

石墨烯微片尺寸对石墨烯纸热导率的影响*

石 刚,张鉴炜,雷博文,鞠 苏,江大志
(国防科技大学 航天科学与工程学院,湖南长沙 410073)

摘 要:石墨烯热导率远高于传统金属薄膜等导热材料,可用作热扩散材料。石墨烯纸由石墨烯微片组装而成,石墨烯微片尺寸大小对其组装方式微观结构以及宏观导热性能等具有重要影响。采用溶液过滤自组装方法制备了分散均匀的氧化石墨烯纸,然后在 Ar/H₂ 气氛下对氧化石墨烯纸进行热还原处理,得到了石墨烯纸。结果表明,大尺寸石墨烯微片组成的石墨烯纸结构更加致密、结晶度更高;0.5 μm ~ 3 μm 和 50 μm ~ 100 μm 的氧化石墨烯所制备的石墨烯纸的热导率分别为 632.8 W/mK 和 683.7 W/mK,大尺寸石墨烯微片组成的石墨烯纸热导率提高了 8%。

关键词:石墨烯纸;石墨烯微片尺寸;微观结构;热导率

中图分类号:TB332 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-2486(2016)03-112-05

Effects of graphene sheets size on thermal conductivity of graphene paper

SHI Gang, ZHANG Jianwei, LEI Bowen, JU Su, JIANG Dazhi

(College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Graphene paper is a potential candidate for heat spreader because of its special thermal conductivity. As graphene paper is assembled by the graphene sheets, the size of graphene sheets has an important effect on assembly method, microstructure and thermal conductivity of the graphene paper. The influence of the size of graphene sheets on the microstructure and thermal property of graphene paper was studied. Firstly, the filtration-assembling method was used to fabricate graphene oxide paper. Then, the graphene paper was obtained from the heat-reduced process of the graphene oxide paper under the Ar/H₂ atmosphere. The SEM (scanning electron microscope) characterization result shows that the graphene paper with the bigger graphene sheet size is of higher density. The XRD (X-ray diffraction) characterization result also shows that the crystalline of the graphene paper is increased when the graphene sheet size is bigger. When graphene sheet size increased from the range of 0.3 μm ~ 5 μm to that of 50 μm ~ 100 μm, the thermal conductivity is about 632.8 W/mK and 683.7 W/mK respectively, which is increased by 8%.

Key words: graphene paper; size effect; microstructure; thermal conductivity

基于现今工业制造技术水平的提高,电子、通信和能源等领域的小型化、高集成化、高能化的目标正在逐步实现,并还将继续。这一趋势必然导致相关领域设备装置能量密度的持续增加,因此,高热流密度散热问题就成为亟待解决的问题^[1-2]。

在上述背景下,高效二维热扩散材料开始受到广泛关注,其主要工作原理是利用材料在二维平面内的高导热特性,将系统中高温热点区域的热量向四周迅速扩散,从而降低热点区域的温度,同时降低系统结构中的温度梯度和内部热应力,从而消除由此引发的结构热变形,减少高温集中对系统运行的不良影响。石墨烯材料具有高热导

率,Ballandin 等^[3]通过非接触式的光学技术测得室温下石墨烯的面内热导率约 5200 W/mK。石墨烯材料的面内热导率远高于传统的铜、铝等金属薄膜(200 ~ 400 W/mK),且石墨烯材料具有更低的密度和良好的热稳定性^[4],在二维散热材料领域具有重要和广阔的应用前景^[5-7]。

纳米尺度的石墨烯微片虽然导热性能优良,但是难以直接应用于工业领域,需将纳米尺度的石墨烯微片组装为宏观石墨烯纸。由于石墨烯微片难以分散在溶剂中,当前石墨烯纸的制备主要基于氧化石墨烯纸的还原。氧化石墨烯纸(Graphene Oxide Paper, GOP)的制备工艺有溶液过滤自组合法^[8]、溶液蒸发法^[9]、旋涂法^[10]等。

* 收稿日期:2015-10-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11202231);国防科技大学校预研基金资助项目(JC12-01-07)

作者简介:石刚(1989—),男,湖北荆门人,博士研究生,E-mail:shigang502@qq.com;

江大志(通信作者),男,教授,博士,博士生导师,E-mail:jiangdz@nudt.edu.cn

基于溶液自组装工艺制备的 GOP 具有良好的机械性能和电化学性能^[11]。石墨烯纸是由石墨烯微片堆叠组装而形成,石墨烯微片的性质对石墨烯纸的宏观性能具有重要影响^[12],其中石墨烯微片尺寸不仅影响石墨烯微片自身的导热性能^[13],且对石墨烯微片组装为石墨烯纸的组装方式等产生影响^[14],从而影响石墨烯纸的宏观导热性能。

目前尚未见石墨烯微片尺寸对石墨烯纸导热性能影响规律研究的公开报道,而探索这一规律对于制备高导热石墨烯纸具有重要意义。

1 实验

1.1 主要实验材料

选择两种尺寸的氧化石墨烯微片,具体参数见表 1。

表 1 氧化石墨烯原材料

Tab. 1 Different sizes of graphene oxide sheets

原材料	尺寸/ μm	生产厂家
氧化石墨烯	0.5 ~3	中国科学院成都有机化学有限公司
	50 ~100	南京吉仓纳米科技有限公司

1.2 氧化石墨烯纸制备

将 20 mg 氧化石墨烯微片粉体溶解到 40 mL N, N - 二甲基甲酰胺 (DiMethyl Formamide, DMF) 液体中,超声振荡 30 min,辅助机械搅拌,制备得胶体溶液,氧化石墨烯浓度为 0.5 mg/mL。选用孔径为 0.2 μm 的聚偏氟乙烯滤膜,采用 SHZ - D (III) 循环水泵抽滤,制备得到氧化石墨烯纸。将制备的氧化石墨烯纸剥离后充分干燥,除去其中含有的 DMF。为便于表述,将 0.5 μm ~ 3 μm 氧化石墨烯微片制备的 GOP 标记为 SGOP,将 50 μm ~ 100 μm 氧化石墨烯微片制备的 GOP 标记为 LGOP。

1.3 氧化石墨烯纸热还原处理

通过施加约束方法可以改善热还原氧化石墨烯纸的结构和规整度^[15]。为了提高产品质量,将 GOP 夹于两片石英玻璃之间施加约束,置于管式石英炉中进行热处理。处理气氛:以 400 sccm 和 500 sccm 的速率通入 H_2 和 Ar 的混合气体。加热还原制度如图 1 所示(初始升温速率 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$,至 230 $^\circ\text{C}$ 恒温 30 min,继续以 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 800 $^\circ\text{C}$ 保持 120 min);加热完成后,待石英炉冷却至室

温,取出还原石墨烯纸 (Reduced Graphene Oxide Paper, RGOP) 产物进行性能测试与表征。为方便表述,将 SGOP 还原制备的石墨烯纸标记为 SRGOP,将 LGOP 还原制备的石墨烯纸标记为 LRGOP。

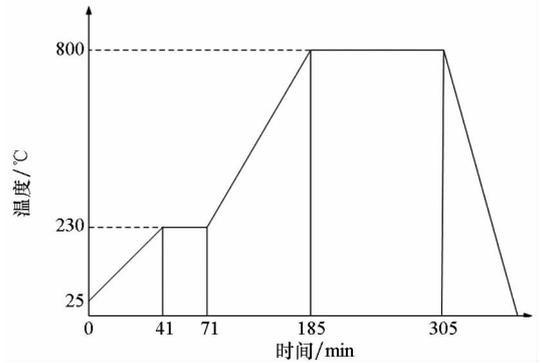


图 1 加热时间 - 温度曲线

Fig. 1 Time-temperature curve

1.4 样品性能表征测试

采用日本日立株式会社 Hitachi S4800 场发射扫描电子显微镜分别对 GOP 和 RGOP 观形貌进行表征。采用德国 Bruker 公司的 D8 型 X 射线衍射仪测定 GOP 和 RGOP 样品的微观层状结构,放射源采用 $\text{CuK}\alpha$,管电压 40 V,管电流 100 mA,扫描速率 2 $^\circ/\text{min}$ 。采用耐驰公司的 LFA 447 激光导热仪测量石墨烯纸的面内热扩散系数。按照式(1)计算得出样品的导热率 λ :

$$\lambda = \alpha \times C_p \times \rho \quad (1)$$

其中, C_p 为样品比热,文中采用石墨比热,取值 0.709 J/g · K, ρ 为样品密度,可以通过测试样品的质量 m 和体积 V 来计算,如式(2)所示。

$$\rho = m/V \quad (2)$$

其中,体积 V 是在测量得到样品的半径 r 和厚度(通过扫描电镜测试获得)之后经过计算得到的,如式(3)所示。

$$V = \pi \times r^2 \times \delta \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 表观形貌分析

图 2(a)是 SGOP 照片,SGOP 呈深褐色,透光度差;图 2(b)是 LGOP 照片,大尺寸氧化石墨烯微片堆积而成的纸,表观光滑;图 2(c)和图 2(d)是 RGOP 的光学照片,两种 RGOP 都具有金属光泽。热还原过程中,会以排放小分子气体的方式脱除氧化石墨烯中含氧官能团,排放的气体可能会破坏 GOP 的微组织结构,所以微片褶皱加深,

微片表面粗糙度增加。相对来说,大尺寸氧化石墨烯组成的 GOP 表观质量较为平整,对应的 RGOP 也更为光洁。

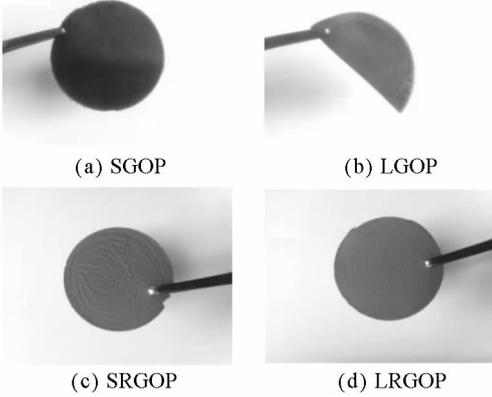
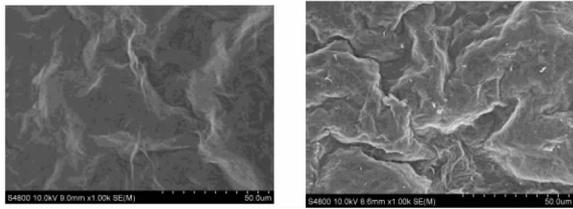


图 2 样品光学照片

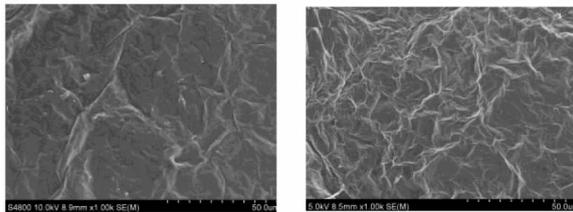
Fig 2 Digital images of samples

图 3 是两种氧化石墨烯纸和对应的热还原石墨烯纸的扫描电镜照片。图 3(a) 表面明暗不一,表明氧化石墨烯微片尺寸分布较大,微片堆叠较杂乱,不够致密,降低了氧化石墨烯纸的表面平整度;图 3(b) 的表面褶皱分布更均匀,且微片间褶皱



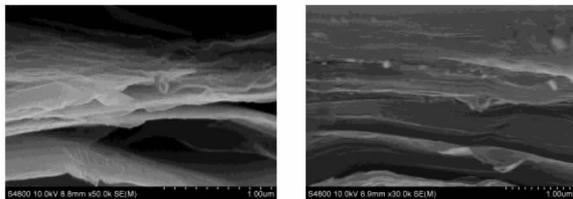
(a) SGOP 表面
(a) Top surface of SGOP

(b) LGOP 表面
(b) Top surface of LGOP



(c) SRGOP 表面
(c) Top surface of SRGOP

(d) LRGOP 表面
(d) Top surface of LRGOP



(e) SRGOP 截面
(e) Cross sectional image of SRGOP

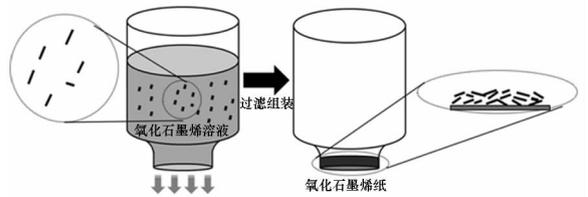
(f) LRGOP 截面
(f) Cross sectional image of LRGOP

图 3 GOP 与 RGOP 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of GOP and RGOP

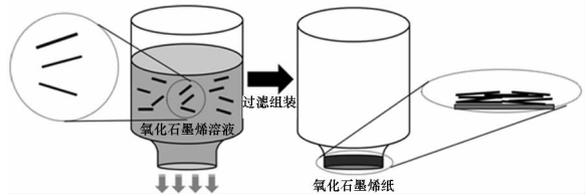
皱起伏相对较小,微片铺展更加平整,表明随着氧化石墨烯微片尺寸的增大,氧化石墨烯纸微片表面平整度提高。图 3(c) 中还原石墨烯纸的表面出现很多较深的沟回,表明其平整度较差;图 3(d) 中可以看出,石墨烯微片完整地堆叠在一起,微片铺展较为平整,还原石墨烯纸的截面扫描式电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 图也可以反映这方面的信息。图 3(e) 和图 3(f) 中可以看到石墨烯纸的层状结构,其中 SRGOP 石墨烯微片堆叠松散,石墨烯微片翘曲变形较严重;LRGOP 中石墨烯微片堆叠致密,平整度高。

以上实验现象可以通过氧化石墨烯溶液自组装过程来解释,如图 4 所示。石墨烯微片在沉降自组装过程中,受到多种作用力,如重力、静电力、分子间作用力、扩散作用;在低黏度液体中主要受重力影响;大尺寸氧化石墨烯微片有较大的长厚比,容易形成规则堆叠;长厚比小的小尺寸氧化石墨烯中,小片石墨烯的碳氧比例高,官能化程度高,受力情况更加复杂,难以实现有序堆积。在过滤过程中,小片氧化石墨烯溶液很快就过滤完毕,整个过程只需要 30 min 左右;大片氧化石墨烯溶液过滤缓慢,溶液完全过滤需要 24 h。这说明 SGOP 组织结构松散,氧化石墨烯微片堆叠较为散乱,SGOP 中液体流通通道较多;而 LGOP 中组织结构致密,氧化石墨烯堆积致密,LGOP 中液体流通通道少。



(a) SGOP 自组装过程

(a) Self-assembly process of SGOP



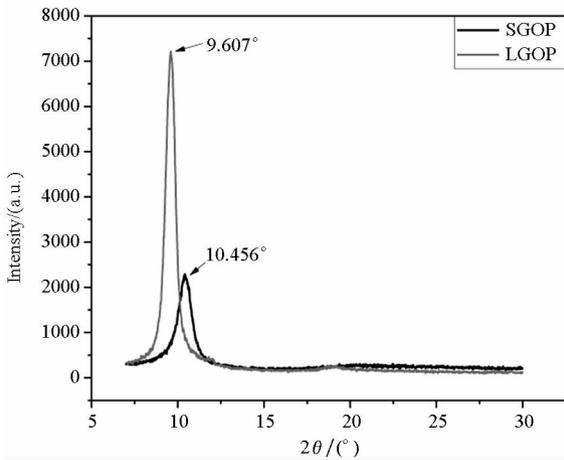
(b) LGOP 自组装过程

(b) Self-assembly process of LGOP

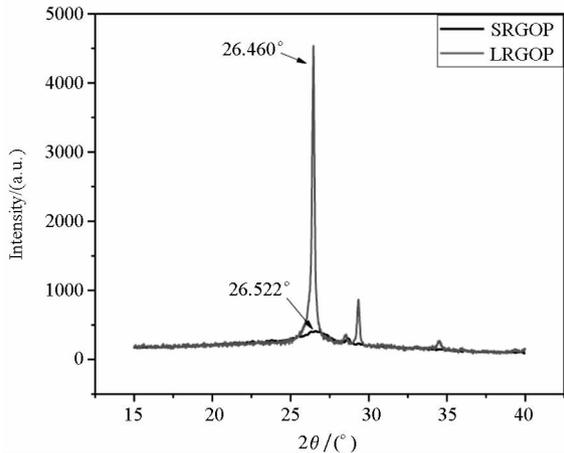
图 4 不同尺寸氧化石墨烯微片的自组装过程示意图
Fig. 4 Schematic of self-assembly process during vacuum filtration of graphene oxide sheets in different sizes

2.2 XRD 分析

图5所示分别为 GOP 和 RGOP 的 X 射线衍射图,根据布拉格方程 $2d\sin\theta = n\lambda$, (d 是晶面间距, θ 是衍射角, n 是衍射级数, λ 是 X 射线的波长),根据 GOP 或 RGOP(002) 晶面的 2θ 值,可以计算出它们的层间距 d ,具体数值如表2所示。GOP 所对应的峰形宽而平滑,微片尺寸为 $0.5\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$ 和 $50\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 的氧化石墨烯微片所制备的 GOP 的 2θ 值分别为 10.456° 和 9.607° ,层间距分别为 $0.845\ \text{nm}$ 和 $0.920\ \text{nm}$,这表明 GOP 中的墨烯微片之间由于含氧官能团的存在而剥离,形成较大的层间距。当氧化石墨烯被还原为石墨烯后,两种 RGOP 的 2θ 值分别为 26.522° 和 26.460° ,层间距分别为 $0.336\ \text{nm}$ 和 $0.337\ \text{nm}$,与石墨晶体间距($0.335\ \text{nm}$)接近,说明两种尺寸的氧化石墨烯基本还原为石墨烯。LRGOP 衍射峰峰形变得更加尖锐,强度增加,这表明在大尺寸氧



(a) 氧化石墨烯
(a) GO



(b) 热还原氧化石墨烯
(b) RGO

图5 样品 XRD 谱图

Fig.5 XRD patterns of Samples

化石墨烯还原至石墨烯的过程中,分布在氧化石墨烯表面的含氧官能团被去除,晶格恢复,微结构有序程度提高;而 SRGOP 衍射峰峰形变得更加平缓,强度下降,这表明在小尺寸氧化石墨烯还原至石墨烯的过程中,结构变得更加混乱,规整度下降。因为小片石墨烯更容易被还原过程中排放的气体推动,从而打乱了原本相对有序的结构。

表2 不同样品的层间距

Tab.2 d_{002} of GOPs and RGOPs

种类	$2\theta/(\circ)$	d/nm
SGOP	10.456	0.845
LGOP	9.607	0.920
SRGOP	26.522	0.336
LRGOP	26.460	0.337

2.3 导热性能分析

两种不同尺寸的氧化石墨烯微片所制备的 RGOP 的密度分别为 $1.79\ \text{g}/\text{cm}^3$ 和 $2.04\ \text{g}/\text{cm}^3$,其热扩散系数和热导率测试结果如表3所示。由表3可知, SRGOP 和 LRGOP 热导率分别为 $632.8\ \text{W}/\text{mK}$ 和 $683.7\ \text{W}/\text{mK}$,LRGOP 热导率提高了 8%。其中,LRGOP 的密度提高了 14%,LRGOP 热扩散系数并没有提高。大尺寸石墨烯微片制备的石墨烯纸具有更高的热导率,主要得益于大尺寸石墨烯微片组装而成的石墨烯纸有更加规则的结构,因而能制备更加致密的材料,最终提高材料的导热能力。

表3 不同 RGOP 的导热性能

Tab.3 Thermal diffusivity and thermal conductivity of RGOPs

	SRGOP	LRGOP
热扩散系数/ (mm^2/s)	499.6 (± 18.8)	473.3 (± 15.2)
热导率/ (W/mK)	632.8 (± 23.8)	683.7 (± 21.9)

3 结论

通过溶液过滤组装方法,将均匀分散于溶液中的氧化石墨烯微片有序组装,得到分散均匀的氧化石墨烯纸,再通过热处理还原法制备了表观平整的石墨烯纸,并研究石墨烯微片尺寸对石墨烯纸微观结构及导热性能的影响,得到以下结论:

1) 氧化石墨烯微片尺寸增加,氧化石墨烯纸结构更加致密,表面粗糙度下降。热还原处理后,对应的石墨烯纸微观结构更加有序。

2) 高温还原处理显著降低了氧化石墨烯纸的层间距,不同尺寸石墨烯微片间距差异不明显,

都接近 0.335 nm,但是微片尺寸大的石墨烯纸微结构更为有序。

3)两种微片尺寸的氧化石墨烯所制备的还原石墨烯纸的热导率分别为 632.8 W/mK 和 683.7 W/mK,大尺寸微片组成的石墨烯纸热导率提高了 8%。这是由于大尺寸石墨烯堆积成石墨烯纸结构更加有序,具有更大的密度。

参考文献 (References)

- [1] Xu J L, Li X L, Wu Y Z, et al. Graphene saturable absorber mirror for ultra-fast-pulse solid-state laser[J]. *Optics Letters*, 2011, 36 (10): 1948 – 1950.
- [2] Pryde J R, Whalley D C, Malalasekera W. A review of LED technology trends and relevant thermal management strategies[C]//*Proceedings of IEEE Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems*, 2014: 31 – 38.
- [3] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902 – 907.
- [4] Balandin A A. Heat conduction properties of graphene: prospects of thermal management applications [C]//*Proceedings of 27th Annual IEEE Semiconductor Thermal Measurement and Management Symposium (Semi-Therm)*, 2011: 89.
- [5] Subrina S. Modeling based design of graphene heat spreaders and interconnects in 3-D integrated circuits[J]. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 2010, 5(3): 281 – 286.
- [6] Subrina S. Thermal transport in graphene and its application in chip cooling[J]. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 2013, 8(4): 317 – 336.
- [7] Shahil K M F, Balandin A A. Thermal properties of graphene and multilayer graphene: applications in thermal interface materials[J]. *Solid State Communications*, 2012, 152(15): 1331 – 1340.
- [8] Dikin D, Stankovich S, Zimney E, et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper[J]. *Nature*, 2007, 448(7152): 457 – 460.
- [9] Chen C M, Yang Q H, Yang Y G, et al. Self-assembled free-standing graphite oxide membrane [J]. *Advanced Materials* 2009, 21(35): 3007 – 3011.
- [10] Tung V C, Chen L M, Allen M J, et al. Low-temperature solution processing of graphene-carbon nanotube hybrid materials for high-performance transparent conductors [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(5): 1949 – 1955.
- [11] Chen H Q, Muller M B, Gilmore K J, et al. Mechanically strong, electrically conductive, and biocompatible graphene paper[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20 (18): 3557 – 3561.
- [12] Zheng Q, Li Z, Yang J, et al. Graphene oxide-based transparent conductive films [J]. *Progress in Materials Science*, 2014, 64: 200 – 247.
- [13] Nika D L, Askerov A S, Balandin A A. Anomalous size dependence of the thermal conductivity of graphene ribbons[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(6): 3238 – 3244.
- [14] Lin X, Shen X, Zheng Q, et al. Fabrication of highly-aligned, conductive, and strong graphene papers using ultralarge graphene oxide sheets [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(12): 10708 – 10719.
- [15] Chen C M, Huang J Q, Zhang Q, et al. Annealing a graphene oxide film to produce a free standing high conductive graphene film[J]. *Carbon*, 2012, 50(2): 659 – 667.