

三维石墨烯/环氧树脂复合材料导热特性研究

孙颖颖¹ 陈 林^{1*} 杜小泽¹ 林 俊²

(1. 电站设备状态监测与控制教育部重点实验室(华北电力大学), 北京 102206;

2. 华北电力大学可再生能源学院, 北京 102206)

摘 要 三维石墨烯具有高孔隙率、高热导率和良好的热稳定性等优点。提出利用三维石墨烯形成的连续“导热链”填充环氧树脂从而改善环氧树脂传热性能的方法, 通过化学氧化还原法制备了三维石墨烯, 进而采用浇注法制备三维石墨烯/环氧树脂复合材料。实验测试了导热性能、比热容和玻璃化转变温度等热物性参数。结果表明: 三维石墨烯可大幅度提高环氧树脂的导热性能。在三维石墨烯的质量分数为 3% 时, 环氧树脂的热导率提高近 7 倍。研究结果为三维石墨烯在导热复合材料领域的应用提供了实验依据。

关键词 三维石墨烯, 环氧树脂, 复合材料, 热导率

Thermal property research of three-dimensional graphene/epoxy composite

Sun Yingying¹ Chen Lin¹ Du Xiaozhe¹ Lin Jun²

(1. Key Laboratory of Condition Monitoring and Control for Power Plant Equipment

(North China Electric Power University), Ministry of Education, Beijing 102206;

2. School of Renewable Energy, North China Electric Power University, Beijing 102206)

Abstract Graphene has many fascinating properties such as high specific surface area, high thermal conductivity and good thermal stability. Three-dimensional graphene film (3D-GF) consists of an interconnected network of graphene, not only having the fascinating properties of graphene, but also forming the continuous fast transport channel of heat. The method of using 3D-GF to improve the thermal properties of epoxy resin was proposed. 3D-GF was simply prepared by chemical oxidation and thermal reduction, and then, 3D-GF/epoxy composites were prepared by casting process. The thermal properties of pure epoxy resin and its composites such as the thermal conductivity, specific heat capacity and glass transition temperature were measured. It is found that 3D-GF substantially improved thermal properties of epoxy resin. Even if the mass fraction of 3D-GF was as low as ~3 wt%, the thermal conductivity of 3D-GF/epoxy can reach 1.245 W/(m·K), which was nearly 7 times higher than the pure epoxy resin. Besides, 3D-GF improved the heat capacity of epoxy resin, and reduced the glass transition temperature of epoxy resin. This study provided experimental support for large scale preparation of 3D-GF and application of 3D-GF in the field of thermally conductive composites.

Key words three-dimensional graphene, epoxy, composite, thermal conductivity

环氧树脂是导热聚合物基复合材料中常用的基体之一, 具有粘结强度高、介电性能良好、固化收缩率小、制品稳定性好、硬度高、耐腐蚀及易加工等优点, 广泛应用于航空航天、电子电器、建筑和封装等领域。但是, 环氧树脂的导热性能差, 限制了其在导热领域的发展。石墨烯是一种纳米片状材料, 由 sp^2 碳原子以蜂巢晶格构成二维单原子层结构^[1], 具有众多优良的物理性质, 如: 巨大的电子迁移

率^[2]、极高的热导率^[3]、突出的力学性能^[4]等。研究表明, 石墨烯可以提高多种聚合物的热性能^[5-6], 且具有良好的成型加工性, 在改善聚合物复合材料导热性能方面非常具有潜力。

化学氧化还原法^[7]是目前应用最为广泛的制备石墨烯的方法之一。该方法制备流程简单, 可以用于石墨烯的大规模生产, 已被广泛用于导热复合材料的研究与加工, 如微型电子设备^[8]、热界面材料^[9]

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)(2015CB251503); 国家自然科学基金(51406052); 中央高校基本科研业务费专项资金项目(2015XS85)

作者简介: 孙颖颖(1991-), 女, 博士研究生, 主要研究方向为导热高分子复合材料。

联系人: 陈林, 副教授。

等。但化学氧化还原法制备的石墨烯本身存在缺陷,石墨烯与基材之间存在界面热阻,导致复合材料的导热性能并不理想。三维石墨烯利用石墨烯之间的范德华力和 π - π 作用力而堆积起来,在微观上呈现多孔纳米结构,继承了石墨烯和多孔纳米材料高比表面积、高孔隙率、高电导率、高热导率和热稳定性等优点,近年来受到极大关注。2011 年,Chen 等^[10]通过化学气相沉积法以泡沫镍为基底制备得到三维石墨烯,并研究了三维石墨烯/聚(二甲基硅氧烷)复合体系的导电性能,发现三维石墨烯极大地提高了聚(二甲基硅氧烷)复合材料的电导率。随后,相关的研究还发现其具有优良的吸附和储能特性^[11-13]。但是目前,对于三维石墨烯在增强聚合物导热性能方面的研究还不多见。

对于复合材料而言,填料在基体中形成有效的“导热链”一直被认为是提高其热导率的有效方式^[14],三维石墨烯独特的三维多孔纳米结构可以促进导热网络的形成,为探索高导热的石墨烯/环氧树脂复合材料提供了新的方法。本研究采用简单的化学氧化还原法得到三维石墨烯,进而通过浇注的方式制备三维石墨烯/环氧树脂复合材料。以此为对象,研究了三维石墨烯对环氧树脂的导热性能、比热容和玻璃化转变温度的影响。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

环氧树脂(E-51),江苏三木集团公司;其他试剂均为市售。

水平管式炉((STF-1200X 型),合肥科晶材料技术有限公司;X 射线衍射仪(XRD,Bruker D8 Advance 型),德国 Bruker 公司;冷场发射扫描电镜(SEM,SU8010 型),日本日立公司;透射电子显微镜(TEM,JEM-2100 LaB₆ 型),日本电子株式会社;差示扫描量热仪(DSC,NETZSCH-DSC 404C 型)、激光导热分析仪(LFA,NETZSCH-LFA 447 NanoFlash 型),德国 NETZSCH 公司。

1.2 实验方法

以 Hummers 法^[15]和热还原法^[16]为基础制备三维石墨烯。三维石墨烯/环氧树脂复合材料的完整制备过程如图 1 所示。

1.2.1 Hummers 法制备氧化石墨烯

首先,在 0~4℃ 冰盐浴下,向 1000mL 三口烧瓶中依次加入 100mL 98% 浓硫酸和 3g 天然石墨(图 1 中 a),搅拌 10min;再加入 3g 硝酸钠,搅拌

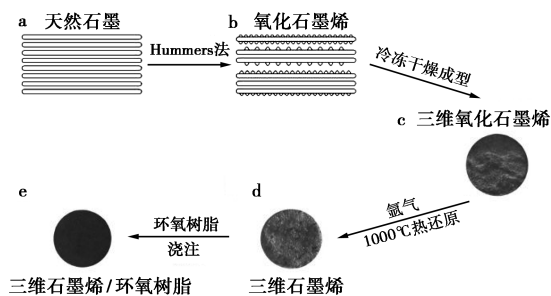


图 1 三维石墨烯/环氧树脂复合材料的制备过程

5min;随后,加入 12g 高锰酸钾,搅拌 2h,搅拌速度均为 300r/min 左右。然后,将三口烧瓶移至温度为 35~36℃ 的水浴缸中,反应 40min 以后,在冰浴下,向烧瓶中加入 138mL 室温去离子水,溶液变为深棕色。随后,立刻将三口烧瓶移入 98℃ 的高温水浴缸里,继续搅拌 20min,溶液逐渐变为亮黄色。待溶液自然降温后加入 350mL 40~50℃ 去离子水和 70mL 双氧水,搅拌 1h。在热状态下抽滤反应液,先用盐酸溶液洗 3 次,使用氯化钡溶液检测滤液中是否有硫酸根离子;再用甲醇溶液洗 3 次;最后,用去离子水洗 2 次得到深棕色的氧化石墨烯溶液(图 1 中 b)。将氧化石墨烯溶液填入聚四氟乙烯模具中,冷冻干燥至 -12℃ 后真空烘干,得到直径为 12.7mm,厚度为 2mm 的三维氧化石墨烯圆片,颜色呈黄褐色(图 1 中 c)。

1.2.2 热还原制备三维石墨烯

选取氩气为保护气,用水平管式炉缓慢加热圆片状的三维氧化石墨烯,去掉氧化石墨烯层间的含氧基团,得到圆片状的三维石墨烯(图 1 中 d)。水平管式炉的温度程序设为:从室温以 2℃/min 的升温速率升温至 1000℃,保温 2h,然后在氩气氛围中冷却至室温,得到热还原的石墨烯。

1.2.3 浇注法制备三维石墨烯/环氧树脂复合材料

将环氧树脂 E-51、固化剂(甲基四氢邻苯二酸酐)和促进剂[2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚]按 100:85:1 的比例(质量比),在 60℃ 下搅拌 5min,缓慢注入盛有圆片状三维石墨烯的聚四氟乙烯模具中,在 80℃ 下抽真空 0.5h。然后将样品放入 100℃ 烘箱中保温 2h,150℃ 烘箱中保温 4h,完成环氧树脂的固化,得到三维石墨烯/环氧树脂复合材料(图 1 中 e)。所制样品中三维石墨烯的质量分数约为 3%。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

2.1.1 XRD 分析

对三维氧化石墨烯和石墨烯进行 XRD 分析,

结果如图 2 所示。由图可知,氧化石墨烯在 $2\theta=10\sim11^\circ$ 间出现很强的衍射峰(001 峰),这是氧化石墨烯的特征峰,表明含氧基团插入石墨层间后,相应的层间距变大,为 0.8nm 左右,氧化石墨烯的特征峰越明显表明氧化程度越高。氧化石墨烯和石墨烯在 $2\theta=26^\circ$ 附近均出现衍射峰,表明得到的是三维氧化石墨烯和石墨烯,相应的层间距为 0.34nm 左右。

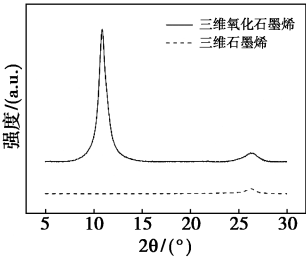


图 2 三维氧化石墨烯和石墨烯的 XRD 谱图

2.1.2 SEM 分析

天然石墨、三维氧化石墨烯、三维石墨烯和 3% 三维石墨烯/环氧树脂复合材料的 SEM 图如图 3 所示。由图 3(a)可知,天然石墨的表面光滑,尺寸较为均匀,约为 0.4mm。由图 3(b)—(c)可知,三维氧化石墨烯形成了良好的三维网络结构,10—15 片氧化石墨烯堆叠在一起,每片的厚度约为 12nm 左右。由图 3(d)—(e)可知,三维石墨烯也形成了

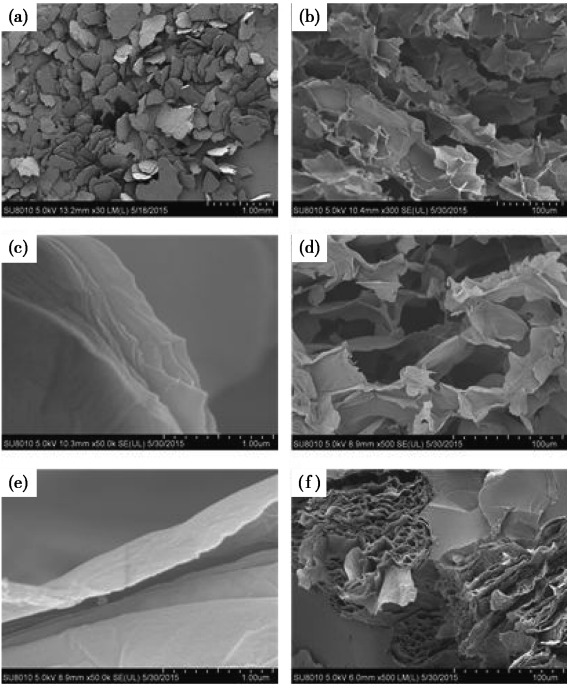


图 3 试样的 SEM 图

[(a)天然石墨;(b—c)不同分辨率下的三维氧化石墨烯;(d—e)不同分辨率下的三维石墨烯;(f)三维石墨烯/环氧树脂复合材料]

良好的三维网络结构,且孔隙均匀,孔隙尺寸约为 $50\mu\text{m}$ 。同时,堆叠的氧化石墨烯经过热还原以后分散开来,单片的石墨烯边缘微微皱起,厚度在 5nm 左右。由图 3(f)可知,三维石墨烯与环氧树脂混合以后,受到环氧树脂的挤压,孔隙变小为 $10\mu\text{m}$ 左右,但是依然维持着三维网络结构,在环氧树脂基体中构成了良好的“导热链”。

2.1.3 TEM 分析

对三维石墨烯进行 TEM 分析,结果如图 4 所示。由图可知,三维石墨烯的层数在 10 层左右,几乎透明,与 SEM 观察到的结果一致。

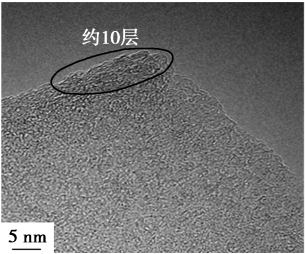


图 4 三维石墨烯的 TEM 图

2.2 复合材料的热物性参数分析

2.2.1 导热性能分析

复合材料的热导率测量分为热扩散系数和比热容两部分,其中热扩散系数的测试在激光导热仪上进行,比热容测试在差式扫描量热仪上进行。纯环氧树脂和 3% 三维石墨烯/环氧树脂复合材料的法向热扩散系数和热导率变化情况如图 5 所示。由图可知,纯环氧树脂在 30°C 下的热导率为 $0.182\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,掺入 3% 三维石墨烯,复合材料的热导率达到 $1.245\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,相对于纯环氧树脂,热导率提高了近 7 倍。少量的三维石墨烯即可大大增强环氧树脂的导热性能,可见,石墨烯的三维网络结构在负荷材料中形成的“导热链”对改善材料的导热性能起到了重要作用。

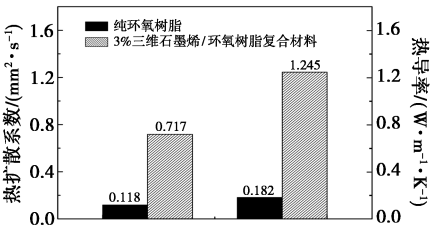


图 5 纯环氧树脂和 3% 三维石墨烯/环氧树脂复合材料的法向热扩散系数和热导率变化情况(30°C)

2.2.2 比热容分析

比热容测试在差式扫描量热仪上进行,选取氩气为保护气,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至

150℃,得到纯环氧树脂及其复合材料的比热容随温度的变化曲线,结果如图 6 所示。由图可知,3% 三维石墨烯/环氧树脂复合材料的比热容与纯环氧树脂随温度的变化趋势一致,但比纯环氧树脂的比热容高约 0.13J/(g·K)。

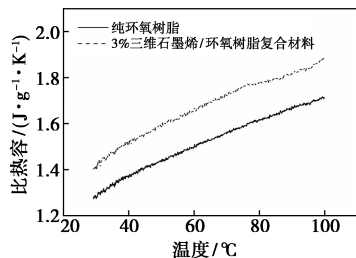


图 6 纯环氧树脂及其复合材料的比热容随温度的变化曲线图

2.2.3 玻璃化转变温度(T_g)分析

玻璃化转变温度测试使用差式扫描量热仪,在氩气氛下,以 10℃/min 的升温速率升温至 150℃,自然冷却至室温消除热历史,随后以 10℃/min 的升温速率升温至 250℃,测试纯环氧树脂及其复合材料的玻璃化转变温度,两者的对比曲线如图 7 所示。

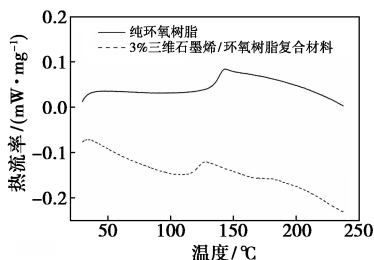


图 7 纯环氧树脂及其复合材料的玻璃化转变温度变化曲线图

由图可知,纯环氧树脂的玻璃化转变温度区域为 130.8~144.2℃,中点为 137.5℃;3% 三维石墨烯/环氧树脂复合材料的玻璃化转变温度区域为 110.9~121.5℃,中点为 116.2℃。与纯环氧树脂相比,3% 三维石墨烯/环氧树脂复合材料的玻璃化转变温度区域较窄,且温度较低,这说明三维石墨烯/环氧树脂复合材料的密实程度低于纯环氧树脂。Ash 等^[17]的研究结果表明,纳米粒子填充到复合材料中,纳米粒子的外层吸附一层树脂薄层,而树脂薄层固化后的玻璃化转变温度低于树脂本体的玻璃化转变温度,从而造成复合材料玻璃化转变温度的下降;同时纳米粒子携带的含氧基团和复合材料含有的水分也会造成玻璃化转变温度的降低。三维石墨烯经过 1000℃ 高温还原,表面残留的含氧基团很少^[18],消除了含氧基团对玻璃化转变温度的影响;

测试的温度程序经过两次升温,消除了水分对玻璃化转变温度的影响,所以石墨烯的外层吸附了一层环氧树脂薄层,是导致三维石墨烯/环氧树脂复合材料玻璃化转变温度降低的主要原因。

3 结论

采用简单的化学氧化热还原法制备了三维石墨烯,利用浇注法制备了三维石墨烯/环氧树脂复合材料。热物性测试结果表明,三维石墨烯在环氧树脂基体中构成了良好的“导热链”,掺入 3% 三维石墨烯可以将纯环氧树脂的热导率提高近 7 倍,使其法向热导率达到 1.245W/(m·K);同时,三维石墨烯提高了环氧树脂基体的比热容,降低了环氧树脂基体的玻璃化转变温度。本实验的研究结果为三维石墨烯的大规模制备及其在高导热聚合物基复合材料领域的研究与应用提供了实验支持。

参考文献

- [1] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. Nature Materials, 2007, 6(3): 183-191.
- [2] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.
- [3] Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. Nano Lett, 2008, 8(3): 902-907.
- [4] 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.
- [5] Kim H, Abdala A A, Macosko C W. Graphene/polymer nanocomposites[J]. Macromolecules, 2010, 43(16): 6515-6530.
- [6] Salavagione H J, Gómez M A, Martínez G. Polymeric modification of graphene through esterification of graphite oxide and poly(vinyl alcohol) [J]. Macromolecules, 2009, 42(17): 6331-6334.
- [7] Brodie B C. On the atomic weight of graphite[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 2009, 149(1): 249-259.
- [8] Wang S, Tambraparni M, Qiu J, et al. Thermal expansion of graphene composites[J]. Macromolecules, 2009, 42(14): 5251-5255.
- [9] Shahil K M F, Balandin A A. Graphene-multilayer graphene nanocomposites as highly efficient thermal interface materials [J]. Nano Letters, 2012, 12(2): 861-867.
- [10] Chen Z P, Ren W C, Gao L B, et al. Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition[J]. Nat Mater, 2011, 10(6): 424-428.