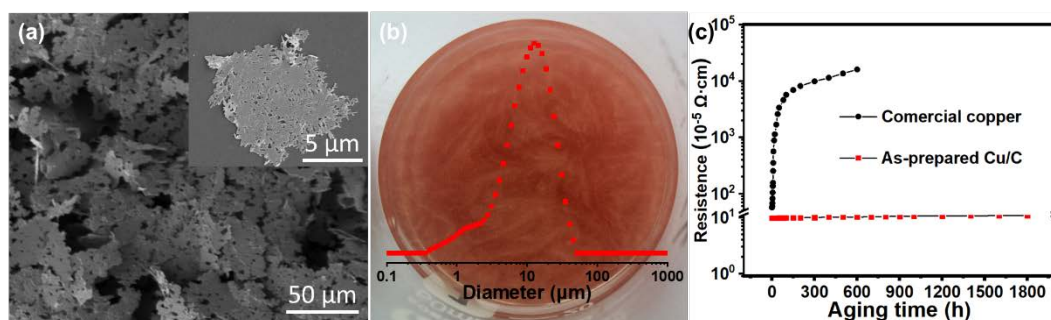


图 4.15 分散后的 Cu/C 杂化材料的 (a) SEM 图像和 (b) 光学图像，b 中插图为分散后 Cu/C 杂化材料的粒度分布；(c) 双 85 处理下电阻率随时间的变化。

Figure 4.15 (a) SEM and (b) optical images of dispersed Cu/C hybrid. Inset (b) is particle size distribution of dispersed Cu/C hybrid. (c) Resistance value as a function of aging time under exposure to humid and hot air of 85 °C/85 % RH.

最后，我们将铜/碳杂化材料和水系聚氨酯进行复合，对其导电性和柔韧性进行了初步的表征，结果见图 4.16。在聚氨酯基体中，二维铜碳杂化材料实现了很好的堆叠。通过弯折和扭曲点灯实验测试了导电复合物的导电性和柔韧性，结果发现在弯折和扭曲状态下，灯泡的光亮几乎不变。以上结果说明，我们所制备的铜/碳材料有着较好的抗氧化性、导电性和柔韧性，将其作为导电复合物填料有望应用于电子封装导电胶和柔性电子导电互连等领域。

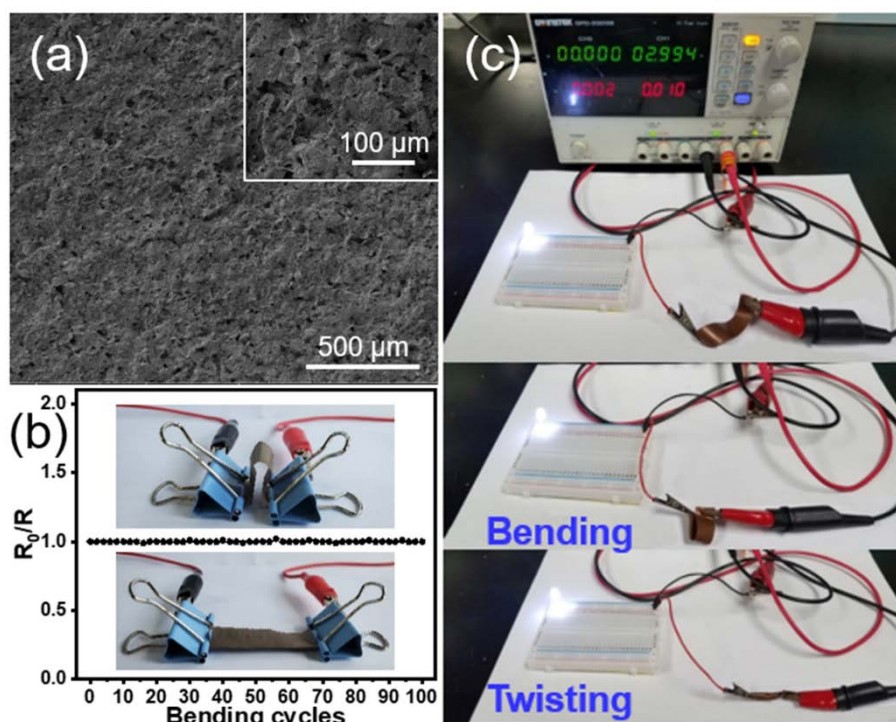


图 4.16 (a) TPU 基导电复合材料的 SEM 图像；(b) 弯曲试验过程的电阻变化；(c) 点灯实验演示。

Figure 4.16 (a) SEM image of TPU-based conductive composites; (b) Resistance change with bending test; (c) Demonstrations of lighting experiment.

4.4 本章小结

在本章中，我们报道了一锅水热法来制备一种新型的二维类树枝状结构的 Cu/C 纳米杂化材料。这种一锅水热法具有简单低廉和绿色环保的优点，同时可以进行一定的放大反应。在水热反应中，植物叶片不仅作为纳米铜生长的还原剂、保护剂和模板剂，而且作为碳源实现了对铜纳米晶的包覆。所制备得到的 Cu/C 纳米杂化材料有着较高的径厚比，得益于其二维结构的特点以及碳包覆层的优势，表现出优异的抗氧化性能和导电性能，有望作为导电复合物填料应用于电子领域。

第5章 二维纳米铜增强型石墨烯复合膜的制备及性能研究

5.1 引言

在前面两个章节中,我们成功地通过一锅水热法,制备出了一种二维铜/碳纳米杂化材料,并详细研究了它的生长机理。所制备得到的二维杂化材料,具有较高的径厚比,优异的抗氧化性能和导电性能,有望应用于电子封装中的导电互连领域。考虑到铜/碳纳米杂化材料的结构特点,以及铜本身良好的导电导热性能和常被用作还原氧化石墨烯的催化剂,本章节将铜/碳纳米杂化材料和石墨烯复合,以实现石墨烯复合膜导电导热性能的提升。

微/纳米电子器件在运行过程中会产生大量热量,可能会导致设备损坏或故障^[233-235]。随着电子器件变得越来越小型化和多功能化,对于有效散热的方法和材料提出了越来越迫切的需求。当前用于微电子散热的材料主要是铜或铝合金,其导热系数分别为 401 和 121 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ^[236]。但是这些金属密度大、成本高、加工性能差,严重阻碍了它们在微米或纳米级电子器件中的广泛应用。

实验和模拟均显示单层或少层石墨烯可达到超高的热导率(高达 $\sim 5000 \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)^[51, 54, 237-239]。然而,几乎没有可靠的方法来直接处理和利用这种原子级别厚度的材料,严重阻碍了它们在热管理领域的应用^[240]。有研究人员将石墨烯掺入到聚合物基体中制备了低密度、高柔韧性和高导热能力的功能性复合材料^[241-246]。然而,聚合物基体的本征导热性能普遍较差($\sim 0.1 \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$),聚合物材料和石墨烯,以及石墨烯和石墨烯之间存在较高的界面热阻,导致聚合物和石墨烯纳米复合材料的热导率($\sim 1 \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)仍远低于预期目标^[247-251],这种石墨烯纳米复合材料的导热性能使其难以满足微/纳米电子器件的有效散热需求。

近年来,石墨烯自支撑膜吸引了人们的广泛关注,其在热管理领域应用中具有高导热性能、卓越的电学性能以及出色的机械性能^[75-77]。这种自支撑石墨烯薄膜(GFs)继承了石墨烯超高的导热系数($\sim 3000 \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)^[252]。与用于散热的常规金属相比,GFs具有更低的密度($< 1 \text{g cm}^{-3}$)、出色的柔韧性以及较低的成本等优势,因此被广泛用作热界面材料应用于热管理领域。其中,氧化石墨烯由于较好的水溶性和易于改性加工的特点被广泛研究,而如何实现其高效还原是保

证导热性能的关键^[253]。铜作为 CVD 法制备石墨烯的最重要基材之一，有大量文献报道其在氧化石墨烯的还原过程中也可以有效地起到催化剂的作用^[254-256]。

基于以上分析，同时考虑到铜自身有着较好的导电导热特性，本章节以二维铜为催化剂，同时作为复合物的组分之一来制备铜/石墨烯复合膜，研究其对石墨烯膜导热导电性能的影响。

5.2 实验部分

5.2.1 实验原料

高锰酸钾 (KMnO_4)、硝酸钠 (NaNO_3)、五水硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 购买自阿拉丁化学试剂有限公司 (中国)。浓硫酸 (H_2SO_4 , 98 %)、过氧化氢 (H_2O_2 , 30%)、3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTES)、甲苯 (C_7H_8)、乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99.7 %) 购买自国药化工试剂有限公司 (中国)。所有的化学试剂未作进一步的提纯和处理，均直接进行使用。实验中所使用的去离子水 (电阻率高于 $18.0 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) 由 Millipore 净水系统提供。

5.2.2 二维纳米铜的制备及功能化

二维铜/碳纳米杂化材料的制备方法和上一章节类似，为了快速实现更多样品的合成，选取反应体积为 500 mL 的条件进行，所制备得到产物的分离和提纯方法和第四章一样。由于铜/碳纳米杂化材料其实质为碳包覆的二维铜纳米晶，同时其中碳的含量很低，在下文我们将所制备的杂化材料简称为二维(纳米)铜。

为了更好实现二维纳米铜和氧化石墨烯的复合，我们首先对二维纳米铜进行了功能化修饰和分散。将 1 g 所制备的二维纳米铜粉末和 10 mL APTES 先后加入到 500 mL 的甲苯溶液中，在超声 (Branson-3500H, 1000 W) 条件下分散 2 h，然后通过离心的方法将修饰后的纳米铜分离，并用无水乙醇洗涤数次后，置于 65°C 烘箱中干燥，待溶剂挥发后将所得的功能化纳米铜分散于水中，以备进一步使用。

5.2.3 Cu/GO 复合膜的制备

氧化石墨烯 (GO) 的制备方法同第二章，详见 2.2.2 小节，将制备好的 GO

粉末分散于水中，形成 2 mg mL^{-1} 的悬浮液，备用。

将一定体积的（2、4、6、8、10 和 12 mL）功能化纳米铜分散液加入到 20 mL 的 GO 悬浮液中，进行剪切分散（IKA T25 digital S25N-25G），持续时间 30 min。待体系混合均匀后将其转移到抽滤漏斗中进行过滤，抽滤结束后即得铜/氧化石墨烯（Cu/GO）复合膜。随着纳米铜加入量的逐渐增加，复合膜样品分别命名为 Cu/GO-1、Cu/GO-2、Cu/GO-3、Cu/GO-4、Cu/GO-5 和 Cu/GO-6。

5.2.4 Cu/rGO 复合膜的制备

Cu/rGO 复合膜的制备方法如下：将上述 Cu/GO 复合膜置于两块石墨板之间，并将其置于管式炉中，在氩气的保护下，逐渐升温到 900 或 1000 °C，恒温 2 h，待降温结束后即得到 Cu/rGO 复合膜。与上述铜/氧化石墨烯复合膜对应，分别命名为 Cu/rGO-1、Cu/rGO-2、Cu/rGO-3、Cu/rGO-4、Cu/rGO-5 和 Cu/rGO-6。

5.2.5 材料表征

使用 AFM NanoScope (R) III 来表征原子力显微镜图片，使用 FEI Nova Nano SEM 450 来表征扫描电子显微镜图像（SEM）和分析铜/碳/氧等元素的含量和分布，使用 FEI Tecnai G2 F30 表征透射电子显微镜图像（TEM），高分辨率透射电子显微镜图像（HRTEM）。样品的元素分析（EA）在高通量元素分析仪（Elementar, GmbH）上进行。所制备样品的晶型分析采用 X 射线粉末衍射仪（XRD, Rigaku D/MAX 2500）来表征。拉曼光谱使用 Horiva LabRam HR-800 光谱仪进行测试。

5.2.6 导电性能和导热性能测试

复合膜的导电性能测试：使用 Keithley 2410 仪器测试方块电阻，通过其与厚度的乘积来计算电阻率，电导率即是电阻率的倒数。

导热系数通过 5.1 式计算，其中 α 、 C_p 和 ρ 分别为样品的热扩散系数、比热容和密度。样品热扩散系数使用 NETZSCH LFA 447 仪器测试；比热容通过差热扫描法测试（DSC, Mettler）；样品密度通过质量除以体积来计算，样品厚度通过 SEM 测试。

$$\lambda = \alpha \times C_p \times \rho \quad (5.1)$$

使用热红外成像仪（FLIR T45sc）测试样品在起始温度 100 °C 时，其表面温度随时间的变化，每隔 20 s 拍照一次。

5.3 结果与讨论

图 5.1 是 Cu/rGO 复合膜的制备路线图。首先将所制备的纳米铜材料功能化，即通过 APTES 修饰上一层带正电荷的基团；然后基于静电相互作用，将修饰后的纳米铜和带负电的 GO 进行复合；进而通过抽滤的方式将混合溶液抽滤成膜，即得到 Cu/GO 复合膜；最后将 Cu/GO 复合膜置于管式炉中，通过退火处理，得到 Cu/rGO 复合膜。

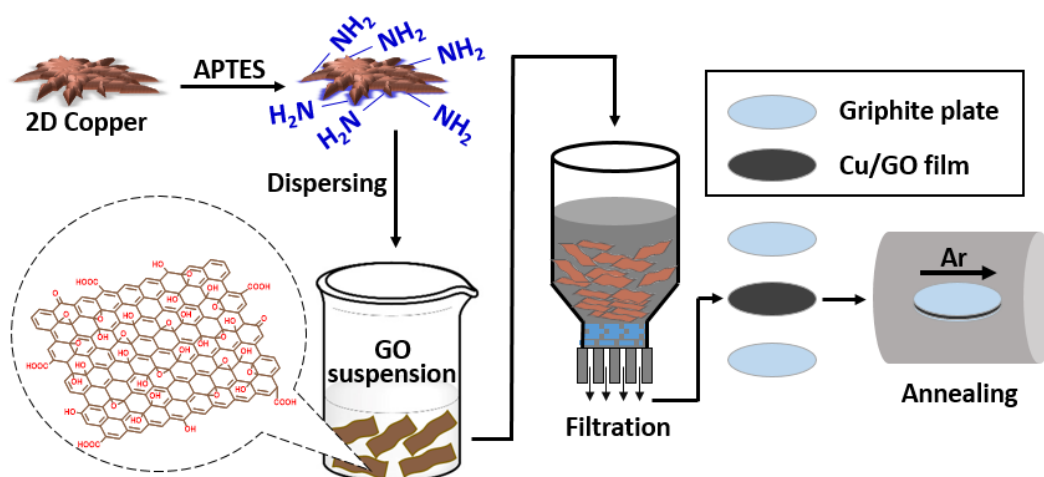


图 5.1 Cu/rGO 复合膜的制备路线图。

Figure 5.1 Schematic diagram of the synthesis procedure for Cu/rGO films.

5.3.1 二维纳米铜的表征

我们首先对所制备的二维纳米铜进行了形貌表征，如图 5.2 所示，和上一章节结果类似，二维纳米铜具有大范围的二维平面结构，微观细节具有类树枝状的特点。二维纳米铜中碳元素的含量使用高通量的元素分析仪进行测试，结果发现样品中碳含量为 1.23 wt %，说明二维纳米铜中的主体材料为铜，后文为叙述方便，同样以二维（纳米）铜来表示该章节中所使用到的铜/碳杂化材料。

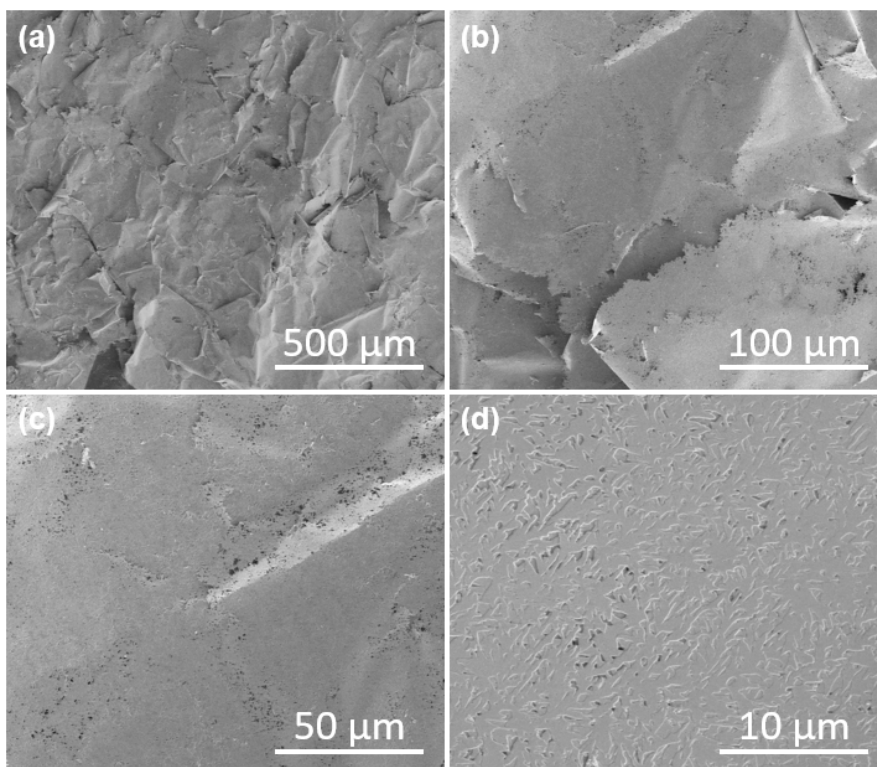


图 5.2 所制备的二维铜在不同放大倍率下的 SEM 图像。

Figure 5.2 SEM images of the as-prepared 2D copper for different magnifications.

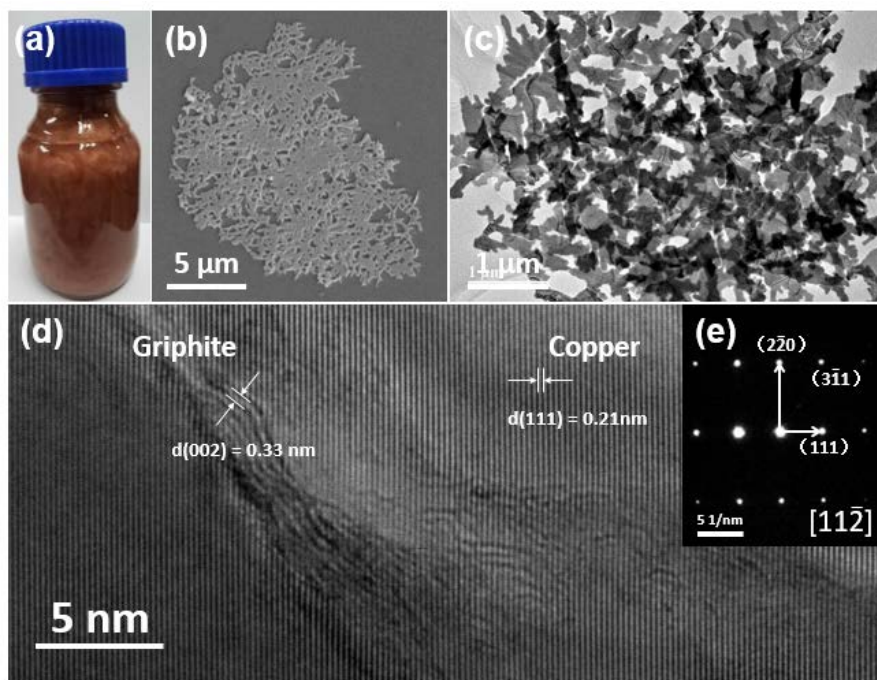


图 5.3 经过分散后的二维铜的 (a) 光学照片图；(b) 扫描电镜图；(c, d) 透射电镜图；(e) 图 d 对应的 SAED 图。

Figure 5.3 (a) Optical; (b) SEM; (c, d) HRTEM images of the 2D copper after a certain dispersion. (e) Selected area electron diffraction analysis of (d).

由于所制备的二维铜尺寸较大（平面延伸区域在毫米级），我们通过简单的超声对其进行了初步的分散。如图 5.3 所示，对初步分散后的二维铜进行了表征，可以发现其分散颗粒尺寸在 $10\ \mu\text{m}$ 左右，能较均匀地分散于水溶液中。在高分辨透射电镜中的结果可以观察到二维铜表面有一层絮状物存在，测得其晶格间距在 $0.33\ \text{nm}$ 左右（图 5.3d），正好对应于石墨的（002）晶面，表明二维铜表面仍然有一层较薄石墨化碳的包覆层。图 5.3d 中大部分区域出现了规整清晰的晶格条纹，其间距为 $0.21\ \text{nm}$ ，对应于铜（111）晶面。对图 5.3d 中的区域进一步作电子衍射分析可知，分散后的二维铜仍然保持着很高的结晶性。

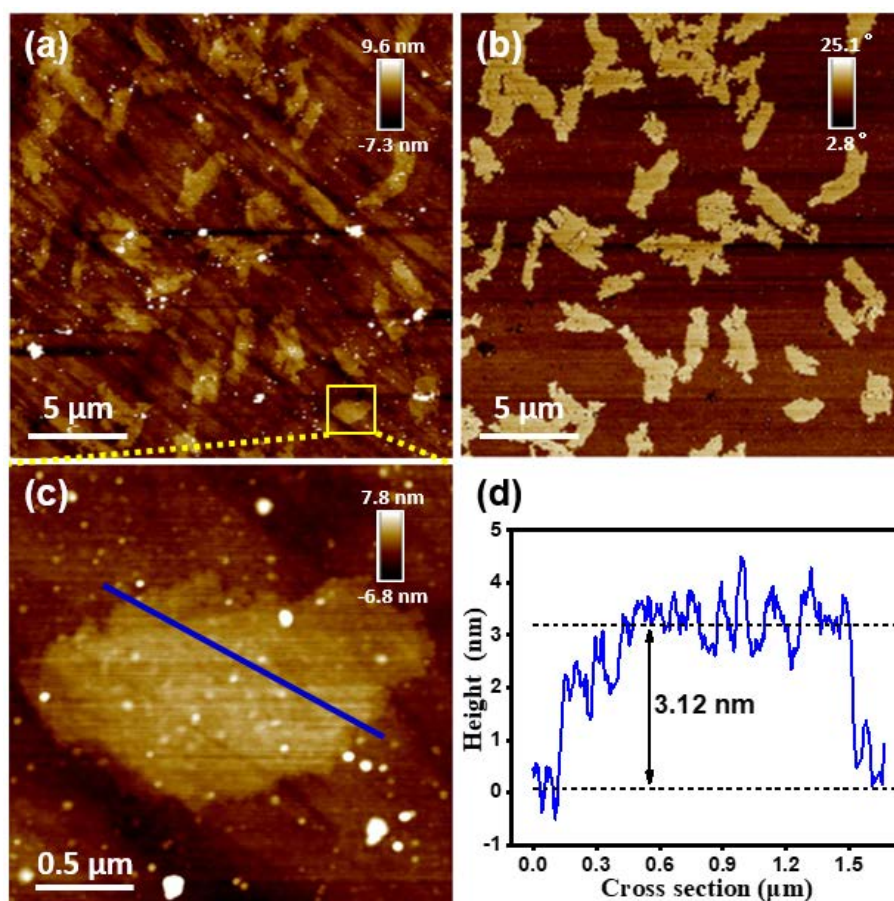


图 5.4 经过分散后的铜材料的原子力显微镜表征结果：（a，c）形貌图；（b）相图；（d）图 c 中所示截面的高度分析图。

Figure 5.4 AFM characterizations of the as-prepared copper after dispersion: (a, c) height and (b) phase images; (d) the height profiles of a typical 2D structure in (c).

通过初步的分散，二维铜的尺寸在 $10\ \mu\text{m}$ 左右。为了更好地将其和氧化石墨烯复合，我们通过剪切作用对二维铜作进一步的分散。图 5.4 显示的是经过剪切

分散后的二维铜的 AFM 表征结果。从图中可以发现，二维铜的尺寸在剪切分散后变小，具有类似带状结构的特点。我们选取了其中一个典型结构作进一步的表征（图 5.4c 和 d），结果显示二维铜的平均厚度在 3.12 nm 左右，平面尺寸在 2~3 μm 左右。本文中所用到的氧化石墨烯大小与这个尺寸相当（图 2.2），即厚度在数个纳米以内，尺寸大小在几个微米范围以内，径厚比均在 10^3 的数量级。因此可以推测，这两个具有类似结构的二维纳米片可以很好地实现复合。

5.3.2 Cu/GO 复合膜的制备和表征

图 5.5 是抽滤后得到的 GO 和 Cu/GO 复合膜的光学照片图。除了 Cu/GO-6 外，复合膜均表现出了很好的均一性和平整度。Cu/GO-6 复合膜样品出现了干裂，这是因为复合膜的成膜性主要来源于氧化石墨烯的贡献，随着铜含量的增加，成膜性会逐渐变差。通过镊子夹取对折后的样品，我们发现所制备的氧化石墨烯膜和铜/氧化石墨复合膜均具有一定的柔性（图 5.5h 和 i）。以上结果初步表明我们成功地制备了不同铜含量的铜/氧化石墨复合膜。

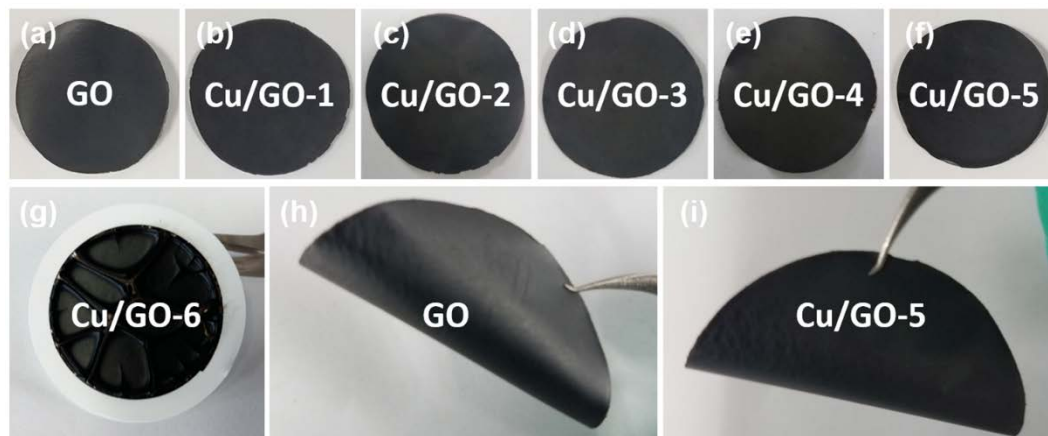


图 5.5 (a, h) GO 膜和 (b-g, i) 不同铜添加量的 Cu/GO 复合膜的光学照片图。

Figure 5.5 Optical images of as-prepared (a, h) GO and (b-g, i) Cu/GO films.

铜/氧化石墨复合膜的微观形貌采用 SEM 进行表征，结果如图 5.6 所示。复合膜表面均匀，未发现明显的缝隙或裂纹，同时也表现出了石墨烯特有的皱褶结构。仔细观察可以发现 Cu/GO-5 样品表面有细小的颗粒存在（图 5.6 f），当铜的含量逐渐提高时，二维铜和石墨烯的复合能力变差，与 Cu/GO-6 样品类似。为了表征铜/氧化石墨复合膜中二维铜和石墨烯是否均匀分散，我们采用 SEM-EDS 对

复合膜中的铜、碳、氧元素进行了扫描分析。图 5.7 是 Cu/GO 复合膜典型区域的元素能谱面分析图，从中可以发现，铜均匀地分布于整个扫描区域，侧面表明二维铜未出现明显团聚，其与氧化石墨烯实现了很好的复合。

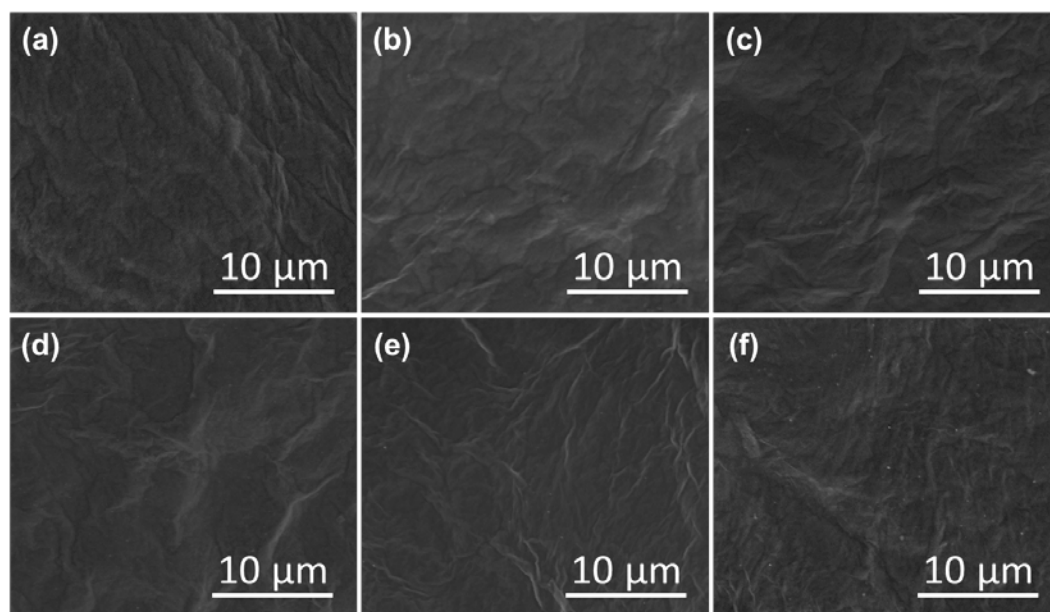


图 5.6 所制备的氧化石墨烯膜和铜/氧化石墨烯复合膜的扫描电镜图：(a) GO；(b) Cu/GO-1；(c) Cu/GO-2；(d) Cu/GO-3；(e) Cu/GO-4；(f) Cu/GO-5。

Figure 5.6 SEM images of the as-prepared films: (a) GO; (b) Cu/GO-1; (c) Cu/GO-2; (d) Cu/GO-3; (e) Cu/GO-4; (f) Cu/GO-5.

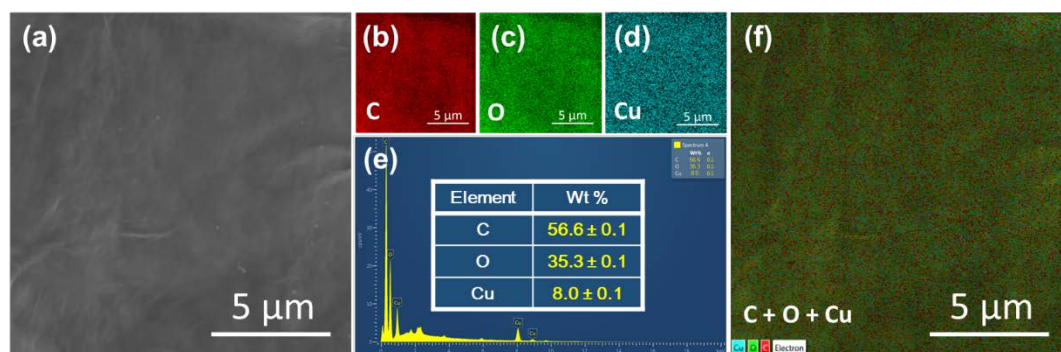


图 5.7 典型的铜/氧化石墨烯复合膜的 (a) SEM 图和 (b-f) SEM-EDS 元素分布图。

Figure 5.7 Typical (a) SEM and (b-f) SEM-EDS mapping images of Cu/GO film.

为了进一步确认铜/氧化石墨烯复合膜中碳/氧/铜元素的相对含量，我们通过 SEM-EDS 进行了元素含量的能谱分析，结果如图 5.8 所示，具体数据汇总在表

3.1 中。所制备的 Cu/GO 复合膜中的碳/氧比在 1.6 上下，和原始的氧化石墨烯的碳/氧比（1.56）相当。和实验设计的一致，随着抽滤时二维铜添加量的增加，最终 Cu/GO 复合膜中铜元素的含量逐渐增大，最大值为 8.0 wt %。

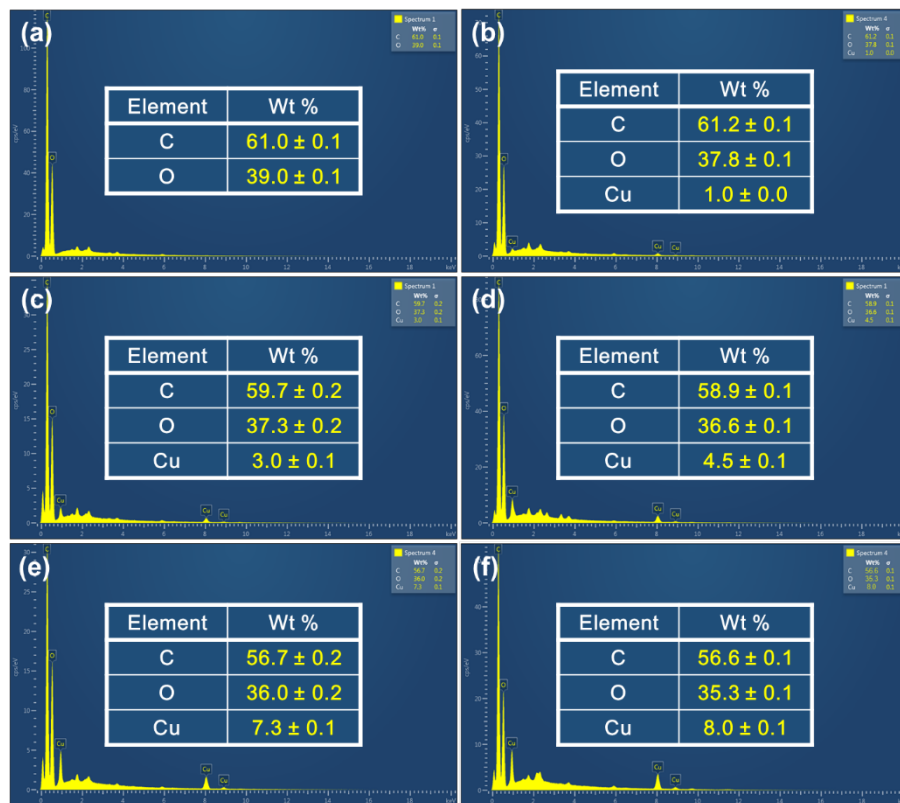


图 5.8 所制备的氧化石墨烯膜和铜/氧化石墨烯复合膜的 SEM-EDS 元素含量分析：
(a) GO; (b) Cu/GO-1; (c) Cu/GO-2; (d) Cu/GO-3; (e) Cu/GO-4; (f) Cu/GO-5。

Figure 5.8 Elemental content analysis by SEM-EDS: (a) GO; (b) Cu/GO-1; (c) Cu/GO-2;
(d) Cu/GO-3; (e) Cu/GO-4; (f) Cu/GO-5.

表 5.1 所制备的氧化石墨烯膜和铜/氧化石墨烯复合膜中各元素的含量表。

Table 5.1 Elemental content of GO and Cu/GO films from SEM-EDS analysis.

Sample	C (wt %)	O (wt %)	Cu (wt %)	C/O
GO	61.0	39.0	-	1.56
Cu/GO-1	61.2	37.8	1.0	1.62
Cu/GO-2	59.7	37.3	3.0	1.60
Cu/GO-3	58.9	36.6	4.5	1.61
Cu/GO-4	56.7	36.0	7.3	1.58
Cu/GO-5	56.6	35.3	8.0	1.60

5.3.3 Cu/rGO 复合膜的制备和表征

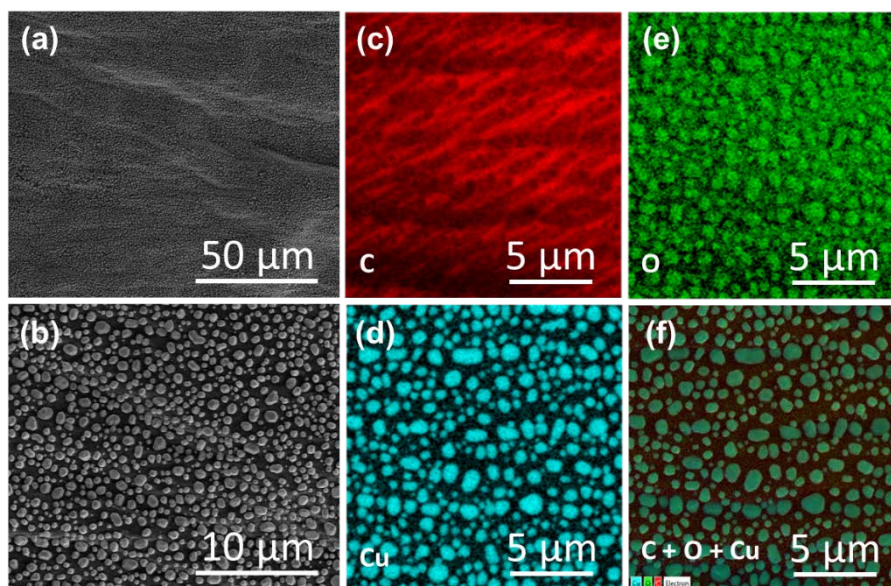


图 5.9 在 1000 °C 下退火处理得到的 Cu/rGO 复合膜的 (a, b) 扫描电镜图和 (c-f) 能谱分析图。

Figure 5.9 (a, b) SEM images and (c-f) SEM-EDS mapping images of Cu/rGO film prepared by annealing at 1000 °C.

实验中通过退火处理来还原氧化石墨烯，我们首先考察了温度对 Cu/GO 复合膜还原的影响。图 5.9 是在 1000 °C 下退火处理得到的 Cu/rGO 复合膜的扫描电镜图，可见复合膜样品表面出现了大面积微米级的颗粒物，通过能谱分析确定其组成主要为铜元素，结合铜的熔点为 1083.4 ± 0.2 °C，故此可以推测在退火过程中二维铜出现了熔融和析出。为了验证退火过程中二维铜的熔融现象，我们将原

始的二维铜样品在 900 和 1000 °C 下恒温处理 2 h, 通过 SEM 观察了其形貌变化, 结果见图 5.10。可以发现, 在 900 °C 时样品仍较好的维持了二维结构的特点, 但在 1000 °C 下处理后出现了明显的熔融。

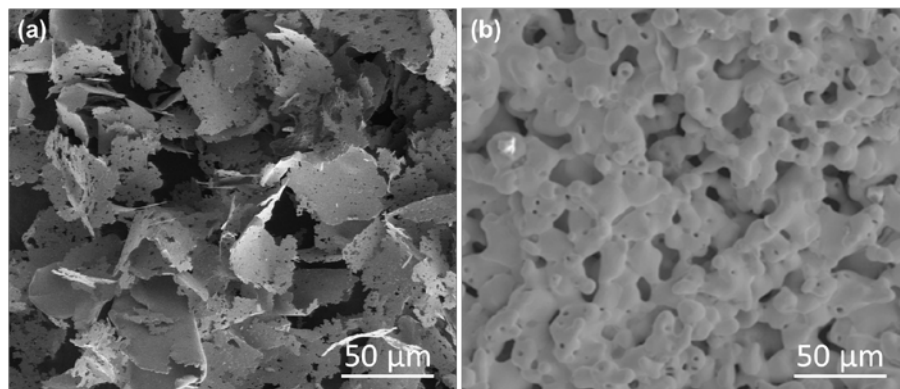


图 5.10 二维铜样品在 (a) 900 °C 和 (b) 1000 °C 下退火处理后的扫描电镜图。

Figure 5.10 SEM images of the 2D copper after annealing at (a) 900 °C and (b) 1000 °C.

基于以上结果, 后续实验采用 900 °C 的退火处理温度。另外, 为了更清晰地表征热处理过程中二维铜的催化还原作用, 我们避免了采用还原性气氛的条件 (如 H_2), 选取了惰性气体氩气 (Ar) 作为保护气。需要指出的是, 在图 5.9 的整个扫描区域内, 析出的铜颗粒分布很均匀, 这从侧面说明了二维铜在石墨烯基体是均匀分散的, 没有任何的团聚, 二者实现了较好的复合。

图 5.11 是以 Ar 作为保护气在 900 °C 下退火处理后所得的 rGO 膜和 Cu/rGO 复合膜的光学照片图。相比于 GO 膜和 Cu/GO 复合膜 (图 5.5), 其颜色明显变得光亮, 侧面表明氧化石墨烯成功地实现了还原。另外, 还原后的石墨烯膜表面有类似鼓泡的结构, 这和文献报道的结果一致, 主要是由氧化石墨烯在还原过程中所释放的气体物质 (如 CO , CO_2 , H_2O) 导致的^[94]。Cu/rGO 复合膜相对于 rGO 膜来说, 表面出现了更多的鼓泡结构, 主要来源于两方面的影响: 一方面是由于铜和石墨烯的作用力不如石墨烯和石墨烯之间的作用力强烈, 铜的引入降低了石墨烯自身的结合力; 另一方面是由于铜在氧化石墨烯还原过程中起到了催化作用, 导致所释放出的气体更加剧烈。虽然 Cu/rGO 复合膜表面出现了鼓泡结构, 但整个膜没有出现明显的缝隙和裂纹, 仍然具有自支撑的特性。

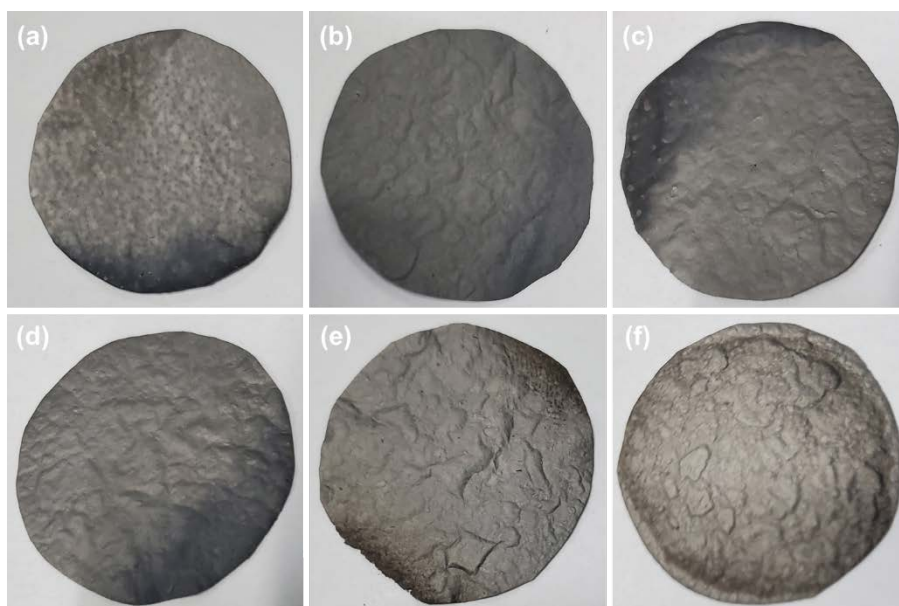


图 5.11 所制备的 rGO 膜和 Cu/rGO 复合膜的光学照片图：(a) rGO；(b) Cu/rGO-1；(c) Cu/rGO-2；(d) Cu/rGO-3；(e) Cu/rGO-4；(f) Cu/rGO-5。

Figure 5.11 Optical images of the as-prepared films: (a) rGO; (b) Cu/rGO-1; (c) Cu/rGO-2; (d) Cu/rGO-3; (e) Cu/rGO-4; (f) Cu/rGO-5

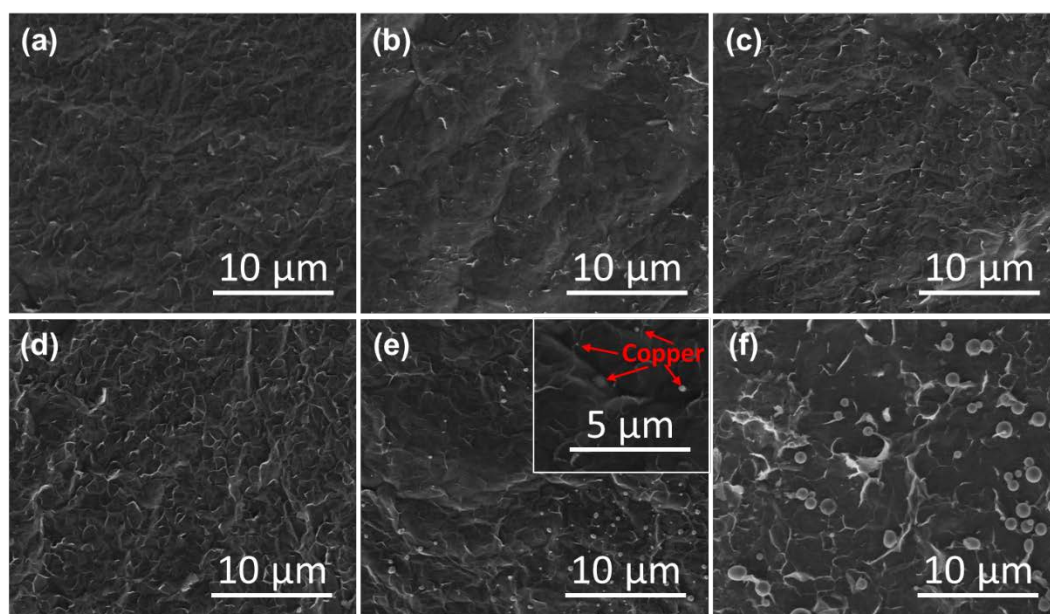


图 5.12 所制备的 rGO 膜和 Cu/rGO 复合膜的扫描电镜图：(a) rGO；(b) Cu/rGO-1；(c) Cu/rGO-2；(d) Cu/rGO-3；(e) Cu/rGO-4；(f) Cu/rGO-5。

Figure 5.12 SEM images of the as-prepared films: (a) rGO; (b) Cu/rGO-1; (c) Cu/rGO-2; (d) Cu/rGO-3; (e) Cu/rGO-4; (f) Cu/rGO-5.

所制备得到的 rGO 膜和 Cu/rGO 复合膜的形貌如图 5.12 所示，和光学照片

图类似，与氧化石墨烯相比，还原后的石墨烯表面变得更加粗糙。随着铜含量的增加，复合膜表面的粗糙程度有些许变大。在较低铜含量时，经过退火处理后没有发现明显的铜颗粒存在（图 5.12b-d）；当铜含量较高时，出现了明显的铜颗粒（图 5.12e），其尺寸在几十纳米，远小于在 1000 °C 下析出的铜颗粒。有趣的是，我们发现石墨烯层与层之间也可以看到纳米铜颗粒的存在（5.12e 插图），有文献报道这种结构可以起到桥梁的作用，能有效实现石墨烯导电导热通路的互连，大大提升其导电导热性能^[257]。当铜含量进一步增加时，在 Cu/rGO 中可以发现更大以及更多的铜颗粒（图 5.12f），其颗粒尺寸在几百纳米左右。

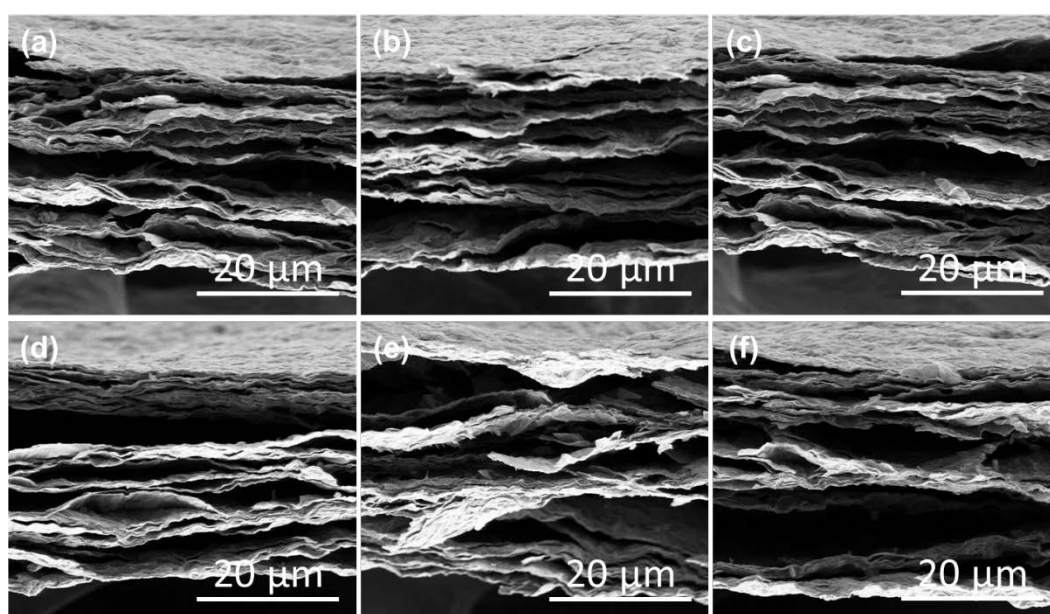


图 5.13 所制备的 rGO 膜和 Cu/rGO 复合膜横截面的扫描电镜图：（a）rGO；（b）Cu/rGO-1；（c）Cu/rGO-2；（d）Cu/rGO-3；（e）Cu/rGO-4；（f）Cu/rGO-5。

Figure 5.13 SEM images of cross section of the as-prepared films: (a) rGO; (b) Cu/rGO-1; (c) Cu/rGO-2; (d) Cu/rGO-3; (e) Cu/rGO-4; (f) Cu/rGO-5.

我们对所制备的 rGO 膜和 Cu/rGO 复合膜的截面也作了 SEM 表征，如图 5.13 所示。从截面图可以观察到石墨烯结构中出现的蓬松结构，与之前复合膜表面有鼓泡的结构类似，主要来源于氧化石墨烯在还原过程中气体的释放。通过测量，rGO、Cu/rGO-1、Cu/rGO-2、Cu/rGO-3、Cu/rGO-4 和 Cu/rGO-5 膜的厚度分别为 26.9、27.9、28.5、29.3、30.1 和 30.6 μm，呈逐渐增加的趋势，其中的原因与前面的分析类似：一方面是铜的引入不利于石墨烯自身的堆叠，另一方面是铜

的引入增加了还原过程的剧烈程度。

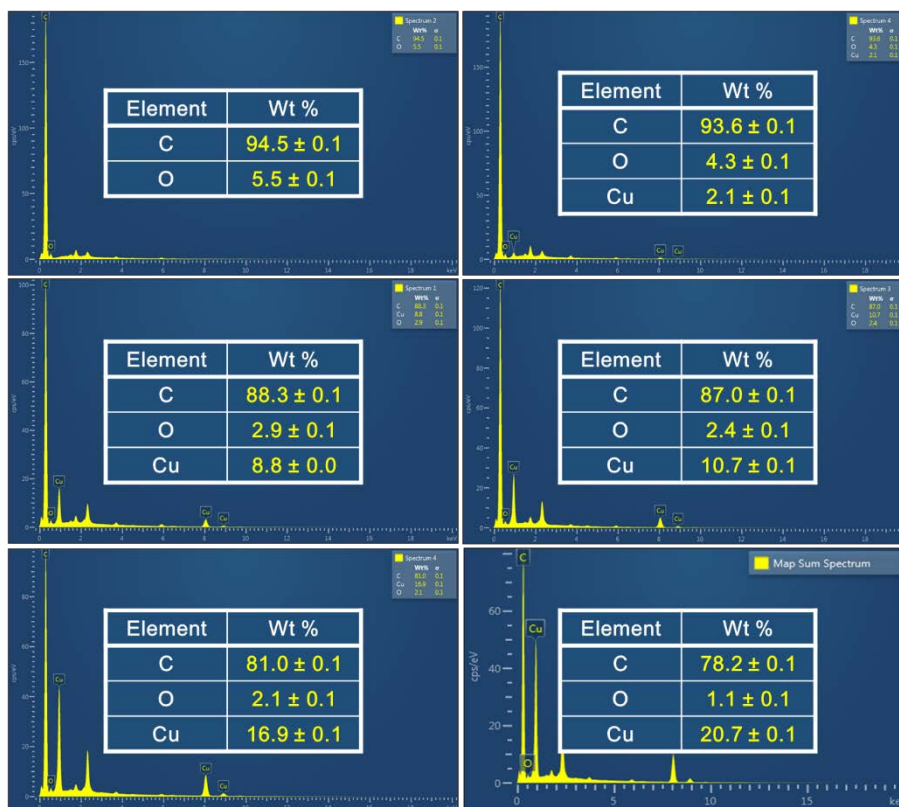


图 5.14 所制备的 rGO 膜和 Cu/rGO 复合膜的 SEM-EDS 元素含量分析：(a) rGO；(b) Cu/rGO-1；(c) Cu/rGO-2；(d) Cu/rGO-3；(e) Cu/rGO-4；(f) Cu/rGO-5。

Figure 5.14 Elemental content analysis by SEM-EDS: (a) rGO; (b) Cu/rGO-1; (c) Cu/rGO-2; (d) Cu/rGO-3; (e) Cu/rGO-4; (f) Cu/rGO-5.

一般来说,可以通过碳/氧比来初步判断氧化石墨烯的还原程度^[82,94]。故此,我们使用 SEM-EDS 表征了 rGO 膜和 Cu/rGO 复合膜中的铜/碳/氧元素的含量,结果如图 5.14 所示,其中具体数据汇总于表 5.2。氧化石墨烯样品由于含有大量的含氧官能团,具有较低的碳/氧比,约为 1.6。经过还原后得到的 rGO 样品的碳/氧比大幅提升,约为 17.18,表明氧化石墨烯得到了较高度度的还原。对于 Cu/rGO 样品,随着铜含量的增加,其碳/氧逐渐增大,表明在退火过程中铜起到了很好的还原促进作用。相关文献也报道了类似的结果,即铜具有催化作用,有利于氧化石墨烯缺陷的修复^[254]。

表 5.2 所制备的 rGO 膜和 Cu/rGO 复合膜中各元素的含量表。

Table 5.2 Elemental contents of rGO and Cu/rGO films from SEM-EDS analysis.

Sample	C (wt %)	O (wt %)	Cu (wt %)	C/O
GO	61.0	39.0	-	1.56
rGO	94.5	5.5	-	17.18
Cu/rGO-1	93.6	4.3	2.1	21.77
Cu/rGO-2	88.3	2.9	8.8	30.45
Cu/rGO-3	87.0	2.4	10.7	36.25
Cu/rGO-4	81.0	2.1	16.9	38.57
Cu/rGO-5	78.2	1.1	20.7	71.09

为了验证铜在 GO 还原过程中的催化作用，我们对所制备得到的 Cu/rGO 样品进行了 XRD 分析。从图 5.15a 中的 XRD 曲线可以看出，Cu/rGO 样品中仅有面心立方铜的信号峰，没有出现任何铜的氧化峰，说明铜在退火还原过程中仍然以单质的形式存在，起到了催化剂的作用。随后使用拉曼光谱对 Cu/rGO 样品进行了进一步的表征，结果如图 5.15b 所示。在 1360 和 1598 cm^{-1} 附近出现了明显的特征 D 峰和特征 G 峰，这两个峰分别对应于无定形碳中带有悬挂键的碳原子的振动以及石墨层中 sp^2 键合碳原子的振动^[165]。通过特征 D 峰和特征 G 峰的强度比值 (I_D/I_G) 可以评判碳材料的石墨化程度。从图 5.15b 中罗列的数值可以发现，随着铜含量的增加，还原得到的石墨烯的石墨化程度逐渐增高，再次验证了铜在氧化石墨烯还原过程的促进作用。

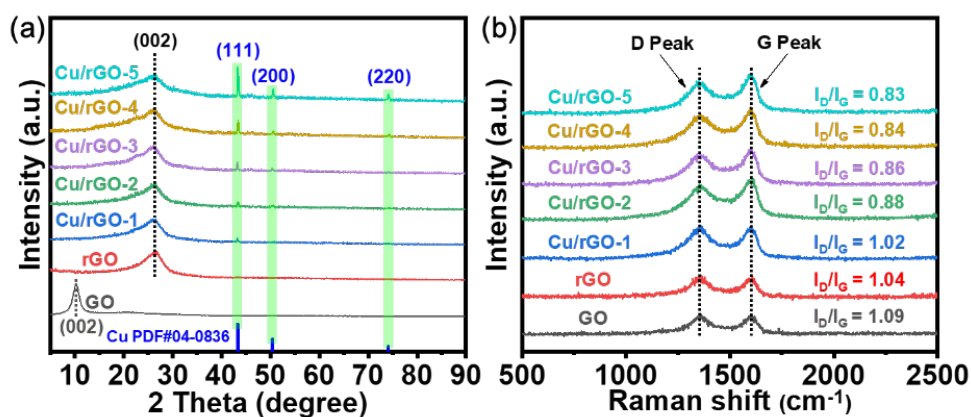


图 5.15 GO 膜、rGO 膜和 Cu/rGO 复合膜的 (a) X 射线衍射分析图和 (b) 拉曼光谱图。

Figure 5.15 (a) XRD patterns and (b) Raman spectra of GO, rGO and Cu/rGO films.

5.3.4 Cu/rGO 复合膜的性能测试

我们首先对 Cu/rGO 复合膜的导电性能进行了测试, 结果见表 5.3, 可以发现, 铜的引入成功实现了石墨烯膜导电性能的提升。最优的样品是 Cu/rGO-4, 其方块电阻数值为 $1.5 \Omega \square^{-1}$, 电导率为 $2.21 * 10^4 \text{ S m}^{-1}$, 电导率是 rGO 样品的 4 倍, 这与文献报道的在 2000 °C 高温下得到的还原氧化石墨烯的数值相当^[82]。对于 Cu/rGO-5 样品, 其电导率反而小于 Cu/rGO-4, 因为在 Cu/rGO-5 样品中更多的二维铜结构变成了大粒径的铜颗粒 (图 5.12f), 不利于整个材料导电性能的提升。

表 5.3 GO 膜、rGO 膜和 Cu/rGO 复合膜的厚度、方块电阻和电导率的大小。

Table 5.3 Thickness, sheet resistance and electrical conductivity of GO, rGO and Cu/rGO films.

Sample	Thickness (μm)	Sheet resistance (Ω/\square)	Conductivity (10^4 s/m)
GO	25.1	$2 * 10^7$	$1.99 * 10^{-7}$
rGO	26.9	6.7	0.55
Cu/rGO-1	27.9	3.2	1.12
Cu/rGO-2	28.5	2.7	1.30
Cu/rGO-3	29.3	1.8	1.90
Cu/rGO-4	30.1	1.5	2.21
Cu/rGO-5	30.6	2.4	1.36

进一步地, 我们表征了 rGO 膜和 Cu/rGO 复合膜的导热性能, 对比了纯铜、rGO 膜和 Cu/rGO 复合膜的导热系数大小, 如图 5.16a 所示。Cu/rGO 复合膜样品的导热性能明显优于纯铜和 rGO 膜, 表明二维铜的引入对 rGO 膜的导热性能也有极大的促进作用。随着铜含量的增加, Cu/rGO 复合膜的导热系数逐渐增大, 最大值为 Cu/rGO-4 样品的 $859 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 远高于文献报道的数值^[241, 258, 259], 较 rGO 样品的 $521 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 提升了 64.9 %。当铜的含量进一步增加时, 其导热系数降低为 $723 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (Cu/rGO-5), 这个结果和 Cu/rGO 复合膜导电性能的变化趋势一致, 其原因也是由于在 Cu/rGO-5 样品中更多的二维铜变成了大粒径的铜颗粒 (图 5.12f), 不利于整个材料导热性能的提升, 即当铜的含量过高时, 铜对石墨烯催化还原的贡献有限, 反而会导致复合膜自身的紧密性变差, 最终导致复合膜热阻增大和导热系数变小。

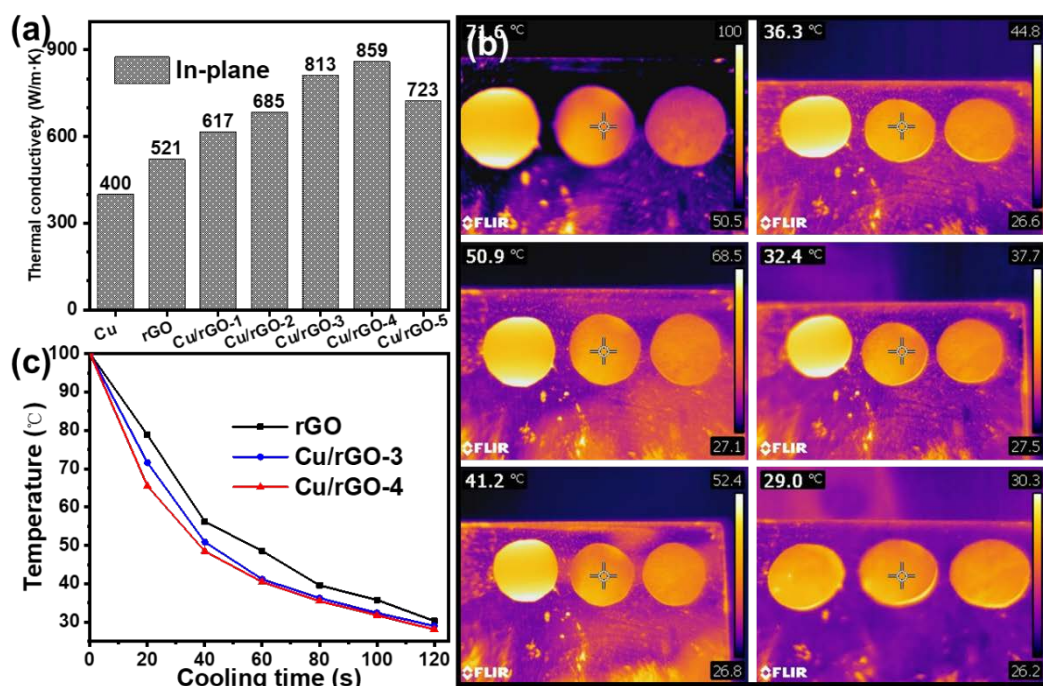


图 5.16 (a) Cu、rGO 膜和 Cu/rGO 复合膜的面内导热系数对比。不同时间下各石墨烯复合膜的 (b) 热红外图和 (c) 对应的表面温度变化曲线。

Figure 5.16 (a) In-plane thermal conductivity of copper and different graphene films. (b) Infrared thermal images and corresponding (c) variation curve of surface temperature of different graphene films with time elapse.

最后，我们选取了 Cu/rGO 中导电导热性能最好的两个样品 Cu/rGO-3 和 Cu/rGO-4，以 rGO 为空白对照，进行了一个实际的散热实验演示，如图 5.16b 所示。考虑到电子产品正常使用温度最高不超过 80~100 °C（CPU 最高工作温度不超过 80 °C，显卡最高工作温度不超过 100~110 °C），分别将散热膜样品置于加热面板上，考察其在加热到 100 °C 后的散热速度快慢。通过热红外成像仪快速读取温度的功能，绘制了散热膜表面温度随时间的变化曲线（图 5.16c），从图中可以清楚的发现，在相同的起始温度下，Cu/rGO 样品的降温速度比 rGO 快，表现出了最佳的散热性能。

5.4 本章小结

在本章中，我们成功地将二维纳米铜材料和氧化石墨烯进行了复合，并进一步的通过热还原制备了 Cu/rGO 复合膜，有效提升了石墨烯膜的导电导热性能，

其中导电性能提升了 3 倍，导热性能提升了 64.9 %。二维铜在氧化石墨烯还原过程中起到了催化剂的重要作用，有利于氧化石墨烯缺陷的修复，从而提高了还原氧化石墨烯的石墨化程度。另外，由于铜自身具有良好的导电导热性能，Cu/rGO 复合膜中的纳米铜成功充当了桥梁的作用，促进了导电导热通路的互连。散热实验演示表明，我们所制备的这种增强型石墨烯复合膜有望作为散热材料应用于电子封装热管理。

第6章 总结与展望

现今社会,人们的生活越来越离不开电子产品。随着社会的发展和人们需求的不断提高,电子产品正朝着小尺寸、多功能性、高集成化、高可靠性以及低成本的方向发展,其对电子封装也提出了更高的要求。本文从电子封装材料入手,主要围绕纳米铜/碳材料的可控合成及其功能性复合材料的制备,研究了复合材料的导电导热性能,探索了其在电子封装过程中实现导电互连和有效热管理的可能应用。主要研究结论如下:

基于胶体钯活化剂应用在导电互连化学镀铜中存在长期稳定性差和单位质量钯的催化效率较低的问题,设计和制备了一种在还原氧化石墨烯纳米片上负载的 PdCu 合金纳米颗粒 (PdCu/rGO) 化学镀活化剂。通过调节 Pd/Cu 的摩尔比,实现了不同负载量的 Pd 与 Cu 合金化结构的制备,所制得的 Pd₂Cu₂/rGO 电催化剂具有良好的甲醇氧化反应的催化性能,其单位质量活性是市售 Pd/C 的 2.49 倍;通过和胶体钯对比,所制得的电催化剂对甲醛氧化也表现出了更好的活性。同时,得益于双金属的协同作用和引入石墨烯作为支撑材料的优点,该催化剂也表现出了更好的电化学稳定性。在两种基材上的化学镀铜演示结果表明, PdCu/rGO 能很好地实现绝缘基材上的金属化,所得到的铜层结构平坦,金属铜颗粒均匀,铜层的电阻值低。综上,所制备得到的 PdCu/rGO 具有高均匀性,良好的长期稳定性,优异的电化学活性,和低成本的优点,有望作为化学镀铜活化剂应用于电子封装导电互连。

考虑到化学镀铜活化剂的使用工艺复杂,设计和制备了一种铜/碳纳米杂化材料,将其和高分子基体复合制备导电复合物,以探索其直接在电子封装导电互连中可能的应用。这部分工作主要包括以下两个方面,(1) 我们研究了在铜/碳纳米杂化材料制备过程中,纳米碳的结构特点和生长机理。通过一锅水热碳化的方法,在温度低于 300 °C 的条件下成功实现了二维多层石墨化碳纳米片的制备,在水热碳化过程中原位生成的二维铜既起到模板剂作用,也起到了催化剂作用。随着水热反应温度的升高,所制备的二维多层石墨化碳纳米片具有更高的石墨化程度以及更小的单层厚度。石墨化碳纳米片的生长机理如下:生物质在水热条件

下水解生成有机小分子作为还原剂和保护剂,将 Cu^{2+} 还原成二维纳米铜;碳水化合物在二维纳米铜表面脱水碳化,并在铜的催化作用下进一步形成石墨化的碳纳米片。这种以生物质为碳源的制备方法具有简单、绿色、温和的优点,是一种普适性的制备二维碳纳米片的方法。(2) 结合二维铜/碳纳米杂化材料制备过程中碳纳米片的结构特点和生长机理,我们进一步以铜纳米晶为主线,采用一锅水热法成功制备出一种新型的二维类树枝状结构的 Cu/C 杂化材料的,该方法具有简单低廉和绿色环保的优点,容易进行放大制备。在水热反应中,生物质不仅作为纳米铜生长的还原剂、保护剂和模板剂,而且作为碳源实现了对铜材料的包覆。所制备得到的 Cu/C 纳米杂化材料有着较高的径厚比,同时得益于其二维结构的特点以及碳包覆层的优势,表现出了优异的抗氧化性能和导电性能,有望作为导电复合物填料应用于电子领域。

基于上述二维铜/碳纳米杂化材料独特的结构与物理化学性质,结合铜良好的导热性及其在制备还原氧化石墨烯中的催化作用,将二维铜和石墨烯进行复合,成功制备出导电导热性能增强的石墨烯复合膜。二维纳米铜在氧化石墨烯还原的过程中起到了催化剂的重要作用,有利于氧化石墨烯缺陷的修复,有效提高了还原氧化石墨烯的石墨化程度。另外,由于铜自身具有良好的导电导热性能,Cu/rGO 复合膜中的纳米铜成功起到了桥梁的作用,促进了导电导热通路的互连。与石墨烯膜相比,Cu/rGO 复合膜具有更优异的导电导热性能,导电性能提升了 3 倍,导热性能提升了 64.9%。进一步的散热实验演示表明,该材料有望作为热管理材料应用于电子产品的散热。

综上所述,本论文以铜/碳基纳米材料为研究对象,通过纳米材料制备技术和复合材料制备技术,成功实现了铜/碳基纳米材料的可控合成及其复合材料的制备,进一步探索了其在电子封装导电互连和热管理中的应用。虽然本论文设计制备出的铜、碳纳米材料均具有很好的新颖性,其生长机理也作了一定的分析和探讨,但后续还有待进一步开展的研究工作大致有以下几点:

(1) 钯铜合金化结构中,钯、铜原子在微观层面的结合形式和具体的合金化机理有待进一步研究,同时这种结构对其电化学活性的影响也是一个值得深入研究的基础问题。

(2) 使用生物质作为碳源, 对其进行转化以制备纳米碳材料, 对可再生资源的有效利用以及节能环保有着重要意义。本论文探究了纳米铜在这个转化过程中的促进作用, 但对于其它的过渡金属材料并未涉及, 后续研究可以进一步考察相关金属(如铁, 钴, 镍等)的普适性。

(3) 本论文虽然研究了生物质在制备纳米铜/碳杂化材料过程中的作用, 但是没有研究生物质水解产生的各类有机分子的具体种类, 以及它们在水热条件下的物理化学变化, 后续研究可从此角度作进一步的探究。

(4) 本论文提出了一种结构新颖的二维纳米铜材料的制备方法, 虽然探究了其大规模制备的可行性, 但是其在工业生产中的宏量制备仍有待研究。

(5) 本论文分别制备出了具有较高径厚比的二维铜/碳纳米片, 考虑到其特殊的结构特点, 后续工作可以研究其可能的物理特性, 如电学, 热学等方面。

(6) 本论文所制备得到的电子封装材料, 虽然在结构上具有很好的新颖性, 同时导电导热性能方面也有一定的优势, 但是作为电子材料, 其稳定可控的制备及其纯度对实际使用都有着重要影响, 后续研究可在此方面作进一步的努力。

(7) 本论文在电子封装导电互连和热管理领域的应用进行了一定的探索, 但和实际的应用场景和要求仍存在差距, 后续研究可以在实际器件应用方面作更多的尝试。

参考文献

- [1] G.E. Moore. Cramming more components onto integrated circuits. McGraw-Hill New York, NY, USA: 1965.
- [2] D.C. Brock, G.E. Moore. Understanding Moore's law: four decades of innovation: Chemical Heritage Foundation; 2006.
- [3] P. Gelsinger. Moore's law—the genius lives on [J]. IEEE Solid-State Circuits Society News, 2006, 11(3): 18-20.
- [4] S. Rashid, R. Shakeel, H. Bashir, et al. Moore's law effect on transistors evolution [J]. International Journal of Computer Applications Technology and Research, 5(7): 495-499.
- [5] R. Tummala, M. Swaminathan. System on package: Miniaturization of the entire system. McGraw-Hill Professional, USA 2008.
- [6] M.M. Waldrop. The chips are down for Moore's law [J]. Nature News, 2016, 530(7589): 144.
- [7] W. Arden, M. Brillouët, P. Coge, et al. More-than-Moore white paper [J]. Version, 2010, 2: 14.
- [8] R.R. Tummala, M. Swaminathan, M.M. Tentzeris, et al. The SOP for miniaturized, mixed-signal computing, communication, and consumer systems of the next decade [J]. IEEE Transactions on Advanced Packaging, 2004, 27(2): 250-267.
- [9] R.R. Tummala. Moore's law meets its match (system-on-package) [J]. IEEE Spectrum, 2006, 43(6): 44-49.
- [10] G.O. Mallory, J.B. Hajdu. Electroless plating: fundamentals and applications: Cambridge University Press; 1990.
- [11] M. Paunovic, M. Schlesinger. Fundamentals of electrochemical deposition. New Jersey, USA: John Wiley and Sons; 2006.
- [12] Y.G. Li, D. Lu, C. Wong. Electrical conductive adhesives with nanotechnologies: Springer Science & Business Media; 2009.
- [13] R.K. Ulrich, W.D. Brown. Advanced electronic packaging: Wiley-IEEE Press; 2006.
- [14] 姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论及实践. 北京: 国防工业出版社; 2000.

- [15] 肖发新. 新型盐基胶体钯制备及应用. 中南大学, 2005.
- [16] S.H.-Y. Lo, Y.-Y. Wang, C.-C. Wan. Long-term stability of Cu/Pd nanoparticles and their feasibility for electroless copper deposition [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 54(2): 727-732.
- [17] C.-L. Lee, Y.-C. Huang, L.-C. Kuo. High catalytic potential of Ag/Pd nanoparticles from self-regulated reduction method on electroless Ni deposition [J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(6): 1021-1026.
- [18] C.-C. Yang, C.-C. Wan, Y.-Y. Wang. The role of Poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) in Ag / Pd nanoparticles formation and its application to electroless deposition [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2006, 153(5): J27.
- [19] J. Hu, M. Chen, X. Fang, et al. Fabrication and application of inorganic hollow spheres [J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(11): 5472-5491.
- [20] H. Zhang, M. Jin, Y. Xiong, et al. Shape-controlled synthesis of Pd nanocrystals and their catalytic applications [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(8): 1783-1794.
- [21] Y. Guo, Y.-T. Xu, G.-H. Gao, et al. Electro-oxidation of formaldehyde and methanol over hollow porous palladium nanoparticles with enhanced catalytic activity [J]. *Catalysis Communications*, 2015, 58: 40-45.
- [22] X.-Z. Fu, Y. Liang, S.-P. Chen, et al. Pt-rich shell coated Ni nanoparticles as catalysts for methanol electro-oxidation in alkaline media [J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10(14): 1893-1897.
- [23] J.J. Bladon, A. Lamola, F.W. Lytle, et al. A palladium sulfide catalyst for electrolytic plating [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, 143(4): 1206.
- [24] L.-J. Chen, C.-C. Wan, Y.-Y. Wang. Chemical preparation of Pd nanoparticles in room temperature ethylene glycol system and its application to electroless copper deposition [J]. *Journal of colloid and interface science*, 2006, 297(1): 143-150.
- [25] C.-L. Lee, Y.-C. Huang. Electroless activator for depositing copper from self-assembled palladium nanospheres with mesopores [J]. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2006, 9(12): C196-C198.
- [26] S.H. Lo, T.-Y. Chen, Y.-Y. Wang, et al. A mechanism study on the synthesis of Cu/Pd nanoparticles with citric complexing agent [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(35): 12873-12876.
- [27] C.-L. Lee, C.-M. Tseng, R.-B. Wu, et al. Synthesis of Highly Active Ag/Pd Nanorings for Activating

- Electroless Copper Deposition [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, 156(9): D348.
- [28] C.-L. Lee, R.-B. Wu, C.-M. Syu. Self-assembled Pd nanospheres templated with polyvinylpyrrolidone: Electrochemical preparation and their application as novel catalysts in electroless copper deposition [J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(2): 270-273.
- [29] J.-L. Lan, C.-C. Wan, Y.-Y. Wang. Mechanistic study of Ag/Pd-PVP nanoparticles and their functions as catalyst for electroless copper deposition [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155(4): K77.
- [30] J. Liu, W. Dong, P. Zhan, et al. Synthesis of bimetallic nanoshells by an improved electroless plating method [J]. *Langmuir*, 2005, 21(5): 1683-1686.
- [31] L. Naruškevičius, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, A. Žielienė, et al. A Co-based surface activator for electroless copper deposition [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 206(11-12): 2967-2971.
- [32] C.-R. Liu, N.-K. Chou, C.-H. Li, et al. 1, 10-Phenanthroline as an accelerator for Ag nanoparticle-catalysed electroless copper deposition [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 317: 181-187.
- [33] R. Litchfield, J. Graves, M. Sugden, et al. Functionalised copper nanoparticles as catalysts for electroless plating. 2014 IEEE 16th Electronics Packaging Technology Conference (EPTC): IEEE; p. 235-240.
- [34] S.H. Lo, Y.-Y. Wang, C.-C. Wan. Synthesis of PVP stabilized Cu/Pd nanoparticles with citrate complexing agent and its application as an activator for electroless copper deposition [J]. *Journal of colloid and interface science*, 2007, 310(1): 190-195.
- [35] C.-L. Lee, C.-M. Tseng, R.-B. Wu, et al. Porous Ag-Pd triangle nanoplates with tunable alloy ratio for catalyzing electroless copper deposition [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 352(1-3): 84-87.
- [36] C.-L. Lee, C.-M. Tseng, S.-C. Wu, et al. Activation of Ag/Pd triangular nanoshells with different sizes on depositing electrolessly copper [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(20): 5905-5908.
- [37] A. Vaškėlis, A. Jagminienė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, et al. Silver nanostructured catalyst for modification of dielectrics surface [J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50(23): 4586-4591.
- [38] Y. Lin, J. Zhong. A review of the influencing factors on anisotropic conductive adhesives joining technology in electrical applications [J]. *Journal of Materials Science*, 2008, 43(9): 3072-3093.

- [39] W. Henry, E. George, inventors; Google Patents, assignee. Electrically conducting cements containing epoxy resins and silver. USA patent 2,774,747. 1956 12.18.
- [40] I. Mir, D. Kumar. Recent advances in isotropic conductive adhesives for electronics packaging applications [J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2008, 28(7): 362-371.
- [41] Y. Li, C.P. Wong. Recent advances of conductive adhesives as a lead-free alternative in electronic packaging: Materials, processing, reliability and applications [J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2006, 51(1-3): 1-35.
- [42] D. Lu, C. Wong. *Materials for advanced packaging*: Springer; 2009.
- [43] S.i. Asai, U. Saruta, M. Tobita, et al. Development of an anisotropic conductive adhesive film (ACAF) from epoxy resins [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, 56(7): 769-777.
- [44] D. Lu, Q.K. Tong, C. Wong. A study of lubricants on silver flakes for microelectronics conductive adhesives [J]. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, 1999, 22(3): 365-371.
- [45] D. Deng, Y. Jin, Y. Cheng, et al. Copper nanoparticles: aqueous phase synthesis and conductive films fabrication at low sintering temperature [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(9): 3839-3846.
- [46] M.K. Sharma, D. Qi, R.D. Buchner, et al. Flame-driven aerosol synthesis of copper-nickel nanopowders and conductive nanoparticle films [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(16): 13542-13551.
- [47] M.J. Yim, K.W. Paik. Review of electrically conductive adhesive technologies for electronic packaging [J]. *Electronic Materials Letters*, 2006, 2(3): 183-194.
- [48] S. Hong, M. Ho. The use of copper powders recycled from printed wire boards to manufacture a conductive epoxy adhesive [J]. *Journal of Environmental Science & Health Part A*, 1999, 34(10): 2043-2059.
- [49] M.J. Yim, Y. Li, K.-s. Moon, et al. Review of recent advances in electrically conductive adhesive materials and technologies in electronic packaging [J]. *Journal of adhesion science and technology*, 2008, 22(14): 1593-1630.
- [50] H. Wen. *Synthesis and applications of graphene based composites as thermal interface materials*. 2018.

- [51] K.M. Shahil, A.A. Balandin. Thermal properties of graphene and multilayer graphene: Applications in thermal interface materials [J]. *Solid State Communications*, 2012, 152(15): 1331-1340.
- [52] A. Balandin. Better computing through CPU cooling [J]. *IEEE Spectrum*, 2009, 29: 33.
- [53] S.V. Garimella, A.S. Fleischer, J.Y. Murthy, et al. Thermal challenges in next-generation electronic systems [J]. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, 2008, 31(4): 801-815.
- [54] K.M. Shahil, A.A. Balandin. Graphene–multilayer graphene nanocomposites as highly efficient thermal interface materials [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(2): 861-867.
- [55] B. Gotsmann, M. Lantz. Quantized thermal transport across contacts of rough surfaces [J]. *Nature materials*, 2013, 12(1): 59.
- [56] R. Prasher. Thermal interface materials: historical perspective, status, and future directions [J]. *Proceedings of the IEEE*, 2006, 94(8): 1571-1586.
- [57] K.M.F. Shahil, A.A. Balandin. Graphene–Multilayer Graphene Nanocomposites as Highly Efficient Thermal Interface Materials [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(2): 861-867.
- [58] W. Yu, J. Zhao, M. Wang, et al. Thermal conductivity enhancement in thermal grease containing different CuO structures [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2015, 10(1): 1-8.
- [59] H. Ji, D.P. Sellan, M.T. Pettes, et al. Enhanced thermal conductivity of phase change materials with ultrathin-graphite foams for thermal energy storage [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(3): 1185-1192.
- [60] M. Harada, D. Morioka, M. Ochi. Thermal and mechanical properties of tetra - functional mesogenic type epoxy resin cured with aromatic amine [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(16): 46181.
- [61] Y. Yao, X. Zeng, K. Guo, et al. The effect of interfacial state on the thermal conductivity of functionalized Al₂O₃ filled glass fibers reinforced polymer composites [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015, 69: 49-55.
- [62] C.Y. Hsieh, S.L. Chung. High thermal conductivity epoxy molding compound filled with a combustion synthesized AlN powder [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 102(5): 4734-4740.
- [63] 韩艳春, 傅仁利, 何洪, et al. 复合陶瓷颗粒/环氧模塑料的制备与性能 [J]. *Electronics and Packaging*, 2007, 7(1): 4-7.

- [64] L. Huang, P. Zhu, G. Li, et al. Core-shell SiO₂@RGO hybrids for epoxy composites with low percolation threshold and enhanced thermo-mechanical properties [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(43): 18246-18255.
- [65] T. Zhang, J. Sun, L. Ren, et al. Nacre-inspired polymer composites with high thermal conductivity and enhanced mechanical strength [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 121: 92-99.
- [66] C. Fu, Q. Li, J. Lu, et al. Improving thermal conductivity of polymer composites by reducing interfacial thermal resistance between boron nitride nanotubes [J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 165: 322-330.
- [67] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902-907.
- [68] C. Wong, K.-S. Moon, Y. Li. *Nano-bio-electronic, photonic and MEMS packaging*: Springer; 2010.
- [69] R.S. Prasher, J.-Y. Chang, I. Sauciuc, et al. Nano and Micro Technology-Based Next-Generation Package-Level Cooling Solutions [J]. *Intel Technology Journal*, 2005, 9(4).
- [70] Z. Yan, G. Liu, J.M. Khan, et al. Graphene quilts for thermal management of high-power GaN transistors [J]. *Nature Communications*, 2012, 3(1): 1-8.
- [71] A. Gowda, D. Esler, S. Tonapi, et al. Micron and submicron-scale characterization of interfaces in thermal interface material systems [J]. *Journal of Electronic Packaging*, 2006, 128(2): 130-136.
- [72] S. Subrina. Heat transport in graphene interconnect networks with graphene lateral heat spreaders [J]. *IEEE transactions on nanotechnology*, 2012, 11(4): 777-781.
- [73] X.H. Wei, L. Liu, J.X. Zhang, et al. Mechanical, electrical, thermal performances and structure characteristics of flexible graphite sheets [J]. *Journal of Materials Science*, 2010, 45(9): 2449-2455.
- [74] Y. Kaburagi, T. Kimura, A. Yoshida, et al. Thermal and electrical conductivity and magnetoresistance of graphite films prepared from aromatic polyimide films [J]. *Tanso*, 2012, 2012(253): 106-115.
- [75] G. Xin, W. Zhu, T. Yao, et al. Microstructure control of macroscopic graphene paper by electrospray deposition and its effect on thermal and electrical conductivities [J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(9): 091909.

- [76] T. Ma, Z. Liu, J. Wen, et al. Tailoring the thermal and electrical transport properties of graphene films by grain size engineering [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1-9.
- [77] Y. Guo, C. Dun, J. Xu, et al. Ultrathin, Washable, and Large - Area Graphene Papers for Personal Thermal Management [J]. *Small*, 2017, 13(44): 1702645.
- [78] Z. Weng, Y. Su, D.W. Wang, et al. Graphene-cellulose paper flexible supercapacitors [J]. *Advanced Energy Materials*, 2011, 1(5): 917-922.
- [79] Q.Q. Kong, Z. Liu, J.G. Gao, et al. Hierarchical graphene-carbon fiber composite paper as a flexible lateral heat spreader [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(27): 4222-4228.
- [80] L. Peng, Z. Xu, Z. Liu, et al. Ultrahigh thermal conductive yet superflexible graphene films [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(27): 1700589.
- [81] J.D. Renteria, S. Ramirez, H. Malekpour, et al. Strongly anisotropic thermal conductivity of free - standing reduced graphene oxide films annealed at high temperature [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(29): 4664-4672.
- [82] B. Shen, W. Zhai, W. Zheng. Ultrathin flexible graphene film: an excellent thermal conducting material with efficient EMI shielding [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(28): 4542-4548.
- [83] C. Chen, Q.H. Yang, Y. Yang, et al. Self - assembled free - standing graphite oxide membrane [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(29): 3007-3011.
- [84] Z.-L. Hou, W.-L. Song, P. Wang, et al. Flexible graphene-graphene composites of superior thermal and electrical transport properties [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(17): 15026-15032.
- [85] S. Wan, Y. Li, J. Peng, et al. Synergistic toughening of graphene oxide-molybdenum disulfide-thermoplastic polyurethane ternary artificial nacre [J]. *Acs Nano*, 2015, 9(1): 708-714.
- [86] Y. Zhang, H. Han, N. Wang, et al. Improved heat spreading performance of functionalized graphene in microelectronic device application [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(28): 4430-4435.
- [87] P. Kumar, F. Shahzad, S. Yu, et al. Large-area reduced graphene oxide thin film with excellent thermal conductivity and electromagnetic interference shielding effectiveness [J]. *Carbon*, 2015, 94: 494-500.
- [88] D. Hu, W. Gong, J. Di, et al. Strong graphene-interlayered carbon nanotube films with high thermal conductivity [J]. *Carbon*, 2017, 118: 659-665.

- [89] Z. Fan, D.Z.Y. Tng, S.T. Nguyen, et al. Morphology effects on electrical and thermal properties of binderless graphene aerogels [J]. *Chemical Physics Letters*, 2013, 561: 92-96.
- [90] Z. Fan, D.Z.Y. Tng, C.X.T. Lim, et al. Thermal and electrical properties of graphene/carbon nanotube aerogels [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 445: 48-53.
- [91] A. Li, C. Zhang, Y.-F. Zhang. Thermal conductivities of PU composites with graphene aerogels reduced by different methods [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 103: 161-167.
- [92] Z. Fan, A. Marconnet, S.T. Nguyen, et al. Effects of heat treatment on the thermal properties of highly nanoporous graphene aerogels using the infrared microscopy technique [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2014, 76: 122-127.
- [93] W. Yang, Z. Zhao, K. Wu, et al. Ultrathin flexible reduced graphene oxide/cellulose nanofiber composite films with strongly anisotropic thermal conductivity and efficient electromagnetic interference shielding [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(15): 3748-3756.
- [94] S. Jin, Q. Gao, X. Zeng, et al. Effects of reduction methods on the structure and thermal conductivity of free-standing reduced graphene oxide films [J]. *Diamond and Related Materials*, 2015, 58: 54-61.
- [95] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(35): 3906-3924.
- [96] N. Tian, Z.Y. Zhou, S.G. Sun, et al. Synthesis of tetrahedral platinum nanocrystals with high-index facets and high electro-oxidation activity [J]. *Science*, 2007, 316(5825): 732-735.
- [97] W. Wen, C. Li, W. Li, et al. Carbon-supported Pd-Cr electrocatalysts for the electrooxidation of formic acid that demonstrate high activity and stability [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 109: 201-206.
- [98] Z.S. Yang, J.J. Wu. Pd/Co bimetallic nanoparticles: coelectrodeposition under protection of PVP and enhanced electrocatalytic activity for ethanol electrooxidation [J]. *Fuel Cells*, 2012, 12(3): 420-425.
- [99] V. Bambagioni, C. Bianchini, J. Filippi, et al. Ethanol Oxidation on Electrocatalysts Obtained by Spontaneous Deposition of Palladium onto Nickel - Zinc Materials [J]. *ChemSusChem*, 2009, 2(1): 99-112.
- [100] Z. Liu, X. Zhang, L. Hong. Physical and electrochemical characterizations of nanostructured

Pd/C and PdNi/C catalysts for methanol oxidation [J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(4): 925-928.

[101] Z. Qi, H. Geng, X. Wang, et al. Novel nanocrystalline PdNi alloy catalyst for methanol and ethanol electro-oxidation in alkaline media [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(14): 5823-5828.

[102] J. Liu, H. Zhou, Q. Wang, et al. Reduced graphene oxide supported palladium–silver bimetallic nanoparticles for ethanol electro-oxidation in alkaline media [J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47(5): 2188-2194.

[103] Q. Dong, Y. Zhao, X. Han, et al. Pd/Cu bimetallic nanoparticles supported on graphene nanosheets: facile synthesis and application as novel electrocatalyst for ethanol oxidation in alkaline media [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(27): 14669-14679.

[104] H. Na, L. Zhang, H. Qiu, et al. A two step method to synthesize palladium–copper nanoparticles on reduced graphene oxide and their extremely high electrocatalytic activity for the electrooxidation of methanol and ethanol [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 288: 160-167.

[105] R. Choi, J. Jung, G. Kim, et al. Ultra-low overpotential and high rate capability in Li–O₂ batteries through surface atom arrangement of PdCu nanocatalysts [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(4): 1362-1368.

[106] M.V. Castegnaro, A. Gorgeski, B. Balke, et al. Charge transfer effects on the chemical reactivity of Pd_xCu_{1-x} nanoalloys [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(1): 641-647.

[107] X. Zhao, L. Dai, Q. Qin, et al. Self - supported 3D PdCu alloy nanosheets as a bifunctional catalyst for electrochemical reforming of ethanol [J]. *Small*, 2017, 13(12): 1602970.

[108] H.-P. Liang, Y.-G. Guo, H.-M. Zhang, et al. Controllable AuPt bimetallic hollow nanostructures [J]. *Chemical Communications*, 2004, (13): 1496-1497.

[109] A.H. Labulo, B.S. Martincigh, B. Omondi, et al. Advances in carbon nanotubes as efficacious supports for palladium-catalysed carbon–carbon cross-coupling reactions [J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(16): 9225-9248.

[110] Z. Liu, B. Zhao, C. Guo, et al. Novel hybrid electrocatalyst with enhanced performance in alkaline media: hollow Au/Pd core/shell nanostructures with a raspberry surface [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(38): 16766-16771.

- [111] S. Dai, J. Zhang, Y. Fu, et al. Biothiol-mediated synthesis of Pt nanoparticles on graphene nanoplates and their application in methanol electrooxidation [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(1): 423-434.
- [112] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385-388.
- [113] W.S. Hummers Jr, R.E. Offeman. Preparation of graphitic oxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339-1339.
- [114] L.J. Cote, R. Cruz-Silva, J. Huang. Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(31): 11027-11032.
- [115] M.-W. Hsieh, T.-J. Whang. Electrodeposition of PdCu alloy and its application in methanol electro-oxidation [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 270: 252-259.
- [116] C. Xu, A. Liu, H. Qiu, et al. Nanoporous PdCu alloy with enhanced electrocatalytic performance [J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13(8): 766-769.
- [117] C. Xu, Y. Liu, J. Wang, et al. Nanoporous PdCu alloy for formic acid electro-oxidation [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 199: 124-131.
- [118] J. Sheng, J. Kang, H. Ye, et al. Porous octahedral pdcu nanocages as high efficient electrocatalysts for methanol oxidation reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017: 3906-3912.
- [119] M. Liu, Y. Lu, W. Chen. PdAg Nanorings Supported on Graphene Nanosheets: Highly Methanol - Tolerant Cathode Electrocatalyst for Alkaline Fuel Cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(10): 1289-1296.
- [120] R. Awasthi, R. Singh. Graphene-supported Pd-Ru nanoparticles with superior methanol electrooxidation activity [J]. *Carbon*, 2013, 51: 282-289.
- [121] F. Li, Y. Guo, R. Li, et al. A facile method to synthesize supported Pd-Au nanoparticles using graphene oxide as the reductant and their extremely high electrocatalytic activity for the electrooxidation of methanol and ethanol [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(22): 6579-6587.
- [122] Y. Wu, P. Qiao, T. Chong, et al. Carbon nanowalls grown by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition [J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(1): 64-67.
- [123] W. Qian, F. Sun, Y. Xu, et al. Human hair-derived carbon flakes for electrochemical

- supercapacitors [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(1): 379-386.
- [124] J. Wang, M. Zhu, R. Outlaw, et al. Free-standing subnanometer graphite sheets [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(7): 1265-1267.
- [125] J. Zhang, K. Jia, L. Lin, et al. Large - area synthesis of super - clean graphene via selective etching of amorphous carbon by carbon dioxide [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(41): 14446-14451.
- [126] N. Wang, M.K. Samani, H. Li, et al. Tailoring the thermal and mechanical properties of graphene film by structural engineering [J]. *Small*, 2018, 14(29): 1801346.
- [127] Y. Ando, X. Zhao, M. Ohkohchi. Production of petal-like graphite sheets by hydrogen arc discharge [J]. *Carbon*, 1997, 35(1): 153-158.
- [128] C. Wu, S. Chen, P. Shen. Polyyenes and flexible Si-H doped carbon nanoribbons by pulsed laser ablation of graphite in tetraethyl orthosilicate [J]. *Carbon*, 2014, 67: 27-37.
- [129] M. Sevilla, A.B. Fuertes. Direct synthesis of highly porous interconnected carbon nanosheets and their application as high-performance supercapacitors [J]. *Acs Nano*, 2014, 8(5): 5069-5078.
- [130] B. Zhang, J. Song, G. Yang, et al. Large-scale production of high-quality graphene using glucose and ferric chloride [J]. *Chemical science*, 2014, 5(12): 4656-4660.
- [131] M. Sevilla, A.B. Fuertes. A general and facile synthesis strategy towards highly porous carbons: carbonization of organic salts [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(44): 13738-13741.
- [132] F. Bergius. *Die Anwendung hoher Drucke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle*: Publishing house of Wilhelm Knapp; 1913.
- [133] E. Berl, A. Schmidt, H. Koch. The development of carbon [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1932, 45: 0517-0519.
- [134] B. Hu, K. Wang, L. Wu, et al. Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(7): 813-828.
- [135] M.-M. Titirici, R.J. White, C. Falco, et al. Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(5): 6796-6822.
- [136] C. Falco, F. Perez Caballero, F. Babonneau, et al. Hydrothermal carbon from biomass:

structural differences between hydrothermal and pyrolyzed carbons via ^{13}C solid state NMR [J]. *Langmuir*, 2011, 27(23): 14460-14471.

[137] X. Zheng, J. Luo, W. Lv, et al. Two - Dimensional Porous Carbon: Synthesis and Ion - Transport Properties [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(36): 5388-5395.

[138] A. Funke, F. Ziegler. Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering [J]. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2010, 4(2): 160-177.

[139] P. Zhang, Z.-A. Qiao, S. Dai. Recent advances in carbon nanospheres: synthetic routes and applications [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(45): 9246-9256.

[140] M.-M. Titirici, M. Antonietti. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization [J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(1): 103-116.

[141] P. Zhang, J. Yuan, T.P. Fellingner, et al. Improving hydrothermal carbonization by using poly(ionic liquid)s [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(23): 6028-6032.

[142] Y. Gong, L. Xie, H. Li, et al. Sustainable and scalable production of monodisperse and highly uniform colloidal carbonaceous spheres using sodium polyacrylate as the dispersant [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(84): 12633-12636.

[143] P. Zhang, Y. Gong, H. Li, et al. Solvent-free aerobic oxidation of hydrocarbons and alcohols with Pd@N-doped carbon from glucose [J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1593.

[144] D. Krishnan, K. Raidongia, J. Shao, et al. Graphene oxide assisted hydrothermal carbonization of carbon hydrates [J]. *Acs Nano*, 2013, 8(1): 449-457.

[145] Y. Wen, L. Zhang, J. Liu, et al. Hierarchical porous carbon sheets derived on a MgO template for high-performance supercapacitor applications [J]. *Nanotechnology*, 2019, 30(29): 295703.

[146] Z. Ju, T. Wang, L. Wang, et al. A simple pyrolysis route to synthesize leaf-like carbon sheets [J]. *Carbon*, 2010, 48(12): 3420-3426.

[147] G. Li, W. Lei, D. Luo, et al. 3D porous carbon sheets with multidirectional ion pathways for fast and durable lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(8): 1702381.

[148] M. Sevilla, L. Yu, C.O. Ania, et al. Supercapacitive behavior of two glucose-derived microporous carbons: Direct pyrolysis versus hydrothermal carbonization [J]. *ChemElectroChem*, 2014,

1(12): 2138-2145.

[149] X. Zheng, W. Lv, Y. Tao, et al. Oriented and interlinked porous carbon nanosheets with an extraordinary capacitive performance [J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(23): 6896-6903.

[150] M. Sevilla, R. Mokaya, A.B. Fuertes. Ultrahigh surface area polypyrrole-based carbons with superior performance for hydrogen storage [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(8): 2930-2936.

[151] K.T. Lee, X. Ji, M. Rault, et al. Simple synthesis of graphitic ordered mesoporous carbon materials by a solid-state method using metal phthalocyanines [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(31): 5661-5665.

[152] E. Sajitha, V. Prasad, S. Subramanyam, et al. Synthesis and characteristics of iron nanoparticles in a carbon matrix along with the catalytic graphitization of amorphous carbon [J]. *Carbon*, 2004, 42(14): 2815-2820.

[153] M. Sevilla, A.B. Fuertes. Catalytic graphitization of templated mesoporous carbons [J]. *Carbon*, 2006, 44(3): 468-474.

[154] C.J. Thambiliyagodage, S. Ulrich, P. Araujo, et al. Catalytic graphitization in nanocast carbon monoliths by iron, cobalt and nickel nanoparticles [J]. *Carbon*, 2018, 134: 452-463.

[155] S. Xu, F. Zhang, Q. Kang, et al. The effect of magnetic field on the catalytic graphitization of phenolic resin in the presence of Fe-Ni [J]. *Carbon*, 2009, 47(14): 3233-3237.

[156] D. Zhai, H. Du, B. Li, et al. Porous graphitic carbons prepared by combining chemical activation with catalytic graphitization [J]. *Carbon*, 2011, 49(2): 725-729.

[157] Q. Yan, J. Li, X. Zhang, et al. Catalytic graphitization of kraft lignin to graphene-based structures with four different transitional metals [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2018, 20(9): 223.

[158] F. Maldonado-Hódar, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, et al. Catalytic graphitization of carbon aerogels by transition metals [J]. *Langmuir*, 2000, 16(9): 4367-4373.

[159] C. Yokokawa, K. Hosokawa, Y. Takegami. Low temperature catalytic graphitization of hard carbon [J]. *Carbon*, 1966, 4(4): 459-465.

[160] J. Zhu, J. Jia, F.-I. Kwong, et al. Synthesis of bamboo-like carbon nanotubes on a copper foil by catalytic chemical vapor deposition from ethanol [J]. *Carbon*, 2012, 50(7): 2504-2512.

[161] A. Ōya, H. Marsh. Phenomena of catalytic graphitization [J]. *Journal of Materials Science*,

1982, 17(2): 309-322.

[162] M. Sevilla, A.B. Fuertes. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides [J]. *Chemistry–A European Journal*, 2009, 15(16): 4195-4203.

[163] Z. Liu, A. Quek, S.K. Hoekman, et al. Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization [J]. *Fuel*, 2013, 103: 943-949.

[164] S. Wu, M. Zou, Z. Li, et al. Robust and stable Cu nanowire@graphene core-shell aerogels for ultraeffective electromagnetic interference shielding [J]. *Small*, 2018, 14(23): 1800634.

[165] J. Dennison, M. Holtz, G. Swain. Raman spectroscopy of carbon materials [J]. *Spectroscopy*, 1996, 11(8): 38-45.

[166] K. Tekin, S. Karagöz, S. Bektaş. A review of hydrothermal biomass processing [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 40: 673-687.

[167] J.N. Wang, L. Zhang, J.J. Niu, et al. Synthesis of high surface area, water-dispersible graphitic carbon nanocages by an in situ template approach [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(3): 453-459.

[168] M. Sevilla, A.B. Fuertes. Easy synthesis of graphitic carbon nanocoils from saccharides [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 113(1): 208-214.

[169] J.B. Joo, Y.J. Kim, W. Kim, et al. Simple synthesis of graphitic porous carbon by hydrothermal method for use as a catalyst support in methanol electro-oxidation [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 10(3): 267-271.

[170] K.K. Datta, V.V. Balasubramanian, K. Ariga, et al. Highly crystalline and conductive nitrogen-doped mesoporous carbon with graphitic walls and its electrochemical performance [J]. *Chemistry – A European Journal*, 2011, 17(12): 3390-3397.

[171] J.M. Calderon Moreno, M. Yoshimura. Hydrothermal processing of high-quality multiwall nanotubes from amorphous carbon [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(4): 741-742.

[172] A.-H. Lu, W.-C. Li, E.-L. Salabas, et al. Low temperature catalytic pyrolysis for the synthesis of high surface area, nanostructured graphitic carbon [J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(8): 2086-2094.

- [173] M. Zhu, Z. Du, Z. Yin, et al. Low-temperature in situ growth of graphene on metallic substrates and its application in anticorrosion [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(1): 502-510.
- [174] Z. Sun, Z. Yan, J. Yao, et al. Growth of graphene from solid carbon sources [J]. *Nature*, 2010, 468(7323): 549-552.
- [175] B. Zhang, W.H. Lee, R. Piner, et al. Low-temperature chemical vapor deposition growth of graphene from toluene on electropolished copper foils [J]. *Acs Nano*, 2012, 6(3): 2471-2476.
- [176] R.S. Weatherup, B.C. Bayer, R. Blume, et al. In situ characterization of alloy catalysts for low-temperature graphene growth [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(10): 4154-4160.
- [177] Y. Kim, W. Song, S. Lee, et al. Low-temperature synthesis of graphene on nickel foil by microwave plasma chemical vapor deposition [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(26): 263106.
- [178] D. Wei, Y. Lu, C. Han, et al. Critical crystal growth of graphene on dielectric substrates at low temperature for electronic devices [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(52): 14121-14126.
- [179] I. Jeon, H. Yang, S.-H. Lee, et al. Passivation of metal surface states: microscopic origin for uniform monolayer graphene by low temperature chemical vapor deposition [J]. *Acs Nano*, 2011, 5(3): 1915-1920.
- [180] J. Kim, M. Ishihara, Y. Koga, et al. Low-temperature synthesis of large-area graphene-based transparent conductive films using surface wave plasma chemical vapor deposition [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(9): 091502.
- [181] X. Li, W. Cai, J. An, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils [J]. *Science*, 2009, 324(5932): 1312-1314.
- [182] L. Lin, B. Deng, J. Sun, et al. Bridging the gap between reality and ideal in chemical vapor deposition growth of graphene [J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(18): 9281-9343.
- [183] X. Li, C.W. Magnuson, A. Venugopal, et al. Large-area graphene single crystals grown by low-pressure chemical vapor deposition of methane on copper [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(9): 2816-2819.
- [184] X. Li, W. Cai, L. Colombo, et al. Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(12): 4268-4272.

- [185] J. Liu, L. Fu. Controllable growth of graphene on liquid surfaces [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(9): 1800690.
- [186] S. Bhaviripudi, X. Jia, M.S. Dresselhaus, et al. Role of kinetic factors in chemical vapor deposition synthesis of uniform large area graphene using copper catalyst [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(10): 4128-4133.
- [187] Z. Li, P. Wu, C. Wang, et al. Low-temperature growth of graphene by chemical vapor deposition using solid and liquid carbon sources [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(4): 3385-3390.
- [188] C. Mattevi, H. Kim, M. Chhowalla. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(10): 3324-3334.
- [189] P. Wu, Y. Zhang, P. Cui, et al. Carbon dimers as the dominant feeding species in epitaxial growth and morphological phase transition of graphene on different Cu substrates [J]. *Physical review letters*, 2015, 114(21): 216102.
- [190] H. Tetlow, J.P. De Boer, I. Ford, et al. Growth of epitaxial graphene: Theory and experiment [J]. *Physics reports*, 2014, 542(3): 195-295.
- [191] L. Zhao, K.T. Rim, H. Zhou, et al. Influence of copper crystal surface on the CVD growth of large area monolayer graphene [J]. *Solid State Communications*, 2011, 151(7): 509-513.
- [192] X. Xu, Z. Zhang, J. Dong, et al. Ultrafast epitaxial growth of metre-sized single-crystal graphene on industrial Cu foil [J]. *Science bulletin*, 2017, 62(15): 1074-1080.
- [193] M. Nagamori, T. Funazukuri. Glucose production by hydrolysis of starch under hydrothermal conditions [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 2004, 79(3): 229-233.
- [194] M. Möller, P. Nilges, F. Harnisch, et al. Subcritical water as reaction environment: fundamentals of hydrothermal biomass transformation [J]. *ChemSusChem*, 2011, 4(5): 566-579.
- [195] C. Kim, M. Nogi, K. Suganuma, et al. Inkjet-printed lines with well-defined morphologies and low electrical resistance on repellent pore-structured polyimide films [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(4): 2168-2173.
- [196] B.Y. Wang, T.H. Yoo, Y.W. Song, et al. Cu ion ink for a flexible substrate and highly conductive patterning by intensive pulsed light sintering [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013,

5(10): 4113-4119.

[197] Z. Li, R. Zhang, K.-S. Moon, et al. Highly conductive, flexible, polyurethane-based adhesives for flexible and printed electronics [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(11): 1459-1465.

[198] C. Yang, C.P. Wong, M.M.F. Yuen. Printed electrically conductive composites: conductive filler designs and surface engineering [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(26): 4052-4069.

[199] B.Y. Ahn, E.B. Duoss, M.J. Motala, et al. Omnidirectional printing of flexible, stretchable, and spanning silver microelectrodes [J]. *Science*, 2009, 323(5921): 1590-1593.

[200] R. Zhang, W. Lin, K.S. Moon, et al. Fast preparation of printable highly conductive polymer nanocomposites by thermal decomposition of silver carboxylate and sintering of silver nanoparticles [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, 2(9): 2637-2645.

[201] Y. Zhang, P. Zhu, G. Li, et al. Facile preparation of monodisperse, impurity-free, and antioxidation copper nanoparticles on a large scale for application in conductive ink [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(1): 560-567.

[202] Z. Li, T. Le, Z. Wu, et al. Rational design of a printable, highly conductive silicone-based electrically conductive adhesive for stretchable radio-frequency antennas [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(3): 464-470.

[203] H. Wu, S.W. Chiang, W. Lin, et al. Towards practical application of paper based printed circuits: capillarity effectively enhances conductivity of the thermoplastic electrically conductive adhesives [J]. *Scientific Report*, 2014, 4: 6275.

[204] I. Reinhold, C.E. Hendriks, R. Eckardt, et al. Argon plasma sintering of inkjet printed silver tracks on polymer substrates [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(21): 3384-3388.

[205] E. Tekin, P.J. Smith, U.S. Schubert. Inkjet printing as a deposition and patterning tool for polymers and inorganic particles [J]. *Soft Matter*, 2008, 4(4): 703-713.

[206] N.-W. Pu, Y.-Y. Peng, P.-C. Wang, et al. Application of nitrogen-doped graphene nanosheets in electrically conductive adhesives [J]. *Carbon*, 2014, 67: 449-456.

[207] Y. Li, K.S. Moon, C.P. Wong. Materials science. Electronics without lead [J]. *Science*, 2005, 308(5727): 1419-1420.

[208] K. Vu. Silver migration—The mechanism and effects on thick-film conductors [J]. *Materials*

Science Engineering, 2003, 234: 1-21.

[209] H. Eom, J. Lee, A. Pichitpajongkit, et al. Ag@Ni core-shell nanowire network for robust transparent electrodes against oxidation and sulfurization [J]. *Small*, 2014, 4171-4181.

[210] I.E. Stewart, A.R. Rathmell, L. Yan, et al. Solution-processed copper-nickel nanowire anodes for organic solar cells [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(11): 5980-5988.

[211] S. Jeong, K. Woo, D. Kim, et al. Controlling the thickness of the surface oxide layer on Cu nanoparticles for the fabrication of conductive structures by ink-jet printing [J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(5): 679-686.

[212] P. Kanninen, C. Johans, J. Merta, et al. Influence of ligand structure on the stability and oxidation of copper nanoparticles [J]. *Journal of colloid and interface science*, 2008, 318(1): 88-95.

[213] B.K. Park, S. Jeong, D. Kim, et al. Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method [J]. *Journal of colloid and interface science*, 2007, 311(2): 417-424.

[214] H.-t. Zhu, Y.-s. Lin, Y.-s. Yin. A novel one-step chemical method for preparation of copper nanofluids [J]. *Journal of colloid and interface science*, 2004, 277(1): 100-103.

[215] P. Christian, M. Bromfield. Preparation of small silver, gold and copper nanoparticles which disperse in both polar and non-polar solvents [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(6): 1135-1139.

[216] S. Jeong, H.C. Song, W.W. Lee, et al. Stable aqueous based Cu nanoparticle ink for printing well-defined highly conductive features on a plastic substrate [J]. *Langmuir*, 2011, 27(6): 3144-3149.

[217] D. Mott, J. Galkowski, L. Wang, et al. Synthesis of size-controlled and shaped copper nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2007, 23(10): 5740-5745.

[218] Y. Lee, J.-r. Choi, K.J. Lee, et al. Large-scale synthesis of copper nanoparticles by chemically controlled reduction for applications of inkjet-printed electronics [J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(41): 415604.

[219] S. Jeong, S.H. Lee, Y. Jo, et al. Air-stable, surface-oxide free Cu nanoparticles for highly conductive Cu ink and their application to printed graphene transistors [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(15): 2704-2710.

[220] Y. Tang, S. Gong, Y. Chen, et al. Manufacturable conducting rubber ambers and stretchable

- conductors from copper nanowire aerogel monoliths [J]. *Acs Nano*, 2014, 8(6): 5707-5714.
- [221] W. Li, W. Li, M. Wang, et al. Direct writing of stable Cu - Ag-based conductive patterns for flexible electronics [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(13): 10670-10676.
- [222] Y. Tian, Z. Jiang, C. Wang, et al. Sintering mechanism of the Cu-Ag core-shell nanoparticle paste at low temperature in ambient air [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(94): 91783-91790.
- [223] X. Liu, J. Du, Y. Shao, et al. One-pot preparation of nanoporous Ag-Cu@Ag core-shell alloy with enhanced oxidative stability and robust antibacterial activity [J]. *Scientific Report*, 2017, 7(1): 10249.
- [224] D. Kang, J.Y. Kwon, H. Cho, et al. Oxidation resistance of iron and copper foils coated with reduced graphene oxide multilayers [J]. *Acs Nano*, 2012, 6(9): 7763-7769.
- [225] I.N. Kholmanov, S.H. Domingues, H. Chou, et al. Reduced graphene oxide/copper nanowire hybrid films as high-performance transparent electrodes [J]. *Acs Nano*, 2013, 7(2): 1811-1816.
- [226] T.K. Lim. *Pachira aquatica. Edible Medicinal and non-Medicinal Plants*. Dordrecht: Springer 2012, p. 584-587.
- [227] J.C. Berrío, H. Behling, H. Hooghiemstra. Tropical rain-forest history from the Colombian Pacific area: a 4200-year pollen record from Laguna Jotaordó [J]. *The Holocene*, 2000, 10(6): 749-756.
- [228] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, et al. Shape - controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics? [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(1): 60-103.
- [229] V. Germain, J. Li, D. Ingert, et al. Stacking faults in formation of silver nanodisks [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(34): 8717-8720.
- [230] A. Kirkland, D. Jefferson, D. Duff, et al. Structural studies of trigonal lamellar particles of gold and silver [J]. *Proceedings of the Royal Society of London Series A: Mathematical and Physical Sciences*, 1993, 440(1910): 589-609.
- [231] S. Jin, M. Huang, Y. Kwon, et al. Colossal grain growth yields single-crystal metal foils by contact-free annealing [J]. *Science*, 2018, 362(6418): 1021-1025.
- [232] S. Sun, C. Kong, L. Wang, et al. Nanoparticle-aggregated paddy-like copper dendritic nanostructures [J]. *CrystEngComm*, 2011, 13(6): 1916-1921.
- [233] H. Zhu, Y. Li, Z. Fang, et al. Highly thermally conductive papers with percolative layered

- boron nitride nanosheets [J]. *Acs Nano*, 2014, 8(4): 3606-3613.
- [234] A.L. Moore, L. Shi. Emerging challenges and materials for thermal management of electronics [J]. *Materials today*, 2014, 17(4): 163-174.
- [235] H. Chen, V.V. Ginzburg, J. Yang, et al. Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications [J]. *Progress in Polymer Science*, 2016, 59: 41-85.
- [236] E. Toolbox. Thermal conductivity of common materials and gases. 2003 [cited; Available from:http://www.agriculturedefensecoalition.org/sites/default/files/file/aluminum_6/6Y_2_2011_Thermal_Conductivity_of_Some_Common_Materials_and_Gases_Aluminum_Engineering_Toolbox_Website_October_26_2011.pdf
- [237] Z. Yan, D.L. Nika, A.A. Balandin. Thermal properties of graphene and few-layer graphene: applications in electronics [J]. *IET Circuits, Devices & Systems*, 2015, 9(1): 4-12.
- [238] H. Zhang, A.F. Fonseca, K. Cho. Tailoring thermal transport property of graphene through oxygen functionalization [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(3): 1436-1442.
- [239] J. Hu, X. Ruan, Y.P. Chen. Thermal conductivity and thermal rectification in graphene nanoribbons: a molecular dynamics study [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(7): 2730-2735.
- [240] F. Gong, X. Liu, Y. Yang, et al. A facile approach to tune the electrical and thermal properties of graphene aerogels by including bulk MoS₂ [J]. *Nanomaterials*, 2017, 7(12): 420.
- [241] Z. Fan, F. Gong, S.T. Nguyen, et al. Advanced multifunctional graphene aerogel-poly(methyl methacrylate) composites: experiments and modeling [J]. *Carbon*, 2015, 81: 396-404.
- [242] W. Dai, J. Yu, Z. Liu, et al. Enhanced thermal conductivity and retained electrical insulation for polyimide composites with SiC nanowires grown on graphene hybrid fillers [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015, 76: 73-81.
- [243] X. Fang, L.-W. Fan, Q. Ding, et al. Increased thermal conductivity of eicosane-based composite phase change materials in the presence of graphene nanoplatelets [J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(7): 4041-4047.
- [244] H.N. Tien, T.V. Cuong, B.-S. Kong, et al. Novel conductive epoxy composites composed of 2-D chemically reduced graphene and 1-D silver nanowire hybrid fillers [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(17): 8649-8653.

- [245] R. Qian, J. Yu, C. Wu, et al. Alumina-coated graphene sheet hybrids for electrically insulating polymer composites with high thermal conductivity [J]. *RSC Advances*, 2013, 3(38): 17373-17379.
- [246] L. Yu, J.S. Park, Y.-S. Lim, et al. Carbon hybrid fillers composed of carbon nanotubes directly grown on graphene nanoplatelets for effective thermal conductivity in epoxy composites [J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(15): 155604.
- [247] F. Wang, L.T. Drzal, Y. Qin, et al. Enhancement of fracture toughness, mechanical and thermal properties of rubber/epoxy composites by incorporation of graphene nanoplatelets [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 87: 10-22.
- [248] K. Bui, H.M. Duong, A. Striolo, et al. Effective heat transfer properties of graphene sheet nanocomposites and comparison to carbon nanotube nanocomposites [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(10): 3872-3880.
- [249] D. Konatham, K. Bui, D. Papavassiliou, et al. Simulation insights into thermally conductive graphene-based nanocomposites [J]. *Molecular Physics*, 2011, 109(1): 97-111.
- [250] F. Gong, H.M. Duong, D.V. Papavassiliou. Review of recent developments on using an off-lattice monte carlo approach to predict the effective thermal conductivity of composite systems with complex structures [J]. *Nanomaterials*, 2016, 6(8): 142.
- [251] Z. Han, A. Fina. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review [J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36(7): 914-944.
- [252] C. Gee, C. Tseng, F. Wu, et al. Few layer graphene paper from electrochemical process for heat conduction [J]. *Materials Research Innovations*, 2014, 18(3): 208-213.
- [253] F. Gong, H. Li, W. Wang, et al. Recent advances in graphene-based free-standing films for thermal management: Synthesis, properties, and applications [J]. *Coatings*, 2018, 8(2): 63.
- [254] Y.-C. Lin, K.-K. Liu, C.-Y. Wu, et al. Efficient reduction of graphene oxide catalyzed by copper [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(9): 3083-3088.
- [255] S.-Y. Huang, B. Zhao, K. Zhang, et al. Enhanced reduction of graphene oxide on recyclable Cu foils to fabricate graphene films with superior thermal conductivity [J]. *Scientific reports*, 2015, 5(1): 1-11.
- [256] Z. Wang, B. Mao, Q. Wang, et al. Ultrahigh conductive copper/large flake size graphene

heterostructure thin - film with remarkable electromagnetic interference shielding effectiveness [J].
Small, 2018, 14(20): 1704332.

[257] Z. Barani, A. Mohammadzadeh, A. Geremew, et al. Thermal properties of the binary - filler hybrid composites with graphene and copper nanoparticles [J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(8): 1904008.

[258] Q. Liang, X. Yao, W. Wang, et al. A three-dimensional vertically aligned functionalized multilayer graphene architecture: an approach for graphene-based thermal interfacial materials [J]. Acs Nano, 2011, 5(3): 2392-2401.

[259] J. Xiang, L.T. Drzal. Thermal conductivity of exfoliated graphite nanoplatelet paper [J]. Carbon, 2011, 49(3): 773-778.

致 谢

转眼间，来到鹏城，来到深圳先进技术研究院，为期四年的博士求学生涯，即将结束。回首这一路走来，遇见了许许多多的人，也经历了许许多多的事，感慨万千，需要感谢和感恩的也太多！

首先要感谢先进材料中心的孙蓉主任，同时也是我读博期间的指导老师，感谢您让我有机会来到深圳先进技术研究院，有机会来到先进材料中心，以及最终有机会成为中国科学院大学的在读博士生！您长期执着于电子封装材料的研究，这份毅力和恒心深深鼓舞着我，也驱动着我这四年大方向紧紧围绕电子封装，并坚定不移地开展各项相关的研究和工作的。回顾这四年和您一起相处的日子，您严谨的治学态度，孜孜不倦的敬业精神，以及积极的做人做事态度，均深深的影响着我。本论文的完成以及我在先进院四年学习和工作的成长，都离不开您一直以来的悉心指导和关怀，感谢您为我工作开展创造的诸多条件和机会。同时，也感谢您母亲般的关爱和包容，在生活上和人生道路上给予的极大支持和鼓舞。在此，谨向您致以崇高的敬意和由衷的感谢！您的这份恩情，没齿难忘！

感谢汪正平院士为我工作开展提出的宝贵意见。还记得去香港拜访您汇报工作时，以及后续您来到深圳先进院参与博士例会和年终考核时，您的耐心指导和细致建议。汪院士年逾古稀，但依然一腔热血，致力于电子封装材料国产化，还记得您说过还要再干 70 年，以及奉劝年轻人：简单点，快乐点，开开心心做个纯粹的人，譬如导师，匆匆九十载，直至生命最后一刻，仍拼搏在科研第一线，是为极致！同时，还赠书给我等后辈并勉励：科研成果得来不易，以创意之心，灵活功用之态为重，各位老师同学们继续努力，百尺干头更进一步。高山仰止，景行行止，您永远是我们学习的榜样，您的教诲我们永远铭记在心！

感谢符显珠教授。学高为师，身正为范，和您多年的相处，您亦师亦友，不仅对我们工作开展不遗余力的给予指导和帮助，在生活上也表现出莫大的关心。感谢您这几年对我成长的默默帮助，人生道路上能遇见您，幸甚至哉！

感谢朱朋莉老师和李刚师兄在铜基材料制备方面的指导和建议，在金属小组

的交流学习中,受益良多。感谢胡友根老师在导电复合物制备方面的帮助和指导,让我有机会接触到柔性电子和传感器等前沿领域。

感谢于淑会老师,刘志权老师,曾小亮老师,鲁济豹老师,王宁老师,闫长增老师在实验方面给予的指导和在生活上给予的关心。感谢张国平老师,赵涛老师,杨文虎老师,张保坦老师,梁先文博士在产业化方面提供的指导和帮助,这些对我的研究工作有着重要借鉴意义,也让我对实验研究有了更深层次的认知。感谢朱朋莉老师,李俊杰老师在论文最后成稿和学位答辩上提供的建议和帮助。

感谢罗遂斌师兄,周凤瑞师兄,刘强师兄,王佳宏博士,么依民博士,黄汪平师弟,李刚师弟,张博师弟,王涛师弟在实验器材及仪器操作上提供的帮助。感谢深圳先进院,清华大学深圳研究生院,北京大学深圳研究生院公共测试平台,和广州华南植物园公共实验室无机元素分析平台对论文补充测试的帮助,感谢杭州牛棱渊博士多年来在材料测试方面的支持和帮助。感谢陈家辉,谢金麒,毛大厦,范吉磊,杨媛媛,胡新艳,马加珂,黄东旭诸位同学在论文最后成稿的协助。

感谢两位室友温溟然博士、李金辉博士在生活上的帮助,尤其是初到先进院时,对我快速安定下来提供的巨大援助。还记得在晚上卧谈会时,大家会一起畅谈人生,交流做人做事的道理,这些对于我尽快的转变角色和适应先进院的工作氛围提供了重要的借鉴意义。感谢王江斌师兄近几年的照顾和指点,从你身上我看到了情怀以及人生应有的心态,对我为人处世,看人看事影响甚远,还记得一起徒步塘朗山二线关欣赏美景时的放松,一起在塘朗村宵夜时的促膝长谈,一起暴走三十公里捕获到闪电奇观时的欣喜若狂……

感谢 B1117 团队成员在先进院这几年的陪伴。感谢李云明师兄,陈家辉同门在工作和生活上的诸多指导和帮助,每当我迷茫时和需要帮助时,总能得到你们宝贵的意见和莫大的援助,谢谢你们对我的扶持。感谢温溟然博士在 CVD 制备石墨烯以及铜/石墨烯基热界面材料研究上的指导和帮助,感谢徐益涛,赵波,刘绍庆诸位同学在氧化还原法和电化学法制备石墨烯上的指导和帮助,这些宝贵经验对我论文的开展起到了重要作用。同时也感谢 B1117 的诸多小伙伴,姜莉,纪亚强,吴新勇,谢金麒,毛大厦,胡志雄,盛家利,康佳慧,盛国庆,徐璐,张福涛,陈珍,杨光,于天航,王海旭,王英,程天舒,纪超,虽然大家来自五湖

四海，不同院校，但是这几年大家在一起快乐学习和生活的经历让人留恋，有一起围桌而食的其乐融融，有一起通宵达旦，周末加班的工作狂热，有一起健身房撸铁，大学城跑马的挥汗如雨……

感谢家人在数十载求学经历上的支持和默默付出，有言：哪有什么岁月静好，只是有人替你负重而行！感谢爷爷一辈的打拼和传承，从您们身上我看到了家风，也通过了解历史，更加深刻的认识到自己的根。感谢大伯为家族作出的巨大牺牲，牺牲小我放弃出国发展的机会，让大家得以走出深山来到城镇，并最终成就了我等小辈良好的教育和成长。感谢父亲和母亲含辛茹苦的抚养我和三位兄长，随着年纪和阅历的增加，愈发觉得二老的艰辛。感谢三位兄长多年的厚爱和守护，每当我迷茫和需要帮助时，总能得到你们极大的鼓舞和支持，同时也由衷感谢你们在诸多方面的付出和牺牲。不管去到哪里，家人永远是最坚实的后盾和最温馨的港湾！不管去到哪里，这个根我也会永远铭记在心！

2020年，一场爆发自家乡武汉的新冠疫情席卷整个湖北，中国，乃至全球。感谢深圳市人民医院刘平女士中转湘江援助的医疗物资和生活物资，在封城，封省，封小区的日子里，犹如雪中送炭，弥足珍贵！感谢来自世界各国，全国各地，每一位关心和守护湖北的人们，愿你们永远健康，平安。疫情是一面放大镜，让我看到了很多事，也接触到很多不同的想法，更深深体会到生命是如此的脆弱，活着就是莫大的馈赠。在此，谨祝每一位关心世界和平与他人疾苦而默默奉献的人，以及我爱的人和爱我的人，永远健康，平安，多福，多寿……

行文至此，感激之情已不甚言表，未到之处还请见谅！再次感谢人生道路上，每一位曾经关心和帮助过我的长辈，朋友，亲人……

最后，特别感谢在百忙之中抽空参加本论文审阅和答辩的专家评委们！

叶晁青

2020年6月

于塘朗山下大沙河畔

作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果

作者简历

姓名：叶晔青 性别：男 出生日期：1988.08 籍贯：湖北武汉

2011年6月，在华中科技大学化学与化工学院获得学士学位

2016年6月，在华南理工大学化学与化工学院获得硕士学位

2020年9月，在中国科学院深圳先进技术研究院（拟）获得博士学位

已发表及待发表的学术论文

[1] **H.-Q. Ye**, D.-S. Mao, M.M. Yuen, et al. PdCu alloy nanoparticles supported on reduced graphene oxide as active catalyst for electroless copper plating. 2017 18th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT): IEEE; p. 835-838.

[2] **H. Ye**, Y. Li, J. Chen, et al. PdCu alloy nanoparticles supported on reduced graphene oxide for electrocatalytic oxidation of methanol [J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(23): 15871-15881.

[3] **H. Ye**, H. Wen, J. Chen, et al. Alumina-coated Cu@ reduced graphene oxide microspheres as enhanced antioxidative and electrically insulating fillers for thermal interface materials with high thermal conductivity [J]. ACS Applied Electronic Materials, 2019, 1(7): 1330-1335.

[4] **H. Ye**, J. Chen, Y. Hu, et al. One-pot synthesis of two-dimensional multilayered graphitic carbon nanosheets by low-temperature hydrothermal carbonization and aids of *in-situ* formed copper as template and catalyst. Chemical Communications, 2020. **Major Revision.**

[5] **H. Ye**, J. Chen, Y. Hu, et al. One-pot biological synthesis of two-dimensional dendrite-like Cu/C hybrids with excellent anti-oxidation property for flexible electronics. **Submitted.**

[6] **H. Ye**, H. Wen, J. Chen, et al. Enhanced electrically and thermally conductive reduced graphene oxide films with two-dimensional copper nanosheets as catalyst and network. **Submitted.**

[7] Y. Li, **H. Ye**, J. Chen, et al. Flexible β -Ni(OH)₂/graphene electrode with high areal capacitance enhanced by conductive interconnection [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 737: 731-739.

- [8] J. Chen, **H. Ye**, J. Xie, et al. Metal-organic frameworks derived PdCu/C as an efficient catalyst for electroless copper deposition. 2018 19th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT): IEEE; p. 306-308.
- [9] Z. Hu, **H. Ye**, J. Chen, et al. $\text{Li}_{0.43}\text{La}_{0.56}\text{Ti}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_3/\text{PEO}$ composite solid electrolytes for flexible all-solid-state lithium batteries. 2018 19th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT): IEEE; p. 1127-1129.
- [10] G. Sheng, J. Chen, **H. Ye**, et al. Hollow PdCo alloy nanospheres with mesoporous shells as high-performance catalysts for methanol oxidation [J]. *Journal of colloid and interface science*, 2018, 522: 264-271.
- [11] J. Sheng, J. Kang, **H. Ye**, et al. Porous octahedral PdCu nanocages as highly efficient electrocatalysts for the methanol oxidation reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(9): 3906-3912.
- [12] J. Chen, Y. Zhang, **H. Ye**, et al. Metal-organic framework-derived $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{P}$ nanoparticles encapsulated in N-doped carbon as efficient bifunctional electrocatalysts for overall water splitting [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(4): 2734-2742.
- [13] J. Kang, J. Sheng, J. Xie, **H. Ye**, et al. Tubular $\text{Cu}(\text{OH})_2$ arrays decorated with nanothorny Co-Ni bimetallic carbonate hydroxide supported on Cu foam: a 3D hierarchical core-shell efficient electrocatalyst for the oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(21): 10064-10073.
- [14] G. Sheng, J. Chen, Y. Li, **H. Ye**, et al. Flowerlike NiCo_2S_4 hollow sub-microspheres with mesoporous nanoshells support Pd nanoparticles for enhanced hydrogen evolution reaction electrocatalysis in both acidic and alkaline conditions [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(26): 22248-22256.
- [15] J. Chen, J. Liu, J.-Q. Xie, **H. Ye**, et al. Co-Fe-P nanotubes electrocatalysts derived from metal-organic frameworks for efficient hydrogen evolution reaction under wide pH range [J]. *Nano Energy*, 2019, 56: 225-233.
- [16] J. Chen, Y. Li, G. Sheng, L. Xu, **H. Ye**, et al. Iron-doped nickel phosphide nanosheets *in situ* grown on nickel submicrowires as efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction [J].

ChemCatChem, 2018, 10(10): 2248-2253.

已申请的专利

- [1] 符显珠, **叶晔青**, 孙蓉. 钨基催化剂及其制备方法与应用. 发明专利. 专利号: CN 201710190999.4. **已授权**
- [2] 孙蓉, **叶晔青**, 赵涛, 张保坦, 胡友根, 梁先文. 一种石墨烯基热界面材料及其制备方法. 发明专利. 专利号: CN 201711342353.X.
- [3] 孙蓉, **叶晔青**, 赵涛, 张保坦, 胡友根, 梁先文. 一种石墨烯水分散液及其制备方法. 发明专利. 专利号: CN 201711368752.
- [4] 孙蓉, **叶晔青**, 赵涛, 朱朋莉, 梁先文. 一种银纳米线及其绿色宏量制备方法. 发明专利. 专利号: CN 201711319237.6.
- [5] 孙蓉, **叶晔青**, 赵涛, 张保坦, 胡友根, 梁先文. 复合胶膜及其制备方法. 发明专利. 专利号: CN 201810119293.3.
- [6] 孙蓉, **叶晔青**, 胡友根, 朱朋莉. 一种微纳铜片的制备方法. 发明专利. 专利号: CN 201910174175.7.
- [7] 孙蓉, **叶晔青**, 朱朋莉, 胡友根, 李刚, 赵涛. 一种二维纳米碳的制备方法. 发明专利. 专利号: CN 201910174316.5.
- [8] 胡友根, 赵涛, 古晗, **叶晔青**, 梁先文, 孙蓉. 一种导热电磁屏蔽复合材料及其制备方法和应用. 发明专利. 专利号: CN 201910275949.5.