

液相剥离法制备石墨烯及在导热硅橡胶中的应用

史智慧^{1,2}, 李莹¹, 闫璐¹, 曹韞真¹

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 特种无机涂层重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 采用高速剪切机液相剥离法, 在胆酸钠的水溶液中将鳞片石墨剥离, 离心得到石墨烯分散液。AFM、TEM、Raman 表征结果发现, 剥离出的石墨烯厚度小于 4 层, 尺寸大约在 2~3 μm , 高质量缺陷少($I_D/I_G \approx 0.15$)。将石墨烯分散液冷冻干燥后与银粉共同添加到硅橡胶中, 制备出导热硅橡胶。利用稳态热流法测试导热硅橡胶的导热系数发现, 当添加 3vol% 石墨烯时, 复合材料的导热系数由未添加石墨烯时的 4.900 W/(m·K) 提高到 12.367 W/(m·K)。综上所述, 通过液相剥离法成功制备出缺陷较少的少层石墨烯, 能够与银粉协同提高导热硅橡胶的导热系数。

关键词: 液相剥离法; 石墨烯; 热导率

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Graphene: Prepared by High Speed Shearing-assisted Exfoliation and Application in Thermal Conductive Silicone

SHI Zhi-Hui^{1,2}, LI Ying¹, YAN Lu¹, CAO Yun-Zhen¹

(1. Key Laboratory of Inorganic Coating Materials CAS, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Graphene dispersion was produced by centrifugation after exfoliating the graphite in aqueous solutions containing sodium cholate as a surfactant with high speed shearing machine. The exfoliated graphene (thickness ≤ 4 layers) showing large lateral size of around 2-3 μm and high quality ($I_D/I_G \approx 0.15$) was characterized by atomic force microscopy (AFM), transmission electron microscopy (TEM), and Raman spectroscopy. After freeze drying, Graphene was added in the silver-silicone rubber to produce a hybrid graphene-metal thermal conductive silicone rubber, and steady-state heat flow method was applied to study the thermal conductivity of the composite. It was found that as filler loading fraction of graphene increased from 0 to 3vol%, thermal conductivity of silver-silicone rubber dramatically improved from 4.9 W/(m·K) to 12.367 W/(m·K). This result suggests that little-defect graphene with few layers prepared by exfoliating can significantly enhance the thermal conductivity of silicone rubber by synergy effect when combined with silver powder.

Key words: liquid exfoliation ; graphene ; thermal conductivity

导热硅橡胶在电子元件散热领域应用广泛, 它可以填充在电子元件与散热器之间, 使电子元件产生的热量更快速地传递到散热器, 而硅橡胶基体中由于没有自由电子或较为有序的晶体结构, 使其不能有效地进行热传导, 导热系数一般只有 0.12~0.20 W/(m·K), 因此一般在有机硅基础胶中加入高导热填料来提高

其导热率^[1]。Zhou 等^[2]通过填充不同粒径的 Al_2O_3 , 使硅橡胶的热导率提高到 1.45 W/(m·K); Ji 等^[3]填充 55vol% 低温等离子改性后的 BN, 使硅橡胶导热系数达到 2.40 W/(m·K)。但是随着芯片的集成度不断提高和功耗密度不断增大, 传统的导热填料如 Al_2O_3 、BN 已不能满足现在市场对热管理材料的要求。并且

电子产品微型化、轻型化以及高效化发展使散热问题更加严峻,需开发导热性能更加优异的散热材料来解决散热问题^[4-6]。

石墨烯具有良好的电学与光学性能,单层厚度仅为 0.335 nm, 热导率为 5000 W/(m·K), 室温下电子迁移率高达 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ^[7-9]。将其作为纳米增强组分加入聚合物中,可以有效改善聚合物的机械、电、热等性能,已成为聚合物基纳米复合材料研究的热点。但是,目前应用于复合材料填料的石墨烯^[10-16], 大多数是采用氧化还原法制备。该方法虽然能够大规模工业化生产石墨烯,但是制备的石墨烯结构破坏较严重,使石墨烯的各种优异性能大打折扣。而机械剥离法,虽然理论上可以制备无缺陷高品质石墨烯,但产量却非常低。化学气相淀积法能够制备大面积石墨烯,但是薄膜的分离和转移工艺难度很大,且多用于微电子产业。因此发展一种可以大量制备高性能石墨烯的新方法尤为重要。Coleman 等^[17]发现,在特定溶剂中,通过超声波剥离可直接制备高品质石墨烯,是一种有望规模化生产高质量石墨烯的方法。

银粉的导热系数为 427 W/(m·K), 是一种很好的非绝缘的导热填料。Cui 等^[18]向环氧树脂中添加 85wt%球状银粉,导热系数增加到 6~7 W/(m·K)。但是银粉由于还原性较强,在加温固化过程中表面容易生成一层氧化银,而氧化银的电阻是银粉的 6×10^6 倍,这就大大增加了界面热阻,从而影响银粉作为高导热填料的导热效率。YANG 等^[19]对银粉进行碘处理,发现银粉表面形成了许多不稳定存在的 Ag/AgI 纳米团簇,固化前后电阻降低了 60%, 并且 Ag/AgI 纳米团簇中的纳米银颗粒比大块银粉具有更强的还原性,在固化过程中优先被氧化,阻止了银粉表面的氧化,因此增强了银粉表面活性,并显著降低了界面热阻。因此,将经过碘处理的银粉作为主要导热填料,并利用石墨烯作为增强组分,有望制备出性能优异的导热复合材料。

本工作首先通过液相剥离法制备高质量的少层石墨烯,并对其结构、形貌进行表征;然后将石墨烯与经过碘处理的银粉作为填料制备导热硅橡胶复合材料,并探究不同体积分数的石墨烯对复合材料热导率的影响,为制备高导热系数的导热硅橡胶提供实验与理论研究基础。

1 实验方法

1.1 实验原料

天然鳞片石墨, 300 目, 南京先丰纳米有限公司

生产; 水合胆酸钠(SC), Aladdin 公司生产; 乙烯基聚二甲基硅氧烷、氢基聚二甲基硅氧烷、铂催化剂, Sigma-Aldrich 公司生产; 片状银粉(SF-107), 昆明诺曼电子材料公司生产; 碘、乙醇, 上海国药化学试剂有限公司生产。

1.2 液相剥离石墨烯

首先在烧杯中加入 600 mL 去离子水, 9.00 g 鳞片石墨, 0.06 g 胆酸钠; 然后将混合液在冰水浴中以剪切机 6000 r/min 的转速高速剪切 6 h, 每隔 30 min 移动一下烧杯位置, 得到石墨烯的分散液; 最后取分散液以 8000 r/min 的速度在 SIGMA 3-30K 高速离心机离心分离 30 min, 取上层清液, 冷冻干燥成石墨烯粉末。

液相剥离石墨烯所使用的高速剪切设备为 Silverson model L5M, 图 1(a-c)为高速剪切机及其转头的照片, 定子与转子之间有 200 μm 的间隙, 在高速剪切过程中, 鳞片石墨在其中不断被减薄, 高速离心最终得到如图 1(d)所示的石墨烯分散液。

1.3 石墨烯/银粉硅橡胶复合材料的制备

称取一定量的银粉, 在乙醇中超声 2 h 后过滤, 然后称取碘粒(银粉与碘的质量比为 100 : 0.2), 并溶于乙醇中, 将碘液逐滴加入银粉中, 机械搅拌 1 h 后, 50℃烘干, 密封保存在阴暗处。将烘干的经过碘处理后的银粉与石墨烯粉末用研钵研磨均匀, 取 5.24 g 硅橡胶 A 组分, 用移液管滴入 20×10^{-6} 的铂催化剂, 真空行星搅拌混合 20 min, 加入 4.76 g 硅橡胶 B 组分, 真空搅拌 20 min, 将石墨烯、银粉混合后的填料分批加入硅橡胶中, 真空搅拌。将物料转移到模具中, 3 kN 真空干压 1 h 后置于烘箱中 150℃固化 1 h。

1.4 石墨烯/银粉硅橡胶复合材料的表征

利用激光共焦拉曼光谱仪(Horiba Lab-Ram iHR550, 波长为 632.8 nm, 测量波数范围 1000~3000 cm^{-1} , 步幅 10 cm^{-1}/s 。)对样品进行拉曼光谱测试。利用扫描电子显微镜(HITACHI S-3400N)、透射电子显微镜(JEOL JEM-2100)对样品的形貌和结构进行观察。利用 BRUKER Dimension Icon 原子力显微镜对石墨烯的厚度和二维尺寸进行表征, 测量模式为轻敲模式, 扫描范围为 20 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$, 分析软件为 Nanoscope Analysis 1.5。利用导热系数测试仪(台湾瑞领 LW9389 导热仪, 测试标准 ASTM D5470)测试样品的导热系数, 每种样品测试 3 个不同的厚度拟合出导热系数。

2 结果与讨论

2.1 石墨烯的表征

采用 TEM 对石墨烯在溶剂中分散形态和结构进行分析,在测试过程中,将稀释一定倍数的石墨烯分散液沉积在铜网上,并在自然环境中干燥。图 1(e)为液相剥离并经冷冻干燥得到的石墨烯粉末的 TEM 照片,图 1(f)是对应红色区域的电子衍射图案,标记的衍射区域衬度较弱,可判断该处的石墨烯层数较少,但确切的层数却难以分辨,颜色较深区域的石墨烯有一定程度的折叠,对选区进行电子衍射分析表明,清晰地显示出石墨烯的六角形衍射几何,且没有向环扩展的趋势,可知衍射区域为制备良好的石墨烯晶体,最内层衍射强度较次内层大很多,这是单层石墨烯的特征。

为了进一步分析制备的少层石墨烯的剥离程度,采用原子力显微镜轻敲模式进行研究。在制备样品过程中,先将石墨烯分散液稀释至近乎透明,再将其沉积在新鲜云母片上,室温下自然干燥后进行测试。图 1(g, h)是液相剥离得到的石墨烯 AFM 图片及其高度轮廓,从图中可以看出,在 $10\ \mu\text{m}\times 10\ \mu\text{m}$ 的扫描范围内,分布了几十片石墨烯,平均尺寸约为 $2\ \mu\text{m}$,大小比较均匀,图中白色小点为分散液烘干后残留的胆酸钠晶体。图 1(h)为三片石墨烯的厚度图,可以看出厚度约为 $0.6\ \text{nm}$,这是由于在自然环境下挥发溶剂,可能会导致石墨烯片与基底之间吸收少部分水或残留少量的溶剂分子,使测试的石墨烯厚度有所增加,这与文献中报道的胆酸钠溶液剥离得到的单层石墨烯厚度一致^[16]。为了进一步分析液相剥离法制备剥离产物的真实组成与结构,在石墨烯 AFM 图片中对 60 片石墨烯片进行统计整理,图 1(i, j)为石墨烯片平均厚度和大小的分布直方图,由图可知,石墨烯片的厚度在 $0.6\sim 3.0\ \text{nm}$ 之间,约 1~4 层,尺寸在 $0.5\sim 3.0\ \mu\text{m}$ 之间。结果表明,实验通过液相剥离法成功制备了少层甚至单层石墨烯。

由图 2 中可见,石墨烯样品分别在 1355 、 1590 和 $2700\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了 D 峰、G 峰和 2D 峰。D 峰为布里渊区的边界模,它的出现可能是由于经过剧烈的剪切过程后石墨烯片层内的碳原子杂化状态发生了变化,即石墨烯片层内部分碳原子由 sp^2 杂化状态转变为 sp^3 杂化状态导致 sp^2 区域减少而造成的。G 峰产生于 sp^2 碳原子的面内振动,是与布里渊区中心双重简并的 iTO 和 iLO 光学声子相互作用产生的,

具有 E_{2g} 对称性,是单层石墨烯中唯一的一个一阶拉曼散射过程。2D 峰是与 K 点附近的 iTO 光学声子发生两次谷间非弹性散射产生的,拉曼位移约为 D 峰的 2 倍,但它的产生与缺陷无关,并非 D 峰的倍频信号。据文献报道,单层石墨烯的 2D 峰强度大于 G 峰,并具有完美的单洛伦兹峰形,随着层数的增加 2D 峰的半峰宽增大并向高波数位移(蓝移),而图中得到的 Raman 峰形与文献中报道的 3~4 层石墨烯一致,这可能是干燥过程中石墨烯有一定团聚造成的^[20]。D 峰与 G 峰的强度比是表征石墨烯缺陷密度的重要参数, $I_D/I_G\approx 0.15$,表明通过高剪切过程剥离得到的石墨烯的结构保存较完整,含有很少的缺陷。

2.2 碘处理前后银粉的 SEM 及 EDS 表征

图 3 为碘处理前后片状银粉的 SEM 照片,从图中可以发现,碘处理前片状银粉表面光滑,表面无明显颗粒存在,片状银粉按照质量比 ($\text{Ag}:\text{I}_2=500:1$) 处理后,在其表面形成了纳米团簇。对这些纳米团簇进行 EDS 分析,发现纳米团簇内 Ag 与 I 的比值不同,由于 AgI 不稳定,见光易分解为纳米银颗粒,从而形成 Ag/AgI 纳米团簇,它比大块银粉具有更强的还原性,能够在加热固化过程中优先与氧气反应,阻止银粉表面的氧化,进而降低界面热阻,改善银粉表面活性。

2.3 石墨烯添加量与硅橡胶复合材料导热系数的关系

目前国内测试导热硅胶大多根据美国 ASTM D5470 标准测定,该标准适用于厚度在 $0.02\sim 10.00\ \text{mm}$ 间的均相材料的热阻测试。研究表明,试样热阻与热流流过的距离(即试样的厚度)成比例,测试一系列不同厚度试样的热阻,然后以热阻对试样厚度作图,拟合直线的斜率倒数可得到试样的热导率。本工作测试了同一配方三种不同厚度试样的热阻,进而得到试样的热导率。

将经过碘处理的银粉作为填料,制备出一系列不同体积分数的导热硅橡胶,并测试复合材料的热导率。从图 4 (a)中可以发现,当银粉的填充比例从 25vol% 增加到 35vol% 时,硅橡胶的导热系数由 $1.20\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 增大到 $4.99\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。刚开始,导热系数增长比较缓慢,但当银粉填充比例达到 30vol% 后,导热系数增长幅度变大,这表明银粉填充比例在 30vol% 时,导热网络开始逐渐形成,因此导热系数增长幅度变大。继续添加银粉,胶体粘度急剧增加,不能够完全固化,因此银粉最优的填充比例定为 35vol%。

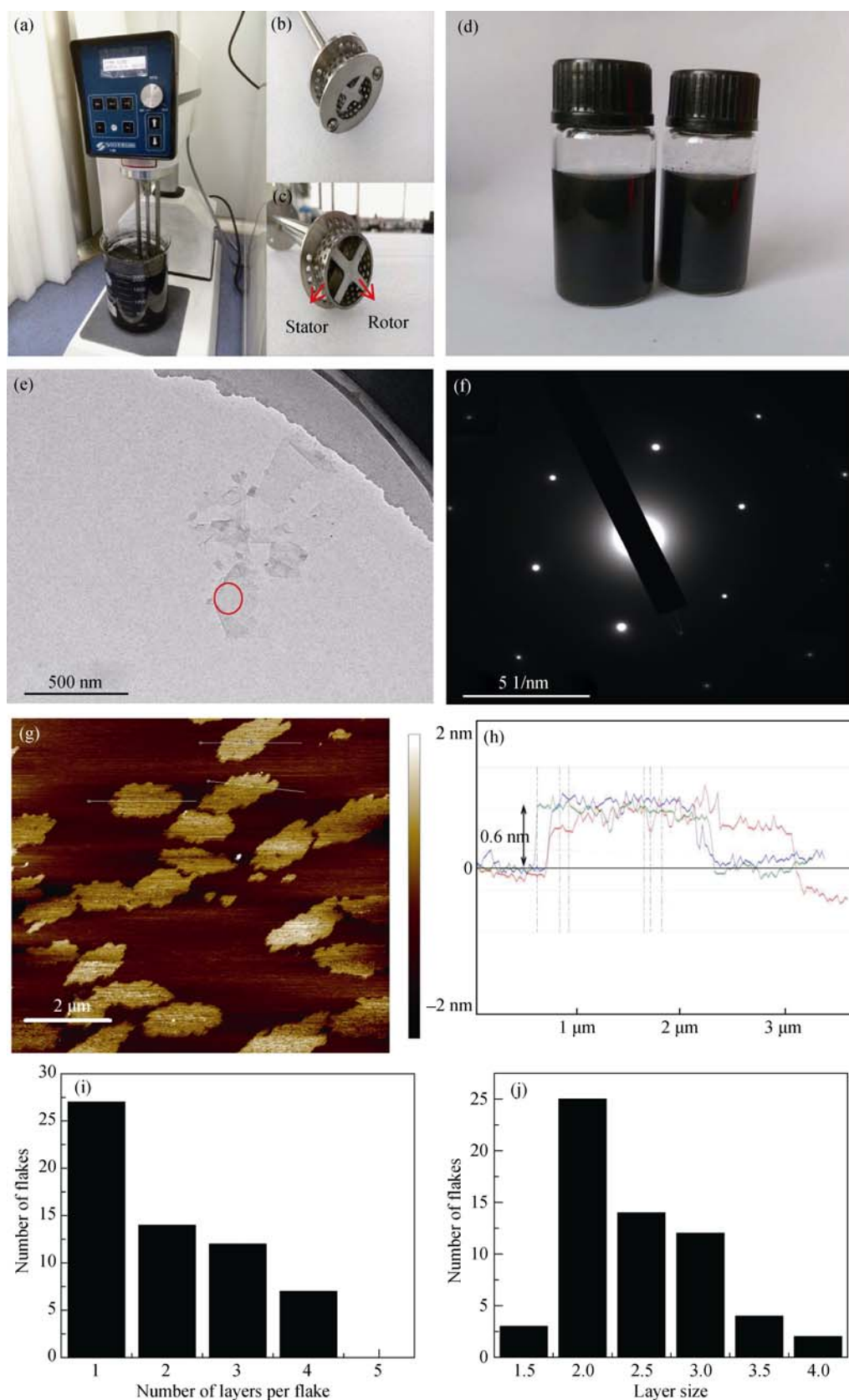


图 1 (a~c)高速剪切机及其转头实物图, (d)离心得到的石墨烯分散液照片, (e~f)石墨烯的 TEM 照片及局部电子衍射图; (g~h)液相剥离得到的石墨烯 AFM 及其高度轮廓, (i~j)石墨烯片厚度和横向尺寸的分布直方图

Fig. 1 (a~c) A Silverson model L5M high-shear mixer with mixing head in 2l beaker of graphene dispersion; (d) Graphene dispersion produced by shear exfoliation; (e~f) TEM image of individual nanosheets and its electron diffraction pattern; (g~h) AFM height profiles of graphene dispersion(10 μm×10 μm); (i~j) Histogram of number of layers and lateral size of graphene flakes

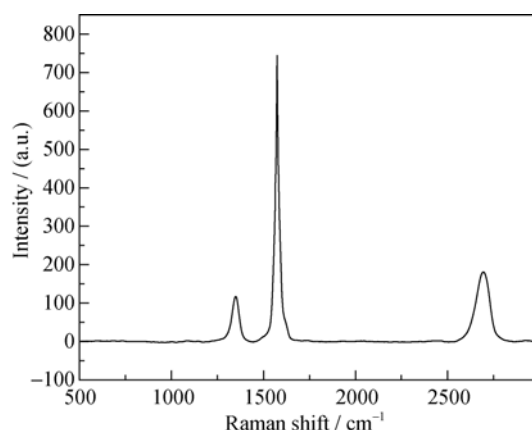


图2 冷冻干燥后的石墨烯的拉曼光谱图

Fig. 2 Raman spectrum of graphene after freeze drying

将上述通过液相剥离法得到的少于4层、尺寸在2~3 μm 的石墨烯粉末添加到银粉硅橡胶中。从图4(b)中可以发现,当石墨烯添加量分别为0、0.4vol%、1vol%、2vol%、3vol%时,复合材料的热导率分别为4.991、8.299、10.192、11.73、12.367 W/(m·K)。相对于银粉硅橡胶复合材料的热导率分别提高了1.66倍、2.04倍、2.35倍、2.48倍。

单一碘处理银粉作为导热填料,导热通路在体积分数为35vol%时逐渐形成,从图4(b)可知,石墨

烯的添加显著地提高了复合材料的热导率。添加0.5vol%石墨烯时,硅橡胶导热率增长幅度较大,但添加1vol%、2vol%时,硅橡胶的导热率增长幅度变小,而添加3vol%后,导热率增长又逐渐趋向于缓慢。这可能是由于单独添加35vol%碘处理银粉时,石墨烯大的比表面积及本身的褶皱结构,使其与基体的接触面积增大,进而降低了界面热阻,加入少量的石墨烯有助于桥接银粉,彼此形成有效的导热通路,因此导热率增长幅度较大。而随着体系中导热通路的形成,继续添加石墨烯效果不太明显,导热率增长幅度相对缓慢。

Wang等^[21]采用非平衡分子动力学模拟方法研究了石墨烯/聚乙烯纳米复合材料的界面导热性能,主要考察了石墨烯层数、尺寸对界面热阻的影响,研究结果表明:随着石墨烯层数的增加,界面热导下降,界面热导随着石墨烯尺寸的增大而逐渐增大。在单层石墨烯中声子的传输模式为弹道声子模式,声子之间碰撞较少,但对于多层石墨烯,声子会与层间的粒子发生碰撞散射,同时多层石墨烯之间存在声子的倒逆散射,所以导致石墨烯的热导率下降,并且随着石墨烯层数的增加,声子散射越多,热导率下降就越多。随着石墨烯尺寸的增大,石墨

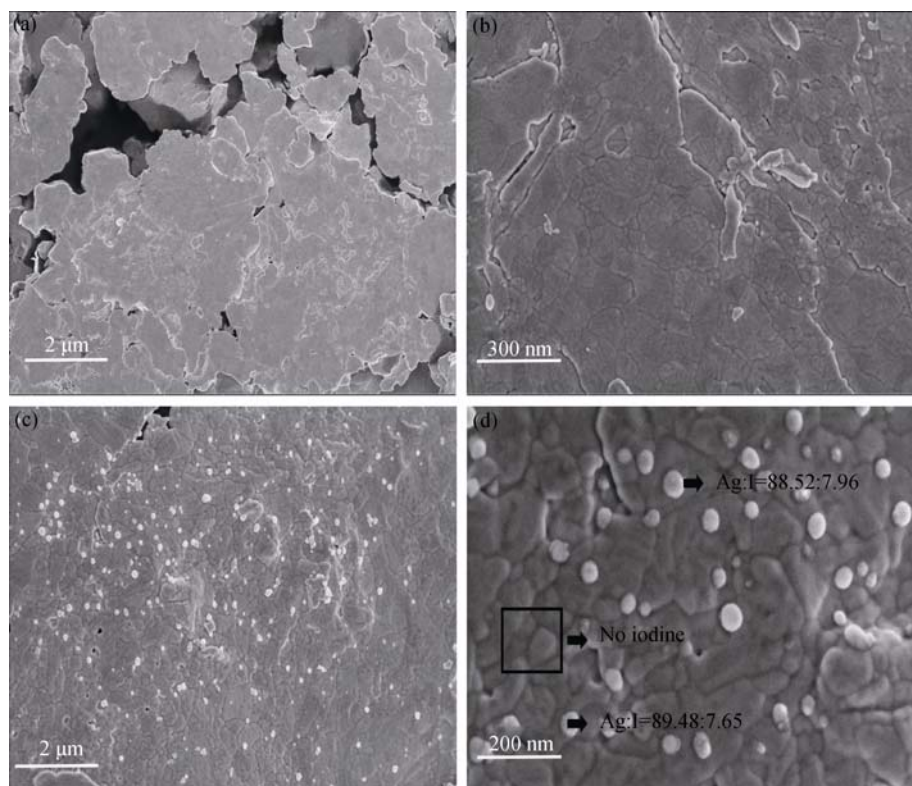


图3 碘处理前(a~b)和后(c~d)片状银粉的SEM照片

Fig. 3 SEM images of the silver microflake samples before (a-b) and after (c-d) iodine modification

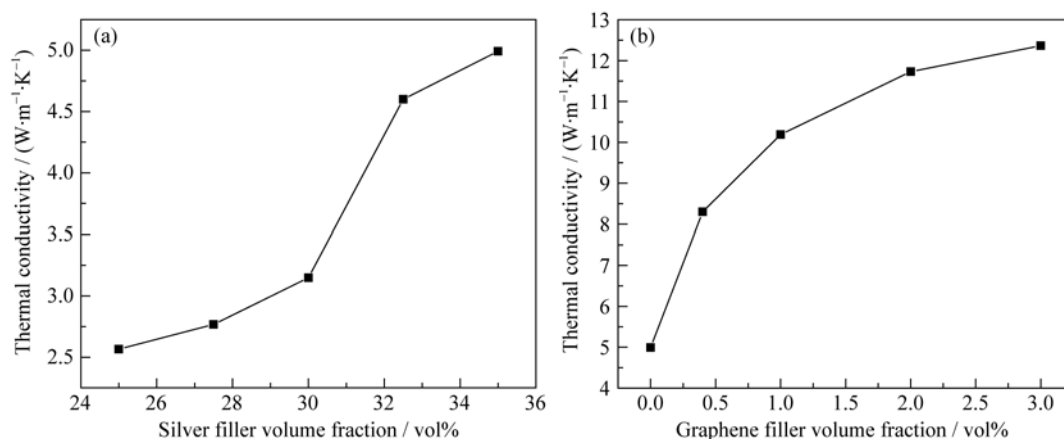


图 4 银粉添加量与硅橡胶复合材料(a)和石墨烯添加量与银粉硅橡胶复合材料(b)导热系数关系图

Fig. 4 Thermal conductivity of the samples vs various silver filler loadings (a) and the samples vs various graphene filler loadings (b)

烯中长波长声子逐渐被引发, 在更低的振动频率范围内产生了新的振动模式, 并与高分子原子的振动模式产生进一步的叠加, 使得界面热导逐渐增大。

3 结论

通过高速剪切作用, 在胆酸钠的水溶液中从鳞片石墨成功剥离出结构较为完整、尺寸均匀的单层(或数层)石墨烯, 冷冻干燥后添加到银粉硅橡胶中, 与碘处理后的银粉协同增强了复合材料的导热系数。当添加体积分数为 3vol% 的石墨烯时, 复合材料的导热系数增大了 2.48 倍, 导热系数达到 $12.367 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 说明液相剥离法制备得到的石墨烯具有良好的导热性能, 在导热复合材料中有很好的应用前景。

参考文献:

- [1] SHIT SUBHAS C, SHAH PATHIK. A review on silicone rubber. *National Academy Science Letters*, 2013, **36**(4): 355–365.
- [2] ZHOU WEN-YING, QI SHU-HUA, TU CHUN CHAO. Effect of the particle size of Al_2O_3 on the properties of filled heat-conductive silicone rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, **104**(2): 1312–1318.
- [3] JI TUO, ZHANG LI-QUN, WANG WEN-CAI, *et al.* Cold plasma modification of boron nitride fillers and its effect on the thermal conductivity of silicone rubber/boron nitride composites. *Polym. Compos.*, 2012, **33**(9): 1473–1481.
- [4] KONG S M, MARIATTI M, BUSFIELD J. Effects of types of fillers and filler loading on the properties of silicone rubber composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2011, **30**(13): 1087–1096.
- [5] CHUNG D. Thermal interface materials. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2001, **10**(1): 56–59.
- [6] SIM L C, RAMANAN S, ISMAIL H, *et al.* Thermal characterization of Al_2O_3 and ZnO reinforced silicone rubber as thermal pads for heat dissipation purposes. *Thermochimica Acta*, 2005, **430**(1): 155–165.
- [7] CASTRO NETO, GUINEA F, PERES N M R, *et al.* The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 2009, **81**(1): 109–162.
- [8] BALANDIN ALEXANDER A, GHOSH SUCHISMITA, BAO WEN-ZHONG, *et al.* Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters*, 2008, **8**(3): 902–907.
- [9] 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.
- [10] KROTO H W, HEATH J R, O'BRIENS C, *et al.* C-60- buckminsterfullerene. *Nature*, 1985, **318**(6042): 162–163.
- [11] EIZENBERG M, BLAKELY J M. Carbon monolayer phase condensation on Ni(111). *Surface Science*, 1979, **82**(1): 228–236.
- [12] BERGER C, SONG Z, LI T, *et al.* Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**(52): 19912–19916.
- [13] BERGER CLAIRE, SONG ZHI-MIN, LI XUE-BIN, *et al.* Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, 2006, **312**(5777): 1191–1196.
- [14] STANKOVICH S, PINER R D, CHEN X, *et al.* Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). *Journal of Materials Chemistry*, 2006, **16**(2): 155–158.
- [15] STANKOVICH SASHA, DIKIN DMITRIY A, PINER RICHARD D, *et al.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 2007, **45**(7): 1558–1565.
- [16] HERNANDEZ Y, NICOLOSI V, LOTYA M, *et al.* High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotechnology*, 2008, **3**(9): 563–568.
- [17] PATON KEITH R, VARRLA E, BACKES C, *et al.* Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nature Materials*, 2014, **13**(6): 624–630.
- [18] CUI H W, FAN Q, LI D S, *et al.* Formulation and characterization of electrically conductive adhesives for electronic packaging. *Journal of Adhesion*, 2013, **89**(1): 19–36.
- [19] YANG CHENG, XIE YU-TAO, YUEN MATTHEW MING-FAI, *et al.* silver surface iodination for enhancing the conductivity of conductive composites. *Advanced Functional Materials*, 2010, **20**(16): 2580–2587.
- [20] LOTYA MUSTAFA, KING PAUL J, KHAN UMAR, *et al.* High-concentration, surfactant-stabilized graphene dispersions. *ACS Nano*, 2010, **4**(6): 3155–3162.
- [21] WANG JIAN, MIAO RUI-ZHEN, ZHAO GUI-ZHE, *et al.* Interface heat conductance performance of graphene/PE: a molecular dynamics simulation. *Journal of Molecular Science*, 2016, **32**(2): 156–161.