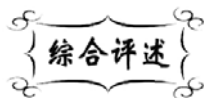


中图分类号: TB33
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2017) 03-0176-13
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2017.03.002



石墨烯/陶瓷基复合材料研究进展

陈程, 云闯, 杨建, 冯永宝, 丘泰

南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 210009
江苏先进无机功能复合材料协同创新中心, 南京 210009

摘要: 2004 年以来, 石墨烯以其优异的力学、电学、热学和光学性能以及独特的二维结构成为材料领域的研究热点。本文结合作者所在课题组的相关工作, 综述了石墨烯应用于陶瓷基复合材料的国内外研究进展, 重点介绍了石墨烯/陶瓷复合粉体的制备、石墨烯/陶瓷基复合材料的烧结工艺以及性能, 探讨了石墨烯/陶瓷基复合材料的研究发展方向及应用前景。

关键词: 石墨烯; 陶瓷; 复合材料

2004 年, 曼彻斯特大学的 Geim 等人^[1]通过使用胶带直接剥离石墨晶体首次成功制备出了稳定的石墨烯。石墨烯是由碳原子构成的单层二维蜂窝状晶体, 其厚度只有 0.3354 nm, 是目前世界上发现的最薄并且最坚硬的材料。由于具有独特的单原子层结构, 石墨烯具有诸多优异的性能: 热导率高达 $5300 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ ^[2]; 禁带宽度几乎为零; 载流子迁移率达 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ^[3], 是世界上电阻率最小 (约 $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$) 的材料; 比表面积理论值为 $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[4]; 断裂强度达 125 GPa, 比最好的钢材还要高 200 倍; 杨氏模量约为 1100 GPa^[5]。石墨烯具有很好的弹性, 拉伸幅度能达到自身尺寸的 20%。此外, 石墨烯还具有分数量子霍尔效应、量子霍尔铁磁性和零载流子浓度极限下的最小量子电导率等一系列独特性质^[6-9]。这些优异的性能使其在能源、微电子、复合材料、信息以及生物医药等领域具有重大的应用前景, 因此全世界都掀起了石墨烯研究的热潮。

陶瓷基复合材料的增强相主要有纤维、晶须、颗粒、片状材料等^[10-12]。碳素材料中的碳纤维、碳纳米管等一维材料作为增强相在陶瓷基复合材料中已经获得了广泛的应用^[13-15]。石墨烯作为一种新型的二维碳材料, 具有优异的物理、化学性能, 因而也是一种理想的陶瓷基复合材料增强相。2005 年, Li 等人^[16]将石墨粉、石墨烯片以及碳纳米管混合后制成悬浮液喷涂于钛箔上, 利用碳在钛中的

收稿日期: 2017-03-07

收到修改稿日期: 2017-03-24

基金项目: 江苏高校优势学科建设工程 (PAPD); 长江学者和创新团队发展计划 (PCSIRT; IRT1146; IRT15R35)。

第一作者: 陈程 (1993 -), 男, 江苏南通人, 硕士研究生。E-mail: cc94top@163.com。

通讯作者: 杨建 (1976 -), 男, 宁夏灵武人, 教授。E-mail: yangjian1976@163.com。

扩散反应, 采用放电等离子烧结在 1450°C、40 MPa 压力下保温 2 min 原位制备了 TiC/C 复合材料, 首次将石墨烯应用于陶瓷基复合材料中。经过 11 年的发展, 目前研究人员已经将石墨烯引入到了 TiC、Al₂O₃、AlN、SiO₂、Si₃N₄、SiC、B₄C 等陶瓷基体中, 在力学性能、电学性能、可加工性能等方面获得了显著的增强改性效果。

本文从石墨烯/陶瓷复合粉体的制备、石墨烯/陶瓷基复合材料的烧结以及性能研究等方面介绍了石墨烯/陶瓷基复合材料的研究进展, 总结了目前研究中存在的问题, 对今后的研究方向进行了展望。

1 石墨烯/陶瓷基复合材料的制备

目前, 石墨烯/陶瓷复合粉体的制备主要采用传统的机械混合复合路线, 即通过机械混合制备出石墨烯/陶瓷复合粉体。在烧结方面, 随着陶瓷烧结技术的不断发展, 目前更多的是将复合粉体直接进行加压烧结得到石墨烯/陶瓷基复合材料, 从而省略了中间压制生坯的步骤。

1.1 石墨烯/陶瓷复合粉体的制备

在复合材料中, 增强相在基体材料中分散的好坏直接影响复合材料的性能。目前, 石墨烯/陶瓷复合粉体的制备方法主要有两类。

第一类方法是先将石墨烯单独分散于分散剂或水溶液中得到稳定的石墨烯悬浮液, 然后将石墨烯悬浮液与陶瓷粉混合球磨得到均匀的石墨烯/陶瓷复合粉体。由于石墨烯容易团聚, 难以长时间稳定分散在溶液中, 因此选择合适的分散剂尤为重要。目前常用于分散石墨烯的分散剂主要有十二烷基磺酸钠水溶液、胆酸钠水溶液以及 N-甲基-2-吡咯烷酮。Lotya 等人^[17]将石墨烯分散在十二烷基磺酸钠水溶液中, 发现表面活性剂的引入使得石墨烯片与片之间产生库仑斥力, 因此石墨烯没有发生明显的团聚。此后, 他们又将石墨烯分散于胆酸钠水溶液中^[18], 发现其分散性能优于十二烷基磺酸钠水溶液, 通过长时间超声后离心能够得到较稳定的悬浮液, 其浓度可达 0.3 mg/mL。透射电镜观察发现石墨烯片厚度绝大部分在 10 层以内, 单层含量大于 20%。Khan 等人^[19]以石墨粉为原料, 在有机溶剂 N-甲基-2-吡咯烷酮中超声制备了浓度高达 1.2 mg/mL 的石墨烯悬浮液, 且 90% 以上的石墨烯片厚度在 5 层以下。

制备石墨烯/陶瓷复合粉体的第二类方法是将石墨烯或氧化石墨烯与陶瓷粉同时加入分散剂或水溶液中, 通过磁力搅拌、超声分散等方法使之分散混合均匀, 随后干燥获得复合粉体; 在后续高温烧结过程中氧化石墨烯会同时还原为石墨烯。Wang 等人^[20]将氧化石墨烯和 Al₂O₃ (平均尺寸为 70 nm) 置于 100 mL 水中超声 30 min 得到了分散性能较好的氧化石墨烯/Al₂O₃ 复合浆料。

相较于第一类方法, 第二类方法要求陶瓷粉的粒度要小, 这样才能保证石墨烯粉均匀分散于陶瓷粉中, 而第一类方法虽能保证各相分散均匀, 但工艺相对繁琐。

1.2 石墨烯/陶瓷基复合材料的烧结

制备了石墨烯/陶瓷复合粉体之后, 传统的成型-烧结方法是将复合粉体干压或进一步冷等静压成型后进行无压烧结。但已有研究表明^[21-26], 石墨烯的引入会阻碍陶瓷基体的烧结, 降低材料的致密度。因此, 为降低烧结温度, 缩短保温时间, 有效地保护石墨烯的二维结构, 获得致密度高、综合性能优良的石墨烯/陶瓷基复合材料, 先进的压力烧结技术 (即在对模具中的石墨烯/陶瓷复合粉体进行高温烧结的同时施加机械压力以促进致密化) 得到了广泛应用, 这些技术包括热压烧结、放电等离子烧结 (Spark Plasma Sintering, SPS)、高频感应加热烧结 (High-Frequency Induction Heat Sintering, HFIHS) 等, 其中热压烧结和 SPS 又因制品致密度高、性能优良、成本适中而应用最多。

无压烧结: 无压烧结亦称常压烧结, 是最常见的烧结方法, 适用于复杂形状样品的烧结, 可实现连续式生产, 但缺点在于烧结温度高, 样品致密性差。

Li 等人^[25]在 60 MPa 压力下对粉体进行干压成型后进一步进行 200 MPa 冷等静压, 而后采用无压烧结在 2130°C 下保温 1 h 制备了石墨烯/SiC 复相陶瓷, 发现当石墨烯加入量从 0.5 wt% 增加至 5 wt% 时, 复相陶瓷的相对密度从 99.018% 降至 96.655%。Ramesh 等人^[26]在 3 MPa 压力下对粉体进行干压成型后进一步进行 200 MPa 冷等静压, 采用无压烧结在 1200°C ~ 1550°C 下分别保温 2 h 制备了石墨烯/Y-TZP 复相陶瓷。烧结温度为 1200°C 时, 石墨烯加入量从 0 wt% 增加至 1 wt% 时材料的相对密度从 93% 降至 90%, 而将烧结温度提高至 1550°C 后, 石墨烯添加量为 1 wt% 时, 样品的相对密度仅提高至 96% (纯 Y-TZP 的相对密度为 98%)。

热压烧结: 热压烧结是在加热过程中施加一定的单轴压力促使材料烧结致密的烧结方法。相对于无压烧结, 热压烧结所需温度低, 且制品致密性好、性能优良, 缺点是不易制备复杂形状制品、生产效率低、成本高。

Yang 等人^[27]分别采用热压烧结和无压烧结在 1750°C 保温 1 h 的条件下制备石墨烯/Si₃N₄ 复相陶瓷 (热压烧结压力为 20 MPa), 发现热压烧结制备的样品相对密度在石墨烯含量为 0.2 wt% 时达到最高值 98.1%, 当石墨烯含量增加到 2 wt% 时则下降为 95.6%; 而采用无压烧结制备的样品的相对密度在石墨烯含量为 2 wt% 时达到最高, 仅为 78.4%, 当石墨烯含量增加至 10 wt% 时下降为 75%。扫描电镜 (SEM) 观察进一步证实热压烧结得到的样品致密性优于无压烧结得到的样品 (图 1)。

放电等离子烧结: 放电等离子烧结 (SPS) 是将样品粉末装入石墨等材质的模具内, 利用上、下

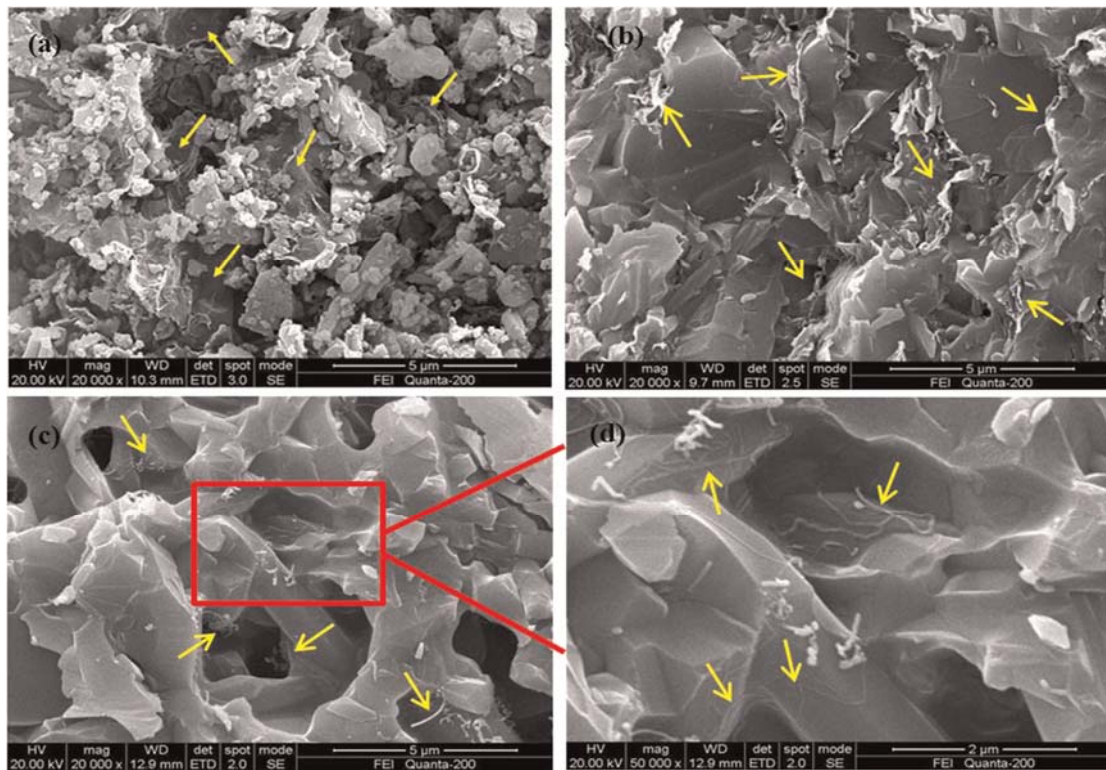


图 1 石墨烯/Si₃N₄ 复相陶瓷的断面 SEM 照片: (a) 混合粉末; (b) 热压烧结样品; (c, d) 无压烧结样品。箭头指向 Si₃N₄ 基体中的石墨烯片^[27]

Figure 1 Fracture surfaces of the Si₃N₄-graphene composites: (a) the mixture powders; (b) the composites fabricated by hot-pressing; (c, d) the composites fabricated by pressureless sintering. The arrows indicate graphene embedded in the matrix^[27]

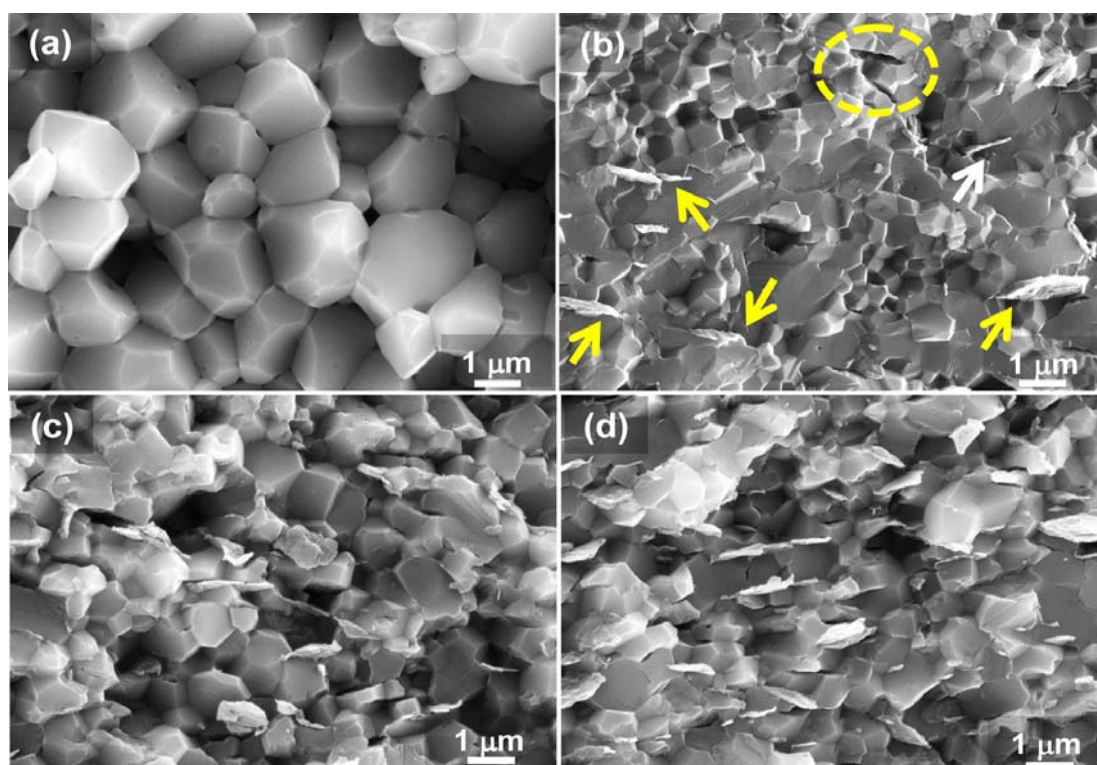


图2 不同石墨烯添加量的石墨烯/ Al_2O_3 复相陶瓷的断面SEM照片。石墨烯添加量: (a) 0 vol%; (b) 3 vol%; (c) 5 vol%; (d) 7 vol%。箭头和虚线圆指向石墨烯片层的拔出^[28]

Figure 2 SEM micrographs of fracture surfaces of graphene/ Al_2O_3 composites with different graphene contents: (a) 0 vol%; (b) 3 vol%; (c) 5 vol%; (d) 7 vol%. Arrows indicate the aligned protruded and pulled-out graphene; dashed circle shows the pulled-out GPLs^[28]

模冲及通电电极将特定烧结电源和压制压力施加于粉末, 经放电活化、热塑变形和冷却完成制取高致密度、高性能材料的一种新的粉末冶金烧结技术, 具有升温速度快、烧结温度低、时间短、节能环保、材料组织结构微细等特点, 在石墨烯/陶瓷基复合材料的制备中应用广泛。和热压烧结一样, 由于在烧结过程中存在压力, 放电等离子烧结获得的复合材料中石墨烯的分布通常会存在明显的取向 (如图2所示), 即材料中石墨烯片层平面方向与加压方向垂直, 这使得加压烧结制备出的石墨烯/陶瓷基复合材料在性能上通常表现出明显的各向异性。

Celik 等人^[28]采用SPS技术在 $1250^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$ 、50 MPa压力下分别保温5 min制备石墨烯/ Al_2O_3 复相陶瓷。对于石墨烯含量为3 vol%的样品, 当烧结温度为 1350°C 时, 其相对密度可达99.6%, 当石墨烯含量增加到15 vol%时, 将烧结温度提高至 1600°C , 其相对密度为98.5%。Benito 等人^[29]采用SPS技术, 以 $133^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 1800°C 、在50 MPa压力下保温5 min成功制备出石墨烯/ SiC 复相陶瓷。当石墨烯加入量由5 vol%增加至20 vol%时, 材料的相对密度从100%略微降至98%。Xia 等人^[30]采用SPS在 $1550^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$ 、30 MPa压力下分别保温5 min制备石墨烯/ AlN 复相陶瓷, 石墨烯添加量为2 wt%的样品的相对密度为97.3%。而Yun 等人^[31]采用热压烧结制备石墨烯含量为2 wt%的石墨烯/ AlN 复相陶瓷, 即使添加烧结助剂、烧结温度为 1850°C 、保温时长延至1 h, 其相对密度也只有97.17%, 可见在促进烧结方面放电等离子烧结较热压烧结更有优势。

高频感应加热烧结: 高频感应加热烧结 (HFIHS) 是一种新出现的烧结技术, 其原理是将粉末原料放入石墨模具内, 模具外绕有铜感应线圈, 通过高频电源对线圈施加高频交流电配合以单轴向压力来实现高温快速烧结^[32]。

Ahmad 等人^[33]采用 HFIHS 在 1400°C ~ 1500°C、30 ~ 60 MPa 压力下分别保温 3 min 制备出石墨烯/Al₂O₃ 复相陶瓷。研究发现, 当烧结温度为 1500°C、压力为 60 MPa 时, 石墨烯含量为 0.25 wt% ~ 3 wt% 的样品相对密度均达到 99% 以上。相比于 SPS, 在获得相同致密度的条件下, 采用 HFIHS 烧结所需保温时间更短^[34]。

2 石墨烯/陶瓷基复合材料的性能

目前, 国内外研究人员已对石墨烯/陶瓷基复合材料的力学性能、电学性能、介电性能、加工性能以及热学性能等进行了深入的研究。总体上说, 石墨烯的引入会显著增强石墨烯/陶瓷基复合材料的强度、韧性、可加工性能和导电性能, 显著影响材料的介电性能, 然而材料的硬度、弹性模量及导热性能则随石墨烯的加入呈下降趋势。此外, 已有的研究还表明, 石墨烯/陶瓷基复合材料的性能还显著受到石墨烯的含量、片层尺寸以及厚度等因素的影响。

2.1 力学性能

由于石墨烯本身具有良好的力学性能, 因此石墨烯的加入对陶瓷基体力学性能的改善有极大的帮助, 尤其是能显著提高材料的抗弯强度和断裂韧性, 主要增韧机制有石墨烯片层的拔出、桥联、裂纹偏转以及石墨烯对基体晶粒的细化作用。但复合材料的硬度则随石墨烯的加入逐渐减小, 这主要是由于石墨烯的引入降低了材料的致密性, 且石墨烯与陶瓷基体间的粘附力较弱。同时材料的弹性模量也会随石墨烯含量的增加而下降, 这亦可归因于材料致密性的下降, 同时多层石墨烯片层本身较低的模量也是重要原因之一^[35]。

Yun 等人^[31]采用热压烧结在 1850°C、30MPa、保温 1 h 的条件下成功制备出石墨烯/AlN 复相陶瓷。结果表明, 随石墨烯加入量的增加, 材料的抗弯强度和断裂韧性先升高后降低。当石墨烯加入量为 1.49 vol% 时, 材料的抗弯强度和断裂韧性均达到最大值, 相较于纯 AlN 陶瓷分别提高了 17.28% 和 30.17%。石墨烯均匀分散在 AlN 陶瓷基体中, 起到了细化晶粒的作用。

如图 3 (a)、(b) 所示, 通过 SEM 观察材料表面压痕裂纹的扩展途径发现, 在 AlN 晶粒间产生了石墨烯的桥联以及裂纹的偏转; 而图 3 (c) 所示则为试样断面上出现的石墨烯片层的拔出。当石墨烯含量高于 1.49 vol% 时, 石墨烯团簇的出现导致石墨烯与 AlN 界面间粘附力下降, 导致复合材料强度和韧性下降。

Iftikhar 等人^[33]对 HFIHS 烧结制备的石墨烯/Al₂O₃ 复相陶瓷进行的研究发现, 石墨烯添加量为 0.5 wt% 时, 其断裂韧性相较于纯 Al₂O₃ 陶瓷提高了 72%, 弹性模量则随石墨烯含量从 0 vol% 增加至 3 wt% 而由约 400 GPa 下降至约 360 GPa。同样, 在石墨烯/AlN 基复相陶瓷中也发现, 随石墨烯含量由 0 增加至 2 wt%, 材料的弹性模量由 324 GPa 下降至 314 GPa^[31]。

此外, 由于石墨烯的加入使得烧结体的致密性下降、气孔率增加且石墨烯与陶瓷基体晶粒间粘附力较弱等原因, 随着石墨烯加入量的增多, 石墨烯/陶瓷基复合材料的硬度均逐渐下降。石墨烯添加量由 0 vol% 增加至 15 vol% 时, 石墨烯/Al₂O₃ 复相陶瓷的硬度由 18.4 GPa 下降至 9.8 GPa^[28]。而在石墨烯/B₄C 复相体系中, 石墨烯含量从 0 vol% 增加至 4 vol% 时, 材料的硬度则由 37.6 GPa 下降至 33.3 GPa^[36]。

2.2 电学性能

石墨烯具有优异的导电性, 通过调控其含量、尺寸、分布与显微结构特征, 可以在很宽范围内调控石墨烯/陶瓷基复合材料的电导率, 并赋予复合材料优异的导电性。与其它陶瓷基导电复合材料

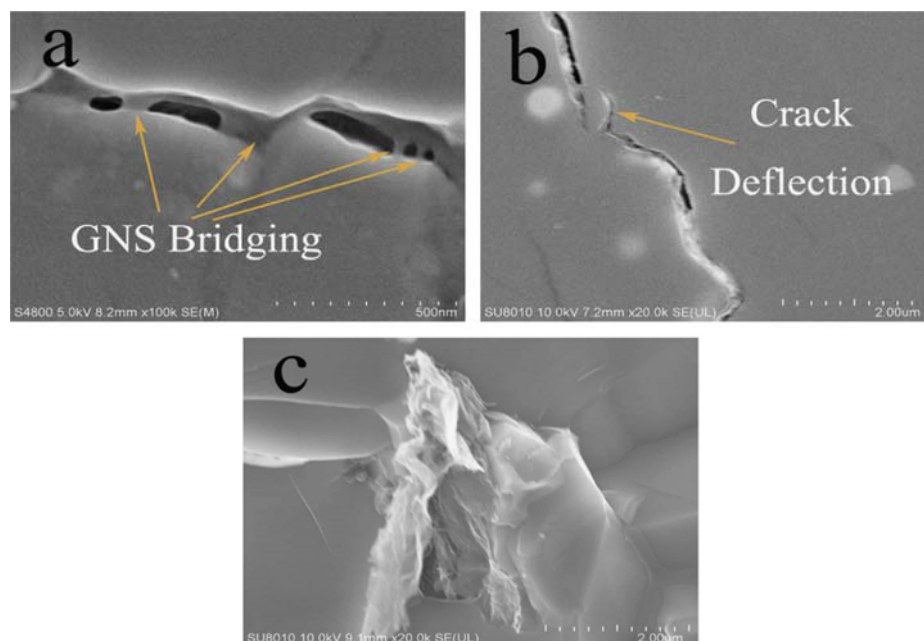


图3 石墨烯/AlN复相陶瓷(石墨烯含量1.49 vol%)的增韧机制:(a, b) 石墨烯桥联及裂纹偏转;(c) 石墨烯拔出。箭头表示桥联以及裂纹偏转^[31]

Figure 3 Toughening mechanisms in GNSs/AlN composites (GNSs content: 1.49 vol%): (a, b) crack deflection and GNS bridging; (c) FESEM image of fracture surface of GNSs/AlN after three-point bending tests. Arrows indicate GNSs bridging and crack deflection^[31]

相似, 石墨烯/陶瓷基复合材料的导电性随石墨烯含量的增加呈现典型的渗流现象。然而由于石墨烯具有独特的二维形貌, 与其它陶瓷基导电复合材料相比, 石墨烯/陶瓷基复合材料的导电性往往呈现明显的各向异性, 垂直于加压方向的电导率大于平行于加压方向的电导率。

Tan 等人^[36]采用 SPS 方法制备了石墨烯/B₄C 复合材料。研究发现, 纯 B₄C 陶瓷的室温电导率为 100 S/m, 当石墨烯加入量达 1 vol% ~ 2 vol% 时, 垂直于压力方向以及平行于压力方向均出现明显的渗流现象, 即渗流阈值为 1 vol% ~ 2 vol%; 当石墨烯加入量为 4 vol% 时, 其垂直于加压方向的电导率大于平行于加压方向的电导率, 分别达到 5000 S/m ± 26 S/m 和 3250 S/m ± 22 S/m (图 4)。Ramirez 等人^[37]在 SPS 制备的石墨烯/Si₃N₄ 复合材料中也发现了类似的结果, 该复相陶瓷的渗流阈值为 7 vol% ~ 9 vol%; 当石墨烯含量为 25 vol% 时, 垂直于加压方向具有最高的电导率 (4000 S/m), 比平行于加压方向高出 2 个数量级。

Fan 等人^[38]采用 SPS 方法制备出石墨烯/Al₂O₃ 复相陶瓷, 发现其渗流阈值在 3 vol% 左右; 当材料中石墨烯含量为 15 vol% 时, 平行于加压方向的电导率达到 5709 S/m, 比碳纳米管/Al₂O₃ 复合材料的最好结果高出 170%。这主要是由于随着碳纳米管含量的增加, 碳纳米管在基体中产生团绕, 形成类似于绳的结构^[39], 不易分散均匀, 如图 5 所示。此外, 碳纳米管之间主要是点对点接触, 而石墨烯之间主要是面对面接

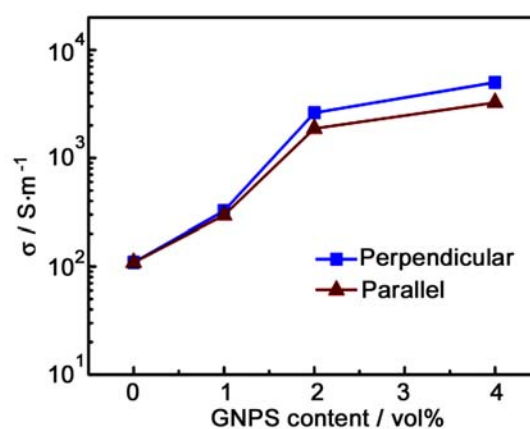


图4 石墨烯/B₄C 复相材料电导率随石墨烯含量的变化关系^[36]

Figure 4 Electrical conductivity of graphene/B₄C composites as a function of the graphene content^[36]

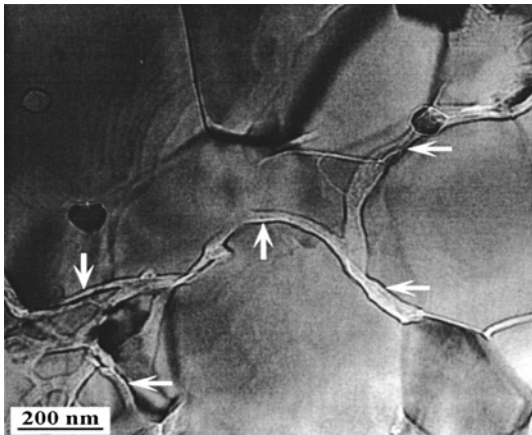


图 5 SWCNT/ Al_2O_3 纳米复合材料中 SWCNT 的缠结网络结构 (箭头为 SWCNT 缠结)^[39]

Figure 5 TEM image of the SWCNT/ Al_2O_3 nanocomposites showing the intertwining network structure of carbon nanotubes in the matrix. SWCNT ropes are indicated by white arrows^[39]

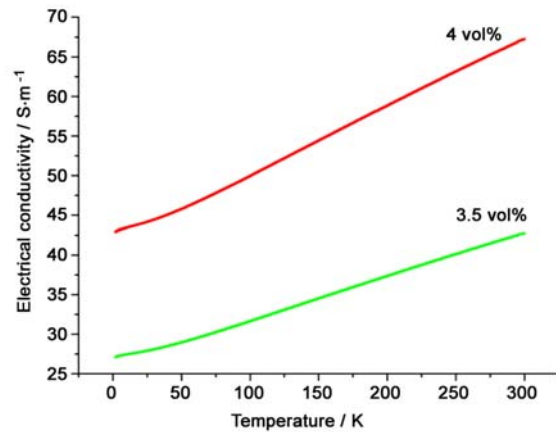


图 6 石墨烯添加量为 3.5 vol% 和 4 vol% 的石墨烯/ Al_2O_3 复相陶瓷的电导率随温度变化^[38]

Figure 6 Temperature dependence of the conductivity for 3.5 vol% GNS/ Al_2O_3 and 4 vol% GNS/ Al_2O_3 composites^[38]

触, 因此石墨烯对陶瓷材料导电性能的提升效果好于碳纳米管。同时, Fan 等人^[38]的研究还发现, 石墨烯/ Al_2O_3 复相陶瓷的电导率随温度升高逐渐增大 (图 6), 表现出明显的半金属特性。

2.3 介电性能

介电性能是电磁屏蔽材料和吸波材料的重要物理参数。碳材料因其轻质和良好的导电性, 被广泛用作电磁屏蔽和吸波复合材料中的吸波剂。传统用作吸波剂的碳材料主要有石墨、活性炭、碳纳米管等^[40-42], 而石墨烯作为一种新型的碳材料, 是一种很有前途的吸波剂^[43-45]。作者所在课题组基于高热导率微波衰减陶瓷材料的开发, 制备了石墨烯/ AlN 复相陶瓷, 研究了石墨烯的引入对材料介电性能的影响。研究表明, 加入石墨烯可显著提高材料的介电常数和介电损耗。在 K 波段下, 石墨烯/ AlN 复相陶瓷的介电常数和介电损耗随石墨烯含量的增加而呈现增大趋势。石墨烯含量为 1 wt% 时, 介电常数在 10 附近, 介电损耗角正切 $\tan\delta$ 在 0.03 左右; 石墨烯含量为 2 wt% 时, 介电常数在 28 附近, 介电损耗角正切 $\tan\delta$ 在 0.28 左右; 石墨烯含量为 3 wt% 时, 介电常数在 37 附近, 介电损耗角正切 $\tan\delta$ 在 0.8 左右。石墨烯含量较少时在材料中未形成导电通路, 此时复相材料整体为绝缘体, 且空间电荷极化机制较弱, 介电常数和介电损耗较小, 而随着石墨烯含量的增加, 石墨烯逐渐形成导电通路, 且材料容易产生极化, 故介电常数和介电损耗增大^[46]。

到目前为止, 关于石墨烯/陶瓷基复合材料的研究大部分以结构陶瓷为基体, 主要关注石墨烯对材料力、电、热等性能的影响, 而将石墨烯引入介电、压电、铁电等功能陶瓷的研究较少。最近, Luo 等人^[47]将石墨烯引入 BaTiO_3 中制成复相陶瓷, 研究了不同石墨烯含量 (0 wt%、0.3 wt%、0.5 wt%、0.7 wt%、1 wt%、3 wt%) 时复相陶瓷早室温下 40 Hz ~ 1000 Hz 频率区间的介电常数和介电损耗以及 1000 Hz 下介电常数随温度的变化, 结果如图 7 所示。可以看出, 石墨烯可以显著提高材料的介电常数和介电损耗, 且随频率的升高, 材料的介电常数略微降低, 介电损耗先升高后降低。在频率一定的情况下, 随温度升高至居里温度, 材料的介电常数逐渐增大并达到最大值, 石墨烯含量越高, 居里温度下的介电常数越大。由于 BaTiO_3 在居里温度时发生四方相向立方相的转变, 故当温度高于居里温度后材料的介电常数迅速下降。

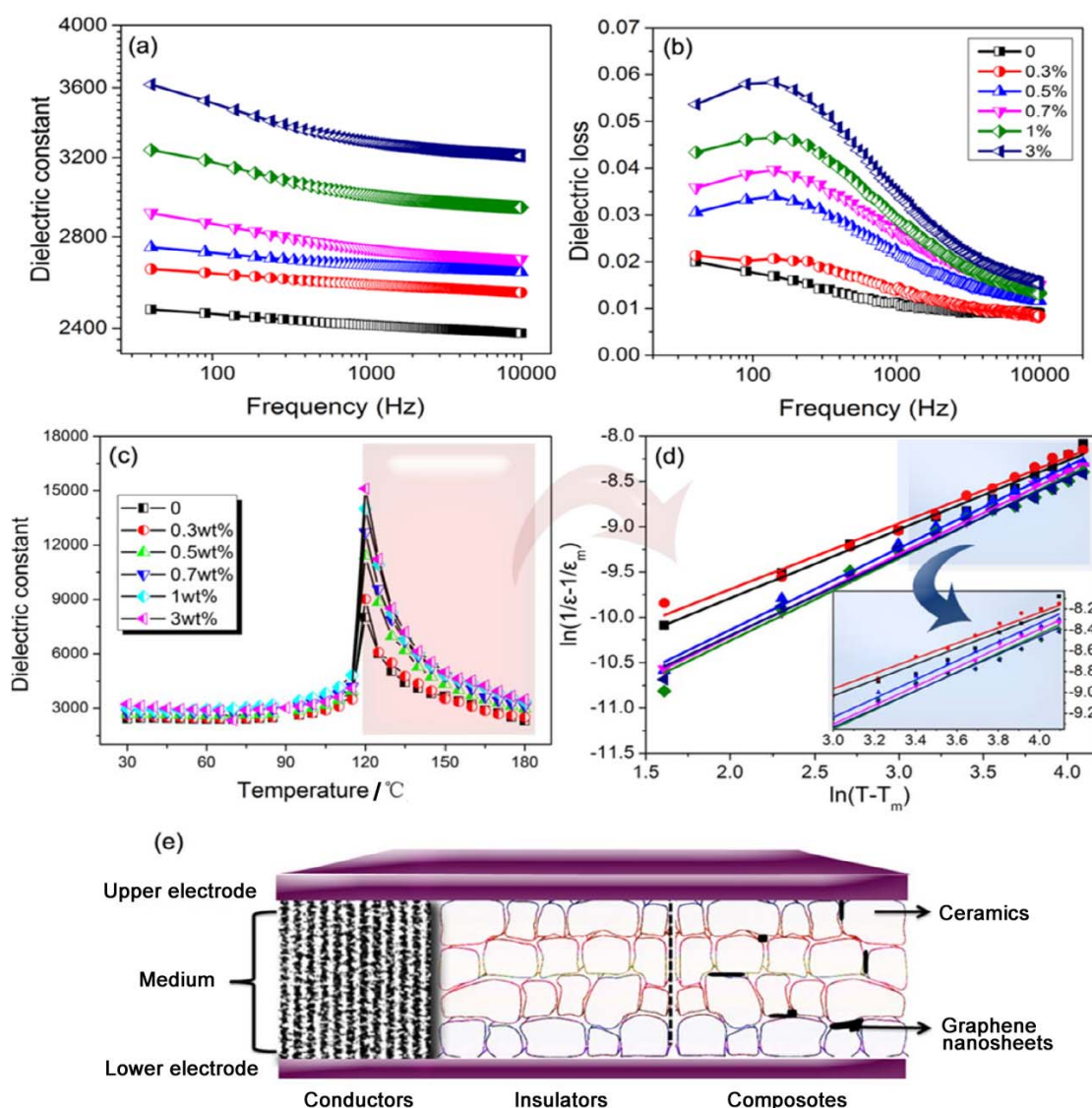


图7 石墨烯/BaTiO₃复相陶瓷的 (a) 介电常数和 (b) 介电损耗随频率的变化、(c) 介电常数随温度的变化、(d) 居里-韦斯拟合曲线和 (e) 微观结构示意图^[47]

Figure 7 Frequency dependence of (a) dielectric constant and (b) dielectric loss, (c) temperature dependence of dielectric constant and (d) Curie Weiss fitting curves of GN/BT nanocomposites. (e) Schematic images of the microstructure of GN/BT nanocomposites^[47]

2.4 加工性能

对于绝大多数陶瓷材料而言, 由于其高硬度和绝缘性, 机械加工难度大、成本高、耗时长, 因此在保证各项性能不受影响的前提下改善其加工性能对陶瓷材料的生产和应用显得尤为重要。目前关于石墨烯的引入对陶瓷加工性能的影响研究较少, 但仅有的研究表明, 石墨烯的引入会显著改善材料的加工性能。Porwal 等人^[34]以不同片层尺寸 (193 nm、373 nm、1070 nm) 的石墨烯为原料, 采用 SPS 在 1400°C、50 MPa 压力下保温 8 min 制备出相对密度在 99.3% 以上的石墨烯/Al₂O₃ 复相陶瓷, 并用 0.8 mm 直径的普通碳化钨钻头在 400 rpm、相同压力条件下对样品进行钻孔, 通过 SEM 观察来检测其加工性能 (图 8)。结果表明, 石墨烯/Al₂O₃ 复相陶瓷的加工性能优于纯 Al₂O₃ 陶瓷, 且采用大尺寸石墨烯制得的样品的加工性能优于采用小尺寸石墨烯制得的样品。观察小尺寸石墨烯/Al₂O₃ 复相陶瓷的钻孔表面发现, 在钻孔的过程中材料表面形成一层摩擦膜, 阻碍了材料的进一步磨损,

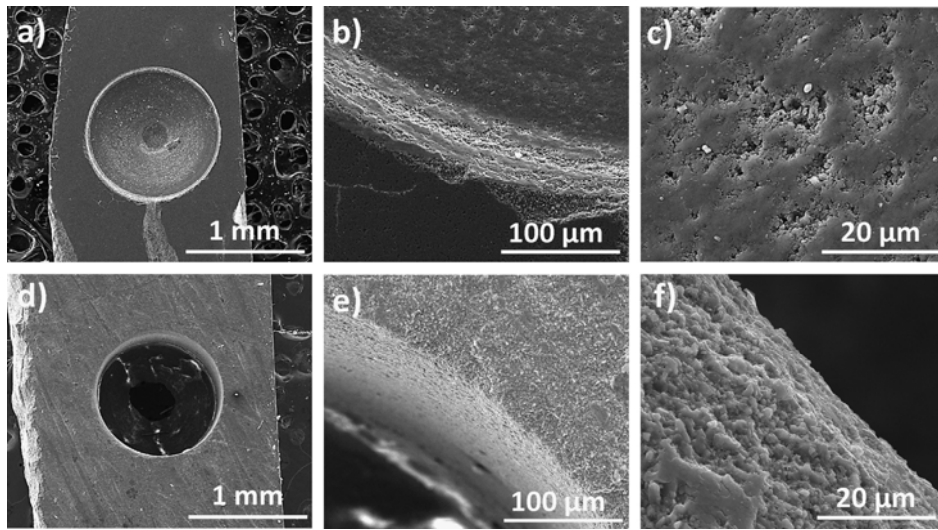


图 8 使用普通碳化钨钻头在 (a, b, c) 石墨烯 (193 nm)/Al₂O₃ 和 (d, e, f) 石墨烯 (1070 nm)/Al₂O₃ 复合材料中钻出的孔 (SEM 照片)^[34]

Figure 8 The low and high magnification SEM images for holes drilled in (a, b, c) alumina-GNSs (193 nm) and (d, e, f) alumina-GNSs (1070 nm) composite using ordinary tungsten carbide drill bits^[34]

如图 8(c) 所示, 因此在此钻孔条件下材料并未钻通, 而采用大尺寸石墨烯制得的复相陶瓷则易于钻通。仅有的研究已展现出引入石墨烯对改善陶瓷材料的加工性能以及摩擦磨损性能方面的积极效果, 值得进一步加以深入系统研究。

2.5 热学性能

虽然石墨烯的热导率高达 $5300 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$, 但是目前的研究结果表明, 石墨烯加入到陶瓷基体

中反而会降低材料的热导率。这主要是由于两方面的原因: (1) 石墨烯的引入降低了材料的烧结性能, 材料致密度下降, 气孔率增加; (2) 石墨烯在垂直于其片层方向上的热导率只有 $8 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ ^[48], 与陶瓷基体产生界面热阻作用, 降低材料的热导率。

Xia 等人^[30]采用 SPS 制备了石墨烯/AlN 复相陶瓷。研究发现, 随着石墨烯添加量从 0 wt% 增加至 2 wt%, 材料的热导率由纯 AlN 陶瓷的 $92.5 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 下降到了 $37.4 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 。Celik 等人^[28]研究了石墨烯/Al₂O₃ 复合材料的热导率随温度的变化。由于温度升高加剧了声子散射, 同时石墨烯与陶瓷基体的热膨胀系数不同, 所以与纯 Al₂O₃ 陶瓷的规律相同, 随着温度的升高, 石墨烯/Al₂O₃ 复合材料的热导率亦逐渐减小。但在室温 ~ 600°C 范围内, 石墨烯/Al₂O₃ 复合材料的热导率始终低于纯 Al₂O₃ 陶瓷。Pawel 等人^[49]采用热压烧结, 在 1900°C、25 MPa 下保温 2 h

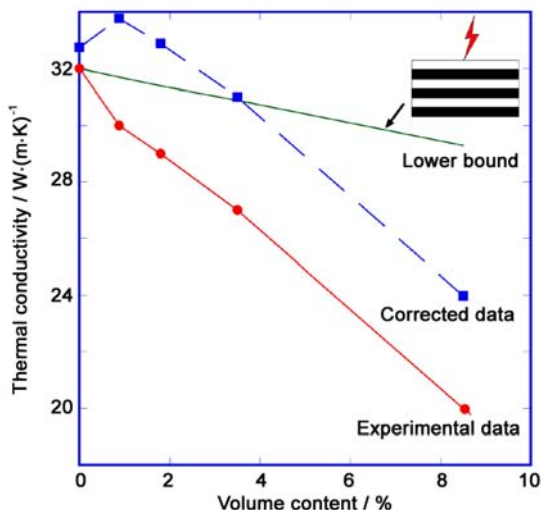


图 9 石墨烯/Al₂O₃ 复相陶瓷的热导率随石墨烯含量的变化关系^[50]

Figure 9 Experimental data and corrected data for the thermal conductivity of alumina-graphene composites as a function of volume content of graphene^[50]

制备了石墨烯/AlN 复相陶瓷。由于石墨烯在热压过程中的取向, 其热导率表现出明显的各向异性: 垂直于加压方向的热导率高于平行于加压方向的热导率。石墨烯添加量为 10 wt% 的样品在两个方向的热扩散系数分别为 $39.73 \text{ mm}^2/\text{s}$ 和 $18.95 \text{ mm}^2/\text{s}$, 二者均低于纯 AlN 的 $56.25 \text{ mm}^2/\text{s}$ 。Lin 等人^[50] 采用 SPS 在 1500°C 、50 MPa 下保温 10 min 成功制备出石墨烯/ Al_2O_3 复相陶瓷。随石墨烯添加量从 0 vol% 增加至 8.5 vol%, 材料的热导率由纯 Al_2O_3 陶瓷的 $32 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 下降到 $20 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 。然而, 在其实验结果的基础上将气孔率和晶粒尺寸对热导率的影响进行修正后发现, 当材料完全致密且晶粒尺寸足够大时, 引入适量石墨烯可提高材料的热导率 (见图 9), 这为以后的石墨烯/陶瓷基复合材料的热导率研究开辟了一个新方向。

此外, 现有的研究还表明引入石墨烯会增大材料的热膨胀系数^[49,51]。Pawel 等人^[49] 采用热压烧结制备了石墨烯/AlN 陶瓷。和热导率一样, 热膨胀系数也表现出明显的各向异性, 石墨烯添加量为 10 wt% 时, 复合材料垂直于加压方向以及平行于加压方向的热膨胀系数分别由纯 AlN 的 $4.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 增加至 $5.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 和 $5.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

3 结论与展望

石墨烯具有独特的二维结构和优异的力学、电学及热学性能, 且随着其大规模工业化生产和成本的降低, 在陶瓷基复合材料领域将有着广阔的研究和应用前景。已有的研究已经展现了石墨烯在提高陶瓷材料力学性能、导电性能、加工性能等方面独特而显著的效果。但由于石墨烯尤其是石墨烯/陶瓷基复合材料的研究和发展时间较短, 其研究还不够深入和系统。今后对石墨烯/陶瓷基复合材料的发展还应解决以下几个方面的问题:

(1) 由于石墨烯不易分散, 且石墨烯引入使陶瓷烧结难度增大, 石墨烯/陶瓷基复合材料的性能显著受石墨烯分散情况、尺寸、制备工艺、致密程度等的影响, 因此需要进一步探索促进石墨烯分散和材料致密化烧结的方法, 在此基础上揭示石墨烯/陶瓷基复合材料的组成-结构-性能之间的内在关系和机理。

(2) 石墨烯/陶瓷基复合材料是一类典型的结构-功能一体化复合材料。目前石墨烯/陶瓷基复合材料的性能研究主要集中在力学、导电、导热性能等方面, 多选择结构陶瓷作为基体。今后应加强其与功能陶瓷的复合及其在改善复合材料介电性能、耐腐蚀性、磁性、生物相容性等方面的探索。

(3) 进一步探索石墨烯/陶瓷基复合材料在可加工陶瓷、耐腐蚀电极、发热体及各种功能材料领域的应用研究。

参考文献

- [1] NOVOSELOV KS, GEIM AK, MOROZOV SV, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. Science, 2004, 5696: 666-669.
- [2] BALANDIN AA, GHOSH S, BAO W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. Nano Letters, 2008, 3: 902-907.
- [3] BOLOTIN KI, SIKES KJ, JIANG Z, et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene [J]. Solid State Communications, 2008, 9: 351-355.
- [4] CHAR HK, REZ DYS, KIM J, et al. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals [J]. Nature, 2004, 6974: 523-527.
- [5] LEE C, WEI X, KYSAR JW, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. Science, 2008, 5887: 385-388.

- [6] WANG Y, HUANG Y, SONG Y, et al. Room-temperature ferromagnetism of graphene [J]. *Nano Letters*, 2009, 1: 220–224.
- [7] HEERSCHKE HB, JARILLO-HERRERO P, OOSTINGA JB, et al. Bipolar supercurrent in graphene [J]. *Nature*, 2007, 7131: 56–59.
- [8] NOVOSELOV KS, JIANG Z, ZHANG Y, et al. Room-temperature quantum hall effect in graphene [J]. *Science*, 2007, 5817: 1379–1379.
- [9] KATSNELSON MI, NOVOSELOV KS, GEIM AK. Chiral tunneling and the Klein paradox in graphene [J]. *Nature Physics*, 2006, 9: 620–625.
- [10] BECHER F, CHEN H, PETER A. Toughening behavior in whisker reinforced ceramic matrix composites [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1988, 71: 1056–1061.
- [11] 穆柏春. 陶瓷材料的强韧化[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- [12] KINGERY WD. 陶瓷导论[M]. 清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 译. 北京: 高等教育出版社, 2010.
- [13] SHI Z, CHEN S, WANG J, et al. Mechanical and electrical properties of carbon nanofibers reinforced aluminum nitride composites prepared by plasma activated sintering [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31: 2137–2143.
- [14] ZAPATA-SOLVAS E, GOMEZ-GARCIA D, DOMINGUEZ-RODRIGUEZ A. Towards physical properties tailoring of carbon nanotubes-reinforced ceramic matrix composites [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, 32: 3001–3020.
- [15] SIKDER P, SARKAR S, BISWAS KG, et al. Improved densification and mechanical properties of spark plasma sintered carbon nanotube reinforced alumina ceramics [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2016, 170: 99–107.
- [16] LI J, WANG L, BAI G, et al. Microstructure and mechanical properties of in situ produced TiC/C nanocomposite by spark plasma sintering [J]. *Scripta Materialia*, 2005, 52: 867–871.
- [17] LOTYA M, HEMANDEZ Y, KING PJ, et al. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 10: 3611–3620.
- [18] LOTYA M, KING P, KHAN U, et al. High-concentration, surfactant-stabilised graphene dispersions [J]. *ACS Nano*, 2010, 6: 3155–3162.
- [19] KHAN U, NEILL AO, LOTYA M, et al. High-concentration solvent exfoliation of graphene [J]. *Small*, 2010, 7: 864–871.
- [20] WANG K, WANG Y, FAN Z, et al. Preparation of graphene nanosheet/alumina composites by spark plasma sintering [J]. *Materials Research Bulletin*, 2011, 46: 315–318.
- [21] TONELLO KPDS, PADOVANO E, BADINI C, et al. Fabrication and characterization of laminated SiC composites reinforced with graphene nanoplatelets [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2016, 659: 158–164.
- [22] BELMONTE M, NISTAL A, BOUTBIEN P, et al. Toughened and strengthened silicon carbide ceramics by adding graphene-based fillers [J]. *Scripta Materialia*, 2016, 113: 127–130.
- [23] CHEN B, LIU X, ZHAO X, et al. Preparation and properties of reduced graphene oxide/fused silica composites [J]. *Carbon*, 2014, 77: 66–75.
- [24] DUSZA J, MORGIEL J, DUSZOVA A, et al. Microstructure and fracture toughness of Si₃N₄+ graphene platelet composites [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, 32: 3389–3397.
- [25] LI Q, ZHANG Y, GONG H, et al. Effects of graphene on the thermal conductivity of pressureless-sintered SiC ceramics [J]. *Ceramics International*, 2015, 41: 13547–13552.
- [26] RAMESH S, KHAN MM, CHEE HCA, et al. Sintering behaviour and properties of graphene oxide-doped Y-TZP ceramics [J]. *Ceramics International*, 2016, 42: 17620–17625.
- [27] YANG Y, LI B, ZHANG C, et al. Fabrication and properties of graphene reinforced silicon nitride composite materials [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2015, 644: 90–95.
- [28] CELIK Y, CELIK A, FLAHAUT E, et al. Anisotropic mechanical and functional properties of graphene-based alumina matrix nanocomposites [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36: 2075–2086.

- [29] ROMAN-MANSO B, DOMINGUES E, FIGUEIREDO FM, et al. Enhanced electrical conductivity of silicon carbide ceramics by addition of graphene nanoplatelets [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35: 2723–2731.
- [30] XIA H, ZHANG X, SHI Z, et al. Mechanical and thermal properties of reduced graphene oxide reinforced aluminum nitride ceramic composites [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2015, 639: 29–36.
- [31] YUN C, FENG Y, QIU T, et al. Mechanical, electrical, and thermal properties of graphene nanosheet/aluminum nitride composites [J]. *Ceramics International*, 2015, 41: 8643–8649.
- [32] KWON SM, LEE SJ, SHON IJ. Enhanced properties of nanostructured ZrO₂-graphene composites rapidly sintered via high-frequency induction heating [J]. *Ceramics International*, 2015, 41: 835–842.
- [33] AHMAD I, ISLAM M, ABDO HS, et al. Toughening mechanisms and mechanical properties of graphene nanosheet-reinforced alumina [J]. *Materials and Design*, 2015, 88: 1234–1243.
- [34] PORWAL H, SAGGAR R, TATARKO P, et al. Effect of lateral size of graphene nano-sheets on the mechanical properties and machinability of alumina nano-composites [J]. *Ceramics International*, 2016, 42: 7533–7542.
- [35] RICHTER A, RIES R, SMITH R, et al. Nanoindentation of diamond, graphite and fullerene films [J]. *Diamond and Related Materials*, 2000, 9: 170–184.
- [36] TAN Y, ZHANG H, PENG S. Electrically conductive graphene nanoplatelet/boron carbide composites with high hardness and toughness [J]. *Scripta Materialia*, 2016, 114: 98–102.
- [37] RAMIREZ C, FIGUEIREDO FM, MIRANZO P, et al. Graphene nanoplatelet/silicon nitride composites with high electrical conductivity [J]. *Carbon*, 2012, 50: 3607–3615.
- [38] FAN Y, WANG L, LI J, et al. Preparation and electrical properties of graphene nanosheet/Al₂O₃ composites [J]. *Carbon*, 2010, 48: 1743–1749.
- [39] ZHAN D, KUNTZ D, GARAY E, et al. Electrical properties of nanoceramics reinforced with ropes of single-walled carbon nanotubes [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 83:1228–1230.
- [40] KUCEROVA Z, ZAJICKOVA L, BURSIKOVA V, et al. Mechanical and microwave absorbing properties of carbon-filled polyurethane [J]. *Micron*, 2009, 40: 70–73.
- [41] MICHELI D, PASTORE R, APOLLO C, et al. Broadband electromagnetic absorbers using carbon nanostructure-based composites [J]. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 2011, 59: 2633–2646.
- [42] HUANG S, ZHOU W, LUO F, et al. Mechanical and dielectric properties of short-carbon-fibers/epoxy-modified-organic-silicone-resin as heat resistant microwave absorbing coatings [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 130: 1392–1398.
- [43] KASHI S, GUPTA RK, BAUM T, et al. Dielectric properties and electromagnetic interference shielding effectiveness of graphene-based biodegradable nanocomposites [J]. *Materials and Design*, 2016, 109: 68–78.
- [44] WANG Y, GUAN H, DONG C, et al. Reduced graphene oxide (RGO)/Mn₃O₄ nanocomposites for dielectric loss properties and electromagnetic interference shielding effectiveness at high frequency [J]. *Ceramics International*, 2016, 42: 936–942.
- [45] ZONG M, HUANG Y, ZHAO Y, et al. Facile preparation, high microwave absorption and microwave absorbing mechanism of RGO-Fe₃O₄ composites [J]. *RSC Advances*, 2013, 3: 23638–23648.
- [46] 云闯. 氮化铝/石墨烯复相微波衰减材料的制备及性能研究[D]. 南京: 南京工业大学硕士学位论文, 2015.
- [47] LUO B, WANG X, TIAN E, et al. Dielectric enhancement in graphene/barium titanate nanocomposites [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8: 3340–3348.
- [48] RENTERIA JD, RAMIREZ S, MALEKPOUR H, et al. Anisotropy of thermal conductivity of free-standing reduced grapheneoxide films annealed at high temperature [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25: 4664–4672.
- [49] RUTKOWSKI P, KATA D, JANKOWSKI K, et al. Thermal properties of hot-pressed aluminum nitride-graphene composites [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 124: 93–100.

[50] LIN C, LIN C, TUAN W. Effect of graphene concentration on thermal properties of alumina-graphene composites formed using spark plasma sintering [J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52: 1759–1766.

[51] RUTKOWSKI P., KLIMCZYK P, JAWORSKA L, et al. Thermal properties of pressure sintered alumina-graphene composites [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 122: 105–114.

※ ※

Research Progress of Graphene/Ceramic Matrix Composites

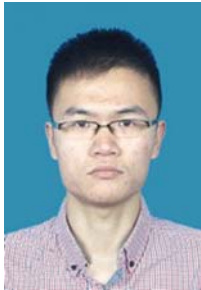
CHEN Cheng, YUN Chuang, YANG Jian, FENG Yong-Bao, QIU Tai

*College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China
Jiangsu Collaborative Innovation Center For Advanced Inorganic Function Composites,
Nanjing 210009, China*

Abstract: Since 2004, the graphene has become a hot spot in the field of materials for its excellent mechanical, electrical, thermal, optical properties and unique two-dimensional structure. This paper summarizes the research progress of the application of graphene in ceramic matrix composites combined with the relevant work of our research group, especially the dispersion of graphene, the preparation of graphene/ceramic composite powders, the sintering, microstructure and properties of the graphene/ceramic matrix composites. The development direction and application prospect of the graphene/ceramic matrix composites are also discussed.

Keywords: Graphene; Ceramic; Composite

※ ※



第一作者陈程, 男, 1993 年生, 江苏南通人, 2015 年进入南京工业大学材料科学与工程学院攻读硕士学位, 主要研究石墨烯/氧化镁复相陶瓷。



通讯作者杨建, 男, 1976 年生, 宁夏灵武人, 工学博士, 南京工业大学材料科学与工程学院教授, 江苏省硅酸盐学会理事、特种陶瓷专业委员会副主任委员, 中国稀土学会玻璃陶瓷专业委员会委员。主要从事结构-功能一体化复合材料的应用基础研究, 研究方向: 三元层状可加工陶瓷、微波透过陶瓷、微波衰减材料、二维过渡族金属碳化物。承担国家自然科学基金、863、军品配套、江苏省自然科学基金等项目。在 *PNAS*、*J Am Ceram Soc*、*J Eur Ceram Soc*、*Chem Comm*、*Corros Sci*、*Ceram Int* 等权威刊物上发表 130 余篇学术论文 (SCI 收录 50 余篇), 获发明专利授权 16 项, 有 5 项科技成果通过省部级鉴定, 获国防科技三等奖 1 项, 制定国家军用标准 1 项。