

碳纤维骨架石墨烯导电导热薄膜的制备及表征

陈小华[†], 石道, 冯先强, 吴华丽, 宁小花, 张明远

(湖南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082)

摘要:在对碳纤维进行除浆和预氧化的基础上,将其与中间相沥青甲苯溶液混合,通过抽滤法制备碳纤维薄膜骨架,二次抽滤氧化石墨烯填充到碳骨架之间,经热处理后制得具有三维网络结构的自支撑 G-CF-MP 复合薄膜.探索和分析了不同碳化和石墨化温度对薄膜材料形貌、导电性以及导热性能的影响.通过结构表征发现,碳纤维之间相互搭建构造成高机械性能的碳骨架,碳纤维表面以及纤维之间的空隙被石墨烯均匀地包覆和填充,中间相沥青在达到软化点后呈现出流动性和黏度,充分润湿碳纤维与石墨烯之间的间隙,3种碳材料协同作用,从而获得了高机械强度以及高导电性的 G-CF-MP 复合薄膜材料.导电性测试发现石墨化处理可以有效提高材料的导电性,G-CF-MP 复合薄膜在经过 900 °C 碳化后的方阻为 2.853 Ω/sq,经过石墨化处理后的方阻降低为 0.229 Ω/sq.经过导热性能测试,G-CF-MP(900 °C)的热导率为 475.2 W/(m·K),G-CF-MP(2 300 °C)的热导率为 532.8 W/(m·K).

关键词:氧化石墨烯;碳纤维;导电性能;导热性能

中图分类号: O61

文献标志码: A

Preparation and Properties of Carbon Skeleton Graphene-based Conductive and Thermal Conductive Films

CHEN Xiaohua[†], SHI Xiao, FENG Xianqiang, WU Huali, NING Xiaohua, ZHANG Mingyuan

(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Carbon fiber is pre-oxidized and desized, and then mixed with mesophase pitch toluene solution. carbon fiber membrane skeleton is prepared by vacuum assisted flow-filtration, and secondary filtration graphite oxide is filled between carbon skeletons. A self-supporting G-CF-MP composite film with a three-dimensional network structure was obtained after heat treatment. The effects of different heat treatment temperatures of carbonation and graphitization on the morphology, electrical conductivity, and thermal conductivity of the thin film materials were explored and analyzed. Through structural characterization, it is found that carbon fibers form a carbon skeleton with high mechanical properties. Carbon fiber surfaces and the spaces between the fibers are evenly coated and filled with graphene. The mesophase pitch exhibits fluidity and viscosity after reaching the softening point and then fully wets the gap between carbon fiber and graphene. The three carbon materials act synergistically to obtain a high mechanical strength and high conductivity G-CF-MP composite film material. Conductivity test found that graphitization can effectively improve the conductivity of the material. The square resistance of G-CF-MP composite film after

* 收稿日期: 2018-06-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51872087), National Natural Science Foundation of China(51872087)

作者简介: 陈小华(1962—), 男, 湖南蓝山人, 湖南大学教授, 博士

[†] 通讯联系人, E-mail: hudaexh@qq.com

carbonization at 900 °C is 2.853 Ω/sq , and the square resistance after graphitization is 0.229 Ω/sq . The thermal conductivity test results show that the thermal conductivity of G-CF-MP (900 °C) is 475.2 W/(m·K), and the thermal conductivity of G-CF-MP(2 300 °C) is 532.8 W/(m·K).

Key words: graphene oxide; carbon fiber; conductive properties; thermal conductivity

目前,随着电子产品的轻薄化、柔性化以及高集成化发展,对储能设备的柔性以及电子器件的散热性能提出了更高的要求.石墨烯自2004年被发现以来,因其优异的电学、热学、机械性能,引起了人们极大的研究兴趣^[1-2].作为一种基础材料,石墨烯已经被广泛应用于储能器件(如超级电容器、电池等)的电极材料^[3-5],高散热性能的散热设备等领域^[6-9].因此开发出一种兼具优异导电性能和导热性能的石墨烯基复合薄膜材料具有重要的意义.根据目前的研究,石墨烯基复合薄膜的制备方法主要有以下几种:1) 抽滤成膜法.抽滤成膜法是制备石墨烯基复合薄膜材料较为常用的方法,该方法操作简单,且制备的薄膜材料均匀性较好.首先根据应用所需配置待抽滤的溶液,选用合适的抽滤装置和滤膜,然后在真空辅助下抽滤成膜,干燥后将沉积的薄膜从滤膜上揭下即可.2) 喷涂法.喷涂法是采用专用的喷雾枪将石墨烯基混合溶液喷涂到经预热的基底上,待溶剂挥发后即可得到石墨烯基复合薄膜.与其他方法相比,喷涂法的生产效率较高,操作流程简单,能够实现大规模的生产制备.但由于在喷涂过程中,无法精确控制喷雾枪的移动以及喷涂时间,所以制备出来的石墨烯基复合薄膜的均匀性一般较差.3) 旋涂法.旋涂法是将事先制备好的石墨烯基混合溶液滴到正在旋转的基底上,通过调整基底的旋转速度使分散液在基底上铺展开来,经干燥以及还原处理后可得到石墨烯基复合薄膜.薄膜的厚度可以通过控制分散液的浓度和基底的旋转速度来调控.4) 刮涂法.将制备的原料调制黏稠的液体,流延于平坦而清洁的基底上,通过调整刮刀与基底的距离以及刮刀运行的速度来控制薄膜的厚度.该方法制备的薄膜厚度均匀,表面平整且适合工业化生产.5) 层层自组合法.通过对氧化石墨烯进行表面修饰,使其在改性后带上不同的基团和电荷,于是在静电力吸引和 $\pi-\pi$ 键的作用下完成自组装.6) 化学气相沉积法.化学气相沉积技术是一种可以在被沉积的基底表面形成均匀、连续且致密的固体薄膜的方法.目前,化学气相沉积法的工艺

已经较为系统和成熟,通过对反应温度以及碳源和基底种类的选择可以获得大面积高性能的石墨烯基复合薄膜材料.7) 电泳沉积法.由于氧化石墨烯带有较多的极性含氧基团,在极性溶剂中具有良好的悬浮性并能带上电荷,利用氧化石墨烯悬浮液的可电泳性可以成功制备氧化石墨烯薄膜,最后选择合适的还原方法即可获得石墨烯基复合薄膜.本文首先通过改良的Hummers^[10]法制备氧化石墨烯溶液,将碳纤维置于浓硝酸中回流以进行简单的表面处理,解除其界面惰性,提高界面结合性能.利用碳材料之间的亲和性,采用中间相沥青甲苯溶液作为黏接剂,采用真空辅助抽滤法制备了氧化石墨烯/碳纤维薄膜,并对其进行高温处理.通过多种表征方法研究对比在碳化与石墨化处理后的薄膜材料在微观结构以及导电导热性能上的变化.

1 实验部分

1.1 氧化石墨烯的制备

本文中使用的氧化石墨烯溶液(GO)均为实验室自制所得,制备方法为经改良的Hummers法.其具体方案如下:首先称取12 g鳞片石墨与6 g硝酸钠粉末于烧杯中混合,向烧杯中加入260 mL的浓硫酸并整体置于低温冷却循环泵中(温度设置为-4 °C)搅拌10 min使其混合均匀.随后,缓慢加入36 g高锰酸钾并充分搅拌.然后将烧杯置于35 °C的水浴锅中保温并搅拌30 min,缓慢滴加560 mL去离子水,并控制反应温度在80 °C以下.待去离子水滴加完成后将烧杯转移至130 °C的油浴锅中,持续搅拌30 min.然后将烧杯从油浴锅中取出并快速加入92 mL的双氧水,观察到反应溶液变为金黄色并伴随大量气泡后趁热过滤.随后用体积分数为5%的稀盐酸和去离子水反复洗涤,最后成品以溶液形式保存.

1.2 碳纤维表面预处理

碳纤维的表面处理主要包括去浆和预氧化,以提高其表面润湿性及界面结合性能.首先将碳纤维于丙酮中浸泡24 h,然后用去离子水清洗数遍后放

入烘箱中干燥.将完全干燥的碳纤维用浓硝酸在 95 °C 水浴锅中回流 3 h,冷却后用去离子水洗至中性并干燥.

1.3 石墨烯/碳纤维复合薄膜的制备

石墨烯/碳纤维复合薄膜的制备方案如下:先将 5 mg 中间相沥青粉末加入 50 mL 甲苯溶液磁力搅拌 1 h,随后加入 60 mg 碳纤维(沧州中丽新材料科技有限公司,直径 10 μm ,长度 7 mm)继续搅拌 30 min.将上述悬浮液抽滤成膜(采用孔径为 0.45 μm 的混纤维树脂滤膜),同时该抽滤装置及碳纤维薄膜放置于室温下自然干燥 6 h.然后向该抽滤装置中加入 10 mL 氧化石墨烯溶液(3 mg/mL)继续真空抽滤,所得样品放入烘箱中 60 °C 充分干燥后揭下即得氧化石墨烯/碳纤维复合薄膜(命名为 GO-CF-MP),伴随高温热处理后即可得石墨烯/碳纤维薄膜.本部分实验同时对石墨烯/碳纤维复合薄膜进行了碳化及石墨化研究.作为比较,本研究还在相同工艺条件下,制备了无中间相沥青的氧化石墨烯/碳纤维复合薄膜,命名为 GO-CF.碳纤维薄膜,命名为 CF;纯氧化石墨烯薄膜,命名为 GO.所有的薄膜厚度均为 20 μm .

1.3.1 碳化过程

将已制得的氧化石墨烯/碳纤维复合薄膜裁剪成 1 cm \times 2 cm 的矩形,置于两片陶瓷片之间,放入石英管内并在氩气(>99.99%)保护下高温处理.升温过程中,在 280 °C(中间相沥青软化点)保温 30 min,然后以 5 °C/min 的升温速率继续升温至 900 °C 并保温 2 h,命名为 G-CF-MP(900 °C).GO-CF、CF、GO 在相同条件下处理,分别得到 G-CF(900 °C)、CF(900 °C)、G(900 °C).

1.3.2 石墨化过程

先按碳化过程制备石墨烯/碳纤维薄膜,然后将其置于抛光的石墨板之间,在氩气(>99.99%)氛围下升温至 2 300 °C 保温 2 h,命名为 G-CF-MP(2 300 °C).G-CF(900 °C)、CF(900 °C)、G(900 °C)在相同条件下处理,分别得到 G-CF(2 300 °C)、CF(2 300 °C)、G(2 300 °C).

1.4 仪器与表征

扫描电子显微镜(SEM)测试是在日本 Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜上进行的,工作电压为 5 kV,根据实际需要,放大倍数为 400~100 000 倍.XRD 测试所使用的设备为 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪,以 Cu K α 为辐射源,通过步进扫描的方式来采集数据(步长 2θ 为 0.008 5°),测试结果在

Jade 6.5 软件上进行数据分析.拉曼光谱测试采用的设备为 Labram-010,激光束的波长为 632 nm.采用 RTS-8 型四探针测试仪对制备的石墨烯基复合薄膜进行电阻性能测试.石墨烯基复合薄膜材料的比热容是通过差示扫描量热仪(TA Q2000)进行测试,热扩散系数是在 NETZSCH LFA 467 HyperFlash 导热仪上进行测试的.

2 结果与讨论

2.1 G-CF-MP(900 °C)扫描电镜分析

图 1 所展示的是纯氧化石墨烯薄膜、GO-CF-MP 复合薄膜以及 G-CF-MP(900 °C)薄膜在不同电镜倍数下的表面形貌图.由图 1(a)可知,氧化石墨烯薄膜表面出现大量的褶皱,形成较为粗糙的表面形貌.图 1(b)(c)中 GO-CF-MP 复合薄膜未经高温处理,可以看到其表面的碳纤维被氧化石墨烯覆盖,同时还有大量中间相沥青粉末分散在薄膜表面.对比 G-CF-MP(900 °C)样品(图 1(d)(e)(f)),可以明显看出在经过高温处理后,表面的中间相沥青粉末消失,这是因为其达到软化点后转换为流延态,渗入到了石墨烯与碳纤维之间的间隙中.

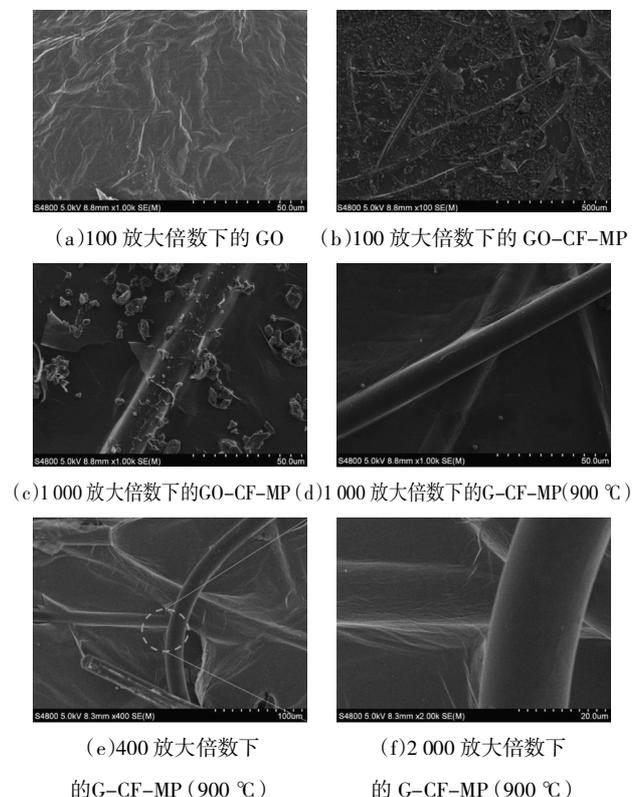
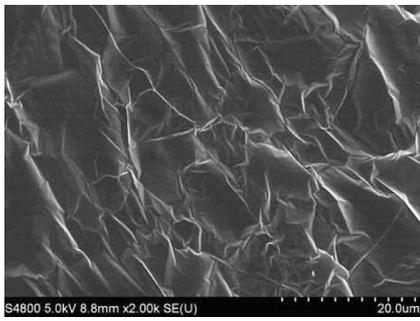


图 1 薄膜样品的扫描电镜图

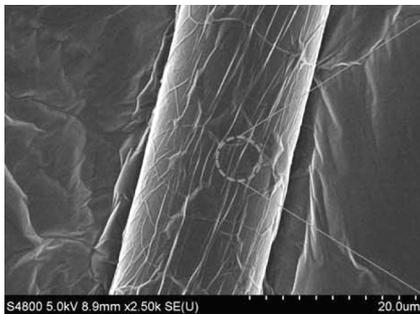
Fig.1 SEM images of thin films

2.2 G-CF-MP(2 300 °C)扫描电镜分析

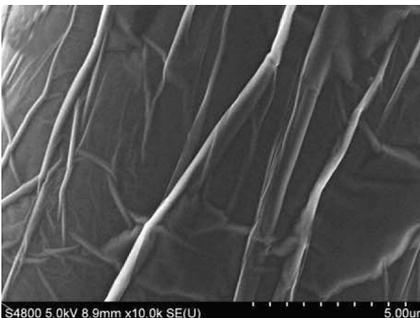
为进一步探究 G-CF-MP 薄膜在碳化处理与石墨化处理后微观形貌的差异,对 G-CF-MP (2 300 °C)薄膜进行了扫描电镜分析,其结果如图 2 所示.图 2(a)为氧化石墨烯薄膜,有大量的褶皱出现;经碳化处理后,褶皱有所减少,薄膜表面较为光滑,这也是典型的石墨烯薄膜的表面形貌.图 2 (b)(c)所展示的是 G-CF-MP(2 300 °C)的 SEM 图,可以看到碳纤维形成的纵横交错的骨架被石墨烯均匀地覆盖.在图 2(c)中可以清晰看到,石墨烯片如同薄纱一般紧紧贴覆在碳纤维表面,形成一种紧密的互连结构,可以有效提高 G-CF-MP(2 300 °C)薄膜的柔韧性及力学强度.



(a)GO 和 G-CF-MP (2 300 °C)



(b)2 500 放大倍数下的 G-CF-MP (2 300 °C)



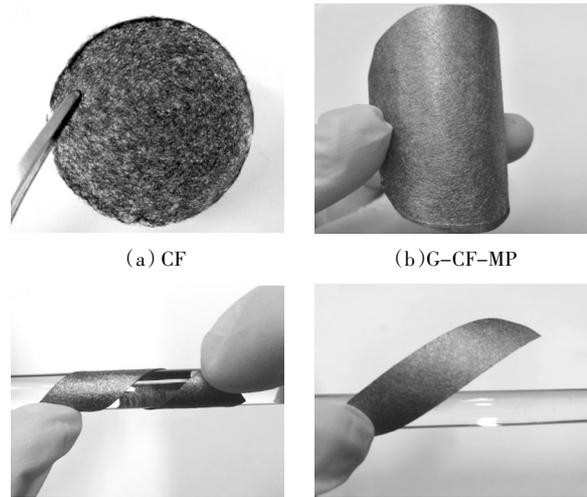
(c)10 000 放大倍数下的 G-CF-MP (2 300 °C)

图 2 复合薄膜经 2 300 °C 处理后的 SEM 图

Fig.2 SEM images of composite film after 2 300 °C heat treatment

2.3 G-CF-MP 薄膜的宏观形貌分析

图 3(a)所示为碳纤维骨架薄膜(CF)的数码照片.从图 3(a)中可以看到,碳纤维彼此之间相互搭建,形成互连结构,这种独特的类骨架结构可以对整个 G-CF-MP 薄膜起到支撑作用,有利于电和热的传导.图 3(b)(c)(d)分别为 G-CF-MP 薄膜在不同弯曲状态下的数码照片,可以观察到其表面呈现出金属光泽,并展示出优异的柔韧性能.



(a) CF

(b)G-CF-MP

(c)弯曲状态下的 G-CF-MP

(d)弯曲后展开的 G-CF-MP

图 3 碳纤维骨架薄膜和复合薄膜的数码照片

Fig.3 The digital pictures of CF and G-CF-MP

2.4 XRD 分析

XRD 测试可以用来表征复合材料的晶型结构,图 4 为 GO-CF、GO-CF-MP、G-CF(900 °C)、G-CF-MP(900 °C)、G-CF(2 300 °C)以及 G-CF-MP(2 300 °C)的 XRD 图谱.GO-CF 的 XRD 图谱中,在 11°左右出现了尖锐的特征峰,对应于(001)晶面.GO-CF-MP 的 XRD 图谱与 GO-CF 相似,证明中间相沥青的加入并没有改变 GO-CF 薄膜的晶型状态.经过碳化和石墨化处理后,可以清晰地看到在 G-CF-MP(900 °C)和 G-CF-MP(2 300 °C)图谱中 11°左右的特征峰消失,而在 26°左右出现了新的特征峰.这表明在经过高温处理后氧化石墨烯被成功还原,同时 G-CF-MP(2 300 °C)在 26°的特征峰强度要高于 G-CF-MP(900 °C),并且其特征峰更加尖锐,这是石墨化程度提高产生的结果.此外,对比 G-CF(2 300 °C)和 G-CF-MP(2 300 °C)的图谱可以发现 G-CF-MP(2 300 °C)的特征峰强度要更高,表明其石墨化程度更高,这是因为中间相沥青是一种易石墨化碳,通过高温处理后很容易石墨化.

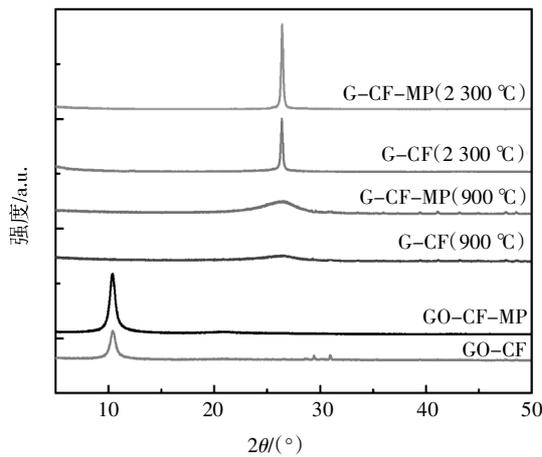


图 4 GO-CF、GO-CF-MP、G-CF(900 °C)、G-CF-MP(900 °C)、G-CF(2 300 °C)以及 G-CF-MP(2 300 °C)的 XRD 图谱

Fig.4 The XRD patterns of GO-CF,GO-CF-MP, G-CF(900 °C),G-CF-MP(900 °C),G-CF(2 300 °C) and G-CF-MP(2 300 °C)

2.5 拉曼光谱分析

图 5 为 G-CF(900 °C)、G-CF-MP(900 °C)、G-CF(2 300 °C) 以及 G-CF-MP(2 300 °C) 的拉曼光谱图。4 个样品的 I_D/I_G 值分别为 1.08、1.06、0.07 和 0.03，对比碳化处理和石墨化处理后样品的拉曼曲线也可以明显观察到 G-CF(900 °C) 和 G-CF-MP(900 °C) 的 I_D/I_G 比值远高于 G-CF(2 300 °C) 与 G-CF-MP(2 300 °C)。D 峰与 G 峰强度比的降低意味着在热处理过程中含氧官能团和缺陷的减少，结构有序度增加。同时在 G-CF(2 300 °C) 和 G-CF-MP(2 300 °C) 的拉曼曲线图中，仅仅能观察到非常微弱的 D 峰，这表明对 G-CF-MP 薄膜进行石墨化处理后，其石墨化程度大大提高，缺陷有效减少。

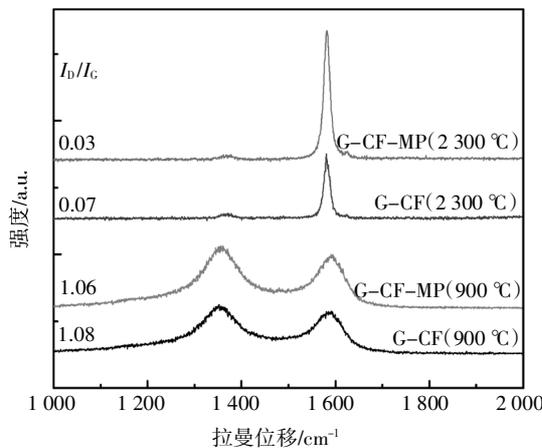


图 5 G-CF(900 °C)、G-CF-MP(900 °C)、G-CF(2 300 °C) 以及 G-CF-MP(2 300 °C) 的拉曼光谱图

Fig.5 The raman spectra of G-CF(900 °C),G-CF-MP(900 °C),G-CF(2 300 °C) and G-CF-MP(2 300 °C)

2.6 导电性能测试

石墨烯/碳纤维薄膜方阻采用四探针方阻测试仪进行测试。首先将薄膜裁剪成 1 cm×1 cm 大小的正方形样品，在该样品上随机测试 5 个点，求其平均值。根据测试所得数据绘制图 6，由图 6 可知，相比于普通的碳化处理，石墨化后所有样品的方阻值都呈现出断崖式降低。纯石墨烯薄膜由碳化处理时的 3.042 Ω/sq 降低为石墨化处理后的 0.386 Ω/sq，G-CF 薄膜由方阻 3.249 Ω/sq 降低为 0.275 Ω/sq，G-CF-MP 薄膜方阻由 2.853 Ω/sq 降低为 0.229 Ω/sq，导电性的增加得益于石墨化程度的大幅提高。同时值得注意的是，在 G-CF(2 300 °C) 以及 G-CF-MP(2 300 °C) 2 个样品中 G-CF-MP(2 300 °C) 的方阻最低，这是由于其独特的微观结构所决定的。由扫描电镜可知，石墨烯不仅包覆在碳纤维表面，而且还完全填充了碳纤维骨架间的空隙，同时中间相沥青在达到其软化点后转变为流延态渗透到石墨烯与碳纤维之间的间隙，经石墨化处理后形成了完整高效的导电通路，从而赋予了 G-CF-MP(2 300 °C) 薄膜优异的导电性能。

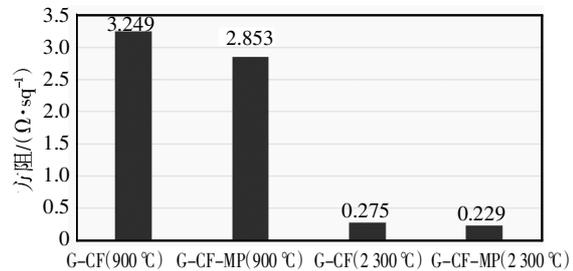


图 6 G-CF(900 °C)、G-CF-MP(900 °C)、G-CF(2 300 °C) 以及 G-CF-MP(2 300 °C) 的方阻图

Fig.6 The sheet resistance of G-CF(900 °C)、G-CF-MP(900 °C)、G-CF(2 300 °C) and G-CF-MP(2 300 °C)

2.7 导热性能测试

石墨烯/碳纤维薄膜的导热性能测试是分别在耐驰 LFA 467 激光导热系数测量仪以及 TA Q2000 DSC 差示扫描量热议上进行的，在室温下测得的 G-CF-MP(900 °C) 的热扩散系数为 263.378 mm²/s，G-CF-MP(2 300 °C) 的热扩散系数为 291.907 mm²/s。测得在 25 °C 时 G-CF-MP(900 °C) 的比热容为 0.752 6 J/(g·°C)，G-CF-MP(2 300 °C) 的比热容为 0.826 8 J/(g·°C)。根据热导率的定义式可以得到 G-CF-MP(900 °C) 的热导率为 475.2 W/(m·K)，G-CF-MP

(2 300 °C)的热导率为 532.8W/(m·K),表现出较为优异的导热性能。

3 结 论

本文首先通过改良的 Hummers 法制备了氧化石墨烯溶液,然后对碳纤维进行了除浆和预氧化处理以解除其界面惰性,提高界面结合性能.采用中间相沥青甲苯溶液为黏接剂,利用真空辅助抽滤法先制备出碳纤维骨架,随后二次抽滤氧化石墨烯溶液得到氧化石墨烯/碳纤维薄膜,最后经过碳化以及石墨化处理后成功得到石墨烯/碳纤维薄膜复合材料.研究对比了在碳化与石墨化处理后薄膜材料在微观结构以及导电导热性能上的变化,并得到以下主要结果:

1)通过真空辅助抽滤法制备氧化石墨烯/碳纤维复合薄膜,再利用高温热处理成功得到自支撑的石墨烯/碳纤维薄膜.在 G-CF-MP 复合材料中,碳纤维可作为支撑骨架有效避免石墨烯的过度堆叠.石墨烯均匀地包覆了碳纤维表面并填充了碳纤维之间的空隙,形成连续且紧密的互连结构

2)中间相沥青是一种易石墨化碳,残碳率高,碳化处理后孔隙率低,在达到软化点后展现出流动性和黏度,能充分润湿石墨烯和碳纤维的接触面,渗入两者的间隙,作为黏接剂可以提高碳碳结合强度.

3)G-CF-MP 复合薄膜经过石墨化处理后导电性能有了较大的提高,其方阻值由 2.853 Ω/sq 降低为 0.229 Ω/sq,同时在 G(2 300 °C)、G-CF(2 300 °C)以及 G-CF-MP(2 300 °C) 3 个样品中 G-CF-MP(2 300 °C)的方阻最低,这表明通过添加碳纤维作为结构骨架以及引入易石墨化的中间相沥青作为黏接剂,成功构建了高效完整的三维导电网络,大大提高了复合薄膜的导电性能.

4)对 G-CF-MP(2 300 °C)、G-CF-MP(900 °C)复合薄膜进行了比热容以及热扩散系数的测试,从而计算出热导率.G-CF-MP(900 °C)热导率为 475.2 W/(m·K),G-CF-MP(2 300 °C)热导率 532.8W/(m·K).

参考文献

- [1] ALLEN M J, TUNG V C, KANER R B. Honeycomb carbon: a review of graphene[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(1):132—145.
- [2] CHOI W, LAHIRI I, SEELABOYINA R, *et al.* Synthesis of graphene and its applications: a review [J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2010, 35(1):52—71.
- [3] PENG Z W, LIN J, YE R Q. Flexible and Stackable laser-induced graphene supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(5):3414—3419.
- [4] AMR M A, NAZMUL K, CRISTINA V, *et al.* Ultraflexible and robust graphene supercapacitors printed on textiles for wearable electronics applications[J]. *2D Materials*, 2017, 4(3):035016.
- [5] NANJUNDAN A K, JONG B B. Doped graphene supercapacitors [J]. *Nanotechnology*, 2015, 26(49):492001.
- [6] SONG N J, CHEN C M, LU C X, *et al.* Thermally reduced graphene oxide films as flexible lateral heat spreaders[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 39(2):16563—16568.
- [7] VALLÉS C, DAVID N J, BENITO A M, *et al.* Flexible conductive graphene paper obtained by direct and gentle annealing of graphene oxide paper[J]. *Carbon*, 2012, 50(3):835—844.
- [8] KUMAR P, SHAHZAD F, YU S, *et al.* Large -area reduced graphene oxide thin film with excellent thermal conductivity and electromagnetic interference shielding effectiveness [J]. *Carbon*, 2015, 94:494—500.
- [9] JACKIE D, SYLVESTER R, HODA M, *et al.* Strongly anisotropic thermal conductivity of free-standing reduced graphene oxide films annealed at high temperature[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(29):4664—4672.
- [10] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 208:1334—1339.