

基于石墨烯的结构功能一体化氧化物陶瓷 复合材料: 从制备到性能

范宇驰¹, 王连军², 江莞^{1,2}

(东华大学 1. 功能材料研究所; 2. 材料科学与工程学院, 上海 201620)

摘要: 现代社会对于氧化物陶瓷材料的性能不断提出更高的要求, 因此对于氧化物陶瓷复合材料的研究显得尤为重要。石墨烯作为一种具有卓越性能的二维碳材料, 非常适合作为增强相用于提高氧化物陶瓷复合材料的力学和电性能。本文系统总结了过去十年来基于石墨烯的氧化物陶瓷复合材料的相关研究和报道, 从石墨烯/氧化物陶瓷复合材料的制备、烧结、微观结构到性能进行了比较全面的介绍, 从中可以看出: (1) 石墨烯的引入使得氧化物陶瓷的力学性能在强度、断裂韧性、应变容忍度等方面获得全面的提升; (2) 在电性能方面, 石墨烯/氧化物陶瓷复合材料不仅具有低渗流阈值和良好的电导, 而且其载流子类型还可以通过调节氧化物基体中的氧空位浓度来调控。因此, 基于石墨烯的氧化物陶瓷复合材料有望作为一种高性能结构功能一体化陶瓷获得应用。

关键词: 石墨烯; 陶瓷基复合材料; 材料制备; 力学性能; 电学性能; 综述

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Graphene Based Oxide Ceramic Composites with High Mechanical and Functional Performance: from Preparation to Property

FAN Yu-Chi¹, WANG Lian-Jun², JIANG Wan^{1,2}

(1. Institute of Functional Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: It is of great importance to enhance the performance of oxide ceramic composite for fulfilling the increasing requirements from modern society. To this end, graphene is very suitable to be exploited as reinforcement for achieving superior performance in oxide ceramic composites, due to its extraordinary mechanical and electrical properties. In this review, the study of graphene based oxide ceramic composite including the processing, densification, microstructure and properties, based on the reports and researches in the past decade. It can be seen that: (1) the incorporation of graphene can generally improve the strength, fracture toughness and strain tolerance of oxide ceramic composite; (2) for the electrical performance, the graphene/oxide ceramic composites show not only low percolation threshold and high electrical conductivity, but also tunable charge carrier type which can be controlled by the oxygen concentration in oxide matrix. Therefore, it is believed that the graphene based oxide ceramic composites are very promising material for the application requiring both advanced mechanical and functional properties.

Key words: graphene; ceramic matrix composite; materials processing; mechanical property; electrical property; review

收稿日期: 2017-08-07; 收到修改稿日期: 2017-09-23

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0310300); 国家自然科学基金(51432004, 51702045); 上海市自然科学基金(17ZR1400900); 上海市浦江人才计划(17PJ1400200)

National Key R&D Program of China(2017YFB0310300); National Natural Science Foundation of China (51432004, 51702045); Natural Science Foundation of Shanghai (17ZR1400900); Pujiang Talent Program (17PJ1400200)

作者简介: 范宇驰(1984-), 男, 研究员. E-mail: yuchifan@dhu.edu.cn

通讯作者: 江莞, 教授. E-mail: wanjiang@dhu.edu.cn

基于氧化物的结构陶瓷材料,如 Al_2O_3 、 ZrO_2 等以其高模量、高硬度、高强度以及出色的稳定性等众多优异性能在生物、电子、机械制造、航空航天等领域有着不可替代的地位。但是,典型的氧化物结构陶瓷材料又存在断裂韧性和机械稳定性较低的缺点,且电导率往往较低,这在很大程度上限制了其应用范围。因此,制备和开发力学性能稳定,并且电学性能优良的结构功能一体化陶瓷是氧化物陶瓷研究的发展方向之一。通过对单相氧化物陶瓷性能的改良来获得结构功能一体化陶瓷是非常困难的,解决这一问题的主要思路是通过将工程陶瓷材料与具有功能性的第二相复合,即通过陶瓷基复合材料的制备实现高机械性能与力学稳定性、结构特性与功能特性的统一。在过去的二十多年里,碳纳米管以其优异的力学性能和电学性能成为陶瓷基复合材料的研究焦点。研究表明,不论是单壁还是多壁碳纳米管为第二相的陶瓷复合材料都能够使基体材料展现出更高的强度、硬度、断裂韧性以及电导率和热导率^[1]。但是,实现复合材料性能提升的前提条件是碳纳米管能够在陶瓷基体中均匀分散,但这并非易事。由于碳纳米管极高的长径比造成它们之间极易发生缠绕和团聚,而这种团聚一旦形成就很难被打开,对复合材料的性能产生破坏性的影响。另外,价格高昂也是制约碳纳米管在陶瓷复合材料中广泛应用的一个因素。因此,廉价的、适合宏量制备的高性能碳材料,对于陶瓷基复合材料性能的提升至关重要。

石墨烯的发现为陶瓷基复合材料的发展提供了新的契机。首先,石墨烯具有优异的力学性能,断裂强度为 125 GPa,杨氏模量可达 1 TPa^[2],是世界上强度最高的材料之一,非常有利于提高陶瓷材料的强度。其次,石墨烯还具有较高的电导率和热导率^[3],可望赋予结构陶瓷材料电学和热学相关的功能性。虽然碳纳米管也具有这些类似的特质,但是石墨烯具有更大的比表面积并且不易发生缠绕,使得石墨烯与陶瓷基体的复合变得更加容易。尽管如此,以石墨烯为增强相的陶瓷复合材料的研究并未得到足够重视,目前石墨烯复合材料的研究大多集中在锂电池、超级电容器、燃料电池、光催化、光伏发电等能源和环境领域^[4]。自 2007 年以来,许多研究者致力于石墨烯/陶瓷复合材料的制备和性能的研究,在石墨烯的宏量制备以及与陶瓷粉体,尤其是氧化物陶瓷粉体的复合方面进行了持续的探索,并且对石墨烯/氧化物陶瓷复合材料从微观结构到性能进行了比较系统的研究。本文将从石墨烯以及复合陶

瓷粉体的制备和石墨烯/陶瓷复合材料的制备、结构和性能三个部分对近十年来的研究成果做简单介绍。

1 石墨烯及石墨烯复合陶瓷粉体的制备

1.1 机械剥离法

所谓机械剥离法,就是利用机械力实现石墨烯片层的剥离。该方法与石墨烯材料本身的发现过程密不可分。Geim 第一次描述了在实验室中获得石墨烯的过程^[5]: 首先将高定向热解石墨用氧等离子束切成 20 μm 到 2 mm 见方的小块并将其固定在玻璃片上,然后用透明胶带反复剥离直到玻璃片上留下极薄的石墨烯片层。利用这一方法获得的石墨烯具有很高的结晶性,非常适合用于石墨烯的基础物理性能的研究。但是,由于陶瓷基复合材料的制备需要大量的石墨烯粉体,利用这样的方法获得石墨烯产率太低,无法满足需求。不过这种方法对于开发宏量制备石墨烯提供了参考,它说明很小的机械力就足以将石墨烯从石墨块体中剥离。计算结果表明,从石墨晶体顶部剥离 1 μm^2 的石墨烯片层所需要的力大约为 300 nN,这么小的力是很容易获得的,问题的关键是施加力的方向,如果在平行于石墨烯片层的剪切方向上施加力,就很容易实现石墨烯的剥离。本课题组选用行星球磨实现石墨烯以及石墨烯/陶瓷复合粉体的制备,收到很好的效果。

行星球磨因其能在粉体混合和粉碎中提供相对较高的能量而得到广泛应用^[6]。实际应用中行星球磨可对粉体提供冲击力和剪切力,具体来说,球磨罐的自转使得磨球贴着内壁运动,而公转又使得向心力的方向和大小发生改变,这一方面导致磨球沿

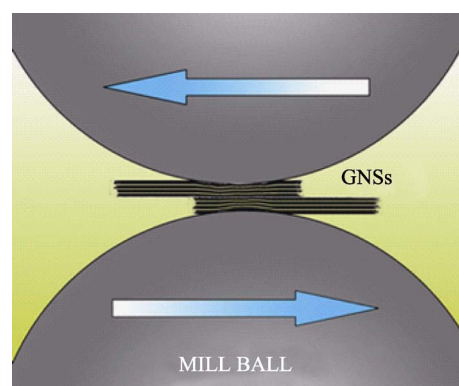


图1 从石墨片层中剥离石墨烯的示意图^[8]

Fig. 1 Schematic illustration of exfoliating GNSs from graphite pallets^[8]

The arrows indicate the shear effect in a ball milling process

着类似抛物线的轨迹离开内壁运动直到又撞击在球罐内壁上对粉体造成冲击力;另一方面会引起球与球之间的摩擦,当这种摩擦作用于石墨粉体上,就得到所需要的剪切力,能够轻易地将石墨片层剥离。随着球磨时间的延长,石墨片层会经历反复的剥离,最终获得纳米尺度的石墨烯片层,其原理如图 1。当然,为了进一步提高剥离的效率,还需要对球磨的条件进行优化。添加合适的球磨助剂能够加速石墨烯的剥离,起到事半功倍的效果。球磨助剂的选择应该满足片层剥离前后溶剂中混合焓的变化最小,这可以表示为:

$$\frac{\Delta H_{\text{mix}}}{\Delta V} \approx \frac{2}{T_{\text{flake}}} (\delta_{\text{G}} - \delta_{\text{sol}})^2 \phi \quad (1)$$

其中 δ_{G} 和 δ_{sol} 是石墨和溶剂的表面能, T_{flake} 是石墨的厚度, ϕ 是石墨烯的体积分数。Coleman 等^[7]在利用超声剥离石墨烯的工作中证实 N-甲基吡咯烷酮(NMP)是一种非常合适的分散剂。因此,本课题组以 NMP 作为球磨助剂,以膨胀石墨为原料以减小初始石墨片层的厚度,直接将陶瓷粉体(如氧化铝)与石墨片层进行研磨,获得了分散均匀复合陶瓷粉体,从而保证了烧结后石墨烯纳米片层在陶瓷基体中的均一分散(图 2),其中石墨烯纳米片层的厚度大多分布在 2~20 nm^[8-9]。

以球磨为主要设备的机械剥离法制备陶瓷基复合材料具有以下优点:①能够很大程度上保持石墨烯晶格的完整性,使得石墨烯具有较好的力学与电学性能;②剥离过程中陶瓷粒子可以起到阻碍石墨烯片层复合的作用,从而有效避免石墨烯的团聚;③石墨烯的剥离与其在陶瓷粉体中的分散同步进行,提高了复合粉体的制备效率;④球磨是一种半工业化制备方法,不但适用于实验室制备应用,而且很容易扩大到工业生产的规模。

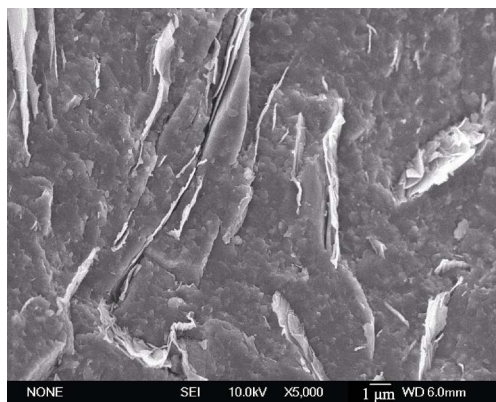


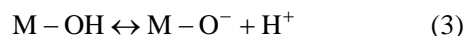
图 2 利用机械剥离法制备的石墨烯/氧化铝复合材料断面的 SEM 照片^[8-9]

Fig. 2 SEM image of fracture surface for graphene nanosheet/ Al_2O_3 composite prepared via mechanical exfoliation^[8-9]

1.2 异相沉积法

利用机械剥离法制备石墨烯/陶瓷复合材料是一种成本低廉、适合工业化生产的方法,但是目前所获得的陶瓷复合材料中石墨烯纳米片层的厚度的均一性仍然很难以控制。随着球磨时间延长,剥离和减薄效率急剧下降,复合材料中大量存在厚度超过 10 nm 的石墨片层。而且,过长的球磨时间会降低石墨烯的结晶度,从而损害陶瓷复合材料的性能。因此,为了进一步降低石墨烯纳米片层的厚度,必须从石墨烯的制备入手寻找新的思路。在已知的制备方法中,利用 Hummers 方法及其各种衍生出来的改进 Hummers 方法制备的氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)应用最为广泛^[10-13]。该方法最大的优势是可以获得近似于单层石墨烯厚度的 GO 片层,最大的缺点是缺陷太多且电导极差,必须通过还原才能提高石墨烯的性能。不过,这一劣势对于陶瓷制备而言是容易补偿的,因为陶瓷制备的真空烧结过程(热压或外场辅助烧结)本身为 GO 的还原提供了绝佳的条件^[14]。因此,利用 GO 为原料制备陶瓷复合材料的关键点在于粉体的混合。基于对陶瓷粉体尤其是氧化物陶瓷粉体和 GO 特性的充分研究,本课题组开发出另一种适合宏量制备石墨烯/陶瓷复合材料的方法,即异相沉积法。

异相沉积法的核心在于分别制备带有相反表面电荷的稳定胶体(Colloid),再将这两种胶体混合后,带有相反表面电荷的胶体粒子会相互吸引自动组装并沉降下来形成均一的混合粉体。该方法在多壁碳纳米管/陶瓷复合材料的制备中曾经得到应用,前提是碳纳米管必须分散在水中形成稳定的溶胶,涉及到碳管的表面改性等课题^[15]。对于 GO 而言,由于其表面存在大量亲水基团,在水中很容易形成稳定的溶胶,为异相沉积法的应用提供便利。另外,氧化物陶瓷粉体可以通过调节分散液的 pH 值改变其表面电荷,形成稳定的溶胶,其原理可以由下式描述:



由于很多金属氧化物陶瓷粉体的等电点(Zero point charge)都大于 4,如果调节胶体的 pH 至等电点以下,则可以形成分散稳定且粒子表面带有正电的胶体溶液,此时便可以利用异相沉积的方法制备分散均一的 GO/氧化物陶瓷复合粉体^[16]。值得指出的是,即便某些氧化物的等电点过低无法形成上述稳定的胶体,也可以尝试通过嫁接硅烷偶联剂等表面改性手段达到目的^[17],因此该方法几乎可以适用于所有的

氧化物陶瓷基复合材料的制备。

以异相沉积为主要方法制备石墨烯/陶瓷复合材料有以下几点优势:①石墨烯的厚度可以很好地控制在 3 nm 以下,且厚度分布非常均一(图 3);②陶瓷粉体在制备过程中起到空间位阻的作用,能够很好地阻碍石墨烯的团聚;③GO 在粉体中分散均匀,从而保证石墨烯在基体中的分散;④无需特殊的装置,原材料价格低廉,适合宏量制备。

2 石墨烯/陶瓷复合材料的烧结及微观结构

2.1 主要烧结技术

对于含有纳米尺度第二相的陶瓷复合材料而言,无压烧结显然是不适合的,这是由于致密化的温度偏高会导致晶粒异常长大,对于陶瓷的力学性能尤其是硬度造成不利^[18];较高的致密化温度还会破坏第二相尤其是碳基第二相材料,并且纳米尺度的第二相粒子本身就有抑制致密化的作用,会进一步推高陶瓷复合材料完全致密化所需要的烧结温度,这就有可能导致石墨烯与陶瓷基体发生反应^[19]。因此,热压烧结或者外场辅助烧结(或称放电等离子烧结,SPS),尤其 SPS 是制备石墨烯/陶瓷复合材料的首选烧结技术。目前 90%的石墨烯/陶瓷复合材料的制备都采用 SPS 技术,主要原因有以下几点:首先,SPS 的升温速度快,最快可达到 50℃/min,这既可以提高烧结的效率,抑制晶粒长大,又可以避免石墨烯由于长时间高温环境中导致的退化和破坏;其次,SPS 是一种热压烧结,最大压力可达 1 GPa,这对于提高陶瓷复合材料的致密度和降低烧结温度是非常有利的,在保证复合材料力学性能的同时还可避免石墨烯由高温烧结导致的破坏。但需要指出

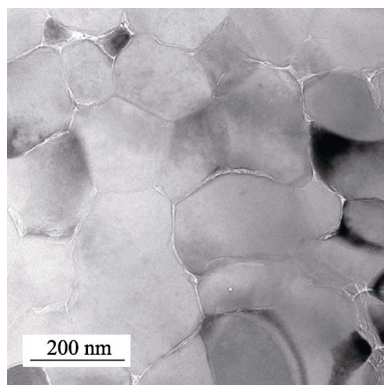


图 3 利用异相沉积法制备的石墨烯/氧化铝复合材料的 TEM 照片^[16]

Fig. 3 TEM image of graphene/ Al_2O_3 composite prepared by heteroaggregation^[16]

的是,如果基体是如氧化铝这样的惰性材料,提高烧结温度和延长保温时间对于提高石墨烯的质量反而是有利的^[20]。

2.2 石墨烯/陶瓷复合材料的微观结构

石墨烯的引入对陶瓷复合材料的微观结构会产生明显的影响,特别是对陶瓷基体晶粒生长的抑制^[21]。以氧化铝陶瓷为例,在没有石墨烯的情况下通过 SPS 在 1300℃ 烧结的单相氧化铝陶瓷其平均粒径为 3.1 μm ;当石墨烯含量仅为 0.6vol%,相同条件下烧结的复合陶瓷的粒径降低至 0.4 μm ;当石墨烯含量增加至 1.2vol%时,基体粒径仅为 0.3 μm 。考虑到氧化铝原始粉体的粒径为 0.1 μm ,这意味着加入 ~1vol% 的第二相粒子,在致密化的前提下氧化铝粉体的粒径仅仅长大了 3 倍。这种现象用传统的夹杂物(Inclusion)抑制晶粒长大的理论很难解释。传统理论认为在夹杂物存在的条件下,晶粒的极限尺寸应当满足以下条件:

$$d_1 \approx \frac{d_i}{f_{d_i}} \quad (4)$$

其中 d_1 为极限晶粒尺寸; d_i 为夹杂物颗粒尺寸; f_{d_i} 为夹杂物的体积分数。因此,夹杂物即第二相颗粒的尺寸越小,越有可能在较低含量下抑制晶粒生长。按照此公式估算,石墨烯的尺寸应当小于 10 nm,这显然与事实不符。有观点认为,如果将 10 nm 的三维纳米粒子换算成 1 nm 左右厚度的石墨烯,其面积将为 1000 nm^2 ,这相当于 30 nm 尺度的纳米粒子,也就是说石墨烯能以较小的体积实现大尺度颗粒才能达到的阻碍晶粒生长效果^[22]。笔者认为,这种对晶粒生长的阻碍,作用可以通过与液相烧结的类比来理解。对于一般颗粒状第二相来说,它与基体形成的二面角一般在 120°到 180°之间,晶界的移动受到第二相的阻碍但是仍有移动的趋势。更小的二面角对于固态第二相而言非常少见,一般仅在液相存在的情况下出现,且仅当液相能够完全润湿固相颗粒时会出现 0°的二面角。低维的固态第二相由于巨大的长径比可以在某些维度上形成类似液相存在的效果:对于一维纳米线、纳米管,非常类似于二面角为 45°时的情况;对于石墨烯或类石墨烯的二维第二相,则非常类似 0°的二面角。与液相烧结不同的是,这种类液相的固态第二相既不能提供毛细管力使基体颗粒重排,又不能提供扩散-淀析的路径。相反,碳纳米管和石墨烯可以有效阻碍原子的扩散,这种阻碍原子扩散的效率与第二相的比表面积正相关。石墨烯的理论比表面积为 2630 m^2/g ,因此能够非常有效地阻止晶粒长大(图 4)。

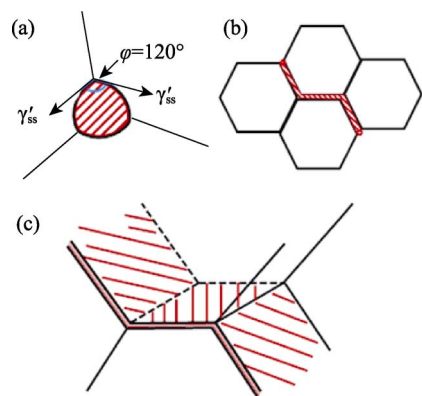


图 4 二维材料石墨烯能够更有效的抑制晶粒粗化^[21]

Fig. 4 Schematic illustration showing 2D graphene can retard the coarsening of grain most effectively^[21]
(a), (b), (c) show the situation for nano-particle, 1D inclusion and 2D inclusion, respectively

除了晶粒大小, 石墨烯对陶瓷基体的影响还体现在晶粒的微观形貌上^[21]。以氧化铝为例, 单纯的氧化铝陶瓷烧结之后, 晶粒会呈现不同的楞面, 这是晶界移动达到热力学平衡状态的结果。本课题组发现在石墨烯/氧化铝复合材料中, 很难找到这种含有明显楞面的晶粒, 从复相陶瓷的断面上观察发现大多数晶粒呈现出比较圆滑的表面, 即便进一步提高烧结温度结果仍然如此。研究还发现, 在烧结致密的氧化铝基体中存在一些小于原始粉体粒径的晶粒, 从晶界曲率判断本应该在二次再结晶过程中被周围较大的晶粒吸收, 但由于晶界上存在石墨烯而被完好的保存下来(图 5)。这一现象说明由于石墨烯的柔韧性和强大的阻碍晶界移动的能力, 使得在陶瓷复合材料整体达到致密的情况下大量的晶面还未达到热力学平衡的状态。这一独特的结构在其它材料如碳纳米管复合陶瓷材料中并未出现, 这是石墨

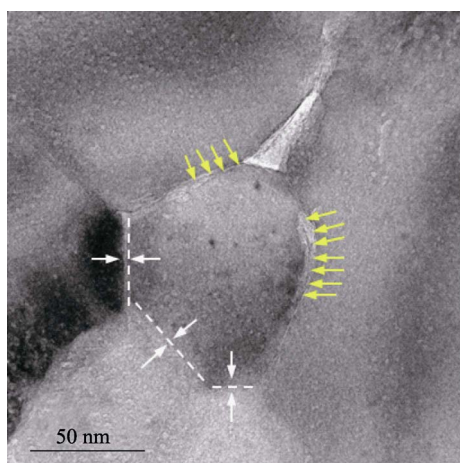


图 5 石墨烯阻碍晶界移动达到热力学平衡状态^[21]

Fig. 5 Graphene prohibits grain boundary reaching dynamic balance^[21]
The yellow and white arrows indicate grain boundaries with and without graphene, respectively

烯陶瓷复合材料的微观结构特点。

3 石墨烯/陶瓷复合材料的性能

3.1 力学性能

结构陶瓷最重要和最基本的性能是力学性能, 在研究中本课题组发现石墨烯纳米片的柔韧性对复合材料的力学性能产生了深刻的影响。首先, 石墨烯的引入可以提高复合陶瓷的断裂强度, 即便以 GO 为原料制备的石墨烯强度和模量都远低于无缺陷的单层石墨烯的情况下, 引入~2vol%的还原氧化石墨仍可以提高氧化铝陶瓷的强度^[23]。更令人感到惊异的是, 在复合材料强度提高的同时, 其杨氏模量却明显下降, 使得整个复合材料的应变容忍增加了近 40%, 这种力学行为在复合材料中是比较少见的。在陶瓷基复合材料中, 强度的提升往往伴随着模量的提升, 同样地, 模量的降低一般也意味着强度会降低, 这是由于陶瓷基体能够承受的应变是有限的, 基体的形变达到一定程度, 裂纹就会产生并失稳扩展, 除非有增韧的因素阻止裂纹的失稳扩展, 否则在大的应变下陶瓷必然会断裂, 也即陶瓷复合材料模量降低导致强度降低。

为了解释这一独特的力学行为, 首先探究了石墨烯/氧化铝陶瓷模量低下的原因。通过比较发现, 石墨烯对模量降低的影响远超过相同体积的一般气孔, 因此推断石墨烯在陶瓷复合材料中的作用也许类似于一种具有二维形状的气孔。也就是说, 石墨烯在陶瓷基体中对载荷传递的贡献可以忽略不计。为了验证这一结论, 本课题组通过热腐蚀将石墨烯从氧化铝陶瓷复合材料中烧去并测量了烧蚀后样品的力学性能, 结果发现去掉石墨烯后的氧化铝陶瓷与复合材料的模量几乎一致, 完全验证了载荷传递极差的推论。同时, 对强度的测试表明烧蚀样品的强度变得非常低, 其最大应变和纯致密氧化铝样品相当, 这间接说明石墨烯的存在对陶瓷基体起到了提高断裂韧性的作用(图 6)。对石墨烯/氧化铝复合陶瓷的断裂韧性测试也证实了石墨烯的增韧作用, 透射电镜观察也找了石墨烯对裂纹扩展的桥联作用。但是, 这同时也意味着石墨烯与陶瓷基体之间的界面强度是足够大的, 这似乎又与复合材料中载荷传递效率低下的结论相矛盾。通过对复合陶瓷微观结构的观察, 本课题组发现这一独特力学性能正是由于石墨烯的柔韧性, 使得石墨烯在致密的复合材料中能够在三角晶界处形成卷曲的结构, 从而能够很好地弛豫陶瓷基体的形变, 因此在裂纹扩展之前石墨烯与基体之间的载荷传递是效率低下

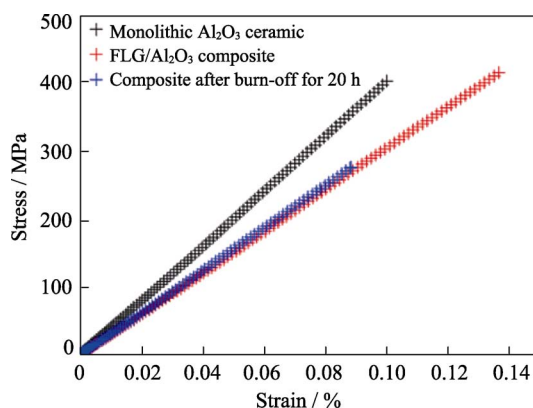


图6 单相氧化铝(黑)、石墨烯/氧化铝复合材料(红)以及烧蚀后氧化铝复合材料(蓝)在四点抗弯试验中的应力-应变曲线^[22]

Fig. 6 Stain-stress plots of monolithic Al_2O_3 ceramic (black), FLG/ Al_2O_3 composite before (red) and after (blue) burn-off for 20 h during four-point bending test, respectively^[22]

的,与二维气孔的作用无异,这直接导致了杨氏模量的大幅降低;在裂纹扩展之后,由于这些卷曲的结构能够充分的伸展,加上石墨烯与基体间的界面强度足够大,使得石墨烯能够很好的起到桥联作用,阻碍裂纹扩展,提高复合材料的断裂韧性和强度。这种低模量高强度的力学行为为石墨烯/陶瓷复合材料在高强度抗抗震材料以及骨替代材料等的应用提供可能。

不可否认,石墨烯本身的质量也是决定陶瓷复合材料性能的一个重要因素。与无缺陷的石墨烯或者石墨片层相比,氧化石墨由于含有大量的缺陷,其模量和强度都远远低于石墨烯,即使通过各种手段使其还原,力学性能也很难恢复到与石墨烯相当的水平。从这个意义上说,利用机械剥离法获得的石墨烯纳米片层由于含有更少的缺陷,更有利于提高陶瓷复合材料的抗弯强度等力学性能。以氧化铝陶瓷为例,利用机械剥离法和SPS制备的复合材料中引入0.3vol%的石墨烯纳米片层后,复合材料三点抗弯强度达到708.4 MPa,比同等条件下烧结的氧化铝陶瓷的强度提高了一倍。这背后的原因可以归结为三点:①石墨烯纳米片本身的质量较高,强度较大;②石墨烯纳米片厚度较大,不易形成卷曲结构,在载荷施加之初就可以形成有效的载荷传递,从而提升复合材料的模量;③石墨烯纳米片有一定增韧效果。应该说,以非氧化的石墨烯纳米片为增强相的氧化铝复合陶瓷中普遍可以观察到抗弯强度的提升^[24-27]。除了氧化铝,其它氧化物基体如 MgO ^[28]、羟基磷灰石^[29]等的石墨烯/陶瓷复合材料中也有类似的结论,从而充分证明石墨烯对这类陶瓷材料的增韧效果。

3.2 电学性能

除力学性能之外,石墨烯还具有优异的电性能和热传导性能,为结构陶瓷的功能化提供了可能。尤其是电学性能,大多数的结构陶瓷的电导率非常低下,如氧化铝在常温下的电导率为 10^{-13} S/m,是典型的绝缘体。如果将一种导电材料引入到绝缘体中形成复合材料,当导电相的体积分数达到某一临界值之后,复合材料会由绝缘到导电发生突变,这一现象称为渗流,而这一突变点称为渗流阈值。当导电相含量超过渗流阈值后,复合材料的电导率和导电相的含量满足以下关系:

$$\sigma_c = \sigma_f [(\phi - \phi_c) / (1 - \phi_c)]^t \quad (5)$$

其中 σ_c 和 σ_f 分别是复合材料和导电相的电导率; ϕ_c 是渗流阈值。关于渗流的理论已经比较成熟,人们认识到低维材料如纳米片和纳米线等作为导电相时复合材料具有更低的渗流阈值。典型的例子是碳纳米管复合陶瓷材料,目前报道的最低渗流阈值在~0.64vol%,但是碳纳米管在体积分数较高时非常容易产生缠绕和团聚,从而导致复合材料整体的电导在渗流发生之后增长缓慢,电导率偏低^[30]。但利用石墨烯为导电相的复合材料中很大程度上避免这样的问题。例如,利用机械剥离法制备的石墨烯/氧化铝复合材料的渗流值为3vol%,石墨烯含量为15vol%时的电导率达到5709 S/m,是相同含量碳纳米管/氧化铝复合材料电导的1.7倍^[8]。这一结果充分体现了石墨烯相对于碳纳米管在提高结构陶瓷电导率上的优势。但是不可否认利用机械剥离法制备的复合材料的渗流阈值对比基于碳纳米管的复合材料还较高,这主要是由于机械剥离法获得的石墨烯纳米片平均厚度较大。当采用异相沉积法来混合石墨烯与陶瓷粉体并烧结致密后,发现渗流阈值降低至0.38vol%^[16]。渗流理论认为一维导电相将比二维导电相具有更低的渗流阈值,而石墨烯/陶瓷复合材料的这一结果比碳纳米管/陶瓷复合材料获得的最好结果还要低,一方面说明一维材料的分散问题使其在实际材料中难以达到理论预测的值,另一方面充分说明石墨烯巨大的比表面积在实际应用中比一维材料具有更大的优势(表1)。

在研究复合材料电导率的同时,本课题组还测试了复合材料的霍尔系数,发现了一个非常有趣的现象:当石墨烯的含量较低时氧化铝基复合材料的霍尔系数为正值,即材料的载流子类型为空穴,可视为P型材料;当石墨烯的含量增加后,霍尔系数逐渐减小,并在超过某一含量之后变为负值,即转变为电子为主要载流子的N型材料^[16](图7)。这一

表 1 一些石墨烯/氧化物陶瓷复合材料的电性能比较

Table 1 Comparison of some reported graphene/oxide ceramic composites

Matrix	Raw material of graphene*	Mixing method	Percolation threshold	Maximum electrical conductivity	Reference
Al ₂ O ₃	GO	Heteroaggregation	0.38vol%	1038.15 S·m ⁻¹ for 2.35vol%	[16]
Al ₂ O ₃	GO	Heteroaggregation	0.22wt%	11.1 S·m ⁻¹ for 0.45wt%	[31]
Al ₂ O ₃	G	Stirring + Ball milling	7.1vol%	20.1 S·m ⁻¹ for 15vol%	[32]
Al ₂ O ₃	G	Planetary ball milling	<0.5vol%	123.3 S·m ⁻¹ for 2vol%	[33]
Al ₂ O ₃	GN	Attrition ball milling	3vol%	10 ³ S·m ⁻¹ for 15vol%	[34]
Al ₂ O ₃	EG	Planetary ball milling	3vol%	5709 S·m ⁻¹ for 15vol%	[8]
Al ₂ O ₃	EG	Attrition ball milling	4.7-5.7vol%	9.6 × 10 ⁻² S·m ⁻¹ for 9.4vol%	[35]
YSZ	GO	Sonication	2.5vol%	1.2 × 10 ⁴ S·m ⁻¹ for 4.1vol%	[36]
SiO ₂	GO	Heteroaggregation	<0.58wt%	10 ⁻² S·m ⁻¹ for 0.98wt%	[37]
ZrO ₂	GN	Planetary ball milling	<1wt%	98 S·m ⁻¹ for 3wt%	[38]

* GO (graphene oxide), G (graphite), GN (graphene nanosheet), EG (expandable graphite)

现象在其它基体为绝缘体的复合材料中未见报道,在碳纳米管/陶瓷复合材料的研究中也未曾发现,是石墨烯/氧化物陶瓷复合材料中的独特现象。考虑到载流子类型随着石墨烯含量的增加发生变化,推测这种载流子的变化与氧化物基体对石墨烯的接触掺杂效应相关。具体就是低含量时,复合材料显现 P 型载流子是氧化铝对石墨烯接触掺杂的结果;当石墨烯含量增加以后,由于片层之间的重叠增多,导致厚度增加,从而使得这种原本浓度不高的掺杂效应被淡化,而显现出石墨烯本身的载流子特性——即 N 型材料。对石墨烯的接触掺杂在实验室中是常见的现象,已经有许多研究者专门研究这一问题并有望在基于石墨烯的器件上得到应用。来自氧化铝陶瓷表面的氧空位很可能是接触掺杂的主要因素,因为根据缺陷化学,这种类型的氧空位可以起到电子受体的作用。为了验证这一推测,选取钇掺杂的氧化锆(Yttria Stabilized Zirconia, YSZ)为陶瓷基体制备石墨烯复合材料。YSZ 中含有大量的氧空位,而且这种氧空位的浓度可以通过钇的掺杂量进行控制。结果发现,随着 YSZ 基体中氧空位浓度的增加,复合材料的 P 型掺杂浓度也随之增加,完全印证了之前的推测^[39]。这一发现使得氧化铝、氧化锆这样的结构陶瓷可以具有类似半导体的电学特性,为这类结构陶瓷的功能化开辟了一个全新的方向。

4 总结与展望

本文系统地总结了近十年来在石墨烯/氧化物陶瓷复合材料方面的工作。目前的研究已经证明石墨烯作为一种具有诸多优异性能的二维碳材料,对于提高陶瓷材料的力学性能并实现结构陶瓷功能化有着巨大的潜力。但是,以石墨烯为增强相的陶瓷基复合材料的研究还处在起步阶段,如何利用石墨烯进

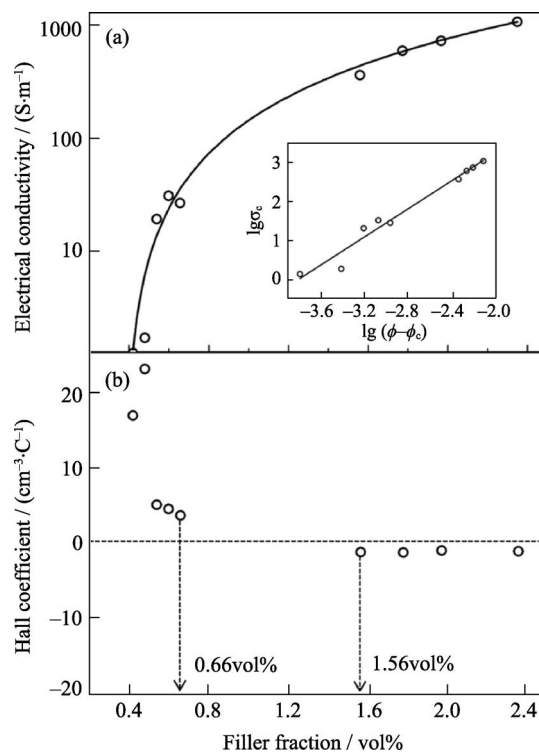


图 7 (a)石墨烯/氧化铝复合材料的电导随石墨烯含量的变化关系;(b)霍尔系数随着石墨烯含量的变化关系^[16]

Fig. 7 (a) Electrical conductivity of graphene/Al₂O₃ composites as a function of filler volume fraction; (b) Hall coefficient plotted against filler volume fraction^[16]

一步增强结构陶瓷的力学性能,同时利用其附加的功能性拓宽结构陶瓷的应用范围是这一领域的重要发展方向。笔者认为石墨烯/陶瓷复合材料至少有以下几个研究方向极具前景:

- (1) 以石墨烯为模板的层状仿生复合材料
- (2) 基于石墨烯的热电复合材料
- (3) 基于石墨烯的电磁屏蔽复合材料

为了提升基于石墨烯的结构功能一体化陶瓷复合材料的性能,必须继续开发先进的制备技术,一方面在保证宏量制备的前提下进一步提高石墨烯质

量,另一方面利用更加有效的手段使之与陶瓷材料复合,使石墨烯在陶瓷基体中形成有序的排列。通过对结构的顶层设计获得所需要的性能,让石墨烯成为陶瓷材料中实现结构功能一体化的一把利器。

参考文献:

- [1] ZAPATA-SOLVAS E, GOMEZ-GARCIA D, DOMINGUEZ-RODRIGUEZ A. Towards physical properties tailoring of carbon nanotubes-reinforced ceramic matrix composites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2012, **32**(12): 3001–3020.
- [2] LEE C, WEI X D, KYSTAR J W, *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 2008, **321**(5887): 385–388.
- [3] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene. *Nat. Mater.*, 2007, **6**(3): 183–191.
- [4] HUANG X, QI X Y, BOEY F, *et al.* Graphene-based composites. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**(2): 666–686.
- [5] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, **306**(5696): 666–669.
- [6] BURMEISTER C F, KWAD E. Process engineering with planetary ball mills. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**(18): 7660–7667.
- [7] HERNANDEZ Y, NICOLASI V, LOTYA M, *et al.* High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat. Nanotechnol.*, 2008, **3**(9): 563–568.
- [8] FAN Y C, WANG L J, LI J L, *et al.* Preparation and electrical properties of graphene nanosheet/ Al_2O_3 composites. *Carbon*, 2010, **48**(6): 1743–1749.
- [9] LIU X, FAN Y C, LI J L, *et al.* Preparation and mechanical properties of graphene nanosheet reinforced alumina composites. *Adv. Eng. Mater.*, 2015, **17**(1): 28–35.
- [10] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**(6): 1339.
- [11] MARCANO D C, KOSYNKIN D V, BERLIN J M, *et al.* Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 2010, **4**(8): 4806–4814.
- [12] CHEN J, YAO B W, LI C, *et al.* An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, 2013, **64**: 225–229.
- [13] YU H T, ZHANG B W, BULIN C K, *et al.* High-efficient synthesis of graphene oxide based on improved hummers method. *Sci. Rep.-Uk*, 2016, **6**: 36143.
- [14] YANG D, VELAMAKANNI A, BOZOKLU G, *et al.* Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. *Carbon*, 2009, **47**(1): 145–152.
- [15] SUN J, GAO L. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in ceramic matrix by heterocoagulation. *Carbon*, 2003, **41**(5): 1063–1068.
- [16] FAN Y C, JIANG W, KAWASAKI A. Highly conductive few-layer graphene/ Al_2O_3 nanocomposites with tunable charge carrier type. *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**(18): 3882–3889.
- [17] FENG X P, FAN Y C, NOMURA N, *et al.* Graphene promoted oxygen vacancies in perovskite for enhanced thermoelectric properties. *Carbon*, 2017, **112**: 169–176.
- [18] RICE R W, WU C C, BORCHELT F. Hardness grain-size relations in ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77**(10): 2539–2553.
- [19] ZHANG S C, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E, *et al.* Pressureless sintering of carbon nanotube- Al_2O_3 composites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2010, **30**(6): 1373–1380.
- [20] INAM F, VO T, BHAT B R. Structural stability studies of graphene in sintered ceramic nanocomposites. *Ceram. Int.*, 2014, **40**(PB): 16227–16233.
- [21] FAN Y C, ESTILI M, IGARASHI G, *et al.* The effect of homogeneously dispersed few-layer graphene on microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 nanocomposites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2014, **34**(2): 443–451.
- [22] LIU X, LI J L, YU X W, *et al.* Graphene nanosheet/titanium carbide composites of a fine-grained structure and improved mechanical properties. *Ceram. Int.*, 2016, **42**(1): 165–172.
- [23] FAN Y C, IGARASHI G, JIANG W, *et al.* Highly strain tolerant and tough ceramic composite by incorporation of graphene. *Carbon*, 2015, **90**: 274–283.
- [24] LIU J, YAN H X, JIANG K. Mechanical properties of graphene platelet-reinforced alumina ceramic composites. *Ceram. Int.*, 2013, **39**(6): 6215–6221.
- [25] KIM H J, LEE S M, OH Y S, *et al.* Unoxidized graphene/alumina nanocomposite: fracture- and wear-resistance effects of graphene on alumina matrix. *Sci. Rep.-Uk.*, 2014, **4**: 5176.
- [26] LIU J, YANG Y, HASSANIN H, *et al.* Graphene-alumina nanocomposites with improved mechanical properties for biomedical applications. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2016, **8**(4): 2607–2616.
- [27] DEL RIO F, BOADO M G, RAMA A, *et al.* A comparative study on different aqueous-phase graphite exfoliation methods for few-layer graphene production and its application in alumina matrix composites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2017, **37**(12): 3681–3693.
- [28] CHEN C, PAN L M, LI X Y, *et al.* Mechanical and thermal properties of graphene nanosheets/magnesia composites. *Ceram. Int.*, 2017, **43**(13): 10377–10385.
- [29] KLEBERT S, BALAZSI C, BALAZSI K, *et al.* Spark plasma sintering of graphene reinforced hydroxyapatite composites. *Ceram. Int.*, 2015, **41**(3): 3647–3652.
- [30] RUL S, LEFÈVRE-SCHLICK F, CAPRIA E, *et al.* Percolation of single-walled carbon nanotubes in ceramic matrix nanocomposites. *Acta Materialia*, 2004, **52**(4): 1061–1067.
- [31] CENTENO A, ROCHA V G, ALONSO B, *et al.* Graphene for tough and electroconductive alumina ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2013, **33**(15/16): 3201–3210.
- [32] CELIK Y, CELIK A, FLAHAUT E, *et al.* Anisotropic mechanical and functional properties of graphene-based alumina matrix nanocomposites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2016, **36**(8): 2075–2086.
- [33] QING Y C, WEN Q L, LUO F, *et al.* Temperature dependence of the electromagnetic properties of graphene nanosheet reinforced alumina ceramics in the X-band. *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**(22): 4853–4862.
- [34] SUNG J W, KIM K H, KANG M C. Effects of graphene nanoplatelet contents on material and machining properties of GNP-dispersed Al_2O_3 ceramics for micro-electric discharge machining. *Int. J. Pr. Eng. Man.-Gt.*, 2016, **3**(3): 247–252.
- [35] LEE E, CHOI K B, LEE S M, *et al.* A scalable and facile synthesis of alumina/exfoliated graphite composites by attrition milling. *RSC Adv.*, 2015, **5**(113): 93267–93273.
- [36] SHIN J H, HONG S H. Fabrication and properties of reduced graphene oxide reinforced yttria-stabilized zirconia composite ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2014, **34**(5): 1297–1302.
- [37] CHEN B B, LIU X, ZHAO X Q, *et al.* Preparation and properties of reduced graphene oxide/fused silica composites. *Carbon*, 2014, **77**: 66–75.
- [38] KWON S M, LEE S J, SHON I J. Enhanced properties of nanostructured ZrO_2 -graphene composites rapidly sintered via high-frequency induction heating. *Ceram. Int.*, 2015, **41**(1): 835–842.
- [39] FAN Y C, KANG L J, ZHOU W W, *et al.* Control of doping by matrix in few-layer graphene/metal oxide composites with highly enhanced electrical conductivity. *Carbon*, 2015, **81**: 83–90.

我与严东生先生



(左: 江莞; 中: 严东生; 右: 李敬锋, 清华大学教授)

严东生先生是我的人生导师, 是我走向科研岗位的引路人。我认为我能和严老先生相遇、相知是我今生最大的福气! 这位在我年轻时只能仰慕的大科学家, 一次偶然的机会让我们相识。那是 90 年代末的一个秋天, 我的博士生导师渡边龙三先生和我说中国将有一个科学代表团访问仙台, 你有空的话可以回来一起交流。当时功能梯度材料在国际上还是材料科学领域的一个研究热点, 严先生率领的中国科学家代表团特地来到功能梯度材料的诞生地—仙台来进行交流。我的博士论文与功能梯度材料相关, 所以有幸参加了这次会议。这恰恰成为我认识严先生的契机。

严先生那时已年过 80, 比我长 40 多岁, 但他睿智的思维、把握全局的洞察力给我留下深刻印象。更难能可贵的是, 会议期间我有机会和严先生进行了一对一的交流, 他询问了我的工作情况, 并对我说中国科学院需要我这样的人回来工作。短暂的交流顿时拉近了我们年龄的距离, 曾经只能仰慕的大科学家原来竟然是这样和蔼可亲! 在严老的召唤下, 我毫不犹豫地答应了回中国科学院工作, 并在严老的推荐下我作为中国科学院引进的第一位应用技术型人才入选 1999 年的“百人计划”, 2000 年回国到中国科学院上海硅酸盐研究所工作。

江莞