

石墨烯的制备及其在陶瓷基复合材料中的应用

吴凯 郑金华 满明瑞

(上海复合材料科技有限公司,上海航天树脂基复合材料工程技术研究中心,上海 201112)

文 摘 石墨烯以其优异的力学、光学、电学、热学性能和独特的二维结构成为材料领域的研究热点。本文主要介绍了石墨烯特性、石墨烯制备方法及其在陶瓷基复合材料中的应用。其中,其制备方法包括机械剥离法、化学还原法、化学气相沉积法及晶体外延生长法等;石墨烯在陶瓷复合材料中的应用可显著提高其物理性能。

关键词 石墨烯特性,制备方法,石墨烯/陶瓷基复合材料,物理性能

中图分类号:TB33

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2016.04.003

Preparation of Graphene and Its Application in Ceramic Matrix Composites

WU Kai ZHENG Jinhua MAN Mingrui

(Shanghai Engineering Technology & Reserch Center of Aerospace Resin Based Composites,
Shanghai Composites Science & Technology Co.,Ltd, Shanghai 201112)

Abstract Graphene with its excellent mechanical, optical, electrical, thermal properties and unique two-dimensional structure has become a research hotspot in the field of materials. In this paper, the characteristics of graphene, different methods for graphene preparation and its applications in ceramic matrix composites were mainly introduced. The preparation methods including mechanical stripping method, chemical reduction method, chemical vapor deposition method and crystal epitaxial growth method. The application of graphene in the ceramic composite materials can significantly improve its physical properties.

Key words Graphene characteristics, Preparation methods, Graphene/ceramic matrix composites, Physical properties

0 引言

2004年 Geim 和 Novoselov 通过使用普通胶带反复剥离的方法首次制备出了单层石墨烯^[1]。石墨烯由碳原子以 sp² 杂化连接的单原子层构成的新型二维原子晶体,其厚度只有 0.335 4 nm,是目前世界上发现最薄的材料。单层石墨烯是单原子层紧密堆积的二维晶体结构,其中碳原子以六元环形式周期性排列于石墨烯平面内,被认为是其他各碳纤维材料的基本组成单位^[2]。石墨烯作为碳家族的成员,与零维的富勒烯、一维的纳米管以及三维的石墨关系如图 1 所示,左侧为零维的富勒烯(巴基球),中间为石墨烯卷起后形成的碳纳米管,右边为石墨烯层叠加形成的三维石墨。

在石墨烯中,每个碳原子以 sp² 杂化形成强的 σ 键;与另外 3 个碳原子连接,排列成六边形的晶格,剩余的一个 p 轨道上的电子则形成大 π 键,而 π 电子可以在石墨烯晶体平面内自由移动,这种特殊的二维晶体结

构使其具备特殊的物理性能^[3]。其中石墨烯的电学、热学、力学和光学性能等都极为优异:电学性能方面,研究结果表明:早期通过简单机械剥离的方法制备的石墨烯中含有一定量的杂质,但其电子迁移率就超过 2×10^3 cm²/vs,而去除其中杂质,经提纯后的石墨烯的电子迁移率最大可以达到 2×10^5 cm²/vs^[4-6],这是晶体管主要材料单晶硅的电子迁移率 140 倍,而且石墨烯的电子迁移率在 10~100 K 不随温度的变化而变化^[7]。在高温条件下,二维纳米材料石墨烯还能保持其原有的形态^[8]。石墨烯的热学特性极其稳定,石墨烯的热导率由声子传输来控制,由于高纯度石墨烯的载流子密度极低,因此其电子对热传导的作用非常小,在一般条件下可以忽略不计^[9]。Balandin 等人^[10]采用机械剥离法制备得到的单层悬浮石墨烯片的热导率为 5 kW/(m·K),为铜 397 W/(m·K)的 12 倍。哥伦比亚大学的 Lee 通过类似纳米压痕的方法测得单层石墨烯的刚度约在 300~400 N/m,断裂强度在 125 GPa 左右,弹性模量约为 0.5~1.0

收稿日期:2016-06-12

作者简介:吴凯,1989 年出生,硕士,主要从事复合材料研究。E-mail:wukai19891217@163.com

TPa^[11],其优异的力学性能可与单壁碳纳米管相媲美^[12]。光学性能方面,石墨烯有着极高的透明度,在可见光区域内,石墨烯的透明度可高达 97.7%。石墨烯薄膜的透明度随着膜厚的增加而降低,在石墨烯薄膜不超过 2 nm 厚时,透明度仍能超过 95%^[13-14]。

为了使具备众多优异性能的石墨烯被更加广泛的应用,如何制备低成本高质量的石墨烯成为当今研究的热点课题。本文主要介绍机械剥离法、化学还原法、化学气相沉积法以及晶体外延生长法。

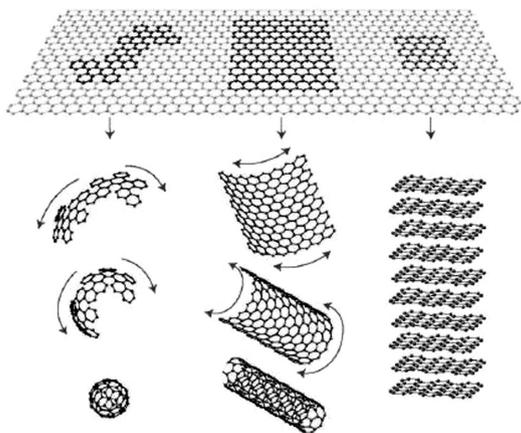


图1 石墨烯与富勒烯、纳米管和石墨的结构示意图

Fig.1 Structure diagram of graphene, fullerenes and nanotubes, and graphite

1 石墨烯的制备

1.1 机械剥离法

第一片单层石墨烯就是 Novoselov 等人^[1]在石墨晶体的表层利用微机械剥离制得的。简单来说,在 HOPG 上刻蚀出石墨柱烘烤后留在了光刻胶上,然后使用透明胶带从光刻胶上将石墨片反复地剥离,最后用丙酮将光刻胶溶解,留在光刻胶上的石墨烯片层即分散在了丙酮溶液中。经过一系列筛选,最后通过光学显微镜观察到单层的石墨烯。随着研究的进行,新的机械剥离法随之出现,新的方法主要是以机械磨为剥离的工具来大量制备高质量的石墨烯^[15]。搅拌球磨是机械磨的一种,可大量地研细粉体,它以一根轴带动与轴垂直的许多横杆在固定的圆柱状腔体内搅动,这些横杆在搅动中带动腔体内的磨球相互碰撞和摩擦,从而对粉体进行研磨。Catharina Knieke 等^[16]通过使用搅拌球磨机球磨得到了厚度仅为 1 nm 左右的石墨烯纳米片层。行星球磨同样被广泛使用,由于其能提供较高的能量,对粉体提供冲击力和剪切力作用。江莞等通过行星球磨膨胀石墨和氧化铝粉体得到了石墨烯纳米片层和氧化铝的混合粉体,混合粉体中石墨烯片层的厚度约为 2.5 nm^[17]。这些开创性工作为大量制备石墨烯及其复合材料奠定了基础,但是由于机械剥离方法制备的石墨烯尺寸有限,且层数难

以控制,因此该方法还有待进一步验证。

1.2 化学还原法

化学氧化还原法因其制备工艺简单可靠、原料成本低等特点,可用于实现石墨烯的批量化生产,具有较好的工业化前景^[18]。氧化还原法制备石墨烯主要分为两个步骤,分别是石墨的化学氧化和氧化石墨的还原。石墨的化学氧化方法主要有 Brodie 法、Staudenmaier 法和 Hummers 法^[19-21]。氧化石墨的还原是制备石墨烯的最后一个步骤,是使氧化石墨脱去含氧基团,得到层数较少的石墨烯片层。氧化石墨的还原主要包含了化学还原、热还原和电化学还原。化学还原法是使还原剂与氧化石墨烯反应进行脱氧,此方法过程简单,对设备要求不高。而还原剂的选取尤为重要,目前研究结果表明可使用的还原剂包括二甲基胍、水合胍、NaBH₄、HBr、NaOH、KOH、柠檬酸钠、酒精、葡萄糖等^[22-26],其中 HBr 作为还原剂对氧化石墨作用时发现,还原后的石墨烯均匀分散在溶剂里,通过透射电镜观察到制备的石墨烯纳米片层极薄,只有 2~3 层。热还原法则是在惰性或还原性气氛下对氧化石墨进行快速升温处理,石墨中的含氧基团迅速分解为 CO₂(g)、CO(g) 和 H₂O(g),在层间产生较强的气压,使氧化石墨快速膨胀发生剥离,从而得到石墨烯片层^[27-28]。热还原法可较为高效地制备石墨烯,但是由于在快速升温时含氧基团转换成气体,从而导致制备所得的石墨烯存在大量的晶格缺陷。电化学还原法主要是通过电能对材料内部的原子和电子的排列进行重排,使氧化石墨烯还原。电化学还原法绿色环保,不需使用有毒的还原剂。Shao 等^[29]发现一种简便可控的电化学还原法,即采用标准三电极 Hg/Hg₂SO₄ 和 Pt 在 0.1 mol 的 Na₂SO₄ 中进行反应。化学还原法相对简单,对温度要求相对较低,而且还原后的氧化石墨烯保持了很高的单层率和分散性,因此得到了广泛的应用。

1.3 化学气相沉积法

化学气相沉积法是目前应用最广泛的一种大规模工业化制备半导体薄膜材料重要技术,石墨烯的化学气相沉积法的原理是:将一种含碳的气态物质放在高温和高真空的环境下,把氢气作还原性气体,通入到管式炉内,生成的石墨烯全部沉积在衬底表面^[30]。刘云圻等人^[31]将带有催化剂的衬底放入在无氧反应器内,当衬底的温度超过一定温度时向反应容器中充入含碳物质即可得到石墨烯。L. Winterlin 等人^[32]以金属单晶或金属薄膜作为衬底,在衬底上放置碳化物,通过高温分解作用即可得到石墨烯结构。化学气相沉积法可满足制备大规模高质量石墨烯的要求,但是现阶段较高的成本、复杂的工艺和精确的控制加工

条件都制约了化学气相沉积法的发展。因此,该法有待进一步的研究。

1.4 晶体外延生长法

外延生长法又常被称为取向附生法,是利用生长基质的原子结构在其基质的表面生长出石墨烯来,但是采用这种方法制备的石墨烯片无法做到厚度均匀,且基质的选取存在不确定性^[33]。W. Peter 等人^[34]使用金属钎作为基质,在高温条件下将碳原子渗入到钎原子中,冷却后,之前渗入的大量碳原子就会从钎原子内部析出,浮现在金属钎表面,一层一层开始生长形成石墨烯片。但是此方法制备的石墨烯无法达到均一厚度,并且使用的衬底材料不同也会对石墨烯的生长有不同的影响,促使石墨烯不易从衬底材料上分离下来。因此,该制备方法仍需进一步探讨。

2 石墨烯/陶瓷基复合材料

随着对石墨烯研究的深入,石墨烯在陶瓷基复合材料中的应用越来越受到关注。传统的陶瓷基复合材料使用一维碳纤维、碳纳米管以及陶瓷晶须作为增强相,但是这些材料在陶瓷基体中分散不均匀,容易团聚;而石墨烯能够较好地分散于陶瓷基体中,且具有优异物理性能的石墨烯可使材料的综合性能有较大的提升。

2.1 石墨烯/氧化物陶瓷基复合材料

李建林等^[35]通过电火花烧结制备了氧化铝/石墨烯块体复合材料,当材料中石墨烯的含量为 15vol% 时,导电率最高可达 5 709 s/m,比 CNT/Al₂O₃ 复合材料的导电率要高 170%。Fan 等^[36]将 α -Al₂O₃ (微米级)与膨胀石墨混合在一起进行高速球磨,球磨后的粉体经观察发现存在 2.5~20 nm 的石墨烯纳米片,且分散均匀。Wang 等^[37]将 Al₂O₃ 粉末加入到氧化石墨烯溶液当中,在 60℃ 条件下使用水合肼对悬浊液进行还原反应,采用电火花烧结制备得到石墨烯/Al₂O₃ 陶瓷基复合材料,其断裂韧性较纯 Al₂O₃ 材料提高了 53%,其增韧机制为片拉出和桥接等。此外,Liu 等^[38]采用电火花烧结制备了 ZTA/GPL(zirconia-toughened alumina/graphene platelet)陶瓷块体复合材料。实验结果表明,GPLs 在高温烧结过程中,结构保持稳定,在 1 550℃ 条件下,ZTA/GPL 陶瓷块体复合材料趋于完全致密,当 GPLs 添加剂含量为 0.81% 时,该材料的断裂韧性较其他 ZTA 复合材料要高出 40%,增韧机制主要为 GPLs 的片拔出、裂纹桥接和裂纹偏转等。

2.2 石墨烯/非氧化物陶瓷基复合材料

Kun 等^[39]研究了不同厚度的石墨烯纳米片对 Si₃N₄ 陶瓷的增韧效果,实验结果表明,较厚的石墨烯纳米片对该复合陶瓷的增韧作用更好,这是由于石墨

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016 年 第 4 期

烯纳米片在球磨剥离的过程中,团聚现象不断加剧,气孔逐渐增多,从而影响了 Si₃N₄ 复合陶瓷的力学性能。此外,李君等^[40]研究了在 Si₃N₄/SiC 复合陶瓷中添加石墨烯对其物理性能的影响,当添加的石墨烯含量为 3wt% 时,复合材料的耐压强度最高,较未添加时提高了 20%。

3 结语

研究表明,石墨烯具有优异的物理及化学性能,且其在陶瓷基体中具有良好分散性,石墨烯可显著提高陶瓷基复合材料的电学性能及热学性能,机械性能也有明显提高。石墨烯/陶瓷基复合材料机械性能中断裂韧性的提高极大地扩展了其应用范围。

石墨烯结构非常稳定,原子间作用力十分强,即使周围碳原子发生挤撞,引入晶格缺陷或外来原子,受到的阻力和干扰也会很小,不易发生散射。可使陶瓷基复合材料的电学性能得到显著提升。由于碳原子间强共价键的存在,使得石墨烯中起决定作用的是晶格的振动导热,也就是声子导热。而影响声子导热的主要因素是声子的平均自由程,因此石墨烯中极高平均自由程致使其拥有较高的热传导率。添加了石墨烯的陶瓷基复合材料机械性能提升较大,尤其是其断裂韧性,主要原因如下:石墨烯在受到外部机械力的作用下,其中个碳原子之间的连接非常柔韧,碳原子面会发生弯曲变形,不必重新排列来适应外力,从而保证了其结构稳定;当裂纹扩展时,石墨烯的强原子间作用力可导致裂纹偏转;以及石墨烯的褶皱结构致使裂纹扩展路径延长。

目前国内外对石墨烯改性复合材料的研究主要集中在石墨烯改性聚合物及无机纳米复合材料方向,而有关石墨烯/陶瓷基复合材料的研究相对较少。石墨烯在陶瓷基体中具有良好分散性,因而该复合材料成为将来石墨烯复合材料的研究热点之一。陶瓷基复合材料制备过程中的制备方法、成分配比及工艺参数等均会对其性能产生影响。因此,在以下方面应当做进一步的研究:改进现有的陶瓷/石墨烯块体复合材料的制备方法,扩大陶瓷/石墨烯块体复合材料的种类以及应用范围,深入探索陶瓷基体与石墨烯之间相互作用可能产生的新的性能和用途。对复合材料中石墨烯与陶瓷基体晶粒之间相互作用的机理进行探讨,并通过理论模拟,为相关研究提供理论指导,以便于今后对陶瓷/石墨烯复合材料性能的控制。同时目前关于石墨烯对复合物基体改善的研究很多都集中在力学性能上而对石墨烯的加入对基体电学,磁学以及热力学性能的改变研究较少。希望这些问题会在以后的研究中随着研究的慢慢深入而得到解决。

参考文献

- [1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 5696(306):666-669.
- [2] 臧文婷, 张东. 石墨烯复合材料研究进展[J]. *化学工程师*, 2015, 232(1):34-38.
- [3] 李建林, 陈彬彬, 章文, 等. 陶瓷/石墨烯块体复合材料的研究进展[J]. *无机材料学报*, 2014, 29(3):225-236.
- [4] BOLOTIN K I, SIKES K J, JIANG Z, et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene[J]. *Solid State Commun*, 2008, 146(9/10):351-355.
- [5] BOLOTIN K I, SIKES K J, HONE J, et al. Temperature dependent transport in suspended graphene[J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 101(9):4-7.
- [6] DU X, SKACHKO I, BARKER A, et al. Approaching ballistic transport in suspended graphene [J]. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3(8):491-495.
- [7] SCHEDIN F, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene[J]. *Nat Mater*, 2007, 6(9):652-625.
- [8] 邹鹏. 高质量石墨烯制备方法的研究[D]. 南昌大学, 2014
- [9] YU C H, SHIL, YAO Z, et al. Thermal conductance and thermopower of an individual single-wall carbon nanotube [J]. *Nano. Lett.*, 2005(5):1842-1846.
- [10] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. *Nano. Lett.*, 2008(8):902-907.
- [11] LEE C, WEI X D, KYSAR J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321(5887):385-388.
- [12] PACI J T, BELYTSCHKO T, SCHATZ G C. Computational studies of the structure, behavior upon heating, and mechanical properties of graphite oxide[J]. *J. Phys. Chem.*, 2007, 111(49):18099.
- [13] BLAKE P, BRIMICOMBE P D, NAIR R R, et al. Graphene-based liquid crystal device [J]. *Nano. Lett.*, 2008(6):1704-1208.
- [14] WANG X, ZHI L J, TRANSPARENT M K. Conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells[J]. *Nano. Lett.*, 2008, 8(1):323-327.
- [15] 江莞, 范宇驰, 刘霞, 等. 机械剥离法制备石墨烯及其在石墨烯/陶瓷复合材料制备中的应用[J]. *中国材料进展*, 2011, 30(1):12-20.
- [16] KNIEKE C, BERGER A, VOIGT M, et al. Scalable production of graphene sheets by mechanical delamination [J]. *Carbon*, 2010, 48(11):3196-3204.
- [17] FAN Y C, WANG L J, LI J L, et al. Preparation and electrical properties of graphene nanosheet/ Al_2O_3 composites[J]. *Carbon*, 2010, 48(6):1743-1749.
- [18] 李兴奎, 安宁. 氧化还原法制备石墨烯及其在陶瓷材料中应用现状研究[J]. *材料导报*, 2014, 28(23):89-93.
- [19] STAUDENMAIER L. Verfahren zur darstellung der graphits ure[J]. *Ber. Dt. Sch. Chem. Ges.*, 1898, 31(2):1481.
- [20] BRODIE B C. Sur le poids atomique du graphite[J]. *Ann. Chim. Phys.*, 1860, 59:466.
- [21] HUMMERS W, OFFEMAN R. Preparation of graphitic oxide[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80(6):1339.
- [22] STANKOVICH S, DIKIN D A, PINTER R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide[J]. *Carbon*, 2007, 45:1558.
- [23] SHIN H J, KIM K K, BENAYAD A, et al. Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19:1987.
- [24] 肖淑华, 沈明, 朱沛英, 等. 水合肼还原氧化石墨烯的研究[J]. *材料开发与应用*, 2011, 26(2):45.
- [25] CHEN Y, ZHANG D C, et al. High performance supercapacitors based on reduced graphene oxide in aqueous and ionic liquid electrolytes[J]. *Carbon*, 2011, 49:573.
- [26] FAN X B, PENG W C, LI Y, et al. Deoxygenation of exfoliated graphite oxide under alkaline conditions: A green route to graphene preparation[J]. *Adv. Mater.*, 2008, 20:4490.
- [27] MCALLISTER M J, LI J L, ADAMSON D H, et al. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite[J]. *Chem. Mater.*, 2007, 19(18):4936.
- [28] KUDIN K N, OZBAS B, SCHNIEPP H C, et al. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheet [J]. *Nano. Lett.*, 2007, 8(1):36.
- [29] SHAO Y Y, WANG J, ENGELHARD M, et al. Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications[J]. *Mater. Chem.*, 2010, 20:743.
- [30] LI X S, CAI W W, COLOMBO L, et al. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene [J]. *Science*, 2006, 312(5777):1191-1196.
- [31] 刘云圻, 魏大程, 狄重安, 等. 化学气相沉积法制备石墨烯的方法, 中国专利 200810113596, 2008-05-29.
- [32] WINTTERLIN J, BOCQUET M L. Graphene on metal surfaces[J]. *Surface Science*, 2009, 603:1841-1852.
- [33] 童小翠. 石墨烯及其氧化铝复合材料的制备研究[D]. 安徽理工大学, 2012.
- [34] PETER W S, JAN I F, ELI A S. Epitaxial graphene on ruthium[J]. *Nature Materials*, 2008, 5(7):7406-7411.
- [35] TING H, JIAN L L, LIAN J W. et al. Preparation and consolidation of alumina/graphene composite powders[J]. *Materials Transactions*, 2009, 50(4):749-751.
- [36] FAN Y C, WANG L J, LI J L, et al. Preparation and electrical properties of graphene nanosheet/ Al_2O_3 composites[J]. *Carbon*, 2010(48):1743.
- [37] WANG K, WANG Y F, FAN Z J, et al. Preparation of graphene nanosheet/alumina composites by spark plasma sintering[J]. *Mater. Res. Bull.*, 2011, 46:315.
- [38] LIU J, YAN H X, JIANG K. Mechanical properties of graphene platelet-reinforced alumina ceramic composites[J]. *Ceram. Int.*, 2013, 39:6215.
- [39] KUN P. Determination of structural and mechanical properties of multilayer graphene added silicon nitride-based composites[J]. *Ceram. Int.*, 2012, 38(1):211.
- [40] 李君, 邓承继, 员文杰, 等. 添加石墨烯或碳纳米管对 Si_3N_4 结合 SiC 陶瓷强度的影响[J]. *中国工业陶瓷*, 2013, 20(6):11-16.