

引用格式: 杜诚, 孙长飞, 翟振杰, 等. 石墨烯增强铜基复合材料研究现状[J]. 中国材料进展, 2026, 45(4): 292-305.
DU C, SUN C F, ZHAI Z J, et al. Research Status of Graphene Reinforced Copper Matrix Composites[J]. Materials China, 2026, 45(4): 292-305.

石墨烯增强铜基复合材料研究现状

杜 诚¹, 孙长飞¹, 翟振杰¹, 白 颖², 陈 聪¹

(1. 青海民族大学化学与材料科学学院, 青海 西宁 810007)

(2. 湘潭大学化学学院, 湖南 湘潭 411105)

摘要: 石墨烯增强铜基复合材料因兼具石墨烯的优异特性与铜的良好性能, 在电子、能源、机械等领域极具应用前景, 成为铜基复合材料研究的热点。全面综述其研究现状, 首先重点介绍粉末冶金法、原位生长法、电化学沉积法、分子水平混合法、累积叠轧法和激光选区熔化法多种制备工艺, 分析了各方法优缺点, 然后深入探讨了针对石墨烯与铜基体界面结合差、石墨烯分散不均匀和易团聚等问题提出的优化方案, 并阐述了石墨烯作为增强相对铜基复合材料性能的增强机理。最后对石墨烯增强铜基复合材料在工艺创新、性能协同优化及应用领域拓展等方向的发展趋势作出展望, 旨在为其未来深入研究与实际应用提供参考。

关键词: 石墨烯; 铜基复合材料; 制备工艺; 性能

中图分类号: TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2026)04-0292-14

Research Status of Graphene Reinforced Copper Matrix Composites

DU Cheng¹, SUN Changfei¹, ZHAI Zhenjie¹, BAI Ying², CHEN Cong¹

(1. School of Chemistry and Materials Science, Qinghai Minzu University, Xining 810007, China)

(2. College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: Graphene reinforced copper matrix composites have become a research hotspot in copper matrix materials due to their excellent properties from graphene and copper, having promising applications in the fields such as electronics, energy and machinery. This paper provides a comprehensive overview of its research status, with a focus on various preparation methods, such as powder metallurgy, *in-situ* growth, electrochemical deposition, molecular level mixing, accumulative roll bonding and selective laser melting. The advantages and disadvantages of each method are analyzed, then, the optimization schemes proposed for addressing issues are delved such as the poor interface bonding between graphene and the copper substrate, the uneven dispersion of graphene and its tendency to agglomerate, the performance enhancement mechanism of graphene as a reinforcement relative to copper matrix composite materials is also elaborated. Finally, the development trends of graphene reinforced copper matrix composites in terms of process innovation, performance synergy optimization and expansion of application fields are prospected, aiming to provide references for their future in-depth research and practical application.

Key words: graphene; copper matrix composites; preparation methods; properties

1 前 言

铜及铜合金因具有良好的导电导热性、延展性和可

塑性^[1, 2], 广泛应用于电子电气、交通运输等领域。然而, 随着现代工业的飞速发展, 铜及铜合金材料逐渐暴露出力学性能不足、易氧化腐蚀等缺点^[3-5], 难以满足现代工业需求。为此, 研究者们通过引入增强相来制备性能更优的铜基复合材料。

过往铜基复合材料研究中, 曾采用过渡金属(如 Ni, Cr, Zr)^[6-8]、碳纤维^[9, 10]和碳纳米管^[11, 12]等作为增强相。过渡金属及其合金强度高、硬度高, 可显著提升材料的力学性能; 但会畸变铜的晶格, 增加电子散射, 使材

收稿日期: 2025-03-05 修回日期: 2026-03-04

基金项目: 青海民族大学基金资助项目(2024XJMA07)

第一作者: 杜 诚, 男, 2001 年生, 硕士研究生

通讯作者: 陈 聪, 女, 1985 年生, 教授, 硕士生导师,

Email: cccmcx@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202503004

料的导电/导热性能显著降低^[6-8]。碳纤维因低密度、高导热等特性,在提升材料导电导热性能并降低密度方面具有优势;但其表面光滑、化学活性低,与铜基体界面结合弱,易导致界面脱粘,力学性能提升有限^[9,10]。类似地,碳纳米管虽然抗拉强度和模量极高,能在一定程度上增强力学性能;但其易团聚、分散困难且表面呈化学惰性,同样导致界面结合弱,存在界面分离问题^[11,12]。由此可见,开发新型增强相材料对于突破铜基复合材料的性能瓶颈具有重要意义。

石墨烯(graphene, Gr)在2004年由Novoselov等^[13]通过机械剥离法首次从石墨中分离出来,这一发现打破了二维晶体难以稳定存在的观念。Gr具有由碳原子以 sp^2 杂化构成六边形蜂窝状晶格的二维单层结构,具有优异的力学与电学性能^[14,15],理论抗拉强度达125 GPa,热导率可达 $5300 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,是理想的铜基复合材料增强相。相比于碳纤维、碳纳米管等,Gr在增强铜基复合材料强度、韧性和导电导热性能方面更具优势^[16-19]。目前,Gr已广泛应用于铜基及其它金属基复合材料^[20-23]。

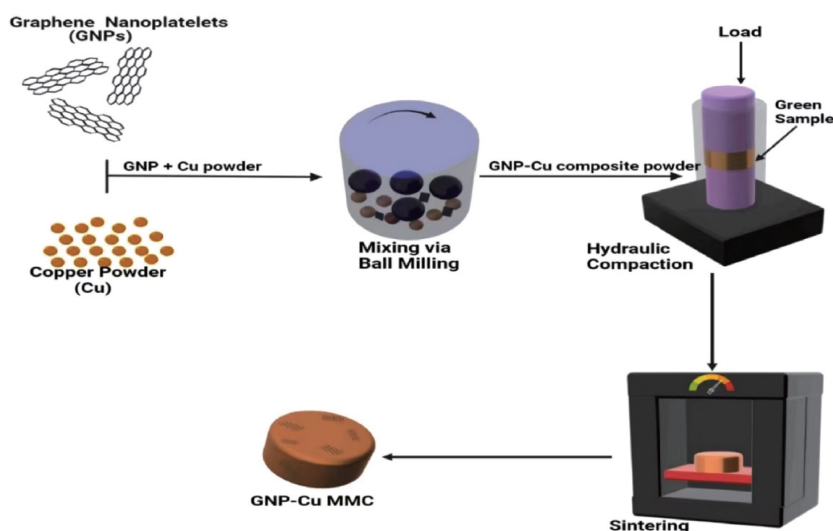


图1 传统粉末冶金法制备 Gr/Cu 复合材料工艺流程^[26]

Fig. 1 Process flow diagram of preparing Gr/Cu composite materials by traditional powder metallurgy method^[26]

Sing等^[26]采用粉末冶金法制备了石墨烯纳米片(graphene nanoplatelets, GNPs)质量分数为0.1%~1.5%的铜基(GNPs/Cu)复合材料。与纯铜相比,GNPs/Cu复合材料力学性能得到显著改善,当GNPs质量分数为1%时,复合材料的抗压强度和显微硬度分别提高了27%和53%。

Yu等^[27]通过球磨、真空热压烧结和不同温度的挤压制备了1%(体积分数)多层石墨烯(MLG)/Cu复合棒。研究发现,该复合材料屈服强度、抗拉强度和电导率随着挤压温度的降低而增加。室温挤出的复合材料具有最高的屈服强度(221.4 MPa)、抗拉强度(345.1 MPa)、导

2 石墨烯增强铜基复合材料制备方法

制备高性能石墨烯增强铜基(Gr/Cu)复合材料的关键在于提高Gr在铜基体中的分散性,并增强其界面结合能力,因此,选择合适的制备方法尤为重要。目前,主要有粉末冶金法^[24-32]、原位生长法^[33-39]、电化学沉积法^[40-43]、分子水平混合法^[44-46]、累积叠轧法^[47,48]、激光选区熔合法^[49,50]等不同制备方法。

2.1 粉末冶金法

粉末冶金法是目前制备Gr/Cu复合材料最为广泛、成熟的工艺,可细分为传统粉末冶金法和新型粉末冶金法2种。

2.1.1 传统粉末冶金法

传统粉末冶金法原理是利用球磨等机械混合方式,把Gr与铜粉按一定比例充分混合,经过压制、真空热压烧结^[24]或放电等离子烧结(spark plasma sintering, SPS)^[25]处理,使粉末颗粒之间形成冶金结合,从而得到复合材料,工艺流程如图1所示^[26]。

电率(111.5 %IACS),远高于纯铜。

传统粉末冶金法优点为成本较低,工艺成熟,易规模化生产。然而,机械混合(如球磨)分散均匀性有限,且会破坏Gr的结构,使Gr产生缺陷、褶皱甚至断裂,难以保持其完美的二维结构与本征性能,降低强化效果^[28]。

2.1.2 新型粉末冶金法

针对传统粉末冶金法的不足,研究人员提出了一种新型粉末冶金工艺,以溶剂为分散介质,在超声和高速搅拌协同辅助下实现Gr与铜粉的均匀混合,替代了原有

的球磨过程^[29-31]。该方法不仅提高了分散均匀性, 还有效降低了 Gr 的结构在混合过程中受损的风险。

赵琪^[30]先使用浓 H_2SO_4 和 $KMnO_4$ 对 Gr 进行氧化处理得到氧化石墨烯(graphene oxide, GO), 随后通过超声处理和高速搅拌将 GO 和铜铬粉末均匀分散在乙醇溶液中, 再经过化学还原和 SPS 技术制得还原氧化石墨烯(RGO)/CuCr 复合材料。结果发现, 当 GO 体积分数为 2% 时, 该复合材料的屈服强度和抗拉强度分别高达 291 MPa 和 412 MPa, 相比纯铜提升了约 400% 和 180%, 韧性最大可达 $87 MJ \cdot m^{-3}$ 。

Yang 等^[31]先采用化学还原法将铜颗粒引入到 Gr 上, 然后将铜粉和掺铜的石墨烯(Cu@Gr)在无水乙醇介质中通过超声-磁力搅拌实现均匀混合, 最后, 采用热压烧结制备了 Cu@Gr/Cu 复合材料。发现 Cu@Gr 质量分数为 0.5% 时, 该复合材料具有良好的综合性能, 抗拉强度和硬度分别为 221 MPa 和 81.6HV, 比纯铜分别提高了 23% 和 59%, 导电率高达 93.96 %IACS。

然而, Gr 与铜粉之间存在显著的密度差, 即使在超声和高速搅拌下, 仍难以完全避免铜粉自然沉降。同时, 悬浮于上部的 Gr 因其固有的强范德华力极易发生不可控的团聚^[32]。

2.2 原位生长法

原位生长法原理^[33-37]是以含碳有机物(CH_4 ^[33, 34]、 C_2H_2 ^[35]、PMMA^[36]和多糖^[37]等)作为碳源, 利用化学气相沉积技术, 在铜基体表面或内部特定位置通过高温和催化剂作用使碳源分解并在铜基体上原位生长出 Gr。通过控制生长条件和时间, 可以得到不同结构和性能的复合材料。

Cakir 等^[34]将 CH_4 作为碳源, 采用等离子增强化学气相沉积法在铜粉表面原位合成 Gr, 然后经压制和烧结制备了 Gr/Cu 复合材料。结果表明, 相比纯铜, 该材料室温压缩屈服强度提升 203%, 400 °C 下强度提高超 400%。这可归因于 Gr 在压制中起到润滑与涂层作用, 减少了孔隙与晶粒尺寸, 同时其均匀分布有效阻碍了位错运动, 从而提高了材料的强度。

Shu 等^[37]以纳米纤维素凝胶为碳源, 将它包覆于铜粉表面, 经快速热退火制得类石墨烯(graphene-like carbon, GLC)/Cu 复合粉末。随后, 通过真空热压烧结制备了高导电和耐腐蚀性 GLC/Cu 复合材料, 制备流程如图 2 所示。在实际电触点性能测试中, GLC/Cu 复合材料使用寿命是纯铜的 3 倍以上, 主要原因是 GLC 具有优异的氧化阻挡效应, 高熔点和化学惰性可以有效地消除电弧能量, 并在电弧烧蚀过程中充当掩膜。

相比粉末冶金法, 原位生长法实现了 Gr 在铜基体上的均匀分布并形成紧密界面结合, 从而显著提升复合材料的力学性能, 复合材料的导电/导热性能亦接近理论

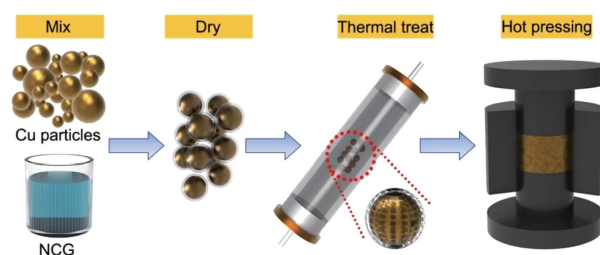


图 2 纤维素凝胶作为碳源制备石墨烯/Cu (GLC/Cu) 复合材料路线示意图^[37]

Fig. 2 Schematic diagram of the route for preparing graphene-like carbon/Cu (GLC/Cu) composites using cellulose gel as carbon source^[37]

值^[38, 39]。但该方法工艺复杂、条件苛刻、成本高, 难以规模化生产, 且在 Gr 生长质量、层数控制及铜晶粒长大等方面仍面临挑战。

2.3 电化学沉积法

电化学沉积法^[40-43]原理是利用电化学反应, 将 Cu^{2+} 阳离子在阴极还原成 Cu 原子, 带负电的 Gr 或其衍生物因静电作用与 Cu^{2+} 一同向阴极移动, 并嵌入铜晶格, 共沉积形成复合材料。

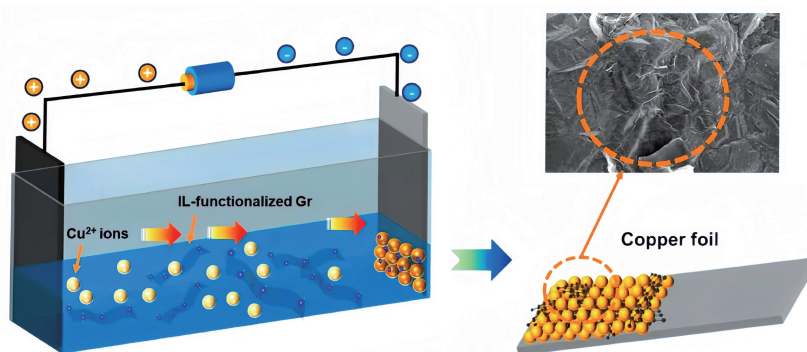
Yu 等^[40]以酸化的 $CuSO_4$ 为电解液, 加入聚乙烯吡咯烷酮作为调节剂, 通过控制脉冲电沉积参数并掺入 Gr, 制备了晶粒尺寸具有双峰结构的 Gr/Cu 复合箔。研究发现, 双峰结构中超细晶、细晶和粗晶的组合, 通过抵抗裂纹萌生和扩展, 增强了复合箔的耐磨性。在耐磨性能测试中, 双峰结构的复合箔摩擦系数比纯铜箔低 0.2, 磨损率仅为纯铜箔的 61.4%。

Xu 等^[41]将功能化石墨烯(ionic liquid graphene, IL-Gr)均匀分散在 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 和 H_2SO_4 组成的电镀液中, 在 $20 A \cdot dm^{-2}$ 恒定电流下制备了 IL-Gr/Cu 复合箔, 制备过程如图 3 所示。与不含 IL-Gr 的铜箔相比, 复合铜箔表面粗糙度从 3.582 降低至 2.834 μm , 抗拉强度从 253.7 提高至 471.5 MPa, 拉伸率从 2.29% 提升至 7.19%。力学性能的提高主要源于 IL-Gr 在电沉积过程中细化了晶粒并增加了孪晶密度。

电化学沉积法具有工作温度低、能耗较小的优点, 可对复杂形状的工件实现均匀镀覆, 并能通过调节工艺参数精确控制 Gr 含量与复合结构, 从而提高复合材料的强度和导电性^[42, 43]。但该方法沉积层较薄、生产效率低, 且通常只适用于制备箔片材料, 难以生产块状复合材料。

2.4 分子水平混合法

分子水平混合法是将 GO 均匀分散于 Cu^{2+} 盐溶液中, 然后通过化学还原法使 Cu^{2+} 在 RGO 表面及周围还原并逐

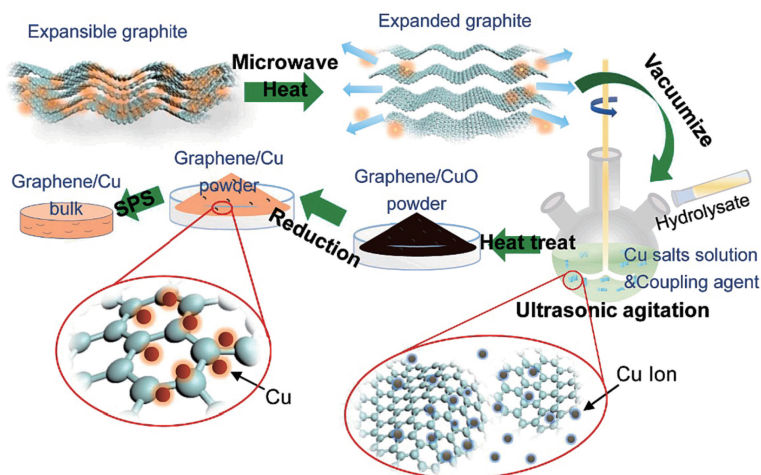
图3 电化学沉积法制备 IL-Gr/Cu 复合箔示意图^[41]Fig. 3 Schematic diagram of the preparation of IL-Gr/Cu composite foil by electrochemical deposition method^[41]

渐聚集形成铜纳米颗粒，实现二者在分子级别的均匀混合，再经过烧结获得 RGO/Cu 复合材料^[44-46]。

Wang 等^[45]通过超声振动和化学反应，使膨胀石墨剥离为 Gr 片，同时使 Cu^{2+} 转化为 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ，形成 Gr/ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ，进一步经 200 °C 热处理、 H_2 (400 °C) 还原获得 Gr/Cu 纳米复合粉体，最后，通过 SPS 制备了类似珍珠层的 Gr/Cu 纳米叠层复合材料，其合成流程如图 4 所示。该复合材料展现出优异的耐磨性，最小滑动摩擦系

数为 0.13，较纯铜降低 84%。其原因为 Gr 规则平行排列改善了团聚问题，有效抑制了位错运动，同时在表面形成连续润滑膜，从而显著提升了材料耐磨性能。

分子水平混合法可实现 Gr 在铜基体中纳米级均匀分散与强界面结合^[45, 46]，显著提升复合材料强度与导电/导热性能。但该方法工艺复杂、步骤多、成本高、周期长，难以大规模生产，是一种高效但成本较高的精细化制备技术。

图4 分子水平混合法制备 Gr/Cu 复合材料示意图^[45]Fig. 4 Schematic diagram of preparing Gr/Cu composite materials by molecular level mixing method^[45]

2.5 累积叠轧法

近些年来，有研究者^[47, 48]采用累积叠轧法制备 Gr/Cu 复合材料，该方法主要原理是先将表面涂覆有 Gr 浆料的铜箔进行堆叠，然后反复进行轧制操作，在轧制过程中，铜箔发生塑性变形，Gr 被压入铜基体中，重复多次，可制得 Gr/Cu 复合材料。

Chen 等^[47]先将铜片在 Ar 气氛中进行退火处理，然后在室温下进行超高循环累积滚压，最后通过热轧制得 Gr/Cu 纳米复合材料，工艺流程如图 5 所示。该复合材

料最大抗拉强度高达 686 MPa，电导率为 70 %IACS，这主要是因为经过多次轧制，铜基体经历剧烈塑性变形，位错大量增殖缠结，促使晶粒不断细化，产生细晶强化，从而提升了材料强度与硬度。

累积叠轧法可通过塑性变形细化晶粒、促进 Gr 分散，从而提升材料强度与硬度^[47, 48]。但随着叠轧次数增加，材料易发生加工硬化、塑性下降甚至局部开裂，且反复加工可能引入氧化或杂质，Gr 也易因机械损伤导致增强效果降低。

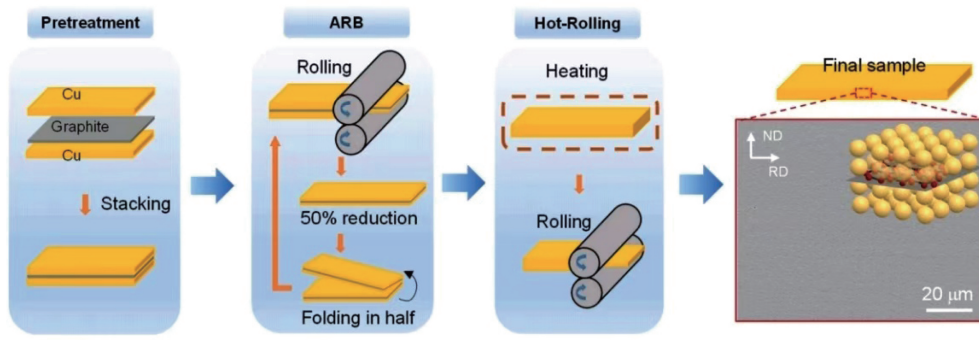


图 5 累积叠轧法制备 Gr/Cu 复合材料工艺流程^[47]

Fig. 5 Process flow of Gr/Cu composite prepared by accumulative roll bonding^[47]

2.6 激光选区熔化法

激光选区熔化法是一种制备 Gr/Cu 复合材料新颖且具有潜力的方法^[49, 50]，主要工艺为先将铜粉与 Gr 混合均匀，然后利用高能量密度的激光束按照预先设计的扫描路径对混合粉末层进行选择性地熔化。在激光作用下，粉末迅速熔化和凝固，层层叠加，最终形成致密的 Gr/Cu 复合材料。

Zhang 等^[50]采用激光选区熔化法制备了 GNP_s/Cu-CrZr 复合材料，工艺流程如图 6 所示。结果显示，当 GNP_s 的质量分数为 0.075% 时，复合材料力学性能最为优异，极限拉伸强度、屈服强度和伸长率分别达到 286 MPa、220 MPa 和 30.3%，相较于未添加 GNP_s 的 CuCrZr 合金均提升了约 40%。

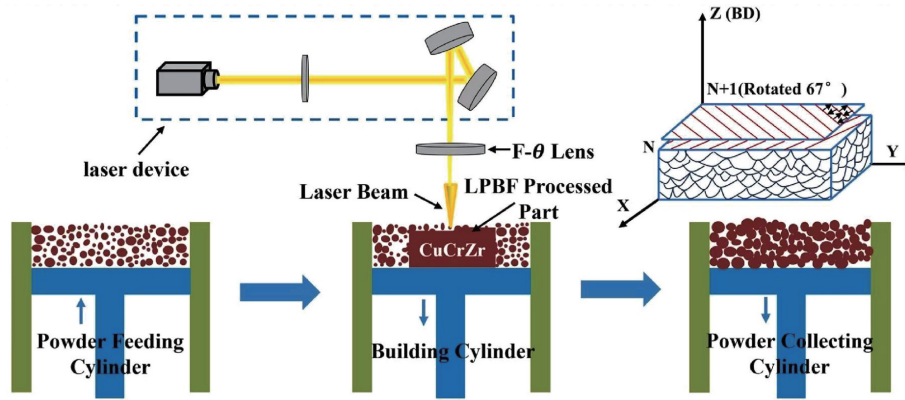


图 6 激光选区熔化法制备 GNP_s/CuCrZr 复合材料流程图^[50]

Fig. 6 Flowchart of the process for preparing GNP_s/CuCrZr composite materials by selective laser melting method^[50]

激光选区熔化法能够成形复杂结构，并可通过快速熔凝抑制 Gr 与铜的过度反应。但该方法成本高(设备与气体消耗大)，Gr 易在高温下团聚或受损，且工艺调控复杂，参数不当易导致气孔、裂纹等缺陷。因此，该技

术虽具有精密成形潜力，但应用仍受限於高工艺优化难度与高昂成本。表 1 总结了上述 Gr/Cu 复合材料主要制备工艺和性能特点^[24-50]。

表 1 石墨烯增强铜基复合材料主要制备工艺和性能对比

Table 1 Comparison of main preparation methods and properties for graphene reinforced copper matrix composites

Preparation method	Process complexity	Cost	Graphene dispersion effect	Interface bonding strength
Powder metallurgy ^[24-32]	Moderately low	Moderately low	Poor	Weaker
<i>In-situ</i> growth ^[33-39]	High	High	Excellent	Excellent
Electrochemical deposition ^[40-43]	Medium	Moderately low	Medium	Great

续表

Preparation method	Process complexity	Cost	Graphene dispersion effect	Interface bonding strength
Molecular level mixing ^[44-46]	High	Moderately high	Excellent	Excellent
Accumulative roll bonding ^[47, 48]	Moderately high	Medium	Good	Good
Selective laser melting ^[49, 50]	Extremely high	Extremely high	Medium	Medium

3 铜基复合材料中石墨烯的均匀分散与界面调控重难点

3.1 石墨烯分散性

Gr 片层间范德华力强, 易团聚, 在铜基体中难均匀分散。为解决此问题, 研究人员采用了机械球磨^[24-28]、超声处理和高速搅拌^[29-32]、氧化处理^[30]等方法。

机械球磨是一种高效率增强 Gr 分散性的方法, 它是通过球磨过程中磨球的碰撞和摩擦产生的机械力将团聚的 Gr 打散, 使其尺寸减小, 并在不断的翻滚和碰撞中, 使 Gr 均匀分布在铜基体中。但是机械球磨过程会破坏 Gr 结构的完整性, 从而使制备出的复合材料中产生大量缺陷^[26-28]。

超声处理和高速搅拌^[29-32]处理效果优于机械混合, 它是利用超声波在液体介质中产生的空化效应、机械振动等作用使团聚的 Gr 分散开来, 再利用高速搅拌产生的剪切力和湍流使 Gr 与铜粉充分混合。但是高强度超声处理也会引起 Gr 片层破损, 所以要严格控制超声处理时间。

对于初始团聚严重、粒度较大的固体, 单独使用固相或液相分散方法往往效果有限, 难以彻底瓦解顽固的团聚体。为此, 研究者常将液相与固相分散方法相结合: 先在液相中通过超声或搅拌初步细化悬浮颗粒, 随后去除液相, 再借助机械研磨或球磨进一步破碎团聚体, 以获得更均匀的分散效果。Zhang 等^[51]通过超声分散、干燥、球磨及热压烧结工艺, 制备出抗拉强度为 249 MPa 的 Gr/Cu 复合材料, 较纯铜提升了约 24%。另外, 对 Gr 进行氧化处理也是提高分散性的有效方法^[30]。通过使用浓 H₂SO₄、KMnO₄ 等氧化剂, 可在 Gr 表面引入羟基、羧基和环氧基等含氧官能团, 增强其亲水性及与铜基体的相互作用, 从而改善 Gr 在铜基体中的分散性。

3.2 界面优化进展

Gr 化学性质稳定, 难以与铜或铜氧化物形成化学键合, 这导致在复合材料中二者界面主要依赖物理吸附与机械嵌合, 结合强度较弱, 易在受力时发生滑移或分离。为改善界面润湿性, 近年来研究人员采用了基体合金

化^[52-54]、Gr 表面修饰^[55-57]和结构优化^[58, 59]等方法。

3.2.1 基体合金化

基体合金化是指通过向铜基体中添加合金元素(如 Ti^[52], W^[53], Cr^[54]等)以改善其与 Gr 之间的润湿性能。合金元素主要作用包括: 强化基体, 通过固溶强化、析出相强化等机制提升复合材料力学性能; 改善界面结合情况, 部分活性元素可与 Gr 在界面处反应形成碳化物过渡层, 有效增强界面载荷传递。

Zhang 等^[52]研究发现适量纳米 Ti 的加入能显著提高 GNP/Cu 复合材料性能, 与未加纳米 Ti 的样品相比, 添加质量分数为 3.0% 的纳米 Ti 的复合材料的硬度、拉伸屈服强度、极限拉伸强度和拉伸伸长率分别提高了 128.2%, 199.6%, 125.9% 和 30.6%。TEM 照片(图 7a 和 7b)分别显示了在界面处形成的 TiC 颗粒及其在铜基体中的弥散分布。SAED 分析进一步揭示了 GNP 的衍射环(图 7c), 同时确认了 TiC 与铜基体之间具有 $[123]$ TiC// $[013]$ Cu 的晶体学取向关系(图 7d)。这些结果共同证实, 在烧结过程中原位生成了 TiC 相, 增强了 GNP 与铜基体之间的界面结合能力, 提高了材料强度和韧性。

Wang 等^[54]采用球磨和热压烧结制备了 CuCr/Gr 复合材料。微观分析揭示了铜基体与 Gr 之间的 2 种主要界面: ① 洁净且结合良好的铜-碳界面(图 8a 和 8b); ② 附着有原位生成的 Cr₃C₂ 纳米颗粒的强化界面(图 8c)。这些纳米颗粒显著增强了界面结合强度。此外, 铜基体内部析出的富 Cr 相起到了析出强化作用(图 8d)。性能上, 含 0.5% (原子数分数) Cr 的 CuCr/Gr 样品电导率达 97.05 % IACS, 接近纯铜(99.20 % IACS), 硬度提升至 79.53HV, 相较于纯铜(48.3HV)提高了约 64.66%。

3.2.2 石墨烯表面修饰

Gr 表面修饰是指通过物理、化学方法对 Gr 表面进行改性, 如引入过渡金属元素^[55]、金属氧化物^[56]、金属碳化物^[57]等, 以改善 Gr 与铜基体间的界面结合能力, 从而提高复合材料的整体性能。

Zhong 等^[55]先用原位化学还原法将 Ni 纳米粒子引入 RGO 中, 获得 Ni-RGO 纳米片, 再经热压烧结制备了 Ni-RGO/Cu 复合材料。结果表明, Ni-RGO/Cu 复合材料的相

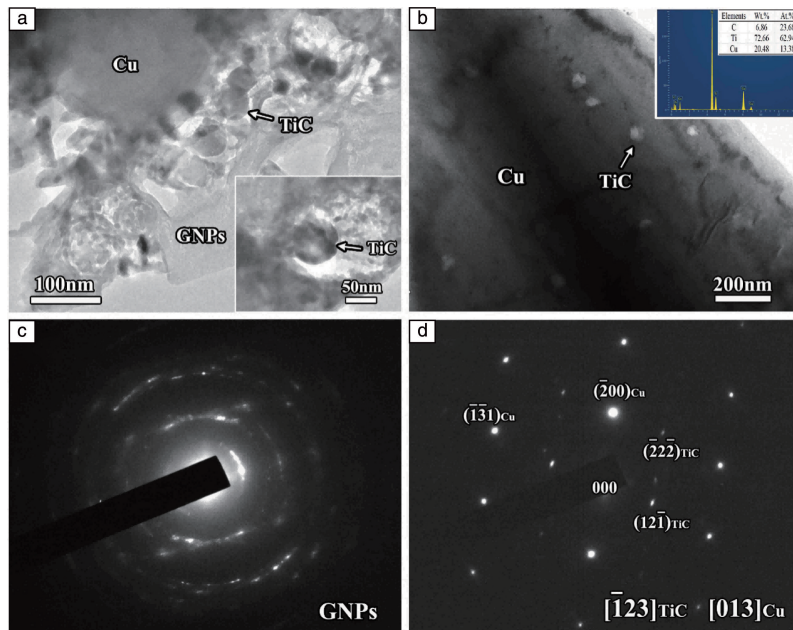


图 7 界面处形成的 TiC 的 TEM 照片 (a), TiC 分散在铜基体中的 TEM 照片 (b), GNP 的 SAED 图谱 (c), 铜基体和 TiC 的 SAED 图谱 (d) [52]

Fig. 7 SEM image of TiC formed at the interface (a), SEM image of TiC dispersed in the Cu matrix (b), SAED pattern of GNP (c), SAED pattern of Cu matrix and TiC (d) [52]

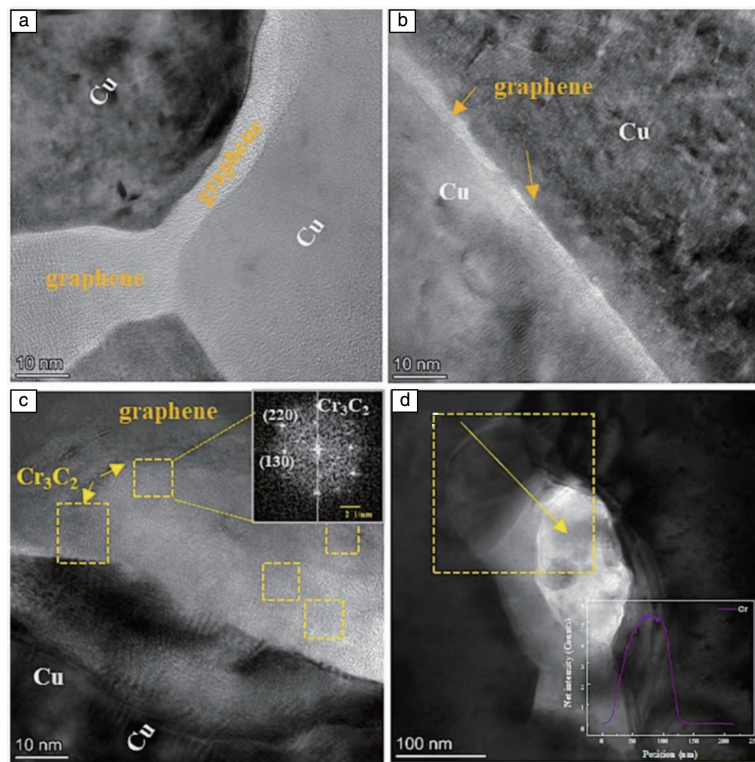


图 8 CuCr/Gr 复合材料界面的 HRTEM 照片 (a, b), 界面周围的 HRTEM 照片, 右上角有 FFT 衍射光斑 (c), 铜基体中析出相的 TEM 亮场照片 (内部图显示了沿黄色箭头线的 Cr 分布) (d) [54]

Fig. 8 HRTEM images of the interface of CuCr/Gr composite material (a, b), HRTEM image around the interface, with FFT diffraction spots in the upper right corner (c), TEM bright-field image of Cr precipitates in the copper matrix (the inset shows the Cr distribution along the yellow arrow line) (d) [54]

对密度(86.5%)和电导率(78.0 % IACS)均高于 RGO/Cu (81.5%、66.3 % IACS)。这主要是因为 Ni 促进了烧结致密化, 并通过 C—O—Ni 键构建了连续导电通路, 降低了界面电阻(图 9a)。力学性能方面(图 9b), Ni-RGO/Cu 抗

弯强度达到 162.2 MPa, 较纯铜和 RGO/Cu 分别提升了 130.5%和 50.3%, 这可归因于 Ni 颗粒增强了 RGO 与铜基体间的界面结合强度。

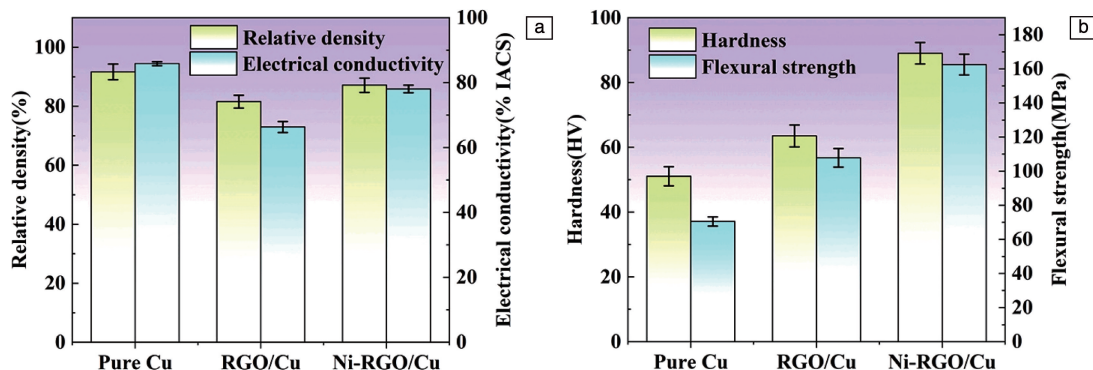


图 9 纯铜、RGO/Cu 和 Ni-RGO/Cu 的物理性质(a)和力学性能(b)^[55]

Fig. 9 Physical properties (a) and mechanical properties (b) of pure copper, RGO/Cu and Ni-RGO/Cu^[55]

Zhao 等^[56]通过电化学沉积法制备了 Al₂O₃ 修饰的氧化石墨烯(AG)增强铜复合泡沫(Cu_f), 随后填充铜粉并利用 SPS 技术制得 AG/Cu_f@Cu 复合材料。摩擦磨损测试表明(图 10), 纯铜摩擦系数波动较大(平均 0.68), 磨损率高。Cu_f@Cu 因 Cu 硬质骨架形成保护层, 摩擦系

数趋于稳定, 磨损率降低。GO 在界面形成碳润滑膜, 进一步降低 GO/Cu_f@Cu 摩擦和磨损。而 AG/Cu_f@Cu 性能最优, 这是由于 Al₂O₃ 纳米颗粒锚定在 GO 纳米片上, 使碳润滑膜得到增强和增韧, 从而能承受比纯 GO 更高的载荷。

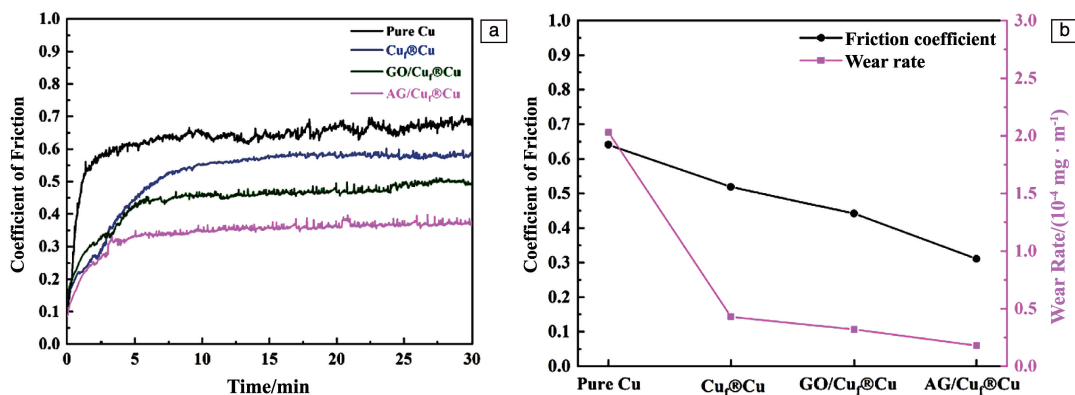


图 10 复合材料的摩擦系数(a)及平均摩擦系数和磨损率(b)^[56]

Fig. 10 Coefficient of friction (a) and average friction coefficient and wear rate (b) of composite material^[56]

Dong 等^[57]使用碳化钨(W_xC_y)修饰的GNPs制备了GNPs-W/Cu复合材料。研究表明, GNPs-W/Cu复合材料的拉伸屈服强度高达215.25 MPa(图11a), 相比纯铜(68.97 MPa)和GNPs/Cu(110.6 MPa)分别提高了约212.09%和94.62%, 硬度也从纯铜的45HV增至58HV(图11b)。其强化效果主要源于GNPs与W_xC_y的协同作用: ① W_xC_y改善了GNPs与铜的润湿性; ② GNPs发挥活化烧结效应, 二者在烧结中协同抑制晶粒生长、细化铜晶粒。复合材料虽然力学性能显著增强, 但因W_xC_y纳米膜在一定程度上阻碍了电子传输而使其电导率略微

下降约2.2%(图11b)。
3.2.3 石墨烯结构优化

三维石墨烯是由Gr通过共价键、π-π堆积等相互作用构建而成的一种多孔网络结构。相较于Gr, 该结构不仅保留了其本征特性, 还具有更大的比表面积和结构稳定性, 并能有效抑制片层的团聚。因此, 以三维石墨烯为增强相的铜基复合材料力学与电学性能通常优于采用Gr制备的同类材料。

Li 等^[58]采用原位合成法制备了三维互锁石墨烯网络(3D-IGN)/Cu复合材料。微观结构表征显示, 蚀刻铜基

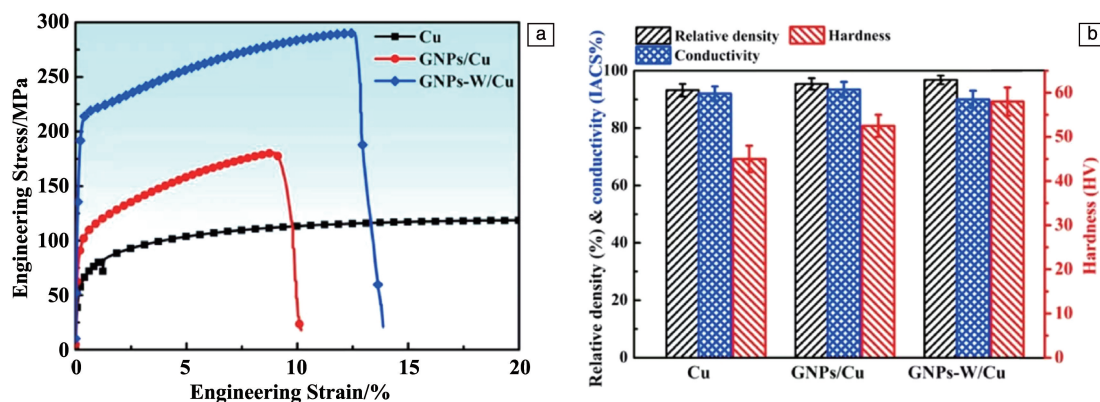


图 11 铜基复合材料的工程应力-应变曲线(a), 纯铜和铜基复合材料的硬度、相对密度和电导率(b)^[57]

Fig. 11 Engineering stress-strain curves of Cu matrix composite materials (a), hardness, relative density and electrical conductivity of pure copper and Cu matrix composite materials (b)^[57]

体后, 暴露出完整的 3D-IGN 网络结构(图 12a)。复合材料中的 Gr 呈现各向异性分布, 沿垂直压力方向排列紧密, 而在平行方向上连接稀疏、间隔较大(图 12b)。热轧变形厚度减少 50% 后, 3D-IGN 仍保持完好(图 12c 和 12d)。该结构将铜晶粒限制于网络内部, 从而使得热轧后形成层状铜晶粒结构。TEM 照片中可见明显轧制斑点

(图 12e)。原位生长策略促进了 3D-IGN 和铜之间的紧密界面结合。结晶良好的少层石墨烯(5~10 层)具有 0.34 nm 的层间距(图 12f)。动态压缩试验表明, 在 1000 至 8000 s⁻¹ 应变率范围内, 3D-IGN/Cu 的动态强度和延展性均优于均匀 RGO/Cu 和纯铜, 这可归因于其三维网络结构可抑制位错、限制晶界滑动并缓解热软化^[58]。

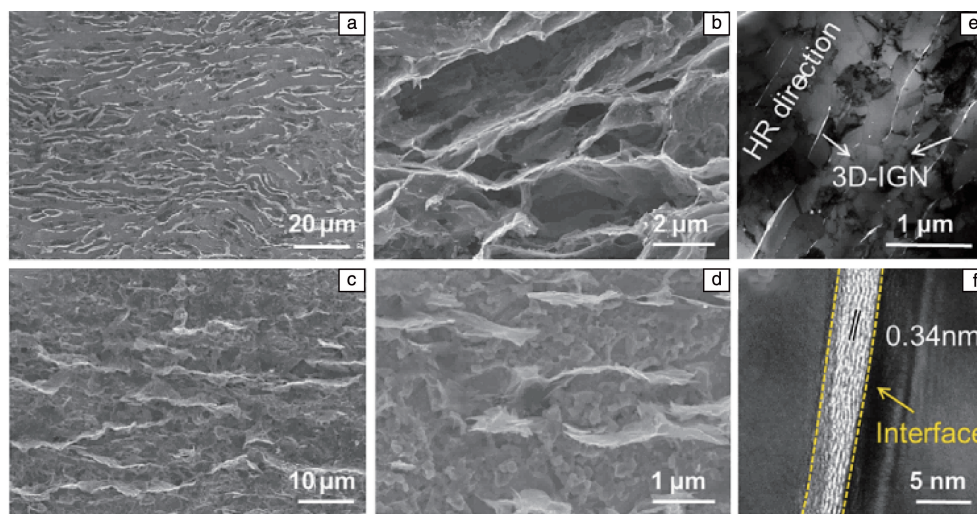


图 12 热压 3D-IGN/Cu 复合材料(a, b)和热轧 3D-IGN/Cu 复合材料(c, d)中 Cu 蚀刻后 Gr 网络的 SEM 照片, 热轧 3D-IGN/Cu 复合材料中 3D-IGN 的 TEM 照片(e), 热压 3D-IGN/Cu 复合材料中界面区域的典型高分辨率 TEM 照片(f)^[58]

Fig. 12 SEM images of graphene network after Cu etching in hot-pressed 3D-IGN/Cu composite materials (a, b) and hot-rolled 3D-IGN/Cu composite materials (c, d), TEM image of 3D-IGN in hot-rolled 3D-IGN/Cu composite materials (e), typical high-resolution TEM image of the interface region in the hot-pressed 3D-IGN/Cu composite materials (f)^[58]

石墨烯量子点(graphene quantum dots, GQDs)^[59] 是一种横向尺寸小于 10 nm 的零维碳纳米材料, 其结构基元为 Gr 片层, 兼具 Gr 的优异性能和量子限域效应。

Li 等^[59] 采用柠檬酸热解法制备了石墨烯量子点修饰的石墨烯(GQDs@Gr)纳米碳增强体, 并以 1% (体积分数) 的添加量与片状铜粉复合, 通过 SPS 制得 GQD@Gr/

Cu 复合材料。结果发现, GQDs@Gr/Cu 复合材料展示出优异的耐磨性和良好的导电性, 摩擦系数低至 0.3 以下, 磨损率为 $2.13 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 仅为纯铜的四分之一, 并保持了 96.5% IACS 的导电性。通过 TEM 和 EDX 分析研究了 GQDs@Gr/Cu 复合材料的界面特性(图 13a~13c), EDX 分析表明(图 13b), GQDs@Gr 界面区域高度

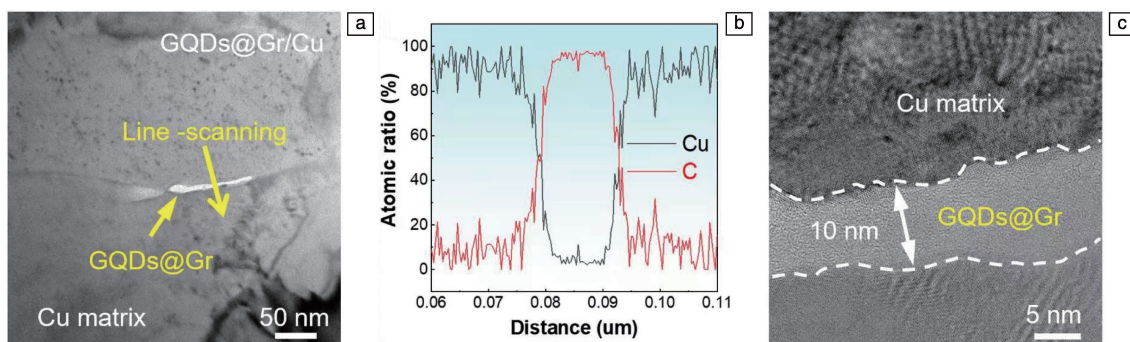


图 13 GQDs@Gr/Cu 复合材料的 TEM 照片 (a) 和 EDX-线扫描分析 (b), GQDs@Gr-Cu 界面 HRTEM 照片 (c)^[59]

Fig. 13 TEM image (a) and EDX line scanning analysis (b) of GQDs@Gr/Cu composite materials, HRTEM image of GQDs@Gr-Cu interface (c)^[59]

富集碳, 厚度为 10 nm。HRTEM 照片 (图 13c) 显示晶格边缘从铜基体逐渐过渡到增强体, 这表明 GQDs@Gr 和 Cu 之间的强界面结合^[59]。

3.3 重难点总结

总体而言, 制备 Gr/Cu 复合材料的关键在于实现 Gr 的均匀分散与强界面结合。前者是性能发挥的基础, 后者则直接主导载荷传递效率和功能特性的发挥, 是性能提升的核心。理想的界面结合能显著提升复合材料的强韧性与电热传导性能, 使 Gr 优异特性有效转化至宏观材料中。若界面结合薄弱, 即便分散均匀, 也会导致界面滑移与脱粘, 降低增强效果。因此, 必须将分散控制与界面设计作为一体化策略, 通过工艺调控、表面改性等方法进行协同优化, 方能充分发挥 Gr 在 Cu 基复合材料中的应用潜力。

4 石墨烯增强机制

4.1 力学性能

Gr 主要通过载荷传递、细晶强化、热错配强化和 Orowan 强化 4 种机制提升铜基复合材料的力学性能。在实际制备过程中, 通常以载荷传递与细晶强化为主导, 特殊情况下, 这 4 种机制也可协同作用, 共同实现材料力学性能的提升。

4.1.1 细晶强化

细晶强化是一种通过细化材料晶粒尺寸来提高材料力学性能的方法。在 Gr/Cu 复合材料中, 均匀分散的 Gr 可以有效钉扎晶界附近位错, 造成位错堆积, 从而抑制铜原子扩散与晶粒生长, 使得铜基体的晶粒尺寸保持在较小的范围内^[60, 61]。根据细晶强化的经典理论 (Hall-Petch 关系), 金属材料的屈服强度 (σ_y) 与晶粒尺寸 (d) 的关系遵循 Hall-Petch 公式:

$$\sigma_y = \sigma_0 + Kd^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

式中, σ_y 和 σ_0 分别为材料屈服强度 (MPa) 和摩擦应力力

(MPa); K 为霍尔-佩奇系数 ($\text{MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$ 或 $\text{MPa} \cdot \text{nm}^{1/2}$); d 为晶粒的平均尺寸 (μm 或 nm)。

晶粒越细, 晶界密度越高, 位错在晶界处堆积所需的应力越大, 材料强度越高。需要注意的是, 该公式通常对晶粒尺寸在微米至亚微米尺度 (0.1~100 μm) 的多晶金属有效。当晶粒尺寸极小 (纳米级) 时, 则可能偏离霍尔-佩奇关系。Chen 等^[61] 研究发现, 0.5% (质量分数) Gr/Cu 复合材料拉伸应变为 0 时, Cu 的晶界附近累积了较多位错, 随着拉伸应变增加到 0.29~0.3, Gr 晶界一侧累积了大量位错, 说明了 Gr 晶界比铜的晶界更强烈地阻碍了位错运动。

若制备工艺存在缺陷导致 Gr 分散不均匀、团聚严重, 那么 Gr 就难以有效地阻碍晶粒长大, 会严重削弱细晶强化效果, 甚至可能使细晶强化不存在。另外, 若采用铜箔与 Gr 直接复合, 则主要以载荷传递强化为主, 细晶强化并不明显。

4.1.2 载荷传递强化

载荷传递效率依赖于 Gr 与铜基体间的界面结合强度^[52-59, 62]。当复合材料受力时, 载荷通过界面剪切应力从基体向 Gr 传递。采用电化学沉积、原位合成等工艺, 或通过界面改性方法 (如 Ni 纳米粒子修饰、化学镀等), 均可改善界面润湿性与结合强度, 从而显著提升载荷传递效率。Yuan 等^[62] 采用第一性原理计算研究了 Gr-Cu 界面中氧改性的机制及其对键合行为的影响。研究表明, 氧改性可在 Gr-Cu 界面形成强离子键, 显著增强界面结合强度, 使复合材料理论抗拉强度从 3.29 提升至 4.67 GPa。载荷传递强化机制是复合材料最主要的强化机制, 对复合材料强度提升的贡献占比可达 30% 以上。修正的 Shear-Lag 模型可用于描述 Gr/Cu 复合材料中载荷传递强化:

$$\Delta\sigma_{\text{LT}} = \frac{\sigma_m V_f}{2} \cdot \frac{l}{d} \quad (2)$$

式中, $\Delta\sigma_{\text{LT}}$ 和 σ_m 分别为载荷传递强化引起的屈服强度

增量 (MPa) 和基体的屈服强度 (MPa); V_f 为增强相体积分数 (无量纲); l 和 d 分别为增强相平均 (或等效) 长度 (μm 或 nm) 和平均 (或等效) 厚度 (μm 或 nm)。

4.1.3 热失配强化

热失配强化是由于 Gr 与铜基体的热膨胀系数差异较大导致的^[63]。室温下 Gr 的热膨胀系数约为 10^{-6} K^{-1} , 而铜的热膨胀系数约为 $2.4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, 在复合材料烧结或热加工过程中, 由于这种热膨胀系数的差异, Gr 与铜基体之间会产生局部塑性形变, 导致 Gr 周围形成高密度的位错区域来阻碍后续位错的运动, 从而可提高复合材料的强度。热失配贡献的屈服强度增量 $\Delta\sigma_{\text{th}}$ 可通过式 (3) 和式 (4) 表示^[63]:

$$\Delta\sigma_{\text{th}} = \alpha G b \sqrt{\rho_{\text{th}}} \quad (3)$$

$$\rho_{\text{th}} = \frac{A \Delta\alpha \Delta T V_f}{b d (1 - V_f)} \quad (4)$$

式中, $\Delta\sigma_{\text{th}}$ 为热失配贡献的屈服强度增量 (MPa); G 为基体剪切模量 (MPa); α 为强化系数, 其值取决于位错结构、颗粒分布等 (无量纲); b 是基体中位错的伯氏矢量模 (nm); ρ_{th} 是由热失配引入的位错密度 (m^{-2}); A 是几何常数, 与增强相形状和分布有关 (无量纲); $\Delta\alpha$ 和 ΔT 分别为热膨胀系数差 (K^{-1}) 和温度变化区间 (K), V_f 是增强相体积分数 (无量纲); d 是增强相平均 (或等效) 直径 (μm 或 nm)。

不过, 某些特殊的制备工艺可能会降低或消除热失配强化。例如, 一些低温制备工艺可能使材料在制备过程中产生较小热失配应力, 或者在制备过程中进行特殊处理使得热失配应力得到释放, 那么热失配强化效果就不显著。

4.1.4 Orowan 强化

Orowan 强化^[64]是指在 Gr/Cu 复合材料中, 当材料受到外力作用时, 由于 Gr 具有高强度和良好化学稳定性, 位错难以直接穿过 Gr 片层, 而是被迫绕过 Gr, 形成位错环。这种位错绕过机制增加了位错运动的阻力, 从而提高了材料的强度。Orowan 强化带来的强度增强量 $\Delta\sigma_{\text{Orowan}}$ 可通过 Orowan-Ashby 公式计算^[64]:

$$\Delta\sigma_{\text{Orowan}} = \frac{0.4 M G b}{\pi \sqrt{1-\nu}} \cdot \frac{1}{\lambda} \ln \frac{d}{b} \quad (5)$$

式中, G 为基体剪切模量 (MPa); M 为泰勒因子 (无量纲); b 为基体中位错的伯氏矢量模 (nm); ν 为基体泊松比 (无量纲); λ 和 d 分别表示增强相之间平均面间距 (nm) 和增强相平均 (或等效) 直径 (μm 或 nm)。

若 Gr 分散性差, 团聚严重, 尺寸远大于位错曲率半径, 则位错可能选择其他路径 (如绕过团聚体整体), 此时 Orowan 强化效果很弱甚至不存在。当晶粒细化强化、

载荷传递强化等效果过于显著时, 即使 Gr 分布均匀且与基体结合良好, 可能也会掩盖 Orowan 强化的贡献。

4.2 导电和导热性能

4.2.1 导电性能

Gr 加入铜基复合材料后, 若能实现均匀分散和良好界面结合^[65, 66], 其固有的高电导率、高载流子迁移率及二维结构, 可为电子提供快速传输通道并形成导电网络。同时, 良好的界面结合还能减少电子散射、降低界面电阻, 共同实现复合材料导电性能的提升。Yu 等^[66]通过脉冲电沉积法制备了 Gr/Cu 复合箔, 在 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, Gr/Cu 复合箔的电导率比纯铜箔提高了 3.8 % IACS。

4.2.2 导热性能

Gr 具有极高的本征热导率 (约 $5300 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), 在复合材料中能够形成高效导热网络^[67]。然而, Gr 主要是声子导热, 而铜依赖电子导热, 两者热载体的差异会导致界面处声子散射强烈, 显著制约热传导效率。因此, 提升 Gr 与铜之间的界面结合强度, 并优化界面处的热传输通道, 是提高复合材料导热性能的关键。Zhao 等^[68]采用热压策略制备了层状 Gr/Cu 复合材料, 通过在界面处控制 Gr 分布, 形成应力诱导的声电子耦合效应, 从而改善界面的声电子传输, 使该复合材料表现出 $440.60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 的高导热系数。

4.3 高强高导的协同优化路径

在 Gr/Cu 复合材料体系中, 导电/导热性与力学性能的制约关系源于 Gr 引入对电子/声子传输路径的阻碍与承载应力效率间的内在矛盾。通过特定工艺与结构设计^[69-72], 可实现“高强高导”协同优化。

化学气相沉积法可在铜表面原位生长高质量 Gr, 再经过热轧工艺可细化晶粒、消除孔隙缺陷, 减少电子/声子传输的界面阻碍。Jiang 等^[69]通过化学气相沉积法和真空热轧制备了 Gr/Cu 层状复合材料。该材料抗拉强度相比 30% 压减量下的纯铜基体, 从 179 提升至 223 MPa, 电导率从 98.02 提高到 101.52 % IACS。

电化学沉积法可通过精细控制沉积参数实现 Gr 在铜基体上的均匀可控复合, 形成致密且低缺陷的界面, 减少了电子与声子散射。Sun 等^[70]采用脉冲电沉积法制备的 Gr/Cu 复合薄膜在 $0.08 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的最佳 Gr 浓度下, 拉伸屈服强度达 360 MPa, 电导率为 94.2 % IACS, 均优于纯铜箔 (219 MPa, 92.1 % IACS)。

Gr 表面改性 (如金属粒子修饰^[71] 或官能化^[72]) 能优化 Gr 与铜的界面润湿性和结合强度, 降低界面电阻与热阻。Yang 等^[71]以氧等离子处理过的石墨烯 (oxygen plasma treated graphene, OPTG) 为基底, 采用热还原法在其表面生长 Ni 纳米颗粒, 并与铜复合, 制备了 Ni-OPTG/Cu 复合材

料。仅添加 0.1% (质量分数) Ni-OPTG 就使复合材料的热导率达到 $216.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、剪切强度为 56.3 MPa, 比烧结态铜颗粒提高了 105.3% 和 87.3%。Sun 等^[72] 首先采用 1-萘丁酸 (PBA) 与四丁基氢氧化铵 (TBA) 对 Gr 进行官能化修饰, 得到 PBA-TBA/Gr 复合物; 随后将该复合物均匀分散于有机溶剂中, 再通过孔径为 0.21 mm 的模具将所得的分散液涂覆于铜线表面; 最后在 Ar 气氛下进行热处理并真空干燥, 制得 PBA-TBA/Gr/Cu 复合线材。该复合线材抗拉强度达 254 MPa、导电率为 105.3 %IACS, 显著优于纯铜与未改性的 Gr/Cu 材料。

5 石墨烯增强铜基复合材料的应用

5.1 电接触材料

Gr/Cu 复合材料因具备高导电导热和优异的抗电弧侵蚀性能^[27, 37, 65, 73], 适用于制造接触器与断路器等器件, 可保障电流稳定传输并提升耐用性。Ding 等^[73] 通过化学气相沉积法制备的 Gr/Cu 复合箔电导率比纯铜箔提高了 7.83%。

5.2 耐磨材料

Gr/Cu 复合材料兼具高强度与优异的耐磨性能^[45, 56, 74-77], 可应用于轴瓦、蜗轮等机械部件的制造, 能显著提高部件的耐磨性和承载强度, 延长部件的使用寿命。戴丹等^[77] 通过化学气相沉积法制备的 Gr/Cu 合金磨损率仅为 $2.09 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 比纯铜降低了 68.6%。

5.3 耐腐蚀材料

Gr/Cu 复合材料具有良好的耐蚀性能, 适用于生产化工设备中某些对导电、导热及耐蚀性能要求较高的铜部件 (如特殊阀门、换热器元件等), 可降低腐蚀速率并提升安全性。Zhao 等^[78] 采用化学气相沉积法结合 Janus 非对称掺杂技术制备的铜箔可在室温环境下超过 5 年或 200 °C 下 1000 h 不被腐蚀。

5.4 封装材料

Gr/Cu 复合材料具有低膨胀系数与高热导率的特性, 是理想的电子封装材料^[79, 80]。该复合材料能高效导出芯片热量, 保障设备稳定运行; 同时, 以它制成的封装外壳还能提供防潮、防尘及耐化学侵蚀的作用。

5.5 应变传感器

Zhu 等^[81] 研发的 Gr/Cu 复合薄膜柔性应变传感器, 基于铜导电层表面的裂纹岛结构在拉伸时接缝面积快速扩大、电阻急剧变化的原理, 实现了对 0.2% 超小应变的检测, 具有高灵敏度与 110% 应变检测范围。Gr 与铜形成的复合结构提升了传感器的耐用性和循环稳定性。

6 结 语

当前, 石墨烯增强铜基复合材料的研究已取得积极进展。目前主要通过石墨烯表面改性、铜基体合金化以及制备工艺创新与优化等方式改善石墨烯在铜基体中的分散性以及石墨烯与铜基体的界面结合强度。未来石墨烯增强铜基复合材料的研究可重点关注以下方向。

(1) 进一步提升复合材料的导电导热性能, 以满足高频电路、精密仪器、电接触、电子封装与热管理等性能要求极高领域的应用需求。

(2) 继续优化材料的制备工艺, 开发更简易高效的制备方法, 以降低成本并推动规模化生产。

(3) 深入研究界面的结合特性与稳定性, 阐明石墨烯与铜基体间的界面作用机制, 以提升材料综合性能与长期服役可靠性。

(4) 拓展材料在新兴领域的应用, 如人工智能、量子计算和新能源汽车, 加强面向具体需求的产品开发。

参考文献 References

- [1] ALMANSOUR A, SACKSTEDER D, GORETSKI A J, *et al.* International Journal of Applied Ceramic Technology[J], 2023, 20(2): 917-937.
- [2] LI Z, ZHANG Y, ZHANG Z B, *et al.* Nature Communications[J], 2022, 13(1): 5581.
- [3] CANTURK S B, KOVACIK J. Energies[J], 2022, 15(14): 5227.
- [4] CAO J M, YANG Q C, ZHOU L G, *et al.* Carbon[J], 2023, 212: 118157.
- [5] HUANG Z, LI Z, LIU M, *et al.* Journal of Materials Engineering and Performance[J], 2024, 34(13): 12891-12900.
- [6] MANE P J, SHANTHARAJA M, MANNE B, *et al.* JOM[J], 2023, 75(10): 4421-4434.
- [7] ZHOU Y, CHEN D B, DUAN L C, *et al.* Journal of Laser Applications[J], 2020, 32(1): 012006.
- [8] JEYAPRAKASH N, KUMAR M S, YANG C H, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2023, 930: 167425.
- [9] LI J, YANG Z F, HUANG X F, *et al.* Applied Surface Science[J], 2022, 585: 152717.
- [10] XU W H, HU D, XU Z Y, *et al.* Wear[J], 2023, 534/535: 205159.
- [11] CHEN H X, DANESHVAR F, TU Q, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2022, 14(50): 56253-56267.
- [12] YA B, XU Y, MENG L G, *et al.* Materials[J], 2022, 15(18): 6488.
- [13] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.* Science[J], 2004, 306(5696): 666-669.
- [14] GUO M, YUAN H, NI K, *et al.* Advanced Science[J], 2024, 12(7): 2410088.
- [15] QING F, GUO X, HOU Y, *et al.* Small[J], 2024, 21(28): 2310678.
- [16] 陆锐宇. 石墨烯增强铜基复合材料的组织和性能研究[D]. 长沙:

- 中南大学, 2023.
- LU R Y. Microstructure and Properties of Graphene Reinforced Copper Based Composites[D]. Changsha: Central South University, 2023.
- [17] 杨德坤. 粉末冶金及形变强化石墨烯铜基复合材料制备技术研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2022.
- YANG D K. Research on Preparation Technology of Powder Metallurgy and Deformation Strengthened Graphene Cu Matrix Composites[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2022.
- [18] KANG K J, YU B, DENG G Y, *et al.* *Ceramics International* [J], 2023, 49(18): 30008–30018.
- [19] PANC C, GAUR A P S, LYNN M, *et al.* *AIP Advances* [J], 2022, 12(1): 015310.
- [20] WU J Y, LIN H, MOSS D J, *et al.* *Nature Reviews Chemistry* [J], 2023, 7(3): 162–183.
- [21] ARCOS D. *International Journal of Molecular Sciences* [J], 2023, 24(10): 9026–9029.
- [22] NASERI J, RANJBAR K, REIHANIAN M. *Materials Chemistry and Physics* [J], 2023, 300: 127524.
- [23] DAHIYA M, KHANNA V, BANSAL S A. *Carbon Letters* [J], 2023, 33(6): 1601–1613.
- [24] 闫志远. 挤压-旋转锻造制备石墨烯增强铜基复合材料研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2023.
- YAN Z Y. Research on the Preparation of Graphene Reinforced Copper Matrix Composites by Extrusion-Rotational Forging[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2023.
- [25] MA R F, HE Y, LIU L, *et al.* *Vacuum* [J], 2023, 211: 111964.
- [26] SING H K, KHANNA V, CHAUDHARY V, *et al.* *Journal of Materials Research and Technology* [J], 2024, 31: 1258–1269.
- [27] YU Y, FENG S, LIU Y, *et al.* *Journal of Materials Engineering and Performance* [J], 2024, 34(9): 7773–7785.
- [28] ZHANG Z, LU X, XU J, *et al.* *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)* [J], 2020, 33: 903–912.
- [29] PENG Q, TAN X, VENKATARAMAN M, *et al.* *Scientific Reports* [J], 2022, 12(1): 21159.
- [30] 赵琪. 碳纳米管/石墨烯增强铜基复合材料制备及组织和性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2022.
- ZHAO Q. Research on the Fabrication, Structural and Properties of Carbon Nanotubes/Graphene Reinforced Cu Matrix Composite [D]. Changsha: Central South University, 2022.
- [31] YANG X, CHENG X, CHEN Y, *et al.* *Carbon Letters* [J], 2024, 34(5): 1317–1327.
- [32] SINGH G, PANDEY P M. *Materials Letters* [J], 2019, 257: 126712.
- [33] LI T, WANG Y, YANG M, *et al.* *Materials Science & Engineering: A* [J], 2021, 826: 141983.
- [34] CAKIR D, CAYLAN O R, GURPINAR E, *et al.* *Functional Composites and Structures* [J], 2024, 6(3): 03LT01.
- [35] SHU S, YUAN Q, DAI W, *et al.* *Materials & Design* [J], 2021, 203: 109586.
- [36] LIU Y, YAO Y, WU Y, *et al.* *Carbon* [J], 2025, 238: 120275.
- [37] SHU S, LI Y, YAN Z, *et al.* *ACS Applied Nano Materials* [J], 2024, 7(8): 8685–8691.
- [38] JIANG B, LIU C, DAI B, *et al.* *Journal of Materials Research and Technology* [J], 2024, 31: 1991–2002.
- [39] DAI D, WU M, SHU S, *et al.* *Diamond and Related Materials* [J], 2020, 104: 107765.
- [40] YU J, WANG L, GUAN Y, *et al.* *Materials Characterization* [J], 2024, 207: 113552.
- [41] XU P, LU W, ZHU Q, *et al.* *Journal of Materials Research and Technology* [J], 2025, 35: 5563–5576.
- [42] SAHOO P J, DAS A, DAS S, *et al.* *ChemistrySelect* [J], 2025, 10(13): e202405666.
- [43] LIU W, ZHAO X, LI H, *et al.* *Metals* [J], 2025, 15(10): 1117.
- [44] ZHAO Y, ZHANG Y, WANG W, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2024, 1002: 175207.
- [45] WANG W, CUI R, ZHANG S, *et al.* *Surface and Coatings Technology* [J], 2024, 479: 130486.
- [46] SHI Z, YUN Q, ZHANG T, *et al.* *Materials* [J], 2024, 17(11): 2519.
- [47] CHEN F, MEI Q S, LI J Y, *et al.* *Composites Part B: Engineering* [J], 2021, 216: 108850.
- [48] YANG Y, LIANG Y, HE G, *et al.* *Materials Science & Engineering: A* [J], 2022, 847: 143349.
- [49] LIANG C, ZHANG W, FAN Y, *et al.* *Small* [J], 2025, 21(19): 2408943.
- [50] ZHANG L, SHENG H, DONG P, *et al.* *Carbon* [J], 2025, 240: 120365.
- [51] ZHANG D, DING M, XU Y, *et al.* *Russian Journal of Physical Chemistry B* [J], 2023, 17(2): 489–494.
- [52] ZHANG X, YANG M, YIN C, *et al.* *Journal of Materials Research and Technology* [J], 2024, 28: 2612–2623.
- [53] YANG Z, ZHANG M, JIANG L, *et al.* *Diamond and Related Materials* [J], 2024, 141: 110664.
- [54] WANG J, ZUO T, RU Y, *et al.* *Materials Letters* [J], 2024, 362: 136164.
- [55] ZHONG M, DUAN S, WU X, *et al.* *Wear* [J], 2024, 550: 205385.
- [56] ZHAO P, ZHAO Q, JIANG H, *et al.* *Materials Characterization* [J], 2024, 210: 113835.
- [57] DONG L L, FU Y Q, LIU Y, *et al.* *Carbon* [J], 2021, 173: 41–53.
- [58] LI B, LIN D, ZHANG X, *et al.* *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* [J], 2024, 176: 107856.
- [59] LI Z H, ZHANG S Y, LIU L, *et al.* *Rare Metals* [J], 2025, 44(4): 2672–2681.
- [60] YU J, WANG L, SHAO B, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2024, 988: 174142.
- [61] CHEN C, BAI H, BAO H, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2023, 963: 171293.
- [62] YUAN H, BAO H, ZHAO Q, *et al.* *Surfaces and Interfaces* [J], 2025, 58: 105866.

- [63] YOO S C, LEE J, HONG S H. *Composites Part B: Engineering*[J], 2019, 176: 107235.
- [64] GHAZANLOU S I, EGHBALI B, PETROV R. *Materials Science & Engineering: A*[J], 2021, 807: 140877.
- [65] ZHU X, XUE J, ZUO T, *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2025, 36(10): 1-8.
- [66] YU J, WANG L, GUAN Y, *et al.* *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*[J], 2024, 185: 108345.
- [67] 李宏钊, 姜豪杰, 潘家保, 等. *稀有金属材料与工程*[J], 2026, 55(3): 636-654.
LI H Z, JIANG H J, PAN J B, *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2026, 55(3): 636-654.
- [68] ZHAO T, LIU B, WANG Y, *et al.* *Advanced Electronic Materials* [J], 2025, 11(16): e00133.
- [69] JIANG B, LIU C, DAI B, *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2024, 31: 1991-2002.
- [70] SUN Y, LI Y, ZHANG J, *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2025, 525: 170660.
- [71] YANG G, FANG Q, ZHANG Q, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2025, 1028: 180696.
- [72] SUN B, CHENG H, SONG K, *et al.* *Composites Communications*[J], 2025, 60: 102649.
- [73] DING Y, LIU Z, ZHOU D, *et al.* *Carbon*[J], 2024, 230: 119640.
- [74] ZHAN K, WANG W Z, LI F J, *et al.* *Materials Science & Engineering: A*[J], 2023, 872: 144995.
- [75] ZHU L Y, YI M Z, GE Y C, *et al.* *ACS Omega*[J], 2022, 7(32): 28217-28225.
- [76] XU Y, ZHOU P, CHEN Q, *et al.* *Tribology International*[J], 2024, 199: 110041.
- [77] 戴丹, 杨科, 叶辰, 等. *铜业工程*[J], 2023(4): 78-84.
DAI D, YANG K, YE C, *et al.* *Copper Engineering*[J], 2023(4): 78-84.
- [78] ZHAO M, ZHANG Z, SHI W, *et al.* *Nature Communications* [J], 2023, 14(1): 7447.
- [79] HU B, YUAN H, CHEN G. *Polymers*[J], 2024, 16(13): 1872.
- [80] WANG J X, MAO Y, MILJKOVIC N. *Advanced Science*[J], 2024, 11(38): 2402190.
- [81] ZHU W, ZHANG C, LIN J, *et al.* *ACS Applied Nano Materials*[J], 2023, 7(1): 358-369.