

十周年专栏

3D 打印三维石墨烯及其高性能陶瓷基复合材料

杨金山^{1,2}, 黄 凯^{1,2,3}, 游 潇^{1,2,3}, 董绍明^{1,2}

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

(2. 中国科学院上海硅酸盐研究所 结构陶瓷与复合材料工程研究中心, 上海 200050)

(3. 中国科学院大学, 北京 100039)

摘 要: 石墨烯具有高强度、高导电、高导热等优异性能, 可以显著提高陶瓷基复合材料的力学、电学和热学等性能。但受到分散均匀性、体积分数、界面调控等因素的影响, 石墨烯优异的性能在陶瓷基复合材料中还无法发挥。3D 打印是一种简单快速的增材制造技术, 可以获得结构可控、形状多样化、大尺寸的三维石墨烯。三维石墨烯具有高的比表面积、大的孔隙率、优异的可压缩性和相互连接的导电网络, 可以有效避免石墨烯堆积团聚。通过组分系统设计, 可以获得具有剪切稀化特性的石墨烯浆料, 流变性能结果显示浆料粘度随剪切速率增加而减小。利用化学气相渗透工艺将 SiC 基体引入 3D 打印三维石墨烯, 获得三维石墨烯/SiC 复合材料。SiC 基体可均匀分布在石墨烯片层间, 对提升石墨烯在复合材料中的增韧效果具有重要作用。3D 打印三维石墨烯结合化学气相渗透工艺有望实现高性能石墨烯/陶瓷基复合材料的结构/功能一体化。

关键词: 石墨烯; 3D 打印; 流变性; 陶瓷基复合材料; 化学气相渗透

中图分类号: TB33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)08-0590-07

Three-Dimensional Graphene by 3D Printing and Related Advanced Ceramic Matrix Composites

YANG Jinshan^{1,2}, HUANG Kai^{1,2,3}, YOU Xiao^{1,2,3},
DONG Shaoming^{1,2}

(1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics & Superfine Microstructure,
Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

(2. Structural Ceramics and Composites Engineering Research Center, Shanghai Institute of Ceramics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

(3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Graphene offers many superior properties like high strength, ultrahigh electrical conductivity and superior thermal conductivity, which can be used to improve the properties of ceramic matrix composites. However, the aggregation and restack of graphene give a restriction for the application. 3D printing is one additive manufacturing technology, which can be adopted for the controlled preparation of 3D graphene. The special porous microstructure of 3D graphene results in larger specific surface area, higher porosity, excellent compressibility and inter-connected conductive network. The rheological properties of inks show that apparent viscosity decreases along with the shear rate increases, indicating shear-thinning of inks required for 3D printing. 3D graphene/SiC composites are obtained by introducing SiC into 3D graphene using chemical vapor infiltration (CVI) process. Fracture surface suggests the uniform distribution of SiC and pull-out of graphene. It demonstrates the advantages of 3D graphene/SiC by combining 3D printing and CVI.

Key words: graphene; 3D printing; rheological property; ceramic matrix composites; chemical vapor infiltration

收稿日期: 2018-05-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51772310); 上海市浦江人才计划资助项目(17PJ1410100); 中国科协青年人才托举工程资助项目(2017QNR0001)

第一作者: 杨金山, 男, 1984 年生, 副研究员, 硕士生导师

通讯作者: 董绍明, 男, 1962 年生, 研究员, 博士生导师,

Email: smdong@mail.sic.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.08.04

1 前 言

石墨烯具有高导电、高导热、超高强度、超大比表面积、高化学/机械稳定性等优异性能, 在电子元器件、储氢、能源、催化等领域具有极大的应用价值。自从 2004 年英国曼切斯特大学首次成功制备石墨烯以来, 石

墨烯研究在材料领域也引起了极大的轰动^[1]。由于具有优异的力学、电学和热学等性能,石墨烯常被用作纳米填料来改善复合材料性能。目前有关石墨烯改性聚合物的研究已经有很多,尤其是应用于超级电容器、锂离子电池正负极材料、染料敏化电池栅极等能源方面。

研究表明,石墨烯能够起到增强增韧的作用,改善陶瓷基复合材料的力学性能,同时也能显著提高陶瓷基复合材料的电学和热学性能^[2-6]。石墨烯在陶瓷材料中可以实现自身增强增韧、拔出效应以及裂纹偏转等增韧机理,使得石墨烯/陶瓷基复合材料具有优异的力学性能^[7-9]。此外,石墨烯原子间作用力强,结构稳定,碳原子在受到外来缺陷和原子干扰的情况下不易发生散射,可以显著提高陶瓷基复合材料的导电性能。石墨烯具有极高的声子平均自由程,使得它具有优异的热导率,可以极大改善陶瓷基复合材料的导热性能。碳化硅(SiC)是一种性能优异的陶瓷材料,具有优良的抗氧化性、高抗弯强度、良好的耐腐蚀性和耐磨损性,但同时也具有陶瓷材料典型的脆性断裂特征。利用石墨烯对 SiC 进行改性,既可以提高材料断裂韧性,又可以显著提升材料的导热/导电性,扩大其应用范围^[10-12]。然而,以往报道的石墨烯/SiC 复合材料大多是直接将石墨烯与 SiC 颗粒混合,容易造成石墨烯的堆积团聚,分散不均匀。受体积分数低、分散不均匀、界面难调控等因素的影响,石墨烯优异的性能在陶瓷基复合材料中难以充分发挥。

三维石墨烯能够将二维石墨烯的优异性能从微观尺度拓展至宏观尺度。多孔微/纳结构赋予三维石墨烯大的比表面积、良好的力学性能和结构稳定性,拓展了石墨烯在传感技术、电子工程、结构材料等众多领域的应用^[13]。三维石墨烯可以有效避免石墨烯堆积团聚,在此基础上引入陶瓷基体可以实现界面调控,有望实现结构/功能一体化的高性能石墨烯/陶瓷基复合材料。为此,研究人员采用了诸多方法来制备三维石墨烯,包括化学气相沉积(CVD)工艺^[14]、自组装工艺^[15]、模板法^[16]等。3D 打印作为一种简单快速的增材制造技术,可实现大尺寸三维石墨烯的结构可控和形状多样化,为实现三维石墨烯的可控制备与设计提供了有效的技术支持^[16-19]。

本研究采用 3D 打印的方式,构筑三维石墨烯及其复合材料。以石墨烯为原料,打印出不同尺寸、参数的三维石墨烯,研究浆料配比与打印参数对三维石墨烯性能的影响。在三维石墨烯研究基础上,采用化学气相渗透(CVI)工艺,通过陶瓷前驱体裂解的方式,向三维石墨烯孔隙中引入 SiC 颗粒并致密化,获得三维石墨烯/SiC 复合材料,并对其性能进行表征。采用 CVI 工艺的优势在于能够获得高致密度和高纯度的 SiC^[20],而且三维多

孔石墨烯大的表面积有利于增强原位生长的 SiC 与石墨烯之间的结合。在采用 3D 打印制备出的三维多孔网络状石墨烯的孔隙中引入陶瓷基体,可实现石墨烯和陶瓷基体结合,有望获得性能优异的三维石墨烯陶瓷基复合材料。

2 实验方法

2.1 实验原料

本研究结合石墨烯和陶瓷基体,有望获得高性能三维石墨烯陶瓷基复合材料。采用 3D 打印技术制备三维多孔网络状石墨烯,其中以石墨烯为原料,乙二醇单丁醚(EGB)为表面活性剂,邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和聚乙烯醇缩丁醛(PVB)的混合溶液为增稠剂,无水乙醇作为溶剂。采用 CVI 工艺制备 SiC 基体,所用原料包括氩气、氢气、三氯甲基硅烷(MTS)等。具体的实验原料如表 1 所示。

表 1 实验原料
Table 1 Raw materials

Name	Specification
Graphene	Number of piles: 1~5, diameter: 5~20 μm , ratio of diameter to thickness :>1000
Ethylene glycol butylether (EGB)	Purity > 99%
Dibutyl phthalate (DBP)	Purity > 99%
Polyvinyl butyral	Viscosity: 15~35 mm^2/s , butyl aldehyde: 45%~49%
Ethanol (PVB)	Purity > 99.7%
Methyltrichlorosilane (MTS)	Mass fraction > 99%
Ar	High purity
H ₂	High purity

2.2 实验步骤

为顺利实现 3D 打印三维石墨烯,首先要制备具有可打印特性的石墨烯浆料。将石墨烯与 EGB 加入乙醇中,在 120 W 功率下超声 2 h,获得均匀分散的石墨烯悬浮液;加入 DBP 与 PVB 的混合溶液,在 120 W 功率下超声 2 h,获得石墨烯混合溶液。将上述溶液置于 80 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴中加热,搅拌蒸发,直到石墨烯浆料的浓度达到约 200 mg/ml ,实现可打印石墨烯浆料制备,并将其转移至打印针管,如图 1 所示。本实验控制浆料中石墨烯含量(质量分数)为 35%,质量比 EGB:DBP:PVB=5:4:16。

本实验所用的 3D 打印机购自杭州捷诺飞生物科技有限公司,型号为 3D Bioprinter V2.0,如图 1 所示。利用三维绘图软件绘制实验所用的 3D 模型,通过控制端打印系

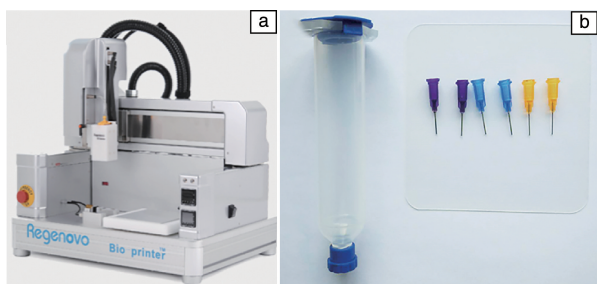


图1 3D 打印机照片 (a), 3D 打印装置所用针管、塑料基板、针头 (b)

Fig.1 Images of 3D printer (a), syringe, plastic substrate and nozzles used in 3D printer (b)

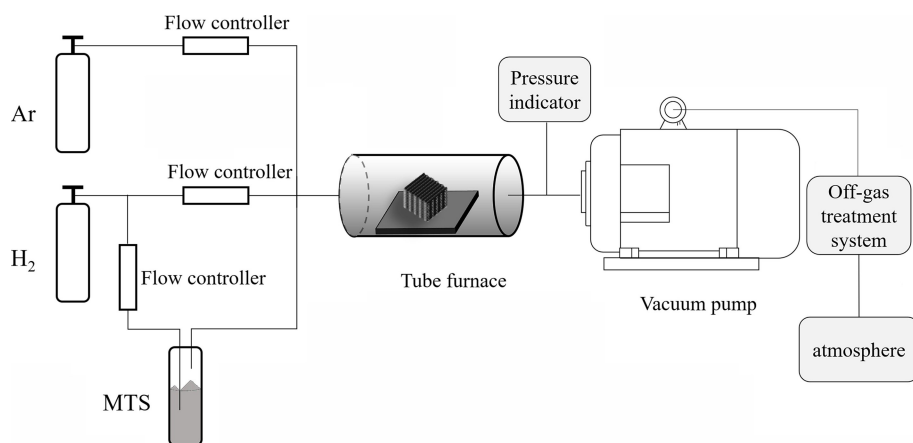


图2 化学气相渗透装置示意图

Fig.2 Schematic of chemical vapor infiltration system

再以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 从 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升到 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。利用氢气作为载气, 将 MTS 引入反应室中裂解生成 SiC 基体。沉积的时间分别控制为 2, 4 和 6 h。

2.3 表征方法

利用锥板式流变仪 (SR5, Rheometric Scientific Inc, USA) 测试石墨烯浆料的流变性能。采用激光拉曼光谱 (Thermo Nicolet, USA) 对石墨烯原料及三维石墨烯的化学结构进行分析。三维石墨烯陶瓷基复合材料的力学性能主要采用万能试验机 (Instron-5566, UK) 进行测试。采用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, Hitachi SU8220, Japan) 对三维石墨烯及其复合材料的表面形貌和内部结构进行观察。

3 结果与讨论

3.1 石墨烯浆料性能分析

制备可打印的石墨烯浆料是 3D 打印三维石墨烯的关键一步, 其中流变性能是影响其打印效果的重要因素。粘度如果太高, 不利于浆料从针头中顺利挤出; 如果太

低, 则打印后的三维结构易铺展, 有可能导致三维结构的坍塌。因此 3D 打印要求浆料具有剪切稀化的特点, 即在受力挤出时, 当剪切应力大于其屈服剪切应力时, 浆料的储能模量会迅速降低, 同时, 粘度会随剪切速率的提高而降低, 从而可以从喷嘴中挤出。当浆料从喷嘴中挤出成型后, 剪切应力的作用消失, 浆料粘度恢复, 储能模量迅速增加, 从而使打印结构得以保持。因此, 在石墨烯浆料的配置过程需要加入以下成分以满足 3D 打印要求:

① 表面活性剂: 由于石墨烯片层间的 $\pi-\pi$ 键作用较强, 容易团聚, 需要加入表面活性剂对石墨烯进行修饰以获得均匀分散的石墨烯悬浮液; ② 增稠剂: 有利于打印的三维结构铺展小、自支撑; ③ 低沸点、易挥发的溶剂: 溶剂在打印过程中的快速挥发有利于打印结构的快速固化成型。本研究对所制备的石墨烯浆料流变性及其打印出的三维石墨烯性能进行了研究。

采用管式炉化学气相渗透装置将 SiC 基体引入三维石墨烯, 并对其进行致密化处理, 如图 2 所示。该装置主要包括管式炉 (OTF-1200X, 合肥科晶有限公司)、气体流量控制器 (北京七星华创公司)、氩气、氢气、MTS、球阀、真空压力计、流量控制阀、真空泵、尾气处理设备等。将打印好的三维石墨烯置于图 2 所示的管式炉中, 在氩气气氛下, 以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温升到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$,

3D 打印还要求浆料具有较高的固含量, 以保证打印结构弹性性能相对较高, 打印成型后的收缩变化小, 但是固含量过高又有可能造成浆料干燥速度过快, 容易造

成压滤现象而无法挤出。本实验中, 控制石墨烯含量(质量分数)为 35%, 对其流变性能进行研究。图 3 给出了石墨烯浆料的表观粘度随剪切速率的变化曲线, 同时作为对比, 也给出了有机添加物 (EGB、DBP、PVB 的混合物) 和不添加有机物的石墨烯浆料的表观粘度变化曲线。结果显示, 在高剪切速率 (100 s^{-1}) 下, 石墨烯浆料的粘度约为 $6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 有利于浆料从喷嘴顺利挤出; 在低剪切速率 ($<0.2 \text{ s}^{-1}$) 作用下, 浆料粘度高于 $1500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 可以保证打印后的三维石墨烯骨架维持形状, 不发生坍塌。从图中可以看到, 不含有机物的石墨烯浆料的粘度基本不随剪切速率变化, 不具有剪切稀化的特性, 无法直接用于 3D 打印。有机物的粘度则随剪切速率增加不断减小, 而且两者均匀混合后所得石墨烯浆料的粘度变化曲线位于两者之间, 呈现出明显的剪切稀化特点, 说明有机物的加入有助于改善石墨烯浆料的流变性能以适用于 3D 打印。

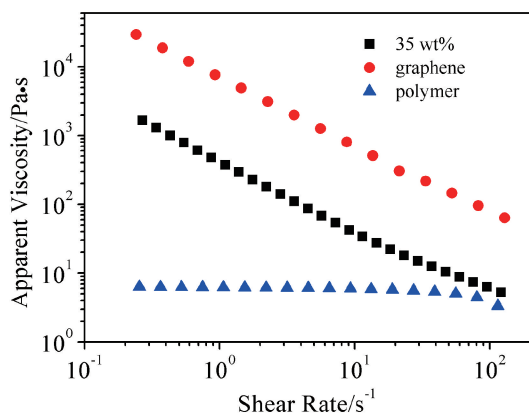


图 3 原料和石墨烯浆料的表观粘度随剪切速率变化曲线

Fig. 3 Apparent viscosity as a function of shear rate for graphene ink and raw materials

图 4 为石墨烯浆料的储能模量 (G') 和损失模量 (G'') 随剪切应力的变化曲线。当剪切应力小于屈服剪切应力 τ_y (储能模量与损失模量相等时所对应的剪切应力, 图中 $\tau_y = 249.1 \text{ Pa}$) 时, 浆料的储能模量 (约为 $2 \times 10^5 \text{ Pa}$) 大于损失模量 (约为 $5 \times 10^4 \text{ Pa}$), 此区域为线性粘弹性区, 其模量与剪切应力的变化大小无关^[21]; 当剪切应力大于屈服应力时, 储能模量迅速下降, 小于损失模量, 导致浆料产生从凝胶态到流体的转变^[22], 有利于浆料的挤出。

3.2 三维石墨烯结构设计和分析

图 5a 给出了 3D 打印过程示意图。在打印过程中, 按照 U 型线路打印一层, 然后在此基础上以相互垂直的方式逐层叠加, 获得三维石墨烯。利用制备好的浆料打印了多种形状和尺寸的三维石墨烯, 图 5b 为柱状、锥形、管状、半球状等不同形状的三维石墨烯结构, 显示了 3D 打印的多样性与浆料可适用性。本研究以三维尺寸为 $8 \text{ mm} \times$

$8 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$ 的三维石墨烯方块为研究对象, 研究三维石墨烯成分、显微结构及其陶瓷基复合材料等内容。

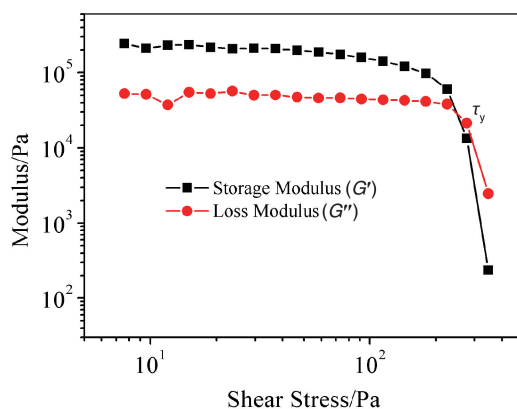


图 4 石墨烯浆料的储能模量和损失模量随剪切应力的变化曲线

Fig. 4 Storage and loss modulus as functions of shear stress for graphene ink

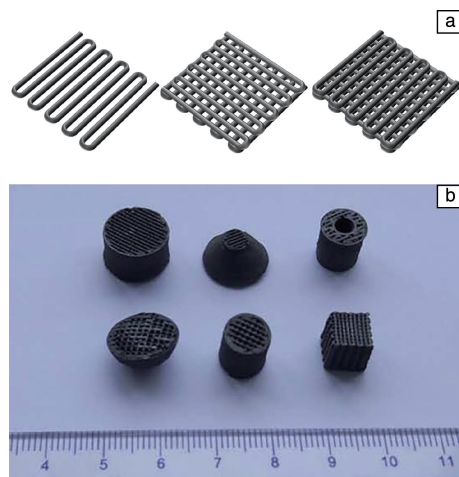


图 5 3D 打印过程示意图 (a), 不同形状三维石墨烯结构 (b)

Fig. 5 Schematic of 3D printing process (a), 3D graphene with various shapes (b)

图 6a 是打印的三维结构的 SEM 照片, 可以看到所打印的三维石墨烯结构清晰, 相邻上下两层之间融合良好。图 6b 给出了可打印石墨烯原料和打印出的三维石墨烯的拉曼光谱, 其中 3 个特征峰分别为: 位于 1340 cm^{-1} 的 D 峰, 由 sp^2 杂化碳原子环的环呼吸振动引起, 表现的是碳晶格的缺陷和有序; 位于 1580 cm^{-1} 的 G 峰由 sp^2 碳原子的面内振动引起; 位于 2700 cm^{-1} 的 2D 峰则为倍频峰^[23, 24]。其中 D 峰和 G 峰强度的比值分别为 $I_D/I_G = 0.138$ 和 0.134 , 表明打印的三维石墨烯的结晶度高, 缺陷少, 而且三维石墨烯制备的过程中团聚现象较少, 对石墨烯片未造成损伤。

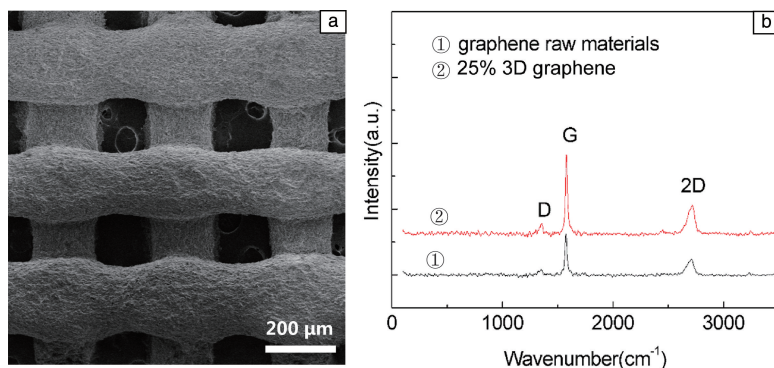


图 6 三维石墨烯 SEM 照片(a)和拉曼光谱分析(b)

Fig. 6 SEM image of 3D graphene (a), Raman analysis of 3D graphene and raw materials (b)

为了表征所打印的三维石墨烯内部多孔结构,作者课题组利用阿基米德排水法测量了其孔隙率为 $63.4\% \pm 4.3\%$ 。图 7 中氮吸附测试所得孔径分布图显示,三维石墨烯内部孔径大小主要集中在 $75 \sim 150$ nm。

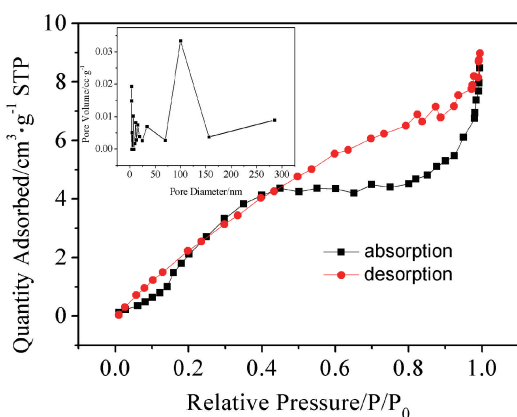


图 7 三维石墨烯的孔径分布图与吸附-脱附曲线

Fig. 7 Pore diameter distribution and absorption-desorption curve of 3D graphene

3.3 三维石墨烯/陶瓷基复合材料制备和分析

SiC 陶瓷具有优异的抗氧化性能、高强度、良好的耐腐蚀和耐磨损性能,但较低的断裂韧性限制了 SiC 陶瓷的应用。研究人员利用石墨烯对其进行改性,可以显著提高材料的断裂韧性和导电性等。本文在三维石墨烯研究基础上,采用 CVI 工艺,通过陶瓷先驱体裂解的方式,将 SiC 基体引入三维石墨烯,获得三维石墨烯/SiC 复合材料。3D 打印制备三维石墨烯以后,利用 CVI 工艺在石墨烯片层间引入 SiC 基体。所制备的三维石墨烯/SiC 复合材料保持多孔结构,如图 8 所示。

石墨烯片层之间的孔隙为纳米级别,在 CVI 工艺过程中,先驱体裂解产生的 SiC 基体呈颗粒状,逐渐填充石墨烯孔隙。但是由于沉积时间限制,致密化程度低。随着沉积时间的增加,样品的增重率都有所增加,如图

9 所示。石墨烯片夹杂在层状 SiC 之间,起到拔出增韧的效果。沉积时间的增加有助于提高三维石墨烯/SiC 复合材料的压缩强度,原位生长的 SiC 与石墨烯片层间更紧密的结合使增韧效果大幅提高。表 2 给出了不同沉积时间下所得样品的密度和孔隙率,可以看到,随着沉积时间由 2 h 延长至 6 h,复合材料的密度逐渐提高,孔隙率也由 69.1% 下降到 38.8% ,致密性改善。

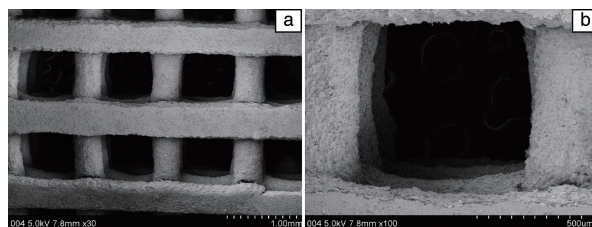


图 8 三维石墨烯/SiC 复合材料 SEM 照片

Fig. 8 SEM images of 3D graphene/SiC composites

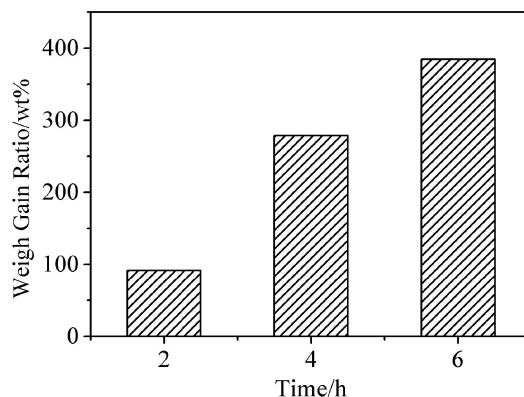


图 9 三维石墨烯/SiC 复合材料增重情况受沉积时间的影响

Fig. 9 Weight change ratio of 3D graphene/SiC composites during deposition process

进一步分析不同沉积时间对所得样品微观结构的影响。图 10 为不同沉积时间下三维石墨烯/SiC 复合材料断面 SEM 照片。三维石墨烯表面主要为颗粒状分布,同时

表 2 石墨烯/SiC 复合材料的密度与孔隙率

Table 2 Density and porosity of 3D graphene/SiC composites under different deposition time

CVI Time	Density (g/cm^3)	Porosity
2 h	0.427 ± 0.06	$69.1\% \pm 5.4\%$
4 h	0.703 ± 0.1	$48.8\% \pm 4.2\%$
6 h	0.884 ± 0.07	$38.8\% \pm 5.4\%$

也存在棒状的 SiC。SiC 呈颗粒状填充在石墨烯片层间的孔隙处,但是由于时间较短,致密化程度低, SiC 沉积的位点随意且离散,较为稀疏。随着沉积时间的增加,三维石墨烯/SiC 复合材料断面处的致密化程度提高,石墨烯片层之间的孔隙变小。随着沉积时间的增加,样品的致密化程度都有所增加,呈现出石墨烯片夹杂在层状 SiC 间的分布状态,起到拔出增韧的效果,断面处的观察显示材料内部也较为致密,而且三维石墨烯纤维外部覆盖 SiC 包覆层。

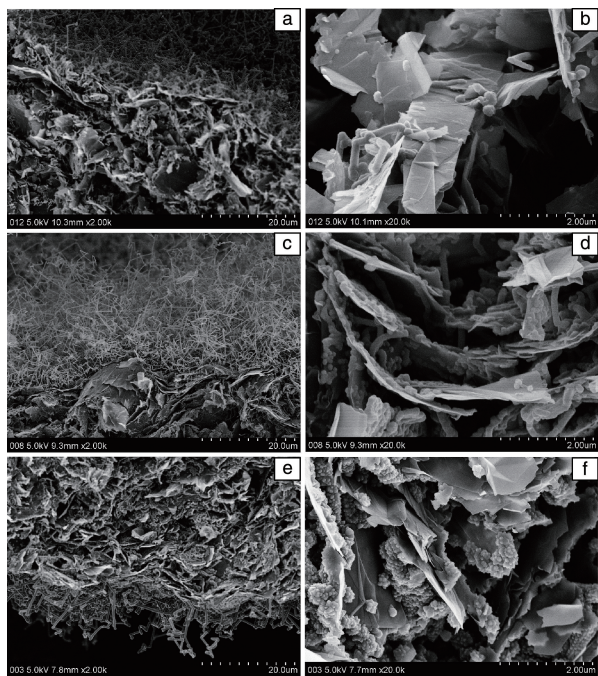


图 10 不同沉积时间三维石墨烯/SiC 复合材料断面 SEM 照片:
(a, b) 2 h, (c, d) 4 h, (e, f) 6 h

Fig. 10 Cross-sectional SEM images of 3D graphene/SiC composites under different deposition time: (a, b) 2 h, (c, d) 4 h, (e, f) 6 h

采用 CVI 方法获得了 SiC 颗粒均匀分布的高性能三维石墨烯/SiC 复合材料。对不同 CVI 条件下获得的三维石墨烯/SiC 复合材料力学性能进行分析,图 11 为不同沉积时间下样品的应力-应变曲线。

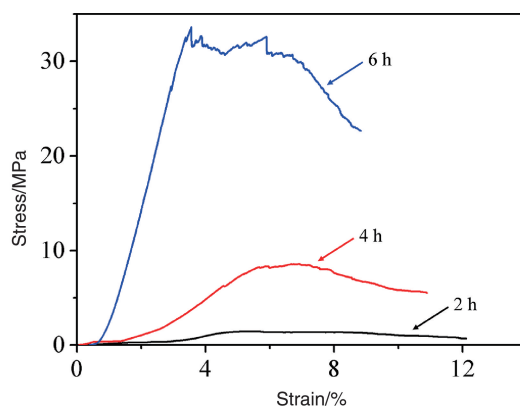


图 11 不同沉积时间所得三维石墨烯/SiC 复合材料的压缩应力-应变曲线

Fig. 11 Stress-strain curves of 3D graphene/SiC composites under different deposition time

沉积时间的增加,促进了致密化程度的提高,压缩强度逐渐增加。由图 10 和图 11 可以看到,随着沉积时间增大,样品内部致密化程度增加,其力学性能逐渐获得改善,压缩强度从 1.45 MPa 增加到 33.63 MPa。三维石墨烯有效地避免了石墨烯片层的堆积团聚,其分散效果优于石墨烯与 SiC 直接混合的样品,因此石墨烯的力学等优异性能得到了最大程度的保留。通过 CVI 法原位生长的 SiC 与石墨烯片层之间接触更紧密,结合强度更高,本研究体现了三维石墨烯结合 CVI 工艺的优势,可实现高性能石墨烯/陶瓷基复合材料结构/功能一体化。

4 结 论

本研究以 3D 打印三维石墨烯为基础,通过 CVI 工艺,在石墨烯片层间引入 SiC 基体,获得三维石墨烯/SiC 复合材料,并对不同 CVI 条件下获得的样品形貌、力学性能进行了分析。通过组分系统设计,石墨烯浆料呈现出明显的剪切稀化特点,流变性能结果显示浆料粘度随剪切速率增加而减小,有机物的加入有助于改善石墨烯浆料的流变性能以适用于 3D 打印。所打印的三维石墨烯结构清晰,相邻上下两层之间融合良好,三维石墨烯制备过程未对石墨烯造成损伤。采用 CVI 工艺将 SiC 基体引入 3D 打印三维石墨烯,获得高性能三维石墨烯/SiC 复合材料。SiC 基体可均匀分布在石墨烯片层间,原位生长的 SiC 与石墨烯片层间结合紧密,对提升石墨烯在复合材料中的增韧效果具有重要作用。沉积时间的增加有助于提高三维石墨烯/SiC 复合材料的压缩强度。3D 打印三维石墨烯结合 CVI 工艺有望实现高性能石墨烯/陶瓷基复合材料结构/功能一体化。

参考文献 References

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al. Science*[J], 2004, 306 (5696): 666–669.
- [2] Fan Y, Wang L, Li J, *et al. Carbon*[J], 2010, 48(6): 1743–1749.
- [3] Kumar R, Bhargava P. *RSC Advances*[J], 2016, 6(11): 8705–8713.
- [4] Centeno A, Rocha V G, Alonso B, *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2013, 33(15–16): 3201–3210.
- [5] Ramirez C, Figueiredo F M, Miranzo P, *et al. Carbon*[J], 2012, 50 (10): 3607–3615.
- [6] Walker L S, Marotto V R, Rafiee M A, *et al. ACS Nano*[J], 2011, 5 (4): 3182–3190.
- [7] Cheng Y H, Hu B, Zhou S B, *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2018, 38(11): 3752–3758.
- [8] Cui E Z, Zhao J, Wang X C, *et al. Ceramics International*[J], 2018, 44(12): 13538–13543.
- [9] Zeng Z Y B, Liu Y Z, Chen W P, *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2018, 101(8): 3498–3507.
- [10] Belmonte M, Nistal A, Boutbien P, *et al. Scripta Materialia*[J], 2016, 113: 127–130.
- [11] Han M, Yin X, Duan W, *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2016, 36(11): 2695–2703.
- [12] Roman-Manso B, Chevillotte Y, Isabel Osendi M, *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2016, 36(16): 3987–3993.
- [13] Rajesh, Paul R K, Mulchandani A. *Journal of Power Sources*[J], 2013, 223(1): 23–29.
- [14] Wu Z S, Yang S, Yi S, *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2012, 134(22): 9082–9085.
- [15] Bi H, Chen I W, Lin T Q, *et al. Advanced Materials*[J], 2015, 27 (39): 5943–5949.
- [16] Fu K, Wang Y B, Yan C Y, *et al. Advanced Materials*[J], 2016, 28 (13): 2587–2594.
- [17] Zhu C, Liu T Y, Qian F, *et al. Nano Letters*[J], 2016, 16(6): 3448–3456.
- [18] Zhu C, Han T Y J, Duoss E B, *et al. Nature Communications*[J], 2015, 6: 6962.
- [19] Zhang Q Q, Zhang F, Medarametla S P, *et al. Small*[J], 2016, 12 (13): 1702–1708.
- [20] Caputo A J, Stinton D P, Lowden R A, *et al. American Ceramic Society Bulletin*[J], 1987, 66(2): 368–372.
- [21] Smay J E, Gratson G M, Shepherd R F, *et al. Advanced Materials*[J], 2002, 14(18): 1279–1283.
- [22] Kim J H, Lee S, Wajahat M, *et al. ACS Nano*[J], 2016, 10(9): 8879–8887.
- [23] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, *et al. Physical Review Letters*[J], 2006, 97(18): 187401.
- [24] Tuinstra F, Koenig J L. *Journal of Chemical Physics*[J], 1970, 53 (3): 1126–1130.

(编辑 吴 锐)



特约撰稿人董绍明

董绍明:男,1962年生,研究员,博士生导师。1996年于中国科学院上海硅酸盐研究所获博士学位;1998年9月~1999年3月,法国波尔多大学热结构复合材料实验室高级访问学者;1999年9月~2002年3月,日本京都大学先进能源研究所客座研究员;2002年4月~2002年8月,韩国机械与材料研究所客座研究员。2013年当选世界陶瓷科学院院士。现任中国科学院上海硅酸盐研究所结构陶瓷工程研究中心主任、高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室副主任,中国科学院上海硅酸盐研究所学术委员会副主任、空间科学委员会空间材料专业委员会主任委员、中国硅酸盐学

会特种陶瓷分会理事、上海市复合材料学会常务理事、美国陶瓷学会工程陶瓷分会国际委员会委员、世界陶瓷科学院院士提名委员会委员。长期从事陶瓷基复合材料和先进结构陶瓷研究,先后主持和参与国家科技部“863”课题、“973”项目子课题、国家重大专项工程、国家自然科学基金、中国科学院重点部署项目和委托研制等30余项研究课题和重要任务,为国家10余项重要任务提供关键材料。国内率先实现了陶瓷基复合材料在空间动力、空间遥感等领域的应用。获得国家技术发明二等奖3项,省部级科技奖励4项,国家行业技术发明奖一等奖1项。在国内外有影响力的专业期刊上发表文章140余篇,获授权发明专利35项。荣获美国陶瓷学会工程陶瓷分会“Global Star Award”、美国金属学会“ASM-IIM Lecture”、全国“杰出工程师奖”、上海市先进工作者、上海领军人才等多项个人荣誉和称号,享受国务院政府特殊津贴。