

石墨烯基环氧树脂复合热界面材料的制备及热性能

唐 波, 许继星, 黄维秋

(常州大学, 江苏省油气储运技术重点实验室, 常州 江苏 213016)

摘 要: 采用氧化还原法制备的石墨烯作为改性材料, 研究石墨烯的含量及其还原程度对环氧树脂热导率的影响, 并进一步测定复合热界面材料的热导率在高温下的稳定性。结果表明: 石墨烯可以大幅提高环氧树脂的热导率, 加入质量分数为 15% 的石墨烯可以使环氧树脂的热导率提高 2 300%。石墨烯表面的剩余官能团对产物的热导率也有显著的影响, 表面官能团可以充当声子输运通道并减小界面间的 Kapitza 热阻, 但是过多的表面官能团会减小石墨烯的本征热导率。经过优化还原时间, 复合热界面材料的热导率得到进一步的提高。另外, 通过优化石墨烯的还原程度及尺寸, 提高了复合材料产物热导率在高温下的稳定性。

关键词: 热界面材料; 石墨烯; Kapitza 热阻; 环氧树脂; 表面官能团
中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2017)01-0126-06
网络出版时间: **网络出版地址:**

Preparation and Thermal Performances of Graphene Modified Epoxy Resin

TANG Bo, XU Jixing, HUANG Weiqiu

(Jiangsu Provincial Key Laboratory of Oil & Gas Storage and Transportation Technology, Changzhou University, Changzhou 213016, Jiangsu, China)

Abstract: Reduced graphene oxide (RGO) nanosheets were adopted as a modifier to improve the thermal conductivity of epoxy resin (ER), and the influences of the content and reduction degree of the RGO nanosheets on the thermal properties of thermal interface materials (TIMs) were investigated. The results demonstrate that the thermal conductivity increases 2 300% after adding 15% RGO nanosheets into the ER. Moreover, the thermal conductivity of the resultant composite is closely related to the residual amount of surface functional groups of the RGO. The presence of surface functional groups can act as a bridge to improve the phonon transport between graphene basic plane and ER (which promotes the better match of phonon DOS between the RGO and ER, and reduces the Kapitza resistance resulting from phonon scattering at the interface). However, excessive surface functional groups could reduce the intrinsic thermal conductivity of graphene. The thermal conductivity of TIMs increases, and the thermal property of the TIMs at high temperatures becomes more stable at optimized average size and reduction time of the RGO.

Keywords: thermal interface materials; graphene; Kapitza resistance; epoxy resin; surface functional groups

近年来, 微电子器件正朝着小型化、轻质化和大功率化的方向不断发展。要实现电子元器件的持续小型化不仅仅依赖于纳米技术的发展, 同时与器

件的散热能力密切相关^[1-3]。众所周知, 温度波动将对电子器件的运行可靠性及使用寿命产生显著影响。因此, 如何更好的实现电子器件在工作时的快

收稿日期: 2016-04-16。 修订日期: 2016-06-22。
基金项目: 国家自然科学基金项目(51506012), 江苏省高校“青蓝工程”计划项目(SCZ1409700002)、江苏省科技成果转化专项资金项目(BA2015166)、江苏省自然科学基金项目(BK20150266)、常州市基础研究科技资助计划项目(CJ20159032)。

第一作者: 唐 波(1983—), 男, 博士, 讲师。
通信作者: 黄维秋(1965—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2016-04-16. Revised date: 2016-06-22.
First author: TANG Bo (1983-), male, Ph.D., Lecturer.
E-mail: tangbo@cczu.edu.cn
Correspondent author: HUANG Weiqiu (1965-), male, Ph.D., Professor.
E-mail: hwq213@cczu.edu.cn

速散热引起科学界的普遍关注^[3]。目前最常用的方法是在电子元件之间的空隙中填入热界面材料,以减小元件之间的接触热阻,提高热输运效率^[4-5]。其中,环氧树脂由于具备密度低、不易腐蚀及弹性良好等优点成为热界面材料的首选,但是其导热性较差,热导率为 0.2 W/(m·K),需要向其中加入导热填料才能达到热界面材料所需的热导率[1~5 W/(m·K)]。氮化硼、碳化硅以及各种金属粉末常常被用作导热填料加入环氧树脂中,但是填料的添加比例往往高达 60%才能满足实际导热效果的需求。过高的填料比例会导致复合热界面材料的密度过大并且机械性能大幅降低,因此寻找高性能的导热填料成为热界面材料继续发展的重要方向之一^[6-8]。

在目前所有已知的材料中,石墨烯具有最高的热导率,单层石墨烯的热导率高达 5 000 W/(m·K),是金属铜的 12.5 倍。因此石墨烯被看做是导热填料的最佳候选之一,科研人员对此开展了相关研究。Shahi 等^[9]采用体积分数分别为 50%和 0.36%的石墨烯和碳纳米管作为填料共同修饰环氧树脂,大幅度提高了其热导率。Bonnet 等^[10]报道了石墨烯和碳纳米管改性的环氧纳米流体和纳米复合物,所制备的复合物具有很高的热导率。虽然文献报道的石墨烯基复合热界面材料的热导率得到了提高,增幅可达 1 500%,但是其中石墨烯的含量往往过高(50%),并且需要加入一定量的碳纳米管。而碳纳米管的制备条件较为苛刻,需要耗费大量的时间和昂贵的催化剂。因此,有必要对石墨烯基复合热界面材料进行进一步研究,揭示石墨烯作用机制,优化所采用的石墨烯实现其与环氧树脂的协同作用。

采用氧化还原法制备的石墨烯作为导热填料修饰环氧树脂。通过优化石墨烯表面官能团的含量,提高复合热界面材料的热导率,并揭示官能团对其热导率产生影响的本质原因。进一步对所采用的石墨烯尺寸进行了优化,提高复合热界面材料在高温条件下热导率的稳定性。同时对所制备的样品的机械性能进行测试和优化,为实现石墨烯基复合热界面材料的实用化进一步丰富相关理论基础。

1 实验

1.1 试剂及原料

天然石墨购于 Alfa Aesar 公司;丙酮,十二烷基苯磺酸钠,高锰酸钾,浓硫酸,氢氧化钠,乙醇,双氧水,苯酚及五氧化二磷,均购于中国医药集团上海化学试剂公司和上海试剂厂;二氧化钛 P25 购

买于 Aladin 公司。样品制备及清洗均使用去离子水(电阻 $R > 18 \text{ M}\Omega$)。

1.2 方法

采用化学氧化还原法制备石墨烯。首先采用改进的 Hummer 法将天然石墨氧化成氧化石墨^[11-12]。然后将 80 mg 氧化石墨在不断搅拌的条件下加入到 300 mL 去离子水中,并加热至 98 °C。逐滴将 3 mL 的联脲滴入溶液中,保持温度并搅拌一定时间(1~12 h),完成氧化石墨的还原过程。将溶液进行真空抽滤,产物用去离子水清洗 3 次之后进行离心处理 15 min(转速 4 000~7 000 r/min,改变离心速率可实现对石墨烯片尺寸的调控),最后用去离子水清洗,得到石墨烯。

将制备的石墨烯分散于二甲基甲酰胺中并超声 10 min,将其倒入环氧树脂中搅拌 30 min~2 h,对石墨烯片的尺寸进行调控。为实现石墨烯在环氧树脂中的充分分散,采用超声波设备辅助搅拌。搅拌结束后,将复合物放入 110 °C 干燥箱中干燥 2 h,得到复合热界面材料。复合热界面材料中石墨烯的含量分别为 2%, 5%, 10%和 15%(质量分数,下同)。

1.3 表征方法

采用扫描电子显微镜(美国 FEISirion200)和透射电子显微镜(日本电子 JEOL JEM-2010HT)观察复合热界面材料的形貌。采用 X 射线光电子能谱(日本岛津 AXIS UltraDLD)表征石墨烯的还原程度。采用 Raman 光谱分析仪(德国 Bruker OpticsSenterra R200-L)石墨烯的尺寸。采用万能电子拉力机(美国 Instron 4465)测试复合热界面材料的机械性能(通过拉伸试验得到不同样品的应力-应变曲线,拉伸速率为 1 mm/min)。另外,复合热界面材料的热性能采用激光导热测试仪(美国 Anter FL4010)和差示扫描量热仪(德国 Netzsch DSC 204 F1)进行分析测试。热导率的具体计算采用下式:

$$K = \alpha \rho c_p \quad (1)$$

式中: K , α , ρ 和 c_p 分别代表复合热界面材料的热导率(W/(m·K)), 热扩散系数(m^2/s), 密度(kg/m^3)和比热容($\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$)。

2 结果与讨论

图 1 为加入石墨烯前后环氧树脂样品的扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)照片。由图 1 可以看到,纯环氧树脂的界面比较粗糙,存在许多小孔,大大影响了其热导率。而加入 10%的石墨烯后,界面变得平滑,表明石墨烯可以有效减少环氧树脂中的空隙,抑制热界面材料在固化过程中气泡的产生。

加入石墨烯后环氧树脂内部结构更加的紧密,有利于提高其热导率。从样品的 TEM 照片可以看到,石墨烯片均匀地分布在环氧树脂基体中,表明石墨烯和环氧树脂之间具有良好的润湿性。这种润湿性的起源是石墨烯表面的官能团(—OH, C=O, —OOH 等),这些官能团起着连接石墨烯层状碳结构和环氧树脂长链的作用。理论计算表明,石墨烯表面官能团的存在有利于减少石墨烯和环氧树脂之间声子态密度的差异,有利于提高热量运输的效率^[13–14]。另外,石墨烯修饰前后的环氧树脂的外观发生了明显变化,从亮黄色变成黑色,如图 1a 和 1b 的插图所示。

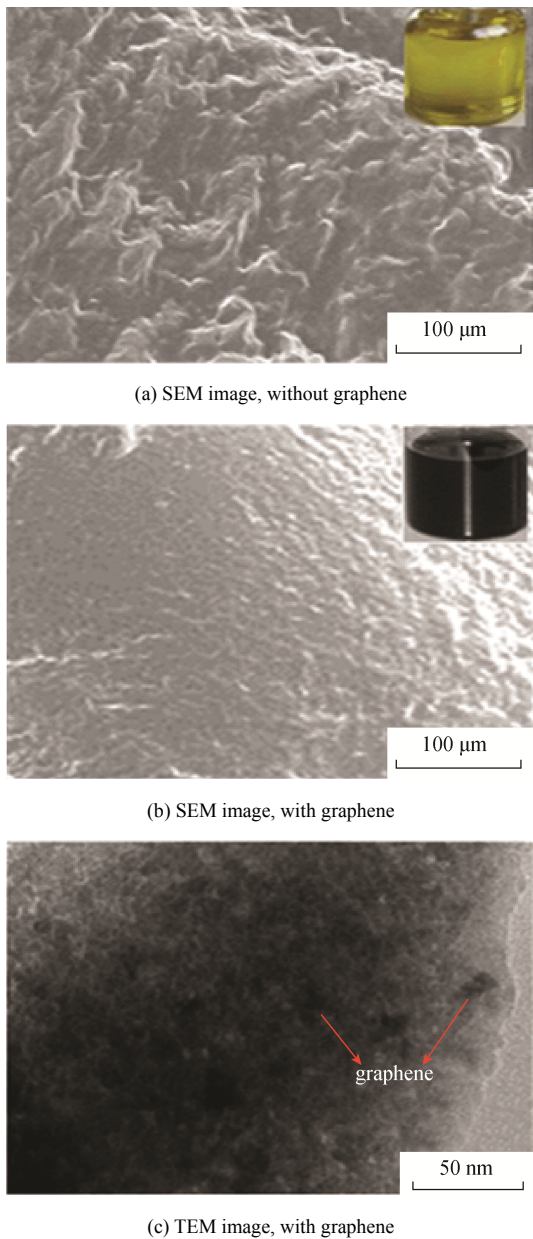
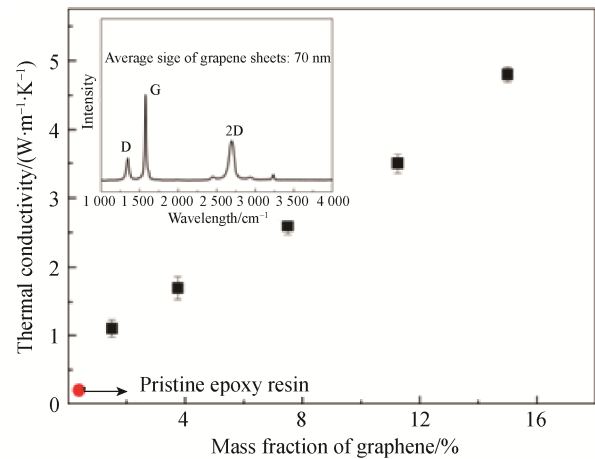


图 1 加入石墨烯前后的环氧树脂的扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)照片
Fig. 1 SEM and TEM images of epoxy resin without or with graphene

图 2 显示了石墨烯含量不同时复合热界面材料在室温下的热导率。由图 2 可见,样品的热导率值随着石墨烯含量的增加而增大。其中,当石墨烯的含量为 2% 时,复合热界面材料的热导率为 1.1 W/(m·K),是环氧树脂的本征热导率 [0.2 W/(m·K)] 的 5.5 倍。继续提高石墨烯的含量达到 15% 后,复合热界面材料的热导率高达 4.8 W/(m·K),增加幅度达到 23 倍。复合物热导率的显著提高首先归因于石墨烯的超高热导率,填料在复合物中建立了热量(声子)运输的快速通道。在加入石墨烯之前,环氧树脂是热运输的唯一通道,其热阻完全由环氧树脂决定。而加入石墨烯之后,复合热界面材料的热阻则由环氧树脂区域、石墨烯区域及两者的界面区域共同决定。因此,石墨烯和环氧树脂界面间良好的热接触也是使得产物具有高热导率的重要原因。



The insert shows the Raman spectrum and the derived size of graphene as Prepared.

图 2 不同石墨烯含量的复合热界面材料的热导率。插图为石墨烯的 Raman 光谱及计算的尺寸
Fig. 2 Thermal conductivities of thermal interface materials with various content of graphene

为验证上述观点,对石墨烯-环氧树脂界面的热接触进行了计算。根据 Balandin 的研究^[15],以石墨烯为填料时环氧树脂的热导率可通过下式计算:

$$K = K_g \left[\frac{2p(K_g - K_c) + 3K_c}{(3-p)K_g + K_c p + \delta K_g K_c p / H} \right] \quad (2)$$

式中: p 代表石墨烯在复合物中的体积百分数; K , K_g (5 000 W/(m·K)) 和 K_c (0.25 W/(m·K)) 分别代表复合热界面材料,石墨烯和环氧树脂的热导率; H 代表石墨烯的厚度; δ 代表复合热界面材料的界面接触热阻率,体现了石墨烯和环氧树脂界面之间热接

触的情况。考虑到石墨烯的尺寸和界面数量存在紧密关联,而总的界面热阻由界面数量决定,因此有必要测定所采用的石墨烯填料的尺寸。作为一种非破坏性的测试方法,Raman 散射光谱被广泛应用于表征石墨烯的厚度,尺寸和缺陷密度等。对于典型的碳材料,其 Raman 散射光谱上会出现 3 个峰,分别是 D 峰(缺陷引起)、G 峰(蜂巢结构的 sp^2 杂化的碳原子的振动模式引起)和 2D 峰(双声子散射引起,与缺陷无关)。其中,石墨烯的尺寸 L 可以根据 G 峰和 D 峰的积分强度之比 I_G/I_D 来确定:

$$L = \frac{43.5}{R} = 43.5 \times \frac{I_G}{I_D} \quad (3)$$

计算表明,所采用的石墨烯尺寸约为 70 nm。

为便于比较,以不同还原时间的石墨烯作为填料,根据同样品的热导率分别计算了复合热界面材料的界面接触热阻(图 3)。

比较计算所得的界面热阻率值可以发现,石墨烯和环氧树脂间界面处的热接触与石墨烯表面官能团的含量密切相关。这是因为,石墨烯的表面官能

团扮演桥梁作用,提升声子在两者界面处的输运,改善石墨烯和环氧树脂间的热接触。为验证这个观点,采用不同还原程度的石墨烯作为填料对环氧树脂进行改性。图 4 为还原时间不同的石墨烯的 X 射

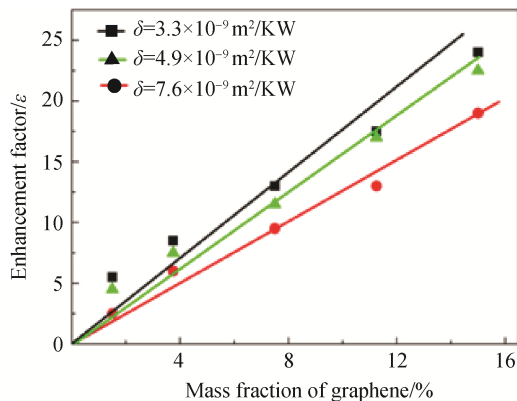
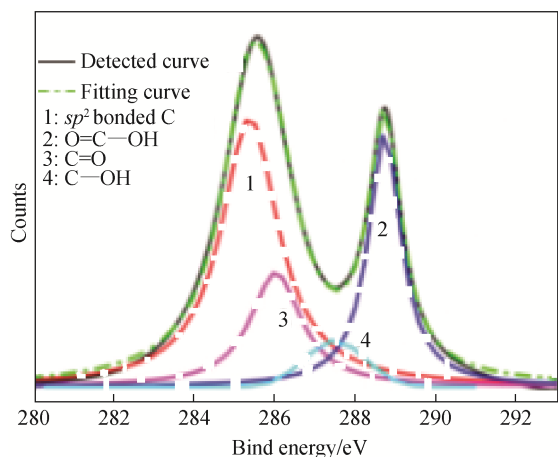
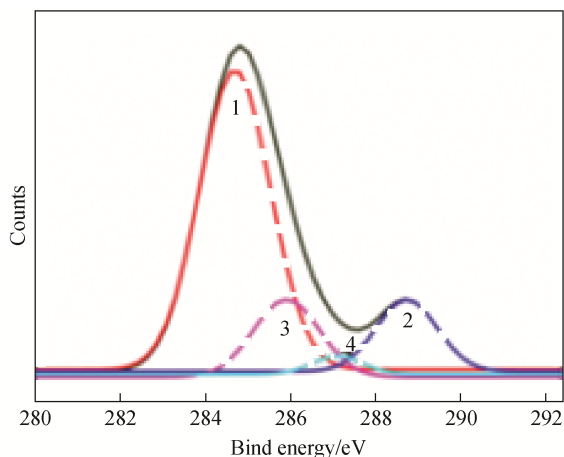


图 3 采用不同还原时间制备的石墨烯作为填料时,复合热界面材料的界面接触热阻率(δ)的计算值和拟合值

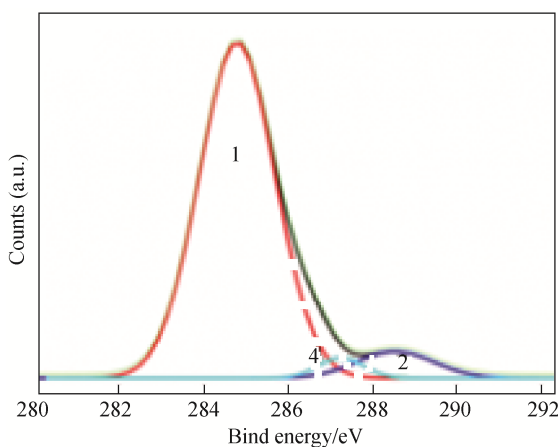
Fig. 3 Relationship between mass fraction of graphene and enhancement factors of thermal conductivity at calculated interface thermal resistance



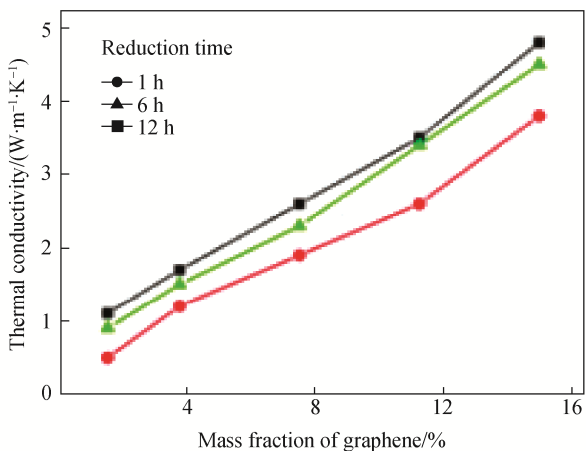
(a) Reduction time=0 h



(b) Reduction time=6 h



(c) Reduction time=12 h



(d) Thermal conductivity of graphene modified matrix

图 4 不同还原时间制备的石墨烯的 X 射线光电子谱(XPS)及以此为填料时复合热界面材料的热导率

Fig. 4 XPS spectra of graphene subjected to different reduction time and the thermal conductivities of grapheme modified matrix

线光电电子谱。由图 4 可见，所有样品的 XPS 谱上均都存在两个明显的特征峰，分别位于 284.6 和 288.9 eV 处。前一个峰是由零价的碳原子引起的，而在 288.9 eV 处的峰则来源于 HO—C=O 键中的碳原子^[14]。仔细拟合这两个峰后发现，在 C 1s 谱中还存在两个较弱的峰，分别是对应于 C—OH 和 C=O 键，分别位于 285.9 和 287.5 eV 处^[16]。随着还原时间的延长，可以看到由官能团引起的 XPS 峰的强度逐渐减弱，表明石墨烯中非零价的碳原子的比例逐渐降低。从图 4 的 C1s 峰的拟合结果可以知道，包含在官能团中的碳原子数量和 sp^2 杂化的零价碳原子数量的比例，由还原前的~1.00 左右下降到还原 12 h 后的 0.04。

从图 4d 可见，产物的热导率与石墨烯的还原程度密切相关。原子动力学模拟计算表明，石墨烯表面的官能团和有机物分子之间会产生强烈的耦合，可以减小 Kapitza 界面热阻值，和本实验结果一致。值得注意的是，石墨烯表面官能团的含量存在一个优化值。如果石墨烯表面残留的官能团数量太多，将严重影响石墨烯的完整性，进而影响石墨烯对其本征高热导率的保持能力，不利于复合热界面材料的热导性能的提高。同样地，如果还原时间过长，石墨烯表面的官能团数量不足，不能有效改善石墨烯和环氧树脂之间的热接触，同样不利于复合物的高热导率。实验发现，石墨烯的最佳还原时间为 6 h。

研究了复合物在高温下热导率的稳定性。实验发现，采用较小尺寸的石墨烯对提高产物热导率的稳定性有利。当环境温度由 20 °C 上升到 100 °C 时，以平均尺寸为 70 nm 的石墨烯作为填料的复合物，其热导率下降了 10.2%，而采用平均尺寸为 115 nm 的石墨烯作为填料的复合物的热导率下降了 19.6%。当石墨烯的含量一定时，石墨烯的数量与其尺寸密切相关，而石墨烯的数量会影响填料与载体间接触界面的面积。因此，环境温度对复合物的热导率变化的差异主要来源于各自界面热阻变化的差异。复合热界面材料的热阻主要由两类声子散射所引起：Umklapp 声子-声子(或者声子-缺陷)散射和 Kapitza 边界散射。根据 2 类声子散射的来源，前者将随着温度的升高而加强，后者则随着温度的升高而减弱^[17-18]。当采用尺寸较小的石墨烯作为填料时，温度升高导致 Kapitza 边界散射的减弱更加明显，补偿了部分 Umklapp 散射增强所导致热导率的下降。反之，如果采用尺寸较大的石墨烯片作为填料，复合热界面材料的热导率对温度升高更加敏感，下降较快。

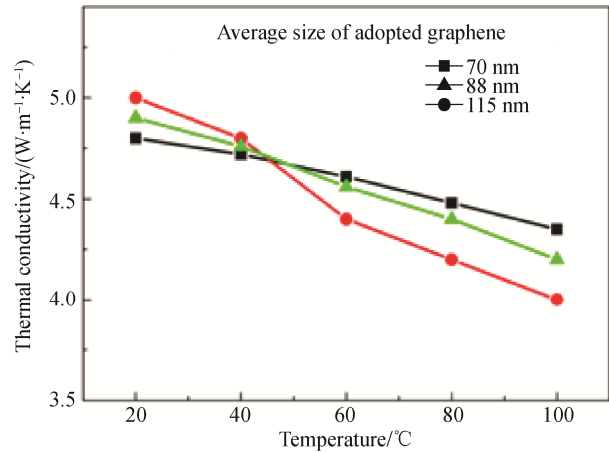


图 5 不同尺寸的石墨烯作为填料的复合热界面材料的热导率随温度的变化

Fig. 5 Temperature dependence of thermal conductivity of the thermal interface materials using graphene with different sizes

最后，对复合热界面材料的机械性能进行了测试。拉伸试验结果表明，采用尺寸较大的石墨烯作为填料有利于提高复合物机械性能。图 6 为填充不同尺寸的石墨烯的复合热界面材料的应力-应变曲线。图 6 显示，采用平均尺寸为 115 nm 的石墨烯作为填料时，复合热界面材料的极限拉伸强度增强因子是采用较小尺寸石墨烯(70 nm)时的 1.1 倍。这主要是因为大尺寸的石墨烯填料有利于保持其本征高机械性能，从而赋予复合物更好的机械表现。

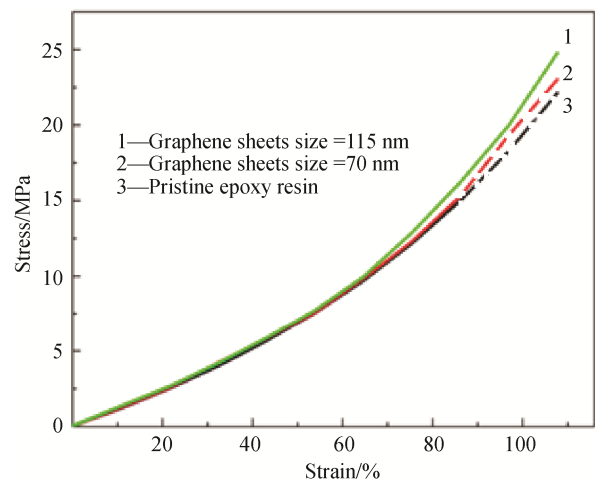


图 6 石墨烯尺寸对复合热界面材料机械性能的影响

Figure 6 Influence from the size of graphene sheets on the mechanical performance of the thermal interface materials.

3 结论

本文围绕石墨烯对环氧树脂热导性能的提高及

相关机理开展研究, 得到如下结论:

1) 石墨烯能显著提高环氧树脂的热导率。当石墨烯的含量为 15% 时, 在常温下复合热界面材料的热导率达到 $4.8 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 是本征环氧树脂热导率的 24 倍。

2) 石墨烯和环氧树脂的界面接触热阻率计算表明, 优化石墨烯表面官能团的含量能有效减小石墨烯和环氧树脂之间界面接触热阻率, 促使石墨烯和环氧树脂之间声子模式更加匹配。

3) 以尺寸较小的石墨烯为填料, 导致 Kapitza 散射的减小可以抵消部分 Umklapp 散射的增大, 有利于提高复合热界面材料在高温下热导率的稳定性。

4) 以较大尺寸的石墨烯为填料, 有利于复合物机械性能的提高。

参考文献:

- [1] LIN W, MOON K S, WONG C P. A combined process of in situ functionalization and microwave treatment to achieve ultrasmall thermal expansion of aligned carbon nanotube polymer nanocomposites: toward applications as thermal interface materials[J]. *Adv Mater*, 2009, 21(23): 2421–2424.
- [2] KAPPAGANTULA K, PANTOYA M L. Experimentally measured thermal transport properties of aluminum–polytetra fluoroethylene nanocomposites with graphene and carbon nanotube additives[J]. *Int J Heat Mass Transf*, 2012, 55: 817–824.
- [3] SIM L C, RAMANAN S R, ISMAIL H, et al. Thermal characterization of Al_2O_3 and ZnO reinforced silicone rubber as thermal pads for heat dissipation purposes[J]. *Thermo Chim Acta*, 2005, 430(1/2): 155–165.
- [4] JAGANNADHAM K. Thermal conductivity of copper–graphene composite films synthesized by electrochemical deposition with exfoliated graphene platelets[J]. *Metal Mater Trans B*, 2012, 43(2): 316–324.
- [5] GALLEGO M M, VERDEJO R, KHAYET M, et al. Thermal conductivity of carbon nanotubes and graphene in epoxy nanofluids and nanocomposites[J]. *Nanoscale Res Lett*, 2011, 6: 610–616.
- [6] SARVAR F, WHALLEY D C, CONWAY P P. Thermal interface materials—a review of the state of the art[C]//*Proc Electron Syst Integr Technol Conf(IEEE 1–4244–0553)* 2006, 2: 1292–1302.
- [7] PRASHER R S, CHANG J Y, SAUCIUC I, et al. Nano and micro technology–based next–generation package–level cooling solutions[J]. *Intel Tech J*, 2005, 9: 285–296.
- [8] FELBA J. *Thermally conductive nanocomposites*[M]. New York: Springer Science, 2010: 277–314.
- [9] SHAHI K M F, BALANDIN A A. Graphene–multilayer graphene nanocomposites as highly efficient thermal interface materials[J]. *Nano Lett*, 2012, 12(2): 861–867.
- [10] BONNET P, SIREUDE D, GARNIER B, et al. Thermal properties and percolation in carbon nanotube–polymer composites[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 91(20): 201910–201912.
- [11] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *J Am Chem Soc*, 1958, 80(6): 1339–1339.
- [12] WANG Y, LI Y M, TANG L H, et al. Application of graphene–modified electrode for selective detection of dopamine[J]. *Electron Chem Commun*, 2009, 11(4): 889–892.
- [13] KONATHAM D, STRIOLO A. Thermal boundary resistance at the graphene–oil interface[J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 95(16): 163105–163107.
- [14] SHENOGINA N, SHENOGIN S, XUE L, et al. On the lack of thermal percolation in carbon nanotube composites[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 87(13): 133106–133108.
- [15] BALANDIN A A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials[J]. *Nature Mater*, 2011, 10(8): 569–581.
- [16] TANG B, HU G X, GAO H Y. Application of graphene materials as filler to improve thermal transport property of epoxy resin for thermal interface materials[J]. *Int J Heat Mass Transfer*, 2015, 85: 420–429.
- [17] KONATHAM D, BUI K N D, PAPAVALASSILIOU D V, et al. Simulation insights into thermally conductive graphene–based nanocomposites[J]. *Mol Phys*, 2011, 109(1): 97–111.
- [18] GHOSH S, NIKA D L, POKATILOV E P, et al. Heat conduction in graphene: experimental study and theoretical interpretation[J]. *New J Phys*, 2009, 11(9): 095012–095020.