

石墨烯材料在热管理领域的应用进展

林少锋¹, 石刚², 江大志^{2*}

1. 国防科技大学国际关系学院, 南京 210039

2. 国防科技大学空天科学学院, 长沙 410037

摘要 介绍了石墨烯作为高导热材料的研究现状和发展前景,总结了石墨烯材料的制备方法,包括机械剥离法、外延生长法、化学气相沉积法及氧化还原法等;探讨了不同类型石墨烯材料的导热机理,指出石墨烯材料通过声子和电子进行热传导,并以声子导热为主介绍了串联网热阻模型和导热逾渗模型;归纳了单层或少层石墨烯、石墨烯膜、碳纳米管/石墨烯复合膜及相变高分子/石墨烯复合材料等类型的高导热石墨烯材料在热管理领域的研究和应用进展。

关键词 热管理;石墨烯膜;碳纳米管/石墨烯复合膜;相变高分子/石墨烯

随着国防技术的发展,高速飞行器和微电子器件等对材料的导热性能提出了更高的要求。高速飞行器具有巡航速度快、航程远、突防能力强等优势,是未来飞行器的主要发展趋势,其在大气中飞行时,气动加热所产生的大量热量集中于飞行器头锥、翼缘等尖锐部位,形成局部高温热点。过高的温度将降低飞行器结构的力学性能和承载能力,缩减结构的使用寿命,甚至导致结构失效^[1-2]。先进计算机、雷达、通信、功率源等设备中的微电子器件在使用过程中也会产生大量热量,导致芯片单位面积内大热流密度的形成;热量一旦不能及时传导出

去,将造成器件局部温度过高,导致结构发生损伤甚至失效^[3]。为满足未来电子元器件对体积、质量和功耗的要求,以美国国防部高级研究计划局为代表的国防机构和企业正积极开展散热技术的研究。

高速飞行器、微电子器件等领域热管理(thermal management)的主要作用是将诸如电子元器件中产生的热量快速传递至散热材料,避免其因过高的温度而发生失效。如果器件使用过程中出现了热点,其热通量将远远高于其他区域,因此要求导热材料具有较高的面内热导率。铜、铝等传统的导热材料,由于密度大、热膨胀系数高、易腐蚀、不耐

收稿日期:2023-06-14;修回日期:2023-08-14

作者简介:林少锋,讲师,研究方向为纳米复合材料,电子信箱:linsfbgg@163.com;江大志(通信作者),教授,研究方向为纳米复合材料和复合材料结构设计,电子信箱:jiangdz@nudt.edu.cn

引用格式:林少锋,石刚,江大志. 石墨烯材料在热管理领域的应用进展[J]. 科技导报, 2023, 41(21): 79-89; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2023.21.008

氧化等缺点,难以满足航空航天等极端环境下导热、传热的要求,因此探索新型高效的热管理材料对于促进高速飞行器、微电子器件等发展具有重要意义^[4]。

石墨烯是由 sp^2 杂化碳原子紧密排列而形成的具有六元环蜂窝状结构的单层碳原子晶体,石墨烯片层上每个碳原子都有一个未成键的 p 轨道电子,通过 p 轨道电子云相互作用形成共轭大 π 键。另外,石墨烯晶格振动的能量因子主要为声子,因此具备优异的热传导特性,在室温下的面内热导率高达 $\sim 5300 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[5]。此外,石墨烯还具有密度低 ($< 2.2 \text{ g}/\text{cm}^3$)、热膨胀系数小、热辐射率高、高温稳定性好(无氧环境下耐温可达约 3000°C)、耐粒子冲击能力强等优点,因此石墨烯是一种理想的可适用于极端环境的高性能热管理材料。

1 石墨烯材料的制备

石墨烯的制备方法主要有 2 类(图 1^[6]):一为“自上而下”法,即通过物理或者化学方法对碳材料进行剥离或者剪切,从而获得高品质石墨烯,主要包括机械剥离法、氧化还原法及电弧放电法等;另一种为“自下而上”法,即以含碳小分子为原料通过化学反应合成单层或寡层石墨烯,主要包括化学气相沉积法、外延生长法和有机合成法等。其中,机械剥离法、氧化还原法、化学气相沉积法、外延生长法等制备石墨烯材料中的应用较为广泛。

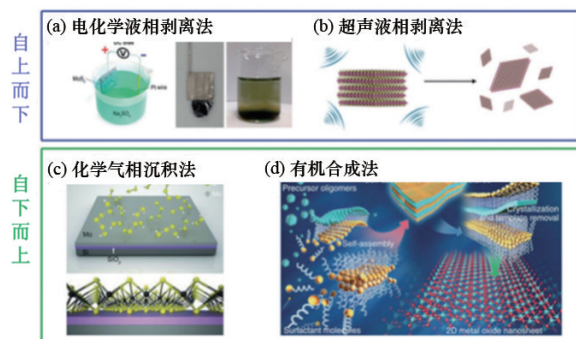


图1 “自上而下”法和“自下而上”法制备石墨烯

机械剥离法是最早发现石墨烯的方法,借助胶带机械力的作用,对高定向热解石墨的表面进行剥

离^[7],最后在 SiO_2/Si 基底上获得高质量、结构完整的单层石墨烯,其力学、电学和热学等性能最接近理想的石墨烯。然而该方法制备成本高、效率低,且存在较大的随机性,因而难以实现大规模生产。

外延生长法是在高真空环境下,以诸如 SiC 材料作为基体,将 Si 原子从基底蒸发出来,从而得到连续的石墨烯薄膜。该方法获得的石墨烯,其质量与基体、催化剂、温度和真空度等因素紧密相关^[8]。外延生长法的优点是可以大面积制备具有高载流子迁移率的石墨烯薄膜,厚度可以控制至仅 1~2 层,但该方法同样存在制备条件苛刻、成本较高、石墨烯难以从基底转移等缺点。

化学气相沉积(CVD)法是制备大面积石墨烯的一种有效方法,该方法将含碳有机物作为碳源置于反应炉中,碳源在高温下发生分解,使碳原子沉积于催化剂基底表面,从而得到石墨烯。通过控制催化剂和碳源的种类、反应温度、通入气流量等参数可以实现石墨烯的可控生长^[9-10]。

氧化还原法是目前应用最广泛的石墨烯制备方法之一,该方法所用的原料便宜易得、制备流程简单,适合于大规模、低成本制备石墨烯。制备时首先通过 Hummer 法将石墨氧化得到氧化石墨烯(GO),GO 可以组装成如泡沫、薄膜及气凝胶等形状。由于石墨的强氧化过程严重破坏了其 sp^2 杂化碳结构,大幅降低了导电、导热性能,因此需要对 GO 进行高温热还原或化学还原而获得还原氧化石墨烯材料(rGO)^[11-12],rGO 恢复了碳原子 sp^2 杂化结构,从而具备优异的导热导电性能。通过氧化还原法制备的 rGO 薄膜热导率可达 $1100 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[13]。

2 石墨烯材料的导热机理

热传导在本质上是物质内部的微观粒子相互碰撞和能量传递的结果。无机非金属材料主要通过晶格振动产生的声子传导热量,即声子导热;金属晶体主要通过电子的相互作用进行导热,即电子导热。根据 Kiedemann-Franz 定律^[14],电子导热的热导率为

$$\lambda_e = \sigma T \frac{\pi 2k_B^2}{3e^2} \quad (1)$$

式中, λ_e 为电子传导贡献的热导率, k_B 为波尔兹曼常数, e 为电子电荷。

石墨烯作为无机非金属材料, 同时具有自由移动的共轭电子, 该独特的结构决定了石墨烯材料的导热性能是由声子导热和电子导热共同贡献^[15]。研究人员对石墨烯纸、石墨烯-碳纳米管以及石墨烯/聚合物复合材料等的导热机制开展了广泛研究。

2.1 石墨烯材料——声子导热为主

在室温下, 对于具有高电导率的石墨烯材料来说, λ_e 对整体热导率的贡献非常微小, 因此本文中提及的石墨烯的热导率 λ 均为声子热导率, 即声子导热贡献的部分, 可通过 Debey 公式得到

$$\lambda = \frac{1}{3} C v L \quad (2)$$

式中, C 为声子比热容, v 为声子振动的平均速度, L 为声子的平均自由程。

在固定温度下, 石墨烯材料具有一定的 C 和稳定的 v , 因此其热导率的大小取决于 L 值。声子间相互碰撞引起的散射、声子与晶体的晶界及缺陷等相互作用引起的散射对 L 的大小产生明显的影响^[16-19]。在室温下, 声子之间的相互作用较弱, 可忽略不计, 因此 L 的大小主要取决于声子与晶界及缺陷的相互作用。通过制备结构完整、缺陷较少的石墨烯材料, 能够增大其声子的平均自由程, 进而提高材料的导热性能^[20-21]。同时, Balandin 等^[22]研究了层数对于石墨烯热导率的影响, 结果表明当石墨烯层数增加时, 由于声子相空间中倒逆散射增强, 导致石墨烯面内热导率降低。

但在实际应用之前, 需要将石墨烯片组装成石墨烯膜, 其层状结构如图 2(a) 所示。石墨烯膜中的石墨烯片层通过范德华力等非键作用结合, 因此

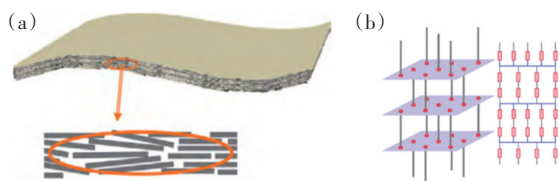


图2 石墨烯膜微观结构示意(a)和石墨烯-CNTs 串联网络热阻模型示意(b)

在膜厚度方向传热主要是通过低频声子进行^[23]。声子在面内的传导受层状结构影响较小, 而在厚度方向上的多重界面散射现象极大阻碍了声子传导, 从而使石墨烯膜的导热性能呈各向异性, 即面内热导率远远优于厚度方向的热导率^[24]。

2.2 碳纳米管/石墨烯复合膜——串联热阻网络模型

石墨烯膜和碳纳米管(CNTs)的热导率都具有各向异性, 即石墨烯面内或CNTs轴向的热导率远大于其他方向(约高2~3个数量级), 因此制备三维结构的CNTs/石墨烯复合膜是使材料在各方向均具备优异导热性能的一种重要方法。CNTs/石墨烯复合膜内部有序的孔洞、互联的三维网络结构及其与孔洞的协同作用是影响复合膜导热性能的主要因素。CNTs与石墨烯的连接方式包括非键(范德华力)和共价键2种方式。为研究键接结构对CNTs/石墨烯复合膜厚度方向热传导的影响, Shi 等^[25]构建了串联热阻网络模型, 如图2(b)所示。结果表明, 相比仅有范德华力作用的CNTs/石墨烯复合膜连接热阻, 共价键连接复合膜的热阻降低约3个数量级, 因此CNTs/石墨烯复合膜厚度方向主要通过共价键连接CNTs进行热传导。并进一步通过分子动力学模型计算CNTs/石墨烯复合结构的热阻, 计算值与串联热阻网络模型的结果基本一致^[26]。

2.3 石墨烯/聚合物三维导热网络

和石墨烯类似, 大多数聚合物导热方式主要是依赖于声子振动, 但由于聚合物以无定形结构为主, 导致聚合物具有很低的热导率。将具有高导热的石墨烯材料与聚合物复合是提高聚合物导热性能的一种重要方法。目前, 针对石墨烯/聚合物复合材料导热机制的研究涌现出大量的理论成果, 包括导热通路理论、导热逾渗理论和热弹性系数理论(图3)。其中, 导热通路理论应用最为广泛^[27]。在导热机制的研究基础上, 石墨烯/聚合物的导热理论模型近年得以快速发展, 研究者就预测石墨烯/聚合物热导率提出了均匀化法、逾渗理论、傅里叶定律计算法等。根据逾渗理论, 石墨烯/聚合物复合材料的热导率计算公式^[28]为

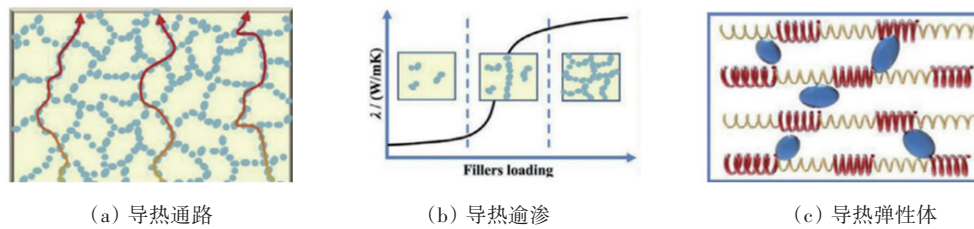


图3 石墨烯/聚合物不同导电机理示意

$$K_c = K_p \left[\frac{3K_m + 2f(K_p - K_m)}{(3-f)K_p + K_m f + R_b K_m K_p f/H} \right] \quad (3)$$

式中, K_c 、 K_m 及 K_p 分别为复合材料、石墨烯及聚合物的热导率, f 为石墨烯体积分数, R_b 为界面热阻, H 为石墨烯片层厚度。

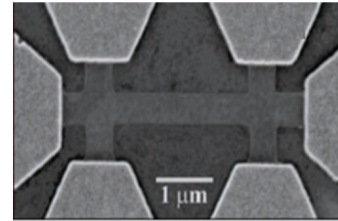


图5 基于少层石墨烯制备的实验器件SEM图

3 石墨烯材料在热管理领域研究进展

美国加利福尼亚大学河滨校区 Balandin 课题组通过非接触光学方法(图4)测得室温下单层石墨烯的导热性能,面内热导率高达 $5300 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[5];对2~10层石墨烯的热导率进行进一步表征,发现当层数由2增到4时,热导率从约 $2800 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 下降至约 $1300 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,但仍远高于铜、铝等金属的热导率(约 $200\sim 400 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)^[22]。由于高面内热导率、超轻质(单层石墨烯理论面密度为 $0.77 \text{ mg}/\text{m}^2$)及优异的高温热电、热声性能等,石墨烯材料在微电子器件等热管理领域具有潜在的重要作用^[29]。

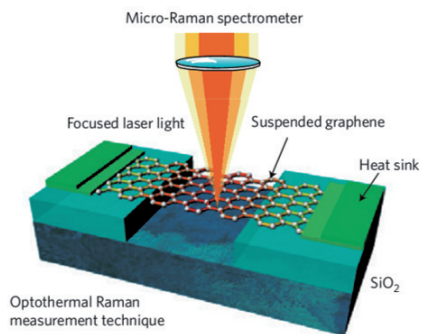


图4 共焦显微镜拉曼光谱测试石墨烯热导率

3.1 少层石墨烯——优异的面内热导率

英国曼切斯特大学 Geim 课题组^[7]通过 CVD 法在光子晶体上生长单层石墨烯(图5),发现在 100

μW 光照条件下,与未覆盖石墨烯的光子晶体相比,其温度下降约 45°C 。上海大学刘建影课题组^[30]将 CVD 法生长的单层或多层(6~10层)石墨烯分别覆盖于集成电路片表面,使集成电路片的局部高温快速传导至表面低温区,增强了器件的整体散热效率;在热流密度高达 $430 \text{ W}/\text{cm}^2$ 时,单层或多层石墨烯使集成电路片的工作温度分别降低了 13°C 和 8°C 。然而,采用 CVD 法制备的石墨烯薄膜存在以下缺点:热导率受层数和石墨烯片尺寸的影响较大,且制备中的转移过程可能引入杂质或导致结构破坏。因此,虽然少层石墨烯具有优异热导率,但较高的制备成本和超薄厚度限制了其应用。

3.2 还原氧化石墨烯膜——兼具规模化生产和厚度

将石墨烯组装成具有微纳效应的宏观尺度结构是其作为热管理材料应用的重要途径,其中氧化还原法制备还原氧化石墨烯膜(rGO)的应用最为广泛。美国密歇根大学 Drzal 课题组^[31]通过液相剥离法制备了片径分别为 $1 \mu\text{m}$ 和 $15 \mu\text{m}$ 的石墨烯薄膜(记为 rGO-1 和 rGO-15),以此研究石墨烯片的尺寸对薄膜导热性能的影响。结果表明,rGO-1 具有较多的纳米界面,导致其接触热阻较大,热导率仅为 $22.6 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$;而 rGO-15 具有更规整的片层结构及较低的孔隙率,因此其热导率比 rGO-1 提高 8 倍左右。中国科学院大学吕春祥课题组^[32]研究了还原温度对 rGO 薄膜热导率的影响,采用的还原温

度的范围为 800~1200℃。结果表明,当还原温度从 900℃提高至 1000℃时,rGO 薄膜的导热性能将发生质变,热导率从 6.1 W/(m·K)显著提高至 862.5 W/(m·K);当还原温度为 1200℃时,rGO 薄膜的热导率进一步提高至 1043.5 W/(m·K)。中国科学院大学符显珠课题组^[33]在铜箔基底上制备 GO 薄膜,并在还原温度为 900℃、Ar/H₂ 体积比例为 95:5 的混合气氛下,对 GO/Cu 进行还原,获得热导率高达 1219 W/(m·K)的 rGO 薄膜。实验结果表明,氢气和铜箔有利于 GO 还原,在低于 1000℃的温度下即可制备高导热的 rGO 薄膜。纽约大学 Koratkar 课题组^[34]通过静电纺丝的方法大规模制备出 GO 薄膜,经过高温热还原或化学还原,获得具有高热导率的 rGO 薄膜。结果表明,提高还原温度有利于制备高导热的 rGO 薄膜,当热还原温度为 2850℃时,薄膜的热导率高达 1413 W/(m·K);对 rGO 薄膜施加不同压力进行致密化处理可获得不同密度的 rGO 薄膜(图 6),当密度从 0.5 g/cm³增加至 2.1 g/cm³,热导率从 173 W/(m·K)提高至 1413 W/(m·K)。总之,通过氧化还原法制备的石墨烯薄膜的热导率主要受 GO 片径尺寸、热还原温度等因素影响,是大规模制备高热导率(>1000 W/(m·K))石墨烯薄膜的重要方法。

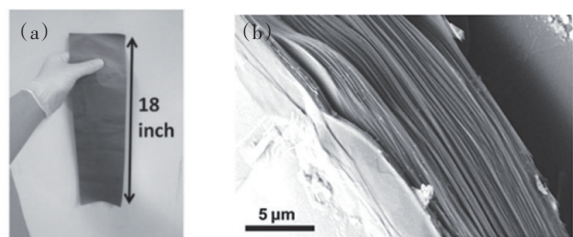


图 6 氧化还原法制备的石墨烯薄膜的数码照片(a)和截面 SEM 图(b)

通过氧化还原法制备的高导热石墨烯膜已经应用于飞行器、高性能电子产品的散热领域。张兴丽等^[35]研究不同厚度的石墨烯膜作为导热层已应用在某微小飞行器散热面,当石墨烯层铺设厚度为 0.01 mm 时可显著加速微小飞行器的外板面内热量扩散,等温化程度提升 50%,与有限元仿真结果一致。石墨烯导热层的引入可有效避免飞行器外板温度的急剧升高,有利于保障设备的正常运行。

随着 5G 时代的到来,石墨烯膜作为导热层有望广泛应用于智能手机、平板、电脑等设备。国家工业和信息化部在 2020 年指出,石墨烯具有极高的热导率和热辐射系数,能够迅速应用于高性能、小型化电子设备的散热结构。华为等公司已经将石墨烯膜导热层应用于华为 Mate20X 手机、MatePad-Pro5G 平板等产品,其中 MatePadPro 5G 平板的石墨烯导热层厚度达到 400 μm。

3.3 碳纳米管/石墨烯复合膜——增强厚度方向热传导

作为典型的二维材料,石墨烯膜厚度方向的热导率比面内方向小 2 个数量级。因此,研究者通过在石墨烯膜层间引入碳纳米管等一维结构,构建共价键结合的三维石墨烯复合膜,以提高复合膜厚度方向的导热性能。理论上,单壁碳纳米管在室温下的导热系数可达 10000 W/(m·K)。但由于杂质的存在,单壁 CNTs 和多壁 CNTs 热导率的实验测试值比理论值有所降低,但仍分别高达 3500 W/(m·K)^[36]和 3000 W/(m·K)^[37]。因此,通过具有优异导热性能的 CNTs 与石墨烯构建三维结构,有望提高石墨烯膜厚度方向的导热性能。

台湾成功大学 Hsieh 等^[38]分别制备了石墨烯膜、CNTs 薄膜及石墨烯与 CNTs 三维复合膜,对比研究 CNTs 对三维复合膜导热性能的影响。面内方向热导率测试结果分别为 CNTs(1526 W/(m·K))<石墨烯(1637 W/(m·K))<CNTs/石墨烯(1766 W/(m·K));厚度方向热导率的测试结果为 CNTs(48 W/(m·K))<石墨烯(49 W/(m·K))<CNTs/石墨烯(57 W/(m·K))。结果表明,CNTs 提高了三维复合膜厚度方向的热导率。具体机制为,CNTs/石墨烯复合膜具有多尺度混杂的导热网络,通过点、线、面等多种接触方式传递热量,从而增强了薄膜的热传导性能。Hwang 等^[39]研究表明,相比通过 CNTs 与石墨烯之间物理作用力结合得到的复合膜,共价交联的 CNTs/石墨烯复合膜具有更加优异的导热性能。天津大学封伟课题组^[40]在膨胀石墨(EG)中采用 CVD 法生长 CNTs,制备出高密度的 CNTs/EG 复合膜,CNTs 与石墨烯在厚度方向上通过共价键连接构建了高效的热传导通道。CNTs 与石墨烯的共

价交联结构有利于声子从石墨平面的面内振动传导至CNTs,提高了热流在石墨片层间的传导效率,从而增强了复合膜厚度方向导热性能。导热性能测试结果表明,相比EG厚度方向热导率($6.2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$),CNTs/EG厚度方向热导率提高至4倍左右,高达 $24.3 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$;然而,该复合膜的面内热导率却下降9.5%。国防科技大学江大志课题组^[41]采用CVD方法制备直径大、长度小的碳纳米环结构,以此提升石墨烯复合膜的导热性能。结果表明,相比石墨烯膜,CNTs共价交联提高了CNTs/石墨烯复合膜厚度方向热导率,由 $1.28 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 提高至 $5.81 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,但是面内热导率却由 $946 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 降低至 $890 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

目前,CNTs/石墨烯复合膜的微观传热机制依然存在争议,且难以通过实验方法直接进行表征。借助分子动力学模拟方法,可以揭示实验中难以测量或观察到的一些物理现象^[42]。Shi等^[25]构建了CNTs/石墨烯复合膜模型,分别模拟了物理结合和共价交联对复合膜厚度方向热传导过程的影响。结果表明,相比共价交联的CNTs/石墨烯结构,范德华力作用结合复合薄膜的热阻增大约3个数量级;由此可见,复合薄膜厚度方向的热传导主要通过石墨烯与CNTs的共价连接结构进行。Varshney等^[26]通过分子动力学模拟研究了CNTs的间距和长度对CNTs/石墨烯复合结构热导率的影响(图7)。结果表明,CNTs/石墨烯异质结增强了对声子的散射,从而降低了复合膜的面内热导率;随着CNTs长度的增加,CNTs-graphene接头密度得到降低,从而减小了声子在厚度方向散射的可能性,使厚度方向的热导率得以提升。总体来说,CNTs/石墨烯复合薄膜通过发挥CNTs和石墨烯的协同增强作用,有望提

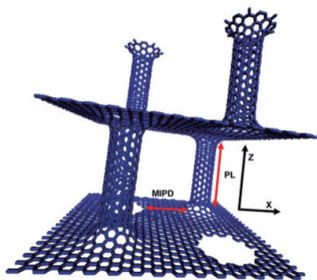


图7 CNTs/石墨烯结构示意图

高复合薄膜厚度方向和面内方向的导热性能^[43]。

石墨烯复合膜在航天航空领域具有广泛的应用前景,包括星载雷达的传输/接收组件、卫星电耦合相机的轴向均热、航天飞行器仪器舱高功率电子器件的热管理系统等^[44]。中国科学院山西煤炭化学研究所陈成猛团队^[45]针对先进航天飞行器上封装的高功率电子器件面内和厚度方向的散热问题展开研究,以GO和CNTs为原料通过真空过滤自组装以及高温热还原制备了CNTs/石墨烯复合膜,其面内和厚度方向热导率分别为 933.37 和 $6.27 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。该复合膜厚度达到 $106 \mu\text{m}$,是其他导热膜的3~5倍,是先进航天飞行器导热和电磁屏蔽的理想材料。此外,该团队制备了热导率高达 $977 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的碳纤维/石墨烯导热膜,其研制的多款型号石墨烯导热膜已经作为热管理材料应用于航空航天领域^[46]。

3.4 相变高分子/石墨烯——增强基体热传导

聚合物/石墨烯复合材料正被纳入航天热防护材料和热管理领域,对于提高航天用复合材料在热流动下的热稳定性和力学性能具有重要意义。为改善航天用耐烧蚀材料的导热性能,在石蜡等聚合物基体中引入高导热、高导电的石墨烯材料。这些复合材料可应用于高超声速飞行器前缘的热保护系统、火箭喷管和固体火箭发动机的内部绝缘结构以及导弹发射设施结构。另外,复合材料固体推进剂的导热问题是导弹、火箭系统安全性与可靠性研究中的重要课题^[47]。研究人员通过在推进剂基体中添加高导热石墨烯,提高了推进剂的热导率,不仅促使推进剂内部热量快速传递,降低内部热应力,而且提高了推进剂点火和燃烧性能。随着飞行器的飞行速度越来越快和搭载电子仪器性能全面增强,高速飞行器机体与空气摩擦将产生大量热能,在电子仪器设备中也将产生高密度热流。为避免飞行器机体及仪器舱温度急剧升高,从而保证飞行器的运行安全,唐晨龙等^[48]通过石墨烯对相变材料进行改性,利用真空抽滤法制备得到石墨烯泡沫,将其作为导热骨架,填充相变材料制备得到高导热相变复合材料,使相变材料热导率提高至 $10.17 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

电池是航天飞行器中电子器件的常用构件,在使用过程中会产生大量热能,导致锂离子电池的工作温度急剧升高,降低设备性能。相变材料能通过相变潜热储存热量并保持温度稳定,常用于传统高功率密度锂离子电池组的热管理^[49-50]。然而常用的相变材料热导率很低,室温热导率通常在 $0.17\sim 0.35\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[51],极大限制了相变材料的应用。通过在多孔状的石墨烯泡沫中填充相变高分子制备得到的相变高分子/石墨烯泡沫复合材料,可以兼具石墨烯泡沫骨架的高导热性能和相变高分子的吸/储热能力^[52-53]。美国加利福尼亚大学 Balandin 课题组^[50]以石蜡作为固相相变材料,通过与多层石墨烯复合制备得到石蜡/石墨烯复合材料,其微观结构如图8所示。热导率测试结果表明,相比石蜡

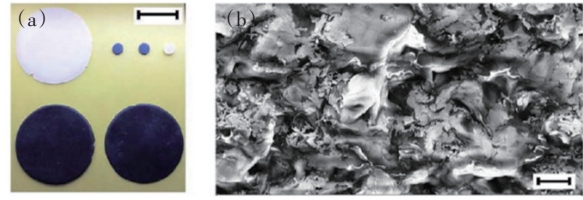


图8 石蜡/石墨烯相变复合材料的数码照片(a)和SEM图(b)

的热导率($0.25\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$),当石墨烯质量分数为20%时,石蜡/石墨烯复合材料的热导率提高至 $45\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。上述结果表明,石墨烯能有效提高相变材料的热导率,相变高分子/石墨烯复合材料在高热流密度热管理领域具有广阔的发展空间。

在航空航天领域的实际应用中,导热材料的选择要同时考虑导热性能和尺寸的要求,表1对不同

表1 铜箔及不同石墨烯材料导热性能与厚度对比

材料	厚度/ μm	面内热导率/ $\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$	厚度热导率/ $\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$	文献
铜箔		400		[22]
单层石墨烯		5300		[5]
少层石墨烯	层数3	1250		[54]
石墨烯膜	1	2000		[55]
石墨烯膜	50	1000		[55]
rGO/氮化硼	16	20.84		[56]
rGO膜	75	1204		[57]
rGO膜	220	1070		[57]
rGO膜(化学还原)	60	675		[58]
rGO膜	80	1282		[59]
rGO膜	25	809.5		[34]
rGO膜	8.4	1100		[13]
rGO膜	7.5	1390		[60]
rGO膜	2.5	2025	5.65	[61]
碳纤维/rGO	68	977		[46]
CNTs/rGO	7	1597	2.65	[62]
CNTs/rGO	106	933.37	6.27	[45]
CNTs/rGO	81	1280.3		[43]
CNTs/rGO	30	836.8	0.058	[63]
CNTs/rGO	42	1991	76	[38]
CNTs/rGO		295	25	[40]
聚酰亚胺/石墨烯	5	802		[64]
聚乙烯吡咯烷酮/石墨烯	70	82.1	5.1	[65]
环氧树脂/石墨烯	1000	1.96		[66]
BN/石墨烯	—		3.1	[67]
SiC/石墨烯	500		17.6	[68]
Nanodiamond/石墨烯	12	16.65	0.26	[69]
Nanocellulose/MgO/石墨烯	22	7.45	0.32	[70]

石墨烯材料的热导率和厚度进行了归纳和对比。如图9所示,GO高温热还原法制备的石墨烯膜厚度为220 μm 时,热导率高达1070 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[57]。结果表明,聚合物/石墨烯复合材料和少层石墨烯分别存在热导率较低、厚度较低的不足,而基于石墨烯氧化还原法可以大规模制备出具备一定厚度的高导热石墨烯膜;通过石墨烯膜与碳纳米管的共价交联能够提高膜厚度方向的热导率,改善厚度导热性能,有望广泛应用于航天航空热管理系统。

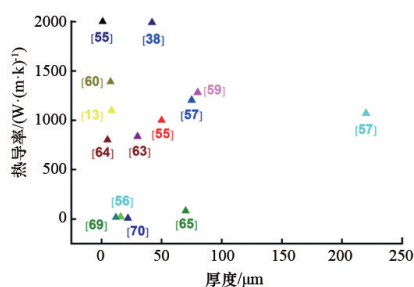


图9 不同石墨烯材料导热性能与厚度的对比

4 结论

随着高速飞行器、微电子器件等设备性能的不提高,散热已成为影响设备性能的关键问题之一。由于高比表面积、高载流子迁移率及完美的二维平面晶体结构,石墨烯具有优异的面内导热性能,且通过与碳纳米管共价交联有望改善石墨烯厚度方向的导热性能,使其在微电子、航空航天、船舶、高功率武器平台的热管理方面具有重大的战略前沿意义。

目前,氧化还原法是规模化生产高导热石墨烯材料的重要方法。同时,研究人员开展了石墨烯材料导热机制的研究,结果表明石墨烯主要通过声子进行热传导。针对石墨烯复合膜和石墨烯/聚合物,研究人员分别构建了串联网热阻网络模型和导热逾渗模型,这些导热模型在一定条件下解释了石墨烯材料的导热机制,但对石墨烯的导热机制并未达成一致。虽然高导热石墨烯材料在高速飞行器、微电子器件等热管理领域得到了一定的应用,但目前仍存在很多亟需解决的问题。例如,如何通

过化学气相沉积方法制备大尺寸、高品质石墨烯薄膜;氧化还原法制备石墨烯时,如何进一步提高薄膜的还原程度,并降低制备过程中形成的缺陷;如何制备尺寸可控、定向生长的碳纳米管/石墨烯复合薄膜;如何制备结构可控的石墨烯泡沫结构,并使之与相变高分子复合,有效提高相变高分子的热导率。针对上述问题,通过探索新方法、新工艺、提高性能并降低制备成本,从而推动石墨烯材料在热管理领域的应用。

参考文献 (References)

- [1] 吴大方, 任浩源, 王峰. 航天飞行器轻质纳米材料高温隔热性能[J]. 航空学报, 2018, 39(4): 148-159.
- [2] 孙健, 刘伟强. 高超声速飞行器前缘疏导式热防护结构的实验研究[J]. 物理学报, 2014, 63(9): 094401-094408.
- [3] 汤晓英. 微系统技术发展和应用[J]. 现代雷达, 2016, 38(12): 45-50.
- [4] Feng W, Qin M, Feng Y. Toward highly thermally conductive all-carbon composites: Structure control[J]. Carbon, 2016(109): 575-597.
- [5] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. Nano Letters, 2008, 8(3): 902-907.
- [6] Zhang X, Hou L, Ciesielski A, et al. 2D materials beyond graphene for high-performance energy storage applications [J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6(23): 1600671.
- [7] 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.
- [8] Claire B, Song Z, Li T, et al. Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(52): 19912-19916.
- [9] Suk J W, Kitt A, Carl W M, et al. Transfer of CVD-grown monolayer graphene onto arbitrary substrates[J]. ACS Nano, 2011, 5(9): 6916-6924.
- [10] Kim K S, Zhao Y, Jang H, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes[J]. Nature, 2009, 457(7230): 706-710.
- [11] Peng L, Xu Z, Liu Z, et al. Ultrahigh thermal conductive yet superflexible graphene films[J]. Advanced Materials, 2017, 29(27): 1700589.

- [12] Liu J, Liu Y F, Zhang H B, et al. Superelastic and multi-functional graphene-based aerogels by interfacial reinforcement with graphitized carbon at high temperatures [J]. *Carbon*, 2018(132): 95–103.
- [13] Shen B, Zhai W T, Zheng W G. Ultrathin flexible graphene film: An excellent thermal conducting material with efficient EMI shielding[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(28): 4542–4548.
- [14] 段文晖, 张刚. 纳米材料热传导[M]. 北京: 科学出版社, 2017.
- [15] Balandin A A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials[J]. *Nature Materials*, 2011, 10(8): 569–581.
- [16] Wei L, Yan H, Jia P, et al. Effects of stone-wales defects on the thermal conductivity of carbon nanotubes[J]. *Journal of Heat Transfer*, 2012, 134(9): 092401.
- [17] Dong Y, Fei M, Sun Y, et al. Influence of typical defects on thermal conductivity of graphene nanoribbons: An equilibrium molecular dynamics simulation[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(24): 9926–9931.
- [18] Feng T L, Ruan X L, Ye Z Q, et al. Spectral phonon mean free path and thermal conductivity accumulation in defected graphene: The effects of defect type and concentration[J]. *Physical Review B*, 2015, 91(22): 224301.
- [19] Liu D, Ping Y, Yuan X, et al. The defect location effect on thermal conductivity of graphene nanoribbons based on molecular dynamics[J]. *Physics Letters A*, 2015, 379(9): 810–814.
- [20] Yue S Y, Ouyang T, Hu M. Diameter dependence of lattice thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes: Study from ab initio[J]. *Scientific Reports*, 2015(5): 15440.
- [21] Sonvane Y, Gupta S K, Raval P, et al. Length, width and roughness dependent thermal conductivity of graphene nanoribbons[J]. *Chemical Physics Letters*, 2015(634): 16–19.
- [22] Suchsmita G, Wenzhong B, Nika D L, et al. Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene [J]. *Nature Materials*, 2010, 9(7): 555–558.
- [23] 王兰喜, 何延春, 王虎, 等. 石墨烯导热纸研究进展[J]. *材料导报*, 2023, 3(37): 20110183.
- [24] 叶星柯, 文琴龙, 索军营, 等. 高导热石墨烯膜制备与研究进展[C]. 南昌: 第十届中国航空学会青年科技论坛文集, 2022: 299–306.
- [25] Shi J, Dong Y, Fisher T, et al. Thermal transport across carbon nanotube-graphene covalent and van der Waals junctions[J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 118(4): 04430201–04430208.
- [26] Varshney V, Patnaik S S, Roy A K, et al. Modeling of thermal transport in pillared-graphene architectures[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(2): 1153–1161.
- [27] Tan X, Yuan Q, Qiu M, et al. Rational design of graphene/polymer composites with excellent electromagnetic interference shielding effectiveness and high thermal conductivity: A mini review[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022(117): 238–250.
- [28] Shahil K M F, Baladin A A. Graphene-multilayer graphene nanocomposites as highly efficient thermal interface materials[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(2): 861–867.
- [29] Mahanta N K, Abramson A R. Thermal conductivity of graphene and graphene oxide nanoplatelets[C]. 13th Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems, 2012.
- [30] Gao Z, Yong Z, Fu Y, et al. Thermal chemical vapor deposition grown graphene heat spreader for thermal management of hot spots[J]. *Carbon*, 2013, 61(5): 342–348.
- [31] Xiang J, Drzal L T. Thermal conductivity of exfoliated graphite nanoplatelet paper[J]. *Carbon*, 2011, 49(3): 773–778.
- [32] 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, 2(39): 16563–16568.
- [33] Huang S Y, Zhao B, Zhang K, et al. Enhanced reduction of graphene oxide on recyclable Cu foils to fabricate graphene films with superior thermal conductivity[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 14260.
- [34] Xin G, Sun H, Hu T, et al. Large-area freestanding graphene paper for superior thermal management[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(26): 4521–4526.
- [35] 张兴丽, 陶国柱, 叶东. 基于石墨烯强化传热的微小飞行器热控设计[J]. *航天器环境工程*, 2022, 39(5): 509–514.
- [36] Eric P, David M, Qian W, et al. Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature[J]. *Nano Letters*, 2006, 6(1): 96–100.
- [37] Kim P, Shi L, Majumdar A, et al. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes[J]. *Physical Review Letters*, 2001, 87(21): 215502.
- [38] Hsieh C T, Lee C E, Chen Y F, et al. Thermal conductivity from hierarchical heat sinks using carbon nanotubes and graphene nanosheets[J]. *Nanoscale*, 2015, 7

- (44): 18663–18670.
- [39] Hwang Y, Kim M, Kim J. Enhancement of thermal and mechanical properties of flexible graphene oxide/carbon nanotube hybrid films through direct covalent bonding[J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(20): 7011–7021.
- [40] Qin M, Feng Y, Ji T, et al. Enhancement of cross-plane thermal conductivity and mechanical strength via vertical aligned carbon nanotube@graphite architecture[J]. *Carbon*, 2016(104): 157–168.
- [41] Zhang J, Shi G, Jiang C, et al. 3D bridged carbon nanoring/graphene hybrid paper as a high-performance lateral heat spreader[J]. *Small*, 2015, 11(46): 6197–6204.
- [42] Park J, Prakash V. Thermal transport in 3D pillared SWCNT-graphene nanostructures[J]. *Journal of Materials Research*, 2013, 28(7): 940–951.
- [43] Xiong K, Ma C, Wang J T, et al. Highly thermal conductive graphene/carbon nanotubes films with controllable thickness as thermal management materials[J]. *Ceramics International*, 2023(49): 8847–8855.
- [44] 刘宇, 刘勇, 左春艳, 等. 石墨烯在航天领域的应用进展[J]. *宇航材料工艺*, 2017(4): 1–7.
- [45] Jia H, Kong Q Q, Yang X, et al. Dual-functional graphene/carbon nanotubes thick film: Bidirectional thermal dissipation and electromagnetic shielding[J]. *Carbon*, 2021(171): 329–340.
- [46] Kong Q, Liu Z, Gao J, et al. Hierarchical graphene-carbon fiber composite paper as a flexible lateral heat spreader[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014(24): 4222–4228.
- [47] 张伦, 徐雨, 张爱民, 等. 石墨烯在空天推进和动力领域的应用[J]. *固体火箭技术*, 2022, 45(1): 50–60.
- [48] 唐晨龙. 飞行器相变复合材料的石墨烯改性及传热机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2017.
- [49] Gao S Y, Ding J, Wang W L, et al. Carbon foam/reduced graphene oxide/paraffin composite phase change material for electromagnetic interference shielding and thermal management[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023 (58): 106355.
- [50] Agyenim F, Hewitt N, Eames P, et al. A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTESS) [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2010, 14 (2): 615–628.
- [51] Sharma S D, Kazunobu S. Latent heat storage materials and systems: A review[J]. *International Journal of Green Energy*, 2005, 2(1): 1–56.
- [52] Ledegza G, Dhar S, Salgado A, et al. Graphene-enhanced hybrid phase change materials for thermal management of Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 248(7): 37–43.
- [53] Liang G Y, Zhang J W, An S H, et al. Phase change material filled hybrid 2D/3D graphene structure with ultra-high thermal effusivity for effective thermal management [J]. *Carbon*, 2021(176): 11–20.
- [54] Zhang Z, Xie R, Bui C, et al. Thermal transport in suspended and supported few-layer graphene[J]. *Nano Letters*, 2011(11): 113–118.
- [55] Wang J, Shi L, Li Y, et al. Thermal management of graphene-induced high-power semiconductor laser package with bidirectional conduction structure[J]. *Optics and Laser Technology*, 2021(139): 106927.
- [56] Feng C P, Chen L B, Tian G L, et al. Multifunctional thermal management materials with excellent heat dissipation and generation capability for future electronics[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2019, 11(20): 18739–18745.
- [57] Chen S, Wang Q, Zhang M, et al. Scalable production of thick graphene film for next generation thermal management application[J]. *Carbon*, 2020(167): 270–277.
- [58] Zhang Y, Han H, Wang N, et al. Improved heat spreading performance of functionalized graphene in microelectronic device application[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(28): 4430–4435.
- [59] Huang H, Ming X, Wang Y, et al. Polyacrylonitrile-derived thermally conductive graphite film via graphene template effect[J]. *Carbon*, 2021(180): 197–203.
- [60] 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.
- [61] Akbari A, Cunnig B V, Joshi S R, et al. Highly ordered and dense thermally conductive graphitic films from a graphene oxide/reduced graphene oxide mixture[J]. *Matter*, 2020, 2(5): 1198–1206.
- [62] Zou R, Liu F, Hu N, et al. Graphene/graphitized polydopamine/carbon nanotube all-carbon ternary composite films with improved mechanical properties and through-plane thermal conductivity[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2020, 12(51): 57391–57400.
- [63] Pan T W, Kuo W S, Tai N H, et al. Tailoring anisotropic thermal properties of reduced graphene oxide/multi-walled carbon nanotube hybrid composite films[J]. *Com-*

- posites Science Technology, 2017(151): 44–51.
- [64] Li H, Dai S, Miao X, et al. Enhanced thermal conductivity of graphene/polyimide hybrid film via a novel "molecular welding" strategy[J]. Carbon, 2018(126): 319–327.
- [65] Yang F, Song Y, Li Y, et al. Anisotropic graphene films with improved thermal conductivity and flexibility for efficient thermal management[J]. Ceramics International, 2023, 49(14): 23844–23850.
- [66] Han L, Li K, Fu Y, et al. Multifunctional electromagnetic interference shielding 3D reduced graphene oxide/vertical edge-rich graphene/epoxy nanocomposites with remarkable thermal management performance[J]. Composites Science and Technology, 2022(222): 109407.
- [67] Li X, Alam M M, Miao J, et al. Enhanced through-plane thermal conductivity in polymer nanocomposites by constructing graphene-supported BN nanotubes[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020(8): 9569–9575.
- [68] Dai W, Lv L, Lu J, et al. A paper-like inorganic thermal interface material composed of hierarchically structured graphene/silicon carbide nanorods[J]. ACS Nano, 2019, 13(2): 1547–1554.
- [69] Nan B, Wu K, Qu Z, et al. A multifunctional thermal management paper based on functionalized graphene oxide nanosheets decorated with nanodiamond[J]. Carbon, 2020(161): 132–145.
- [70] Ma M, Xu L, Qiao L, et al. Nanofibrillated cellulose/MgO@rGO composite films with highly anisotropic thermal conductivity and electrical insulation[J]. Chemical Engineering Journal, 2020(392): 123714.

Review of graphene materials in the field of thermal management

LIN Shaofeng¹, SHI Gang², JIANG Dazhi^{2*}

1. School of International Relations, National University of Defense Technology, Nanjing 210039, China

2. School of Aerospace Sciences, National University of Defense Technology, Changsha 410037, China

Abstract The rapid development of high-speed aircraft, microelectronic devices and other fields puts forward higher requirements for the thermal conductivity of thermal management materials. Graphene with excellent thermal conductivity and electrical conductivity is an ideal new generation of thermal management materials. The research status and development prospect of graphene as a high thermal conductivity material are introduced. Firstly, the preparation methods of graphene materials are summarized, including mechanical peeling, epitaxial growth, chemical vapor deposition and redox. Thermal conductivity mechanisms of different types of graphene materials are discussed. Graphene materials carry out heat conduction through phonons and electrons with phonon heat conduction being the mainstay. The thermal resistance network model and thermal conduction permeability model are discussed. The research progress and application of monolayer or less-layer graphene, graphene film, carbon nanotube/graphene composite film and phase-change polymer/graphene composite materials in the field of thermal management are summarized.

Keywords thermal management; graphene films; CNTs/graphene film; phase-change polymer/graphene composite ●



(责任编辑 傅雪)