

高导热石墨烯/萘甲醇复合薄膜的 制备及其在 LED 上的应用

赵晓伟, 李昊亮, 邱汉迅

(上海理工大学 材料与化学学院, 上海 200093)

摘要: 石墨烯由于具有超高的导热性能, 在热管理上有着广阔的应用前景。从修复结构缺陷出发, 以氧化石墨烯为原料, 有机小分子萘甲醇为修复剂, 采用蒸发自组合法制备氧化石墨烯/萘甲醇(GO/NMT)复合薄膜, 然后经过高温石墨化得到石墨化-石墨烯/萘甲醇(g-GO/NMT)薄膜。通过 SEM、FT-IR、XRD、拉曼对制备的复合薄膜进行结构分析, 并对其导热性能进行测试, 当 NMT 的添加量为 15% 时, 薄膜热导率达 $856.476 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 比石墨化-石墨烯(g-GO)薄膜的热导率提高了 35%; 通过对商用 LED 灯芯实际散热进行测试, g-GO 膜的表面温度高达 33.7°C , 而 g-GO/NMT 复合膜的温度较低, 仅为 31.5°C 。研究结果表明, g-GO/NMT 复合膜具有更好的散热性能和更有效的热管理能力。

关键词: 石墨烯; 萘甲醇; 复合薄膜; 导热性能; LED

中图分类号: TB 321 文献标志码: A

Preparation of graphene/naphthalene methanol composite film with high thermal conductivity and its potential in LED

ZHAO Xiaowei, LI Haoliang, QIU Hanxun

(School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Graphene has broad application prospects in thermal management due to its ultra-high thermal conductivity. In order to repair the structural defects, graphene oxide/naphthalene (GO/NMT) methanol composite films were prepared by evaporation self-assembly method with graphene oxide as raw material and naphthalene methanol as repair agent. Graphitized-graphene/naphthalene methanol (g-GO/NMT) films were prepared by high temperature graphitization. The structure of the composite film was analyzed by SEM, FT-IR, XRD and Raman. When the addition of NMT was 15%, the thermal conductivity of the film was $856.476 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, which was 35% higher than that of g-GO film. The actual heat dissipation test of commercial LED wick showed that the surface temperature of g-GO film was as high as 33.7°C , while the temperature of g-GO/NMT composite film was 31.5°C . The results show that g-GO/NMT composite film has better heat dissipation performance and more effective heat

收稿日期: 2021-05-26

基金项目: 上海市自然科学基金资助项目 (18ZR1426300)

第一作者: 赵晓伟 (1992-), 男, 硕士研究生。研究方向: 新型碳材料。E-mail: 1366673842@qq.com

通信作者: 邱汉迅 (1977-), 男, 副教授。研究方向: 新型碳材料。E-mail: hxqiu@usst.edu.cn

management ability.

Keywords: *graphene; naphthalene methanol; composite film; thermal conductivity; LED*

LED器件功率的增大,导致结温升高并造成LED器件可靠性和使用寿命明显降低。目前使用的导热系数仅为 $300\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的石墨薄膜已经难以满足大功率器件对散热的要求^[1],因此,寻找高导热的散热材料已经成为微电子领域发展的关键。

石墨烯是由单层碳原子通过 sp^2 杂化堆积成的二维蜂窝状晶格结构碳材料^[2-5],由于其优异的力学性能和热性能,特别是其优异的导热性能,被认为是一种极具发展前景的导热薄膜材料。报道的悬浮单层石墨烯室温热导率达到 $5300\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[6-8],远远高于石墨(约 $2000\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)^[9]。

虽然石墨烯是一种很有应用前景的散热材料,但单层石墨烯并不能直接用于横向散热。氧化石墨烯(GO)是石墨烯的前驱体,在水中具有良好的分散性,因此将氧化石墨烯水溶液进行热还原处理很容易制备石墨烯材料^[10-12]。但是,GO含有大量的含氧官能团,容易破坏石墨烯的结构和晶体完整性,严重影响了石墨烯的导热性能。研究者们利用GO表面大量含氧官能团,将聚合物通过共价键链接的方式,接枝到氧化石墨烯的表面,然后再通过化学或热还原的方法除去未反应的基团,恢复石墨烯的六元环和共轭结构,从而制备高导热的石墨烯基复合导热薄膜。如Li等^[13]提出了一种“分子焊接”的策略,聚酰亚胺(PI)当作焊料,通过共价键将石墨烯片层焊接起来,制备了高导热石墨烯/聚酰亚胺(g-GO/PI)复合薄膜,热导率达 $802.3\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,相比于纯石墨烯薄膜提高了21.9%。在此基础上,Wu等^[14]首先对石墨烯进行共价键改性,通过蒸发自组合法制备氨基改性的氧化石墨烯/聚酰亚胺(mGO/PI)薄膜,经过高温石墨化处理得到g-mGO/PI薄膜,平面热导率达到了 $1352.5\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,比g-GO薄膜提高了92.3%。

非共价键连接是利用石墨烯的 π - π 作用和范德华力,将具有苯环类的物质吸附在石墨烯的表面。非共价键连接的优势在于不用破坏石墨烯六元环与共轭结构,保证了石墨烯固有的优异性能,研究者们对利用有机小分子来修复石墨烯结

构缺陷的研究还较少。因此,本文以有机小分子萘甲醇(NMT)为修复剂,采用蒸发自组合法制备石墨烯/萘甲醇(GO/NMT)复合薄膜,石墨化得到石墨化-石墨烯/萘甲醇(g-GO/NMT)薄膜。研究了萘甲醇的不同添加量对石墨烯薄膜结构和导热、散热性能的影响。

1 实 验

1.1 试剂和仪器

试剂:石墨粉(上海晶纯生化科技股份有限公司)、硝酸钠(NaNO_3 ,国药集团)、高锰酸钾(KMnO_4 ,国药集团)、浓硫酸(H_2SO_4 ,国药集团)、双氧水(H_2O_2 ,国药集团)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,国药集团)、盐酸(HCl ,国药集团)、萘甲醇(NMT,国药集团)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF,国药集团)。

仪器:GZXGF-DH9053A-FBS型鼓风干燥箱、ZT-40-20Y型管式炉、KGPS-100型高温石墨化炉(株洲晨昕中高频设备有限公司)、LFA467型激光闪射仪(德国耐驰仪器制造有限公司)、LabRAM HR Evolution型激光拉曼光谱仪(Horiba)、Quanta FEG450型场发射环境扫描电子显微镜(FEI)、Spectrum 100型傅里叶变换红外光谱仪、D8 Advance型X射线衍射仪、HR01型辊式压片机。

1.2 石墨烯/萘甲醇复合薄膜的制备

氧化石墨烯的制备采用改进的Hummers法^[15-16]。将60 mg的GO粉末分散到15 mL的DMF中,并超声30 min使其分散均匀。然后,加入不同质量的萘甲醇混合均匀,并通过蒸发自组合法制备复合薄膜,石墨烯/复合薄膜制备流程如图1所示。具体步骤为:先将混合溶液磁力搅拌30 min,使其混合均匀,然后将混和溶液倒入蒸发皿中,在 60°C 下干燥8 h,待混合溶液完全干燥后将薄膜从蒸发皿中剥离,即可得到自支撑的复合薄膜。将薄膜在氮气氛围下进行碳化处理。以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 250°C ,保温60 min,然后在 800°C 保温60 min。接着,在氩气保护下,以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率升温至 2800°C ,保温1 h,然后冷却

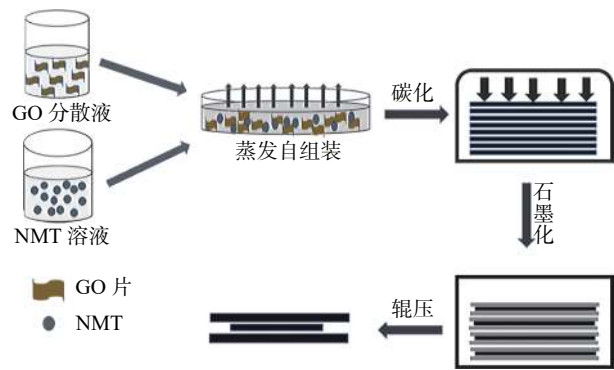


图1 石墨烯/NMT复合薄膜制备流程图^[17]

Fig.1 Schematic diagram of preparation of graphene/NMT composite films^[17]

至室温。最后对薄膜进行辊压处理，至薄膜颜色变成亮银色。

1.3 仪器表征

用 Quanta FEG450 场发射扫描电子显微镜对实验样品进行形貌表征，测试电压 20 kV；用 Spectrum 100 型红外光谱来分析样品含有的官能团，测试范围为 $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ ；用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪研究复合薄膜的层间距和结晶度等变化；用 LabRAM HR Evlution 拉曼光谱仪表征石墨烯薄膜的结构特点。

2 结果与讨论

2.1 NMT 的添加量对复合薄膜形貌和结构的影响

图 2 为 GO，GO/NMT 和 g-GO/NMT 的平面和截面形貌图。从图 2(a) 中可以看出 GO 平面较平整，无明显褶皱。图 2(b) 为 GO/NMT 的表面形貌，与 GO 薄膜相对比可以看出，加入 NMT 的复合薄膜平面相对于 GO 薄膜褶皱较多，表明 NMT 在自组装过程中附着于 GO 表面或层间，致使薄膜形成明显褶皱。图 2(c) 为经过石墨化、辊压处理后的 GO/NMT 的平面形貌图，从图中可以看出，经过石墨化、辊压处理后，薄膜呈现出有几条压痕的完整平面。图 2(d)，(e) 分别为 GO 和 GO/NMT 薄膜的截面形貌，可以看出薄膜在垂直方向上均表现出明显的层层取向结构，表明薄膜层取向性良好，也能看到大量的空隙存在。图 2(f) 为石墨化后的 GO/NMT 的截面图，截面呈现出更致密的层状结构，这可能对导热性能的提升有一定作用。

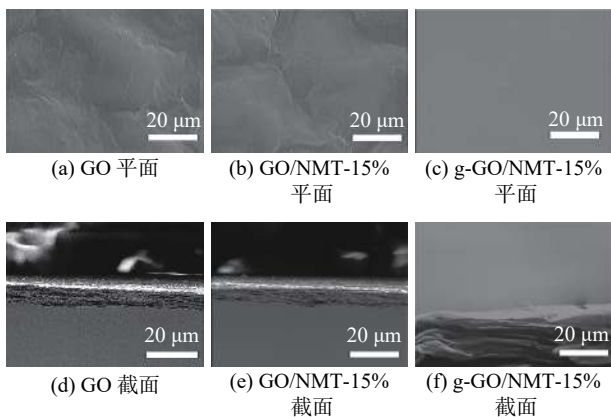


图2 GO，GO/NMT-15% 和 g-GO/NMT-15% 表面和截面 SEM 图像

Fig.2 SEM images for surface and cross section of GO, GO/NMT-15% and g-GO /NMT-15%

图 3 为 GO、GO/NMT 薄膜和 NMT 粉末的红外光谱。从 GO 的曲线可以看出在 3342 cm^{-1} 、 1755 cm^{-1} 和 1050 cm^{-1} 出现的特征峰，分别属于 C—OH、C=O 弯曲振动和 C—O—C 伸缩振动^[18-19]。NMT 在 3259 cm^{-1} (C—OH 拉伸)、 1598 cm^{-1} (C=C 振动)、 $1393\sim 1441\text{ cm}^{-1}$ (C—C 拉伸)、 1009 cm^{-1} (C—O) 处显示出特征峰。GO/NMT 薄膜红外图谱显示轻微红移，C=O、C—O 和 C—O—C 峰强度降低，且 C—OH 拉伸峰被分成两个峰，表明 NMT 和 GO 之间形成氢键并存在 $\pi\text{-}\pi$ 共轭作用^[20]。

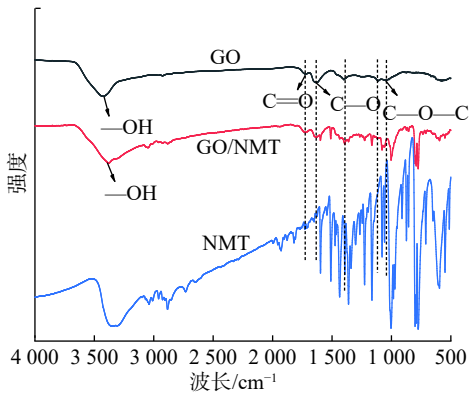


图3 GO、GO/NMT-15% 薄膜和 NMT 的红外光谱

Fig.3 Infrared spectra of GO, GO/NMT-15% films and NMT

图 4 为 GO 和 GO/NMT 薄膜石墨化前后的 XRD 图。由图 4(a) 可以看出，由于氧化石墨烯含氧官能团和结构缺陷的存在，GO 在 10.87° 处有一个明显的尖峰，归属于 GO(001) 晶面。根据布拉格方程 $2d\sin\theta=\lambda$ ，计算层间距为 0.8133 nm 。当 NMT 添加量从 5% (质量分数) 增加到 25% 时，层间距 d 增加到 0.9492 nm ，表明 NMT 在薄膜自组

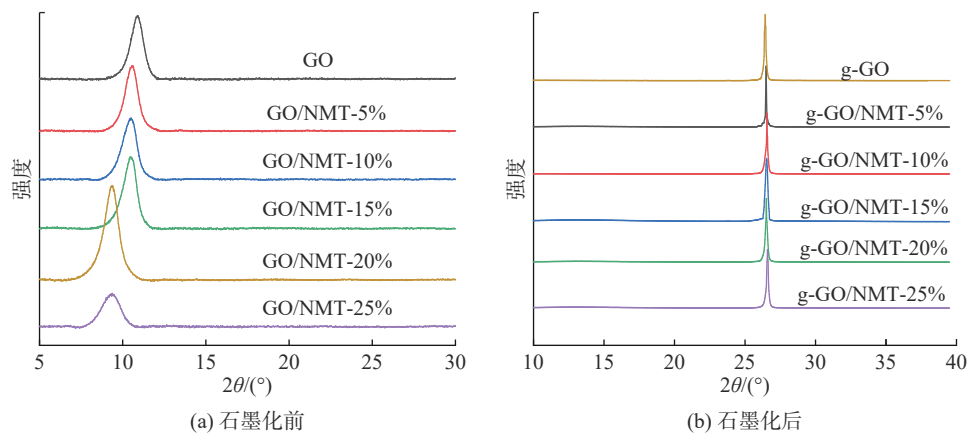


图 4 薄膜的 XRD 图
Fig.4 XRD patterns of films

装的过程中,与GO通过氢键和 π - π 共轭作用插层于GO片层之间,且随着NMT含量的增加使得石墨烯的层间距增大,这可能会对薄膜的导热性能产生不利影响。图4(b)为GO和GO/NMT薄膜石墨化后的XRD图,薄膜在26.5°左右出现一个石墨(002)晶面的尖峰,计算得到g-GO的层面间距为0.3369 nm,这与高定向石墨的层间距($d=0.3354$ nm)非常接近^[21],表明高温石墨化后GO中的含氧官能团被完全去除。当NMT添加量从5%增加到15%时,2 θ 从26.51°增加到26.55°,对应的层间距从0.3359降至0.3357 nm,表明少量的NMT可以连接相邻的石墨烯片层,从而使薄膜在石墨化处理过程中获得更致密的石墨层。当NMT添加量超过15%时,对应的层间距增大,表明过量NMT堆积在石墨烯片层中,导致层间距和热阻增大,从而导致薄膜的导热性能降低。

拉曼光谱被用来研究GO和GO/NMT薄膜石墨化前后的结构。如图5所示,在约1350 cm⁻¹和

1580 cm⁻¹处可以看到两个特征峰,分别为D峰和G峰,其中G峰为sp²杂化碳原子面内伸缩振动,代表石墨烯有序的石墨结构;D峰为碳原子的晶格缺陷,代表石墨烯的边缘或缺陷处的sp³杂化碳原子以及无序结构^[22]。因此,I_D/I_G通常被用来衡量石墨材料的缺陷程度。石墨化之前随着NMT添加量的增加,薄膜的I_D/I_G从0.935增加到1.310,这一结果表明加入NMT会引入缺陷,破坏石墨烯的微观结构,该结果与XRD分析一致。经过高温石墨化处理,D峰几乎消失,G峰变得更窄更尖锐,如图5(b)所示。石墨化之后GO的I_D/I_G从0.935急剧下降到0.0921,表明GO中的结构缺陷在高温下得到了修复。随着NMT添加量从5%增加到15%,I_D/I_G从0.0986下降至0.0906;但是,当NMT添加量从15%增加至25%时,I_D/I_G又增加到0.1157。该结果表明,当NMT添加量为15%时,此时薄膜缺陷最少。这是因为插层在石墨烯片层中的NMT通过氢键和 π - π 共轭相互作用连接石墨

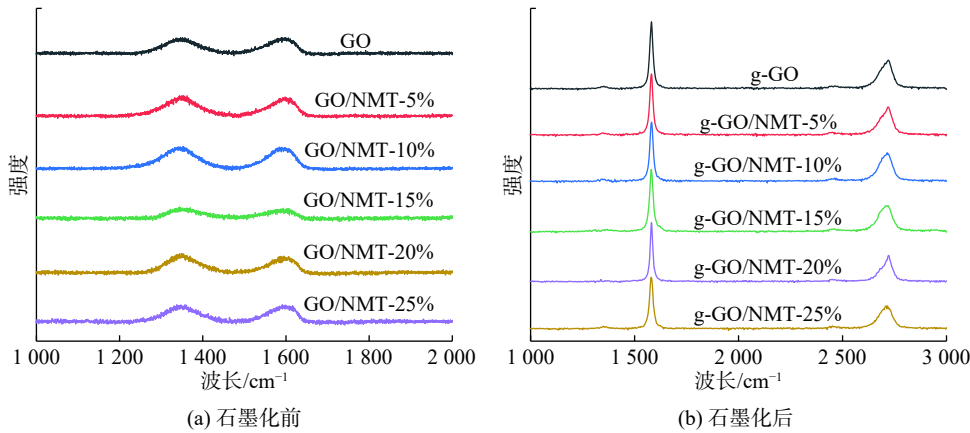


图 5 薄膜的拉曼光谱
Fig.5 Raman spectra of films

烯片，增强了石墨烯片层之间的作用，通过高温石墨化后 NMT 转化为纳米石墨晶，作为碳源修复其结构缺陷。但当 NMT 添加量过多时，NMT 会导致聚集，形成无序的结构，该分析结果与 XRD 一致。

2.2 NMT 的添加量对复合薄膜导热性能的影响

图 6 为 GO 和 GO/NMT 复合薄膜石墨化之后的热扩散系数 α 和面内热导率 K 。g-GO 和 g-GO/NMT 薄膜的比定压热容 (c_p) 为 0.77 J/(g·k)，薄膜密度 ρ 统一为 1.8 g/cm³，热导率 $K = \alpha c_p \rho$ 。g-GO 薄膜的热导率仅为 634.338 W/(m·K)，随着 NMT 含量的增加，g-GO/NMT 薄膜的热导率逐渐提高，当 NMT 添加量为 15% 时，面内热导率最高为 856.476 W/(m·K)，相对于纯 g-GO 薄膜热导率提高了 35%。面内热导率提高的原因一方面可归因于高温石墨化处理过程中石墨烯中含氧官能团的去除；另一方面是由于在 GO/NMT 复合薄膜中，NMT 通过氢键和 π - π 相互作用来连接 GO 片层。通过石墨化处理，NMT 转变成纳米石墨晶，作为额外碳源修复石墨烯的结构缺陷，从而增强石墨烯片层之间的相互作用，增加了电子和声子的传输路径，降低了界面热阻。但是，当 NMT 含量过多时，g-GO/NMT 薄膜的热导率逐渐降低，原因是过量的 NMT 易在 GO 层间发生团聚扩大了石墨烯的层间距，增加热阻，并充当新的散射位点，降低薄膜的导热性能。

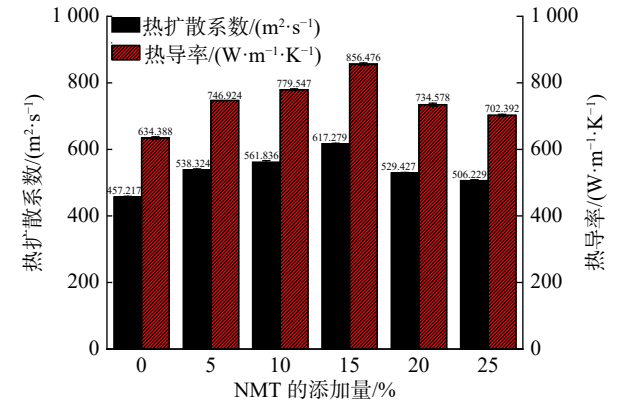


图 6 薄膜的热扩散系数及热导率
Fig.6 Thermal diffusivities and thermal conductivities of films

2.3 复合薄膜柔韧性

此外，为了研究 g-GO 和 g-GO/NMT-15% 薄膜的柔韧性，通过 4 点探针法测量折痕处的电阻来进行抗弯曲测试。图 7 分别为 g-GO 和 g-GO/

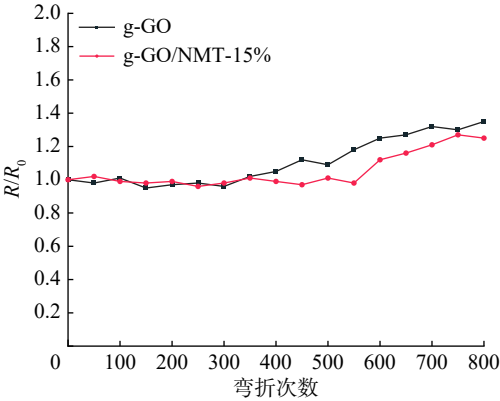


图 7 g-GO 和 g-GO/NMT-15% 薄膜弯折 800 次电阻率统计图
Fig.7 Statistics of the resistivity of g-GO and g-GO/NMT-15% films after 800 bending

NMT-15% 薄膜进行 800 次 180° 弯折，然后测试其电阻率的统计曲线图。 R/R_0 代表薄膜在弯折前后的相对电阻。由图可以看出，g-GO 弯折 400 次之后，薄膜的 R/R_0 值具有明显的提高，表明 g-GO 薄膜内部结构已经被破坏。g-GO/NMT-15% 薄膜在经过 550 次弯折， R/R_0 值没有太大的变化，表现出更好的柔韧性。其柔韧性提高可归因于 NMT 通过氢键和 π - π 相互作用连接 GO 片层，增强了石墨烯片层之间的作用。通过石墨化，NMT 被转化为纳米石墨晶体，填充石墨烯片层之间的空隙和褶皱，从而增强石墨烯片层之间的相互作用，降低了电子和声子的散射，减少界面热阻，提高热导率的同时，也显著增强复合薄膜的柔韧性。

2.4 复合薄膜散热性能

为了评价 g-GO/NMT 薄膜作为电子器件散热材料的实际效果，对商用 LED 灯进行了散热性能实验。采用红外热像仪测量 LED 灯芯表面的温度分布，将直径为 25 mm 的圆形导热膜粘贴在 LED 灯芯底部，在 26 V 电压下连续工作 6 min，如图 8 所示。从图 8(a) 可以看出，灯芯在正常工作时，粘贴 g-GO/NMT-15% 薄膜的 LED 灯泡的表面温度总是比粘贴 g-GO 薄膜的低得多；此外，g-GO/NMT-15% 复合膜的温度分布比 g-GO 膜均匀。图 8(b) 显示了记录导热测量的温度-时间曲线，插图为 LED 灯泡和导热膜组装的试验装置。当灯泡工作 300 s 时，粘贴 g-GO/NMT-15% 薄膜灯芯的表面温度达到稳定值，为 31.5 °C，低于 g-GO 膜的表面温度 (33.7 °C)，充分证明了 g-GO/NMT 复合膜具有更好的散热性能和更有效的热管理能力。

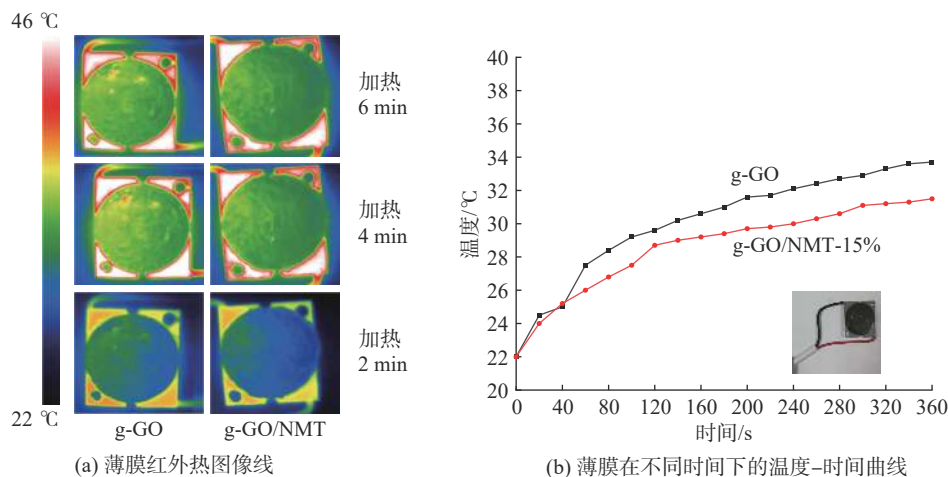


图 8 薄膜的红外热成像图及在不同时间的温度分布曲线

Fig.8 Infrared thermal imaging of films and the distribution of temperature curves at different times

3 结 论

以氧化石墨烯为原料, 有机小分子萘甲醇为修复剂, 通过简单的蒸发自主装法制备石墨烯/NMT 复合薄膜。萘甲醇与 GO 片层之间通过氢键和 π - π 共轭相互作用, 填充在石墨烯的片层之间, 增加了石墨烯片层之间的相互作用。经过高温石墨化处理后, NMT 作为额外的碳源来修复石墨烯中的拓扑结构缺陷, 进而恢复石墨烯完整的六元环结构。当 NMT 的添加量为 15% 时, 薄膜热导率最高达到 856.476 W/(m·K), 相对于 g-GO 薄膜热导率提高了 35%。随着 NMT 添加量的持续增多, NMT 破坏薄膜的微观结构, 充当了声子散射位点, 增加热阻和热散射, 进而导致热导率降低。g-GO/NMT 复合薄膜实际散热效果表明, 与 g-GO 薄膜相比, 石墨烯/NMT 薄膜具有更好的散热性能。由此可以看出, 制备石墨烯/NMT 复合薄膜的新方法对提高石墨烯薄膜的导热性具有很大的潜力, 可用于大功率电子器件的散热。

参考文献:

- [1] XIANG J L, DRZAL L T. Thermal conductivity of exfoliated graphite nanoplatelet paper[J]. *Carbon*, 2011, 49(3): 773–778.
- [2] GEBER T, OSHIMA C. Ultrathin layers of graphene, h-BN and other honeycomb structures[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2012, 24(31): 310201.
- [3] MENG X, PAN H, ZHU C L, et al. Coupled chiral structure in graphene-based film for ultrahigh thermal conductivity in both in-plane and through-plane directions[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018,

10(26): 22611–22622.

- [4] WANG Y Y, ZHANG X, DING X, et al. Enhanced thermal conductivity of carbon nitride-doped graphene/polyimide composite film via a “deciduous-like” strategy[J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 205: 108693.
- [5] 李晋章, 陈小红, 刘平. 三维石墨烯/铜基复合材料的制备及耐腐蚀性能研究 [J]. *有色金属材料与工程*, 2019, 40(2): 8–15.
- [6] ZOU R, LIU F, HU N, et al. Ultratough reduced graphene oxide composite films synergistically toughened and reinforced by polydopamine wrapped carbon nanotubes[J]. *Carbon*, 2020, 159: 422–431.
- [7] XIN G Q, SUN H T, HU T, et al. Large-area freestanding graphene paper for superior thermal management[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(26): 4521–4526.
- [8] PENG L, XU Z, LIU Z, et al. Ultrahigh thermal conductive yet superflexible graphene films[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(27): 1700589.
- [9] BALANDIN A A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials[J]. *Nature Materials*, 2011, 10(8): 569–581.
- [10] DIKIN D A, STANKOVICH S, ZIMNEY E J, et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper[J]. *Nature*, 2007, 448(7152): 457–460.
- [11] ZHANG X D, GUO Y, LIU Y J, et al. Ultrathick and highly thermally conductive graphene films by self-fusion[J]. *Carbon*, 2020, 167: 249–255.
- [12] 孙玮, 詹科, 汪田, 等. 石墨烯增强铝基复合材料研究进展 [J]. *有色金属材料与工程*, 2019, 40(5): 45–55.
- [13] LI H L, DAI S C, MIAO J, et al. Enhanced thermal conductivity of graphene/polyimide hybrid film via a novel “molecular welding” strategy[J]. *Carbon*, 2018, 126: 319–327.