

林利芝,王先鹏.石墨烯/聚酰亚胺衍生碳纤维复合气凝胶的制备及其导热和力学性能[J].湖南科技大学学报(自然科学版),2023,38(3):77-87. doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2023.03.010

LIN L Z, WANG X P. Preparation of Graphene/Polyimide Carbon Fiber Composite Aerogels and Their Thermal Conductivity and Mechanical Properties [J]. Journal of Hunan University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2023, 38(3):77-87. doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2023.03.010

石墨烯/聚酰亚胺衍生碳纤维复合气凝胶的制备及其导热和力学性能

林利芝^{1,2*},王先鹏²

(1.湖南劳动人事职业学院,湖南长沙410100;2.湖南大学先进炭材料及应用技术湖南省重点实验室,湖南长沙410082)

摘要:采用“双向蒸发诱导自组装”策略构建了具有“三明治”结构的石墨烯/聚酰亚胺衍生碳纤维复合气凝胶(S-GPA)。通过控制水分沿前驱体浆料上下表面的蒸发过程,基于体积排除效应驱动,使表层溶质倾向于水平排列,而内部组分仍为随机取向的水凝胶状态。经冷冻干燥、石墨化后得到表层致密、内部呈3D多孔结构的S-GPA气凝胶,从而具有水平和垂直方向上的双导热通道。另外,聚多巴胺包覆的氧化聚酰亚胺纤维作为1D增强体,通过共价作用巩固了3D凝胶结构,进一步促进了热流传递及应力分布。因此,S-GPA热界面材料具有质量轻、强度高、导热性好等优点,其拉伸和压缩模量分别为4.2 MPa和81.7 kPa。当被压缩50%时,其面内和面外热导率分别可达72.1和14.5 W/(m·K)。本工作为可控制备高性能石墨烯基热界面材料提供了一条有效的路径,有望加速其在热管理领域的研究应用。

关键词:双向蒸发诱导自组装;石墨烯气凝胶;“三明治”结构;双导热通道

中图分类号:TM912 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-9102(2023)03-0077-11

Preparation of Graphene/Polyimide Carbon Fiber Composite Aerogels and Their Thermal Conductivity and Mechanical Properties

LIN Lizhi^{1,2}, WANG Xianpeng²

(1. Vocational College of Hunan Labor and Personnel, Changsha 410100, China;

2. Carbon Materials and Applied Technology, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: The sandwich structure of carbon fiber composite aerogel (S-GPA) derived from graphene/polyimide is constructed by the self-assembly strategy induced by the bidirectional evaporation. Its formation mechanism is to control the evaporation process of water along the upper and lower surfaces of precursor slurry, so that the surface solute tends to be arranged horizontally, while the internal components remain in the random orientation of hydrogel state through the volume exclusion effect. After freeze-drying and graphitization, S-GPA aerogel with dense surface and 3D porous internal structure is obtained. Therefore, dual horizontal and vertical thermal conduction channels are constructed in this structure. In addition, polydopamine and oxidized polyimide fibers, as a 1D reinforcement, solidifies the 3D network structure through covalent action, further promoting heat transfer and stress distribution. Based on them, S-GPA thermal interface material shows the advantages of light

收稿日期:2023-02-13

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51971089)

*通信作者,E-mail: 594463171@qq.com

weight, high strength and good thermal conductivity. The tensile and compressive moduli of S-GPA are 4.2 MPa and 81.7 kPa, respectively. When compressed by 50%, the in-plane and out-plane thermal conductivity of S-GPA can reach 72.1 and 14.5 W/(m · K), respectively. This work provides an effective path for the preparation of high-performance graphene-based thermal interface materials, which is expected to accelerate the research and application of graphene-based composites in the field of thermal management.

Keywords: self-assembly induced by bidirectional evaporation; graphene aerogel; sandwich structure; double heat conduction channels

近年来,随着电子器件功率密度提高,对散热提出了更高要求,否则易导致积热过多而出现老化或损坏^[1-2].为了降低产热部件与散热器之间的界面热阻,通常需要在二者之间填充热界面材料.理想的热界面材料不仅需要优异的面内、面外导热能力,还要有一定的可压缩性及高强度等力学性能^[3].

石墨烯气凝胶是通过分子间作用力而形成的具有连续 3D 互联结构碳材料,可将 2D 石墨烯片上的优异平面导热能力延伸到多个方向而形成连续的传热路径^[4-5].此外,它还具有良好的可压缩性、质量轻和密度低等特点,在高性能热界面材料方面具有较大的研究和应用前景^[6-8].

目前,制备石墨烯气凝胶的方法主要有水热法^[9]、化学还原法^[10-12]、化学交联法^[13]、化学气相沉积法^[14]和冰模板法^[15-16]等.如 WANG 等^[12]用抗坏血酸还原氧化石墨烯得到气凝胶,然后填充环氧树脂得到的热界面材料的热导率为 1.79 W/(m · K).冰模板法由于具有生产时间短、工艺简单和成本低等优势,是常用的构建石墨烯气凝胶的方法之一,但是,此法制备的气凝胶脆弱,在压缩加载时易发生结构坍塌.对此,可以采用原位聚合或者复合 1D 导热材料等策略加强石墨烯片间的桥连作用,提高其结构强度^[17-19].如 YU 等^[19]利用冰模板法制备了石墨烯/聚酰亚胺气凝胶,获得一种导热性能较好的可压缩热界面材料,其面内和面外热导率分别达到 6.3 和 4.1 W/(m · K).然而,由于冰晶的无序生长造成石墨烯片随机取向,石墨烯气凝胶的微观结构紊乱,导致其热导率提升有限.对此,科研人员在冷冻干燥之前,通过水热反应或真空抽滤等方式诱导氧化石墨烯片的自组装,可以在一定程度上缓解冰模板法制备石墨烯气凝胶产生的界面问题^[20-21].如 GUO 等^[20]将抗坏血酸和氧化石墨烯(GO)的混合溶液进行水热反应,然后在 3 000 °C 热处理后制备了孔隙分布均匀的石墨烯气凝胶,其内部的多孔结构使其具有优良的压缩性能,在 1.13 MPa 的压力下,法向热导率可达 2.93 W/(m · K);GAO 等^[21]采用不同片径的石墨烯片为原料,通过真空抽滤、冷冻干燥以及热还原后制备了具有分层结构的高导热轻质热界面材料,在抽滤过程中,大片径石墨烯优先水平排列,而小片径石墨烯则呈随机取向,形成的 3D 网络结构,所得石墨烯气凝胶可以承受自身重量 250 倍的拉力,且面外热导率达到 12.6 W/(m · K).但是,这些方法操作复杂且成本较高,不适合大规模生产.

本工作以氧化石墨烯(GO)和聚多巴胺@氧化聚酰亚胺(PDA@OPI)纤维的混合物为前驱体,采用“双向蒸发诱导自组装”策略,合成了具有“三明治”结构的石墨烯/聚酰亚胺衍生碳纤维复合气凝胶(S-GPA),结构形成示意图如图 1 所示.这种结构设计具有以下优势:(1)通过双向蒸发,可控得到表面致密的层叠结构、而内部呈 3D 多孔网络的“三明治”结构,从而具有水平和垂直方向上的双导热通道;(2)蒸发过程中,水分子的双向热运动促进了组分间的相互接触,使其实现充分反应,有利于增强界面相互作用;(3)PDA@OPI 纤维作为 1D 增强体,通过与石墨烯片共价交联进一步巩固了 3D 导热网络,使其易于实现热量的快速扩散以及应力的均匀分布.因此,期望得到导热和力学性能优异的热界面材料.本工作发展的这种双向蒸发诱导自组装制备热导性好、力学性能优异的石墨烯气凝方法具有可控性好、成本低的优点,具有大规模生产的应用前景.

1 实验方法

1.1 石墨烯/聚酰亚胺衍生碳纤维复合气凝胶(S-GPA)的制备方法

1.1.1 氧化石墨烯(GO)溶液的制备和 PI 纤维的预处理

通过改进的 Hummers 法制备 GO 溶液^[22-24].采用预氧化和氨基化对 PI 纤维进行 2 步改性以获得亲水

性优异的 PDA@OPI 纤维,具体的步骤见文献[25].

1.1.2 S-GPA 的制备

首先采用双向蒸发诱导自组装法制备 GO-PDA@OPI 水凝胶,然后通过冷冻干燥以及热还原得到 S-GPA.具体步骤如下:(1) GO-PDA@OPI 复合水凝胶的制备:量取 87 mL 浓度为 4 mg/mL 的 GO 悬浮液倒入烧杯,加入 150 mg PDA@OPI 纤维,将烧杯转移至 60 °C 的水浴锅中,搅拌 4 h,得到 GO-PDA@OPI 混合物.将上述混合物转移至自制的双面蒸发器中,然后将其置于 40 °C 的烘箱中,待浆料上下表面均可观察到致密的薄膜层时,停止加热,得到 GO-PDA@OPI 水凝胶;(2) GO-PDA@OPI 复合气凝胶的制备:将冷冻干燥机提前预冷至 -60 °C,然后将 GO-PDA@OPI 水凝胶转移至冷阱中快速冷冻,充分结冰后置于真空干燥室进行干燥,获得 GO-PDA@OPI 气凝胶;(3) 热还原:在氩气氛围下,将 GO-PDA@OPI 气凝胶以 2 °C/min 的速率升温至 1 000 °C 并保温 2 h,之后以 5 °C/min 的速率升温至 3 000 °C 保温 1 h,自然冷却后得到 S-GPA.

此外,采用直接冷冻干燥、碳化和石墨化制备了纯石墨烯以及 G-gPDA@OPI 气凝胶作为对比样品,分别简称为 F-GA、F-GPA.

1.2 材料形貌和结构表征方法

采用 Hitachi S4800 型场发射扫描电子显微镜观察样品的微观形貌和结构,工作电压为 5 kV.样品的缺陷信息通过 WITec alpha 300 型拉曼光谱仪表征,激光波长为 532 nm.采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪表征样品微观结构,Cu 靶 K α 作为射线源,波长为 0.154 nm.通过 XRD 图谱分析获得样品的晶面间距 d ,样品的石墨化度 g 可以由 Mering-Maire 公式^[26]计算得到.

$$g = \frac{3.344\ 0 - d}{0.344\ 0 - 0.335\ 4} \times 100\%. \quad (1)$$

1.3 材料性能测试方法

1.3.1 力学性能

通过 Shimadzu AGS-X 型万能电子试验机测试样品的拉伸和压缩性能.在拉伸模式下,将轨距和加载速率分别设置为 5 mm 和 1 mm/min.压缩模式下样品的初始高度为 3 mm,加载速率为 0.5 mm/min.通过对应力-应变曲线的分析,可以获得样品的强度、韧性以及模量等参数.采用 Hysitron TI 950 纳米压痕仪测试薄膜样品的压缩回弹性,最大载荷为 0.3 mN,保压时间为 10 s.通过分析压缩载荷-穿透深度曲线,可以获得样品的压缩模量以及回弹率等参数.

1.3.2 导热性能

采用 Netzsch LFA 467 型激光导热仪对样品的热扩散系数进行测量,红外热成像图由 Fluke Ti400 型红外相机记录.面内和面外热扩散系数测试样品分别被裁剪为直径 25.4 mm 的圆片以及边长为 10 mm 的方片.样品的热导率 K 可由式(2)计算得到.

$$K = \alpha \times \rho \times C_p. \quad (2)$$

式中: α 为热扩散系数; ρ 为样品密度,由 $\rho = m/V$ 得出, m 和 V 为样品的质量和体积; C_p 为样品的比热容,由蓝宝石法测得.

蓝宝石法测试比热容:采用差式扫描量热仪,通过已知标准样(蓝宝石)的比热来测试其他样品的比热.在相同升温速率下,首先进行基线测试,即放置空白坩埚测试;然后进行蓝宝石标准样品测试,参比样品为空白坩埚;最后测试待测样品,参比样品为空白坩埚.

在一定的升温速率下,由已知蓝宝石的比热和质量,测试已知质量未知物的比热容.计算公式为

$$C_p^{\text{样品}} = C_p^{\text{蓝宝石}} \times \frac{m^{\text{蓝宝石}}}{m^{\text{样品}}} \times \frac{P^{\text{样品}} - P^{\text{基线}}}{P^{\text{蓝宝石}} - P^{\text{基线}}}. \quad (3)$$

式中: m 为质量; P 为热流; C_p 为比热容.

2 结果与讨论

2.1 S-GPA 的形成机理

S-GPA“三明治”结构的形成过程示意图如图 1 所示.双向蒸发诱导自组装可归因于排除体积效应,该

效应最先由 Lars Onsager 提出,用来解释 GO 液晶的自组装行为^[27].在蒸发自组装初期,由于较大的静电排斥效应,GO 及 PDA@OPI 在水溶液中呈随机取向,以实现最大的体积排除.随着蒸发继续进行,GO-PDA@OPI 浓度逐渐提高,各组分倾向于减少排除体积以增加平移自由度.在排除体积效应驱动下,具有典型 2D 结构的 GO 片被迫朝向水平排列.由于体积排除优先发生在溶剂-空气界面,GO-PDA@OPI 水凝胶的上下表面将逐渐形成一层致密的膜结构.由于蒸发未进行彻底,GO-PDA@OPI 水凝胶中的大部分溶质仍然保留着原有的随机分布.因此,经冷冻干燥和碳化后,获得由表面薄膜层和 3D 多孔腔体组成的“三明治”结构 S-GPA.

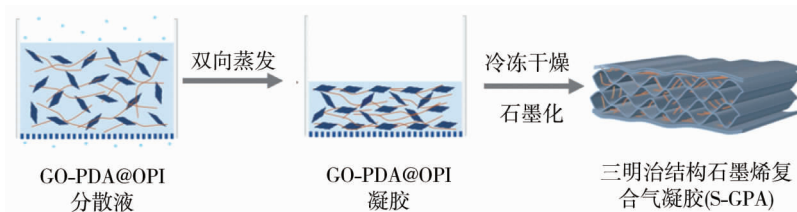


图 1 S-GPA 的形成过程

2.2 S-GPA 的形貌与结构表征

2.2.1 形貌分析

为了研究 PDA@OPI 纤维的引入以及组装方式对气凝胶微观结构的影响,对样品进行了形貌分析.从 F-GA 的光学照片(见图 2a)可知其宏观形貌粗糙,这是由于溶液在冷冻过程中,冰晶的无序生长在气凝胶表面留下大量无法通过退火去除的冰晶条纹.此外,在 F-GA 的 SEM 图(见图 2b 和图 2c)中未能观察到连续的 3D 网络,这主要是由于石墨烯片间微弱的范德华作用不足以克服样品形成过程中的剪切效应,导致石墨烯气凝胶的结构坍塌.F-GPA 的光学图像(图 3a)和 F-GA 相似,也表现出粗糙的表面.从其 SEM(见图 3b 和图 3c)中可知:F-GPA 的内部存在连续的 3D 多孔网络,这与 F-GA 明显不同,这可以归因于 PDA@OPI 纤维相互交错,在气凝胶内部搭建了坚固的 3D 骨架,为石墨烯片的变形提供了有效支撑,形成网络结构,保持整体稳定性.

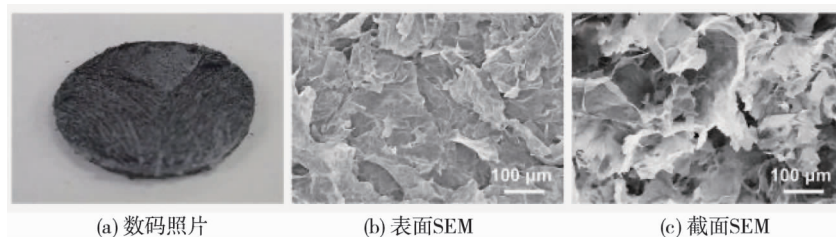


图 2 F-GA 的形貌

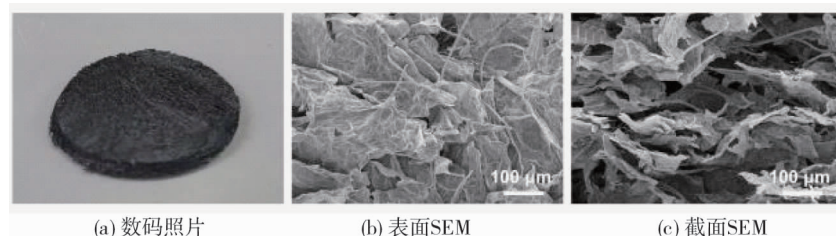


图 3 F-GPA 的形貌

S-GPA 的形貌如图 4 所示,它呈典型的“三明治”结构,由致密的薄膜表面以及连续的蜂窝内腔组成.从图 4a 和图 4b 可以观察到,S-GPA 的表面十分光滑并且呈现出银灰色的金属光泽,说明高温退火后,其晶体缺陷得到了充分修复.从图 4 清晰可见,S-GPA 的表面显示出致密的层叠结构,这是由于使用多孔基材作为蒸发衬底,水分子在受热时可以通过溶液上下 2 个表面挥发所致.S-GPA 腔体呈现连续的蜂窝状结

构,可归因于水凝胶中水分的未完全蒸发.在蒸发过程中,水分子的双向热运动还促进了体系中的物质反应,有利于组分之间的相互键合.此外,在其 SEM 图中,未观察到独立的 PDA@ OPI 纤维,说明其成功嵌入到了石墨烯片间,为 3D 网络结构提供了有效支撑.值得一提的是,从文献[26]可知:PDA@ OPI 纤维和 GO 片之间构成了稳定的共价桥接,进一步增强了石墨烯片间的界面作用.S-GPA 致密的表面结构,如同 2 块坚实的“盾牌”,可以确保气凝胶的安全转移,使其易于完成封装工艺.当 S-GPA 用作热界面材料时,这种水平有序的石墨表层结构还有利于其与热源或者散热材料之间的界面耦合,从而进一步提高传热效能.采用“双向蒸发自组装”策略制备的 S-GPA 重量极轻,其密度仅为 0.1 g/cm^3 .将其放置在鲜花顶部时,鲜花仍能保持原始形态而未发生明显变形(见图 4d).此外,S-GPA 还可以被裁切成任意形状(见图 4e),说明其具有优异的可加工性能.

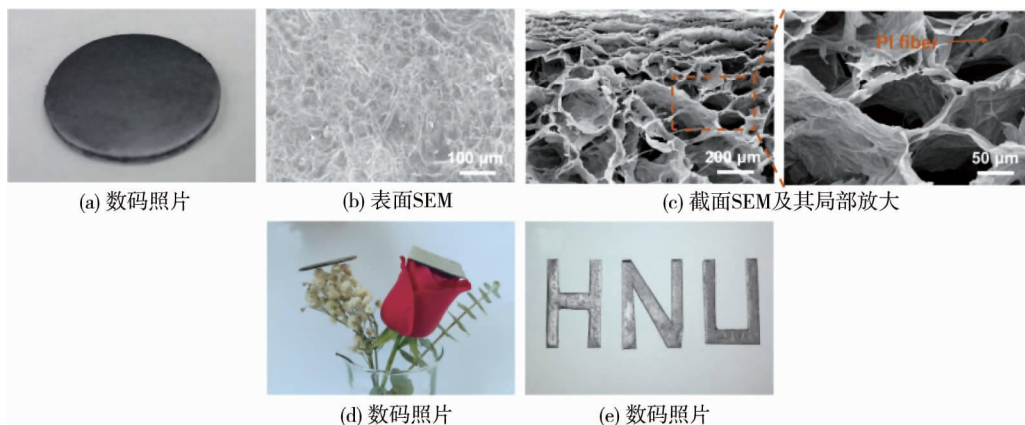


图4 S-GPA 的形貌

2.2.2 X 射线衍射分析

为了研究在退火过程中 S-GPA 晶体结构的演变,对其前驱体在不同热处理温度下的样品进行了 XRD 表征,结果如图 5 所示.未热处理的 S-GPA 在 2θ 为 11.3° 处存在一个明显的衍射峰,对应于(001)晶面,与文献[28]报道一致.这是由于在 GO 的形成过程中,引入了含氧官能团,使石墨片层相互分离.当 S-GPA 前驱体 $1\,000^\circ\text{C}$ 退火后,其 XRD 曲线在 $2\theta = 25.3^\circ$ 附近出现了较弱的衍射峰,接近于石墨的(002)峰位.这表明在热处理过程中,部分含氧官能团已去除,同时有少量石墨片重新堆积成层叠结构,但是,此时大多数石墨片仍呈现杂乱无序排列,结晶性差.对样品进行 $3\,000^\circ\text{C}$ 高温石墨化处理,随着含氧基团的全部去除,碳原子通过重组形成了完整的晶体结构.因此,S-GPA 在 $2\theta = 26.5^\circ$ 处显示尖锐的衍射峰,对应石墨(002)晶面,晶面间距为 0.34 nm .

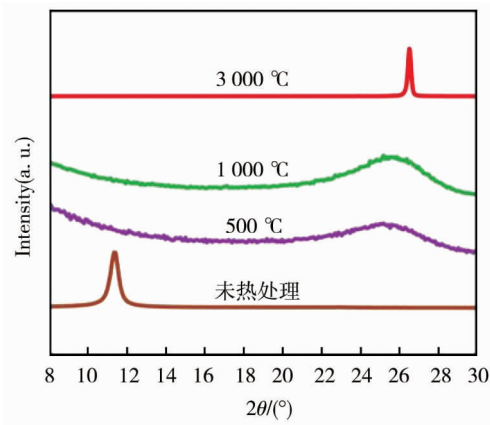


图5 S-GPA 在不同还原温度下的 XRD 图谱

2.2.3 拉曼光谱分析

众所周知,碳材料主要通过声子沿着 sp^2 杂化碳晶格传递实现散热,任何缺陷和晶界的存在会导致声

子散射.利用拉曼光谱研究了热处理对气凝胶晶体结构的影响,结果如图6所示.样品在 $1\ 331$ 和 $1\ 589\text{ cm}^{-1}$ 处均显示出明显的拉曼峰,分别对应D峰和G峰,其强度比值(I_D/I_G)可以反映石墨晶体的有序性和完整性.计算得知,未热处理气凝胶的 I_D/I_G 为1.40,较高强度的D峰源于其丰富的表面基团和结构缺陷.相比之下,随着退火进行, I_D/I_G 值逐渐降低,说明样品的缺陷得到有效修复.然而,在热还原过程中,伴随着含氧官能团的分解,碳氢键和碳氧键发生断裂, sp^2 杂化碳晶格结构破坏,所以样品在经低温还原($< 1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$)后,其D峰削弱有限.当还原温度进一步提高时,低温阶段形成的无序结构通过碳原子重排得以恢复.在 $3\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 高温退火后,S-GPA

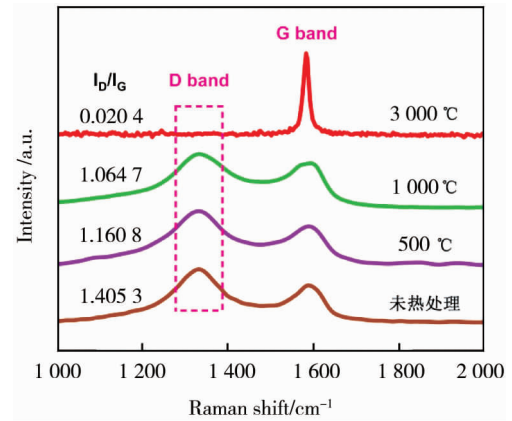
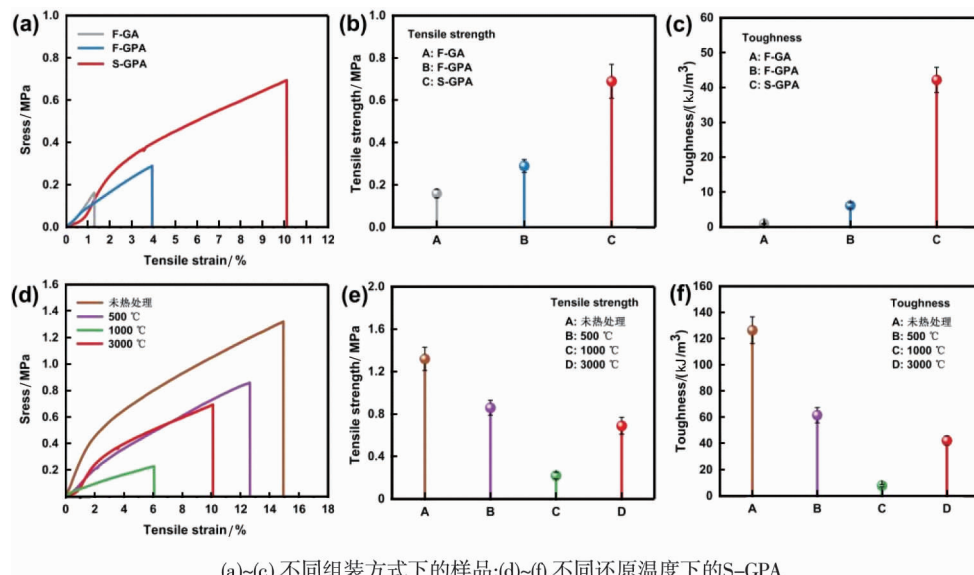


图6 S-GPA在不同还原温度下的Raman图谱

2.3 S-GPA的力学性能

2.3.1 拉伸性能

样品的拉伸测试结果如图7、表1和表2所示.从图7a可知:直接冷冻干燥法制备的F-GA气凝胶的应力-应变曲线面积最小,通过计算得知其断裂强度、韧性和极限应变率仅分别为 0.16 MPa , 0.96 kJ/m^3 和 1.2% ,这主要是由于石墨烯片之间缺少有效的连接所致.随着高模量PDA@OPI纤维的引入,在气凝胶内部构造了连续的3D增强骨架,相比于F-GA,F-GPA的拉伸性能明显提升.但是,冷冻过程中GO片的无序生长造成了F-GPA的结构紊乱,从而导致其拉伸性能提升仍然有限.具有“三明治”结构的S-GPA在所有样品中显示出最佳的拉伸性能,其拉伸强度、韧性和断裂应变率达到 0.69 MPa , 42.2 kJ/m^3 和 10.1% .通过计算可知S-GPA的拉伸模量达到 4.2 MPa .这归因于S-GPA表面致密的石墨膜对内腔的气凝胶起到了很好的保护作用.另外,双向蒸发使得各组分之间的界面耦合进一步增强,促进了S-GPA在拉伸加载时的应力分布与能量耗散.如图7d~图7f所示,S-GPA的拉伸性能受退火温度的影响也比较明显.从图7e可看出,其抗拉性能随着还原温度的提高呈现出先降低后增强的趋势.这是由于组分之间存在较强的共价键、氢键、范德华力等层间键合,所以未经过热处理的S-GPA显示出优异的拉伸性能.然而, $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 以下的热处理消除了GO以及PDA@OPI纤维上的部分活性基团,破坏了层间相互作用,从而引起S-GPA的强度和韧性显著降低.综合其XRD和拉曼分析结果可知, $3\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 石墨化处理不仅可以充分修复各组分的晶体缺陷,而且还可提高结构完整性,同时,碳原子在高温下倾向于有序堆积,由 sp^3 逐渐转变为 sp^2 杂化,形成稳定的共价结合,从而使S-GPA的拉伸性能得以提升.



(a)~(c)不同组装方式下的样品;(d)~(f)不同还原温度下的S-GPA

图7 样品的拉伸性能

表1 样品在不同组装方式下的拉伸性能

样品	拉伸强度/MPa	极限应变率/%	韧性/(kJ·m ⁻³)
F-GA	0.16±0.02	1.20±0.20	0.96±0.10
F-GPA	0.29±0.03	3.90±0.30	6.20±0.80
S-GPA	0.69±0.08	10.10±0.80	42.20±3.60

表2 S-GPA 在不同还原温度下的拉伸性能

还原温度	拉伸强度/MPa	极限应变率/%	韧性/(kJ·m ⁻³)
未热处理	1.32±0.11	14.90±0.40	126.50±10.20
500 °C	0.86±0.07	12.50±1.10	61.70±5.80
1 000 °C	0.22±0.03	6.10±0.30	7.90±0.90
3 000 °C	0.69±0.08	10.10±0.80	42.20±3.60

2.3.2 压缩性能

理想的热界面材料不仅需要好的传热性能,还需要优异的压缩性能以保证其与散热材料的充分贴合,减小界面热阻,达到提高散热效率的目的.样品的压缩性能结果如图8所示.图8a显示了不同制备方法对气凝胶压缩应力-应变曲线的影响.从图8a可知:各样品均表现出良好的可压缩性.通过计算得知,在30%~60%的应变区间内,F-GA,F-GPA和S-GPA的压缩模量分别为27.1,72.3和81.7 kPa.S-GPA结构中,内部牢固结合的多孔3D共价网络确保了其具有较高的压缩模量.较高的压缩强度有利于保持结构完整性,使其作为热界面材料时能够顺利完成封装过程.图8b显示了还原温度对S-GPA压缩性能的影响.类似于拉伸曲线的变化规律,在1 000 °C以下,随着还原温度升高,样品的最大抗压强度逐渐降低,说明退火处理使气凝胶表现出一定的脆性.由于碳原子在高温下的重新排布形成了连续的共价结构,在3 000 °C退火之后,S-GPA可以承受更多的载荷.另外,通过简单的手动压缩实验测试了样品的宏观弹性,如图8c和图8d所示.当受到轻微的压力时,F-GPA便被压缩为无法恢复的饼状,说明其内部结构已经发生坍塌.相比之下,当外力去除后,S-GPA几乎可以恢复原状,表明其具有良好的回弹性.这主要是由于光滑致密的表面薄膜结构使得S-GPA在加载过程中能够均匀受力,并且内腔的3D共价网络确保了其在压缩状态下的整体变形.

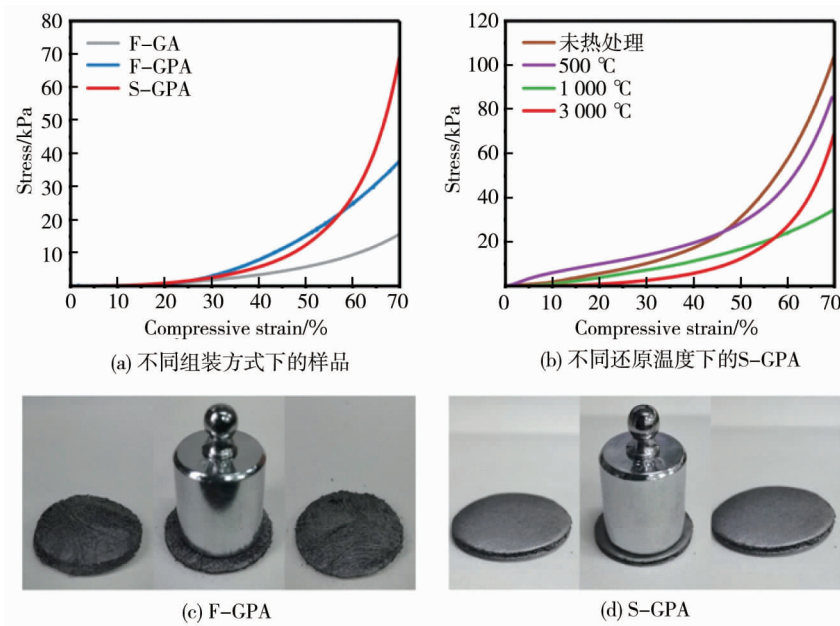


图8 样品的压缩-回弹性

2.4 S-GPA 的导热性能

2.4.1 热导率

为了评估组装策略和还原温度对气凝胶导热能力的影响,对样品进行了热导率测试,结果如图9、表3和表4所示.样品的比热由蓝宝石法直接测得,为1.20 J/(g·K).计算得知,直接冷冻干燥法制备的F-GA热导率最低,这是由于纯石墨烯气凝胶中存在大量的界面,并且石墨烯片间相互作用弱,造成了严重的声子散射.对于F-GPA,虽然通过引入PDA@OPI纤维在石墨烯片间搭建了桥梁,但由于冷冻干燥后松散的微观结构,其热导率提升仍然有限.相比之下,具有“三明治”结构的S-GPA表现出优异的导热性能,当初

始厚度为 3 mm 时,其面内和面外热导率分别为 26.8 和 2.5 W/(m · K).其较高的热导率归因于:一方面,通过双面蒸发自组装的调控不仅增强了组分间的相互作用,还构建了平面和法向上的双导热通道,从而获得了有效的 3D 导热网络;另一方面,PDA@OPI 纤维通过共价键焊接了游离的石墨烯片,增加了声子的传递路径.图 9c~图 9d 显示了还原温度对 S-GPA 热导率的影响.由图 9c 和图 9d 可知,温度越高,S-GPA 的导热性能越好.综合 XRD 和 Raman 分析推断,这应该是由低温退火难以完全消除含氧基团以及晶体缺陷,只有通过高温处理才能得到有序且完整的石墨晶格,保证声子的高效输运.此外,热界面材料在应用时,一般要受到一定的封装压力以保证其充分填补于界面间隙.因此,对压缩状态下的 S-GPA 进行了热导率测试,结果如图 9e~图 9f 所示.随着压缩形变的增加,S-GPA 的面内热导率几乎呈线性提高,而面外热导率则显示出先提高后降低的变化趋势.当压缩率为 50%时,S-GPA 的面内和面外热导率分别达到 72.1 和 14.5 W/(m · K).

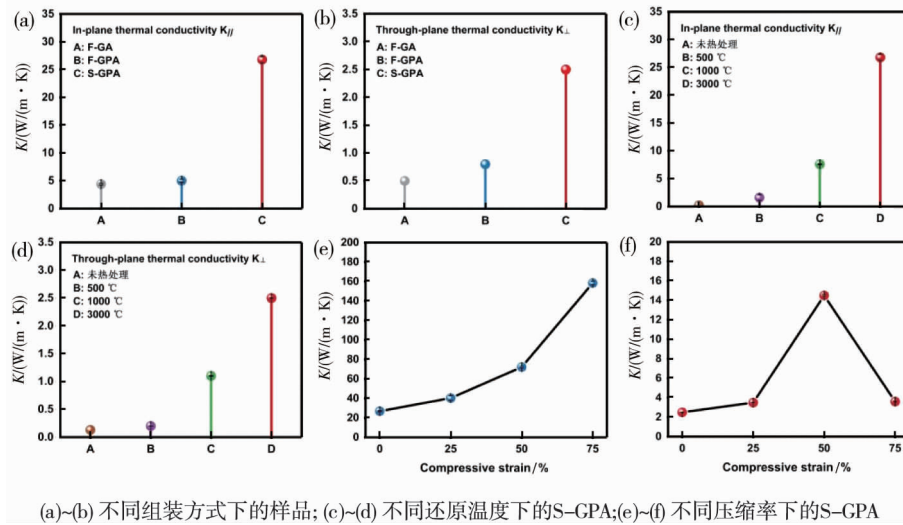


图 9 样品的热导率

表 3 样品在不同组装方式下的热导率

样品	密度/ (g · cm ⁻³)	面内热导率/ (W · m ⁻¹ · K ⁻¹)	面外热导率/ (W · m ⁻¹ · K ⁻¹)
F-GA	0.07	4.40±0.10	0.50
F-GPA	0.08	5.00±0.30	0.80
S-GPA	0.10	26.80±0.50	2.50

表 4 S-GPA 在不同还原温度下的热导率

还原温度	密度/ (g · cm ⁻³)	面内热导率/ (W · m ⁻¹ · K ⁻¹)	面外热导率/ (W · m ⁻¹ · K ⁻¹)
未热处理	0.17	0.20	0.10
500 °C	0.15	1.60±0.50	0.20
1 000 °C	0.13	7.60±0.10	1.10
3 000 °C	0.10	26.80±0.50	2.50

为了进一步分析压缩加载对 S-GPA 热导率的影响机制,对样品进行了扫描电镜分析,如图 10 所示.原始 S-GPA 显示出明显的大孔结构,这是因冰晶升华造成.随着压缩进行,S-GPA 内腔中的低导热介质(空气)逐渐被排出,使导热网络致密化.同时,组分之间的交联作用显著增强,削弱了声子的界面散射.因此,S-GPA 的导热能力得到提升.然而,当形变量大于 50%之后,各组分被迫水平排列,呈现出高度的各向异性结构,所以 S-GPA 表现出面内热导率持续提高,而面外热导率明显降低的趋势.

2.4.2 传热性能

为了进一步证明结构设计对复合气凝胶面外热导率的改善,对 F-GPA 和 S-GPA 沿垂直方向上的传热性能进行了比较实验.将 2 个相同尺寸的样品同时放置在陶瓷加热板上,从室温开始加热并通过红外相机监测了其表面温度的实时变化,结果如图 11 所示.从图 11b 和图 11c 中可以看出,S-GPA 的表面升温速率相较于 F-GPA 明显更快.当持续加热至 30 s 时,

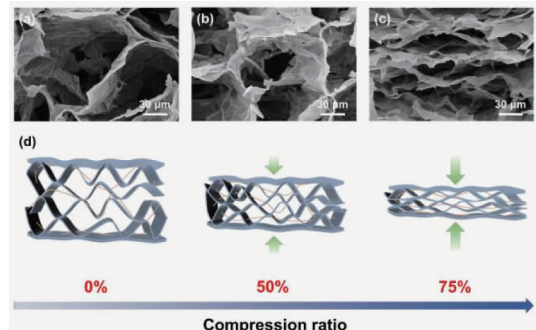


图 10 S-GPA 在压缩过程中的结构变化

S-GPA和F-GPA的表面温差已经达到 87 °C,说明 S-GPA 具有更为优异的法向导热能力,该现象与热导率测试结果一致.

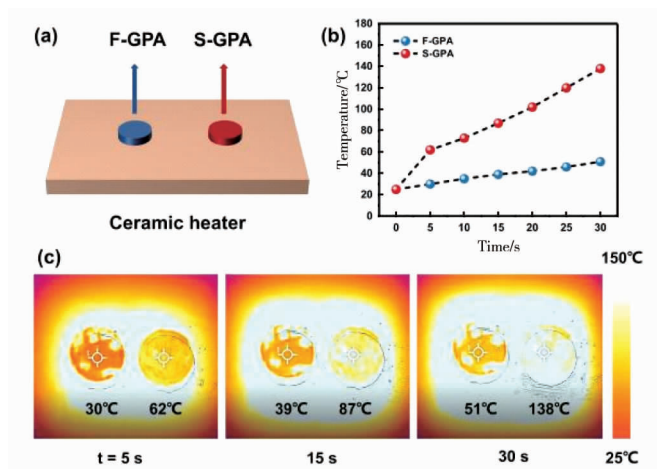


图 11 样品的传热能力测试

2.4.3 散热性能

通过一个典型的冷却实验,对比了 F-GPA 和 S-GPA 的散热性能.首先将样品放置于 100 °C 的加热板上预热,然后在室温下将其直接暴露于空气中,利用热成像仪记录了复合气凝胶表面温度的变化,结果如图 12 所示.可以发现,当 S-GPA 处于热平衡时,其最高温度仅有 48.4 °C,比 F-GPA 低 15.4 °C.另外,停止加热后,S-GPA 的顶部温度几乎在 5 s 内恢复至环境状态.如此高效的散热性能归因于 S-GPA 内部牢固的界面耦合促进了热流沿 3D 导热网络的渗透.

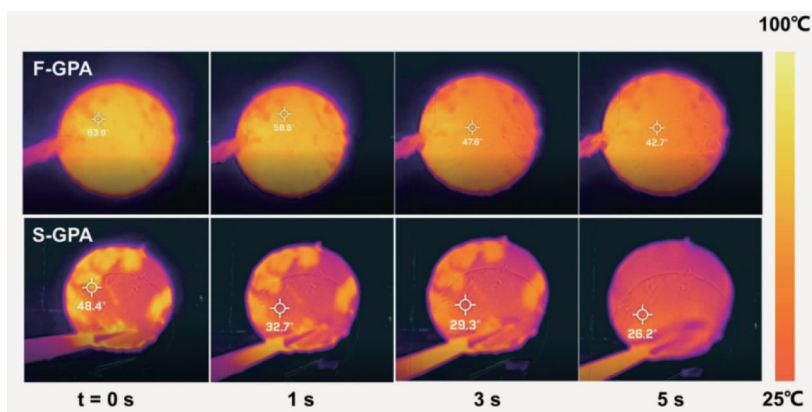


图 12 F-GPA 和 S-GPA 在停止加热后其表面热成像图随着时间的变化

2.4.4 实际应用

基于出色的压缩和导热性能,S-GPA 具有作为高性能热界面材料的巨大潜力.一般来说,在实际操作中,需要适当的包装压力以便于热界面材料与加热器/散热器的粗糙配合面有良好的接触,从而消除空气间隙,获得低接触热阻.值得一提的是,电子芯片的可靠性指数主要取决于工作温度,温度每降低 10 °C,其使用寿命可延长 50%.为了研究 S-GPA 的实际冷却性能,将其作为热界面材料用于降低大功率发光二极管(LED,额定功率 15 W)的工作温度,测试系统如图 13a 所示.实验中通过导热硅脂将厚度为 3 mm,直径为 3 cm 的圆柱状 S-GPA 固定在铜散热器和 LED 芯片之间,并且赋予一定的封装压力,使其压缩率约为 50%.随着 LED 的点亮,使用红外热成像仪记录了 LED 的表面温度,结果如图 13b~图 13c 所示.可以发现,当没有安装热界面材料时,LED 的表面温度急剧上升并在 100 s 内达到稳定状态,此时其表面温度为 78 °C.当通过 F-GPA 填充热源和热沉之间的界面缝隙时,LED 的工作温度稳定在 70.5 °C,表明热界面材料在提高冷却系统散热性能方面具有重要作用.相比之下,使用 S-GPA 作为热界面材料可以使 LED 的稳

态温度降低 $24.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,使其工作温度处于安全阈值之内,说明 S-GPA 具有优异的实际使用性能.这主要是由于 S-GPA 内部有效 3D 共价网络的构建促进了声子的传递,同时其表层的平面结构也有利于热量的快速扩散,从而缓解了局部热点问题.

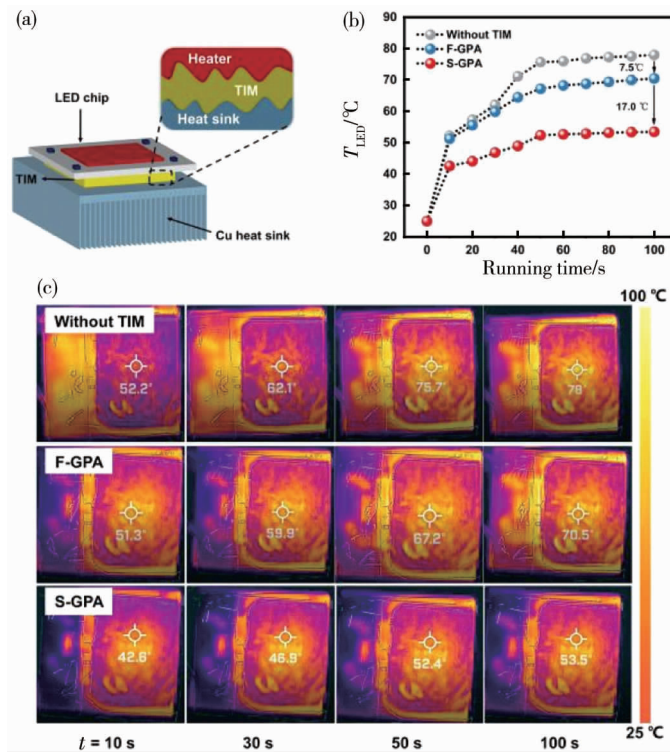


图 13 实际散热性能测试

3 结论

1) 基于体积排除效应,双向蒸发使得表层溶质倾向于水平排列,而中间组分的随机取向在冷冻干燥后得以保留.因此,S-GPA 呈现出典型的“三明治”结构,由表面致密膜和 3D 多孔腔体组成.

2) S-GPA 表现出轻质、可加工性好、强度高以及导热性好等特点.其初始密度仅有 $0.1\text{ g}/\text{cm}^3$,拉伸和压缩模量分别为 4.2 MPa 和 81.7 kPa .当压缩量为 50%时,S-GPA 的面内和面外热导率分别可达 72.1 和 $14.5\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,具有广阔的应用前景.

3) 双向蒸发通过促进组分间的物质交换,增强了界面耦合效应,有利于提升样品的热导率和力学强度.在 S-GPA 中,致密的表层薄膜和牢固的 3D 多孔网络分别承担着平面和法向上的声子输运.同时,水平排列的石墨表层还可以快速完成热量的均匀分布,避免局部热点的存在,从而提高体系的散热效能.

参考文献:

- [1] HUANG P, LI Y, YANG G, et al. Graphene film for thermal management: A review[J]. Nano Materials Science, 2021, 3(1): 1-16.
- [2] 刘伟,贾琨,谷建宇,等. Ag/石墨烯复合薄膜的制备及其导热和电磁屏蔽性能研究[J].材料导报,2022,36(9):31-35.
- [3] JIA H, LIANG L L, LIU D, et al. A review of three-dimensional graphene networks for thermal management and electromagnetic protection [J]. New Carbon Materials, 2021, 36(5): 851-868.
- [4] LI C, YANG Z, TANG Z, et al. A scalable strategy for constructing three-dimensional segregated graphene network in polymer via hydrothermal self-assembly[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 363: 300-308.
- [5] LIU Z, WANG Q, HOU L, et al. Ultralight, Ultraflexible, Anisotropic, Highly Thermally Conductive Graphene Aerogel Films [J].Molecules, 2021, 26(22): 6867.

- [6] WANG Z, SHEN X, AKBARI GARAKANI M, et al. Graphene aerogel/epoxy composites with exceptional anisotropic structure and properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(9): 5538–5549.
- [7] YE S, LIU Y, FENG J. Low-density, mechanical compressible, water-induced self-recoverable graphene aerogels for water treatment[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(27): 22456–22464.
- [8] ZHANG C, HUANG R, WANG P, et al. Highly compressible, thermally conductive, yet electrically insulating fluorinated graphene aerogel[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(52): 58170–58178.
- [9] XU Y, SHENG K, LI C, et al. Self-Assembled Graphene Hydrogel via a One-Step Hydrothermal Process[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(7): 4324–4330.
- [10] TANG J, LIANG N, WANG L, et al. Three-dimensional nitrogen-doped reduced graphene oxide aerogel decorated by Ni nanoparticles with tunable and unique microwave absorption advantages[J]. *Carbon*, 2019, 152: 575–586.
- [11] MOON I K, YOON S, CHUN K Y, et al. Highly Elastic and Conductive N-Doped Monolithic Graphene Aerogels for Multifunctional Applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(45): 6976–6984.
- [12] WANG R, XIE C, GOU B, et al. Significant thermal conductivity enhancement of polymer nanocomposites at low content via graphene aerogel[J]. *Materials Letters*, 2021, 305: 130771–130773.
- [13] ZHI D, LI T, LI J, et al. A review of three-dimensional graphene-based aerogels: Synthesis, structure and application for microwave absorption[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 211: 108642.
- [14] QIU H J, LIU L, WANG Y. Template-directed fabrication of 3D graphene-based composite and their electrochemical energy-related applications[J]. *Science Bulletin*, 2016, 61(6): 443–450.
- [15] WANG C, CHEN X, WANG B, et al. Freeze-Casting Produces a Graphene Oxide Aerogel with a Radial and Centrosymmetric Structure[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(6): 5816–5825.
- [16] WANG Z, CAO Y, PAN D, et al. Vertically Aligned and Interconnected Graphite and Graphene Oxide Networks Leading to Enhanced Thermal Conductivity of Polymer Composites[J]. *Polymers (Basel)*, 2020, 12(5): 1121.
- [17] LV P, CHENG H, JI C, et al. Graphitized-rGO/Polyimide Aerogel as the Compressible Thermal Interface Material with Both High in-Plane and through-Plane Thermal Conductivities[J]. *Materials*, 2021, 14(9): 2350.
- [18] LV P, TAN X W, YU K H, et al. Super-elastic graphene/carbon nanotube aerogel: A novel thermal interface material with highly thermal transport properties[J]. *Carbon*, 2016, 99: 222–228.
- [19] LV P, CHENG H, JI C, et al. Graphitized-rGO/Polyimide Aerogel as the Compressible Thermal Interface Material with Both High In-Plane and Through-Plane Thermal Conductivities[J]. *Materials (Basel)*, 2021, 14: 2350.
- [20] GUO X, CHENG S, YAN B, et al. Free-standing graphene aerogel with improved through-plane thermal conductivity after being annealed at high temperature[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 608: 2407–2413.
- [21] GAO J, YAN Q, LV L, et al. Lightweight thermal interface materials based on hierarchically structured graphene paper with superior through-plane thermal conductivity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 419: 129609.
- [22] HUANG C, HU A, LI Y, et al. Room temperature ultrafast synthesis of N-and O-rich graphene films with an expanded interlayer distance for high volumetric capacitance supercapacitors[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(35): 16515–16522.
- [23] HUANG C, TANG Q, FENG Q, et al. Achieving ultrahigh volumetric performance of graphene composite films by an outer-inner dual space utilizing strategy[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(19): 9661–9669.
- [24] ZHAO X, HUANG C, TANG Q, et al. A Simple Approach towards Highly Dense Graphene Films for High Volumetric Performance Supercapacitors[J]. *ChemElectroChem*, 2022, 9(1): e202101451.
- [25] WANG X, HU A, CHEN X, et al. A 3D graphene/polyimide fiber framework with improved thermal conductivity and mechanical performance[J]. *Journal of Central South University*, 2022, 29(6): 1761–1777.
- [26] HECKMANN A, FROMM O, RODEHORST U, et al. New insights into electrochemical anion intercalation into carbonaceous materials for dual-ion batteries: impact of the graphitization degree[J]. *Carbon*, 2018, 131: 201–212.
- [27] NARAYAN R, KIM J E, KIM J Y, et al. Graphene oxide liquid crystals: discovery, evolution and applications[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(16): 3045–3068.
- [28] YUAN H C, LEE C Y, TAI N H. Extremely high thermal conductivity of nanodiamond-polydopamine/thin-layer graphene composite films[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 167: 313–322.