

磁性石墨烯的制备初探

郭露, 徐长妍, 王希, 林扬帆, 李忆佳, 季伟
(南京林业大学, 南京 210037)

摘要: **目的** 制备磁性石墨烯, 实现其定向排列, 为进一步制备性能良好的热界面材料提供定向导热相。**方法** 采用聚合物包覆和层层组装技术, 在石墨烯表面均匀包覆带负电荷的聚磺苯乙烯(PSS)聚电解质层, 然后在静电力作用下包覆一层带正电荷的聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)聚电解质。最后, 借助静电力使带负电荷的磁性 Fe_3O_4 纳米粒子在附着有 PDDA 层的石墨烯表面形成均匀的致密覆盖层, 得到磁性石墨烯, 并在外磁场作用下使磁性石墨烯进行定向排列。**结果** 采用聚电解质层层组装技术可有效地对石墨烯进行磁性化处理; 粉状石墨烯比片状石墨烯定向排列效果明显; 以片状石墨烯为原材料的实验条件下, 加入聚电解 PSS、PDDA 的量越多, 磁性化效果更佳。**结论** 通过聚电解质层层组装技术可有效地对石墨烯进行磁性化处理, 并在磁场作用下实现定向排列。

关键词: 石墨烯; 磁性化; 定向排列; 制备方法

中图分类号: TB484.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)13-0032-04

Preparation of Magnetic Graphene

GUO Lu, XU Chang-yan, WANG Xi, LIN Yang-fan, LI Yi-jia, JIA Wei
(Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare magnetic graphene and achieve its alignment, in order to provide a directional thermal phase for further preparation of well-formed thermal interface materials. By means of polymer cladding and layer-by-layer assembly technique, the graphene surface uniformly was coated with a negatively charged polystyrene sulfonate (PSS) polyelectrolyte layer firstly, and then under the action of electrostatic force, it was coated with a layer of positively charged poly diallyldimethyl ammonium chloride (PDDA) polyelectrolyte, and finally by means of an electrostatic force, the negatively charged Fe_3O_4 magnetic nanoparticles formed a uniform dense covering layer on the graphene surface attached with PDDA layer, to obtain magnetic graphene. The magnetic graphene was aligned under the external magnetic field. The results showed that the graphene could be magnetized effectively by the polyelectrolyte layer-by-layer assembly technique. The alignment effect of powdery graphene was better than that of flaky graphene. The more the polyelectrolyte PSS and PDDA were added, the better the magnetic effect was, under the experimental conditions that took flaky graphene as raw material. By using the polyelectrolyte layer-by-layer assembly technique, the graphene can be magnetized effectively and aligned under the action of the magnetic field.

KEY WORDS: graphene; magnetization; alignment; preparation method

随着当代电子技术的迅速发展, 电子元器件的集成程度和组装密度不断提高, 在提供强大使用功能的同时, 也导致其工作功耗和发热量急剧增大。高温会对电子元器件的稳定性、可靠性和寿命产生有害的影响, 因此散热已成为微电子领域的一个重要问题, 而

在热管理中起关键作用的是热界面材料(TIM)。石墨烯高导热性^[1-4]的发现迅速带动其在 TIM 中的应用, 且 TIM 的导热率得到明显提高。Shahil 等在复合材料中加入石墨烯, 由于石墨烯与基质的强偶联作用及其高导热性使得复合材料的热导率大大增强^[5-6]; 环氧

收稿日期: 2017-03-21

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFD0600703)

作者简介: 郭露 (1994—), 女, 南京林业大学硕士生, 主攻石墨烯复合材料。

通讯作者: 徐长妍 (1967—), 女, 博士, 南京林业大学副教授, 主要研究方向为包装材料、包装工艺和运输包装。

树脂中加入石墨烯及天然石墨后降低了热界面的电阻,从而使热导率明显增强^[7-9]。同时,石墨烯复合材料的理论和其他类型填料的实验结果表明,如果填料沿热通量的方向排列,则可以实现热导率的增强^[10-11]。在 TIM 环境下,如果导热相材料的排列方向垂直于连接界面,其热传递会得到加强。近几年来,有关定向排列的导热相物质用于 TIM 的研究基本集中于碳纳米管阵列^[12-19]。碳纳米管存在较强的各向异性,且与其他材料接触界面的热阻过大,导致热导率降低。为克服这一缺陷,一般采用化学气相沉积方法实现碳纳米管的定向排列,该法所需的高温处理和复杂组装导致的高成本严重阻碍了其在 TIM 中的应用^[20]。Miguel^[21]提出了另一获得碳纳米管阵列的方法,即先采用聚合物包覆技术和层层组装技术,通过非共价连接作用,在碳纳米管上形成具有均匀分布的磁性纳米颗粒,然后在物理场中实现磁性碳纳米管的重新定向排列。该法可实现对纳米碳管的操控,成本低,易于实现工业化。

鉴于石墨烯表面比碳纳米管更为规整,且是目前新型导热材料中导热率最高的^[22],可使用石墨烯代替碳纳米管来完成定向排列,更有效地吸附磁性纳米颗粒,从而在石墨烯表面覆盖均匀分布的磁性粒子层。文中实验通过非共价的连接作用,即采用聚电解质层层自组装技术对石墨烯进行磁性化处理,并利用模拟磁场观察石墨烯磁性化效果以及在光学显微镜下观察磁性化石墨烯的结构。该实验结果为利用石墨烯制备 TIM 系列研究提供具备定向导热功能的石墨烯阵列。

1 实验

1.1 材料与设备

实验材料:石墨,粒径小于 40 μm ,青岛天和达石墨有限公司;浓硫酸,分析纯,南京林业大学危险药品分发中心;过硫酸钾、五氧化二磷、高锰酸钾、双氧水、维生素 C、聚二烯丙基二甲基氯化铵,均为分析纯,南京市化学试剂有限公司;聚磺苯乙烯,分析纯,上海润意化学试剂有限公司;磁性 Fe_3O_4 纳米粒子水溶液,分析纯,北京酷尔化学试剂有限公司。

实验仪器:高温管式炉,ZL-2011-2-0389 859.8,合肥科晶材料技术有限公司;超声波细胞破碎仪,XO-1200D,南京先欧仪器制造有限公司;集热式恒温加热磁力搅拌机,DF-101S,南京大卫仪器设备有限公司;台式高速离心机,H1650,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;光学显微镜,Axio Lab.A1 mat,北京普瑞赛司仪器有限公司。

1.2 方案

1) 以石墨粉为原材料,采用改进的 Hummers 法

制备氧化石墨烯。

2) 分别采用高温还原方法和化学还原方法制备粉状和片状石墨烯。

3) 采用聚电解质包覆技术和层层组装技术将磁性金属纳米粒子以静电吸附的方式均匀附着在石墨烯表面,得到磁性石墨烯溶液。实验采用 3 组实验进行对比分析,试样 1, 2, 3 的 PSS 质量分别为 1, 1, 2 mg, PDDA 质量分别为 1, 1, 2 mg, Fe_3O_4 质量均为 0.1 mg, 石墨烯质量均为 18 mg, 其中试样 1 的石墨烯为粉状,试样 2 和 3 的石墨烯为片状。

4) 采用光学显微镜观察磁性纳米粒子在石墨烯表面分布的状态,并采用外加磁场验证磁性石墨烯的磁性。

1.3 氧化石墨烯的制备

参考改进的 Hummers 法制备氧化石墨烯^[23-24]。具体实验步骤参考 Xu^[23]对氧化石墨烯的制备方法。

1.4 粉状石墨烯的制备

在 900 $^{\circ}\text{C}$ 高温下还原制得膨胀石墨烯,实验采用高温管式炉对氧化石墨烯进行高温还原。具体步骤为:将上述制得的氧化石墨烯溶液烘干;将装有氧化石墨烯的坩埚和炉塞放置于高温管中,将高温管式炉的盖子轻轻盖上,通入氩气,打开高温管式炉的总开关;将升温时间均设置为 1 min,温度设置为 900 $^{\circ}\text{C}$,启动开关,开始加热;实验结束后关闭开关,关闭氩气阀门,打开高温管式炉盖子,取出还原氧化石墨烯。

1.5 片状石墨烯的制备

采用化学还原氧化石墨烯,实验采用维生素 C 作为还原剂,既环保且还原能力较强。具体步骤为:先将油浴锅温度设置为 95 $^{\circ}\text{C}$;在上述制得的氧化石墨烯溶液中加入维生素 C,加入氨水将溶液的 pH 值调至 9~10;当油浴锅温度升高到 95 $^{\circ}\text{C}$ 时将溶液放入,油浴 2 h;待溶液冷却后放入烘箱中进行烘干。

1.6 磁性石墨烯的制备

采用聚电解质包覆技术和层层组装技术制备磁性石墨烯的步骤主要分为 8 步^[21]:称取一定量的石墨烯以及 PSS 加入烧杯中,加入去离子水使之达到 50 mL,然后使用磁力搅拌机搅拌 30 min;搅拌完成后,取出磁石,将混合溶液进行超声处理 30 min,超声功率设定为 15 W;经超声后发现,原先不溶于水的石墨烯已经可溶于水中,放入 50 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱内烘 12 h;通过 3 次高速离心(12 000 r/min),每次 30 min,除去多余的 PSS;将离心得到的上清液倒掉,取下层溶液,加入去离子水中后倒出烧杯,加入定量 PDDA 以及去离子水至 50 mL,再用磁力搅拌机搅拌 30 min;同步骤 2,进行 30 min 的超声处理,超声功率设定为

15 W;通过3次高速离心(12 000 r/min),每次30 min,除去多余的PDDA;将离心得到的上清液倒掉,取下层溶液,加入去离子水中后倒出烧杯,加入微量 Fe_3O_4 分散液,再用磁力搅拌机搅拌30 min,得到磁性石墨烯溶液。

1.7 性能表征

1) 磁性石墨烯的宏观观察。取适量溶液导入10 mL离心管中,使用磁场强度为0.3~0.5 T的磁铁模拟磁场,将磁铁放在离心管外侧验证用聚电解质层层包覆技术是否能成功地对石墨烯进行磁性功能化。

2) 磁性粒子在石墨烯表面的分布特征分析。将试样进行适当的稀释,滴一滴在玻片上,然后在磁场(磁感应强度为0.3 T)作用下进行干燥。用光学显微镜分别以200倍和500倍对试样进行观察。

2 结果与分析

2.1 磁性石墨烯的宏观观察

在磁感应强度为0.3 T的均匀磁场作用下,石墨烯均能被磁铁吸附,进行重新定向排列。具体吸附现象以试样3为例,见图1。石墨烯在经过PSS、PDDA以及 Fe_3O_4 溶液处理后,在其表面已经附着上了一层纳米 Fe_3O_4 金属离子(图1a)。当将磁铁靠近管壁,附着金属离子的石墨烯朝着磁场方向迅速移动,数秒后,所有的石墨烯随着金属离子都附着在靠近磁铁的管壁上,管内的溶液由黑色变为无色(图1b)。实验说明所制备的石墨烯带有磁性。

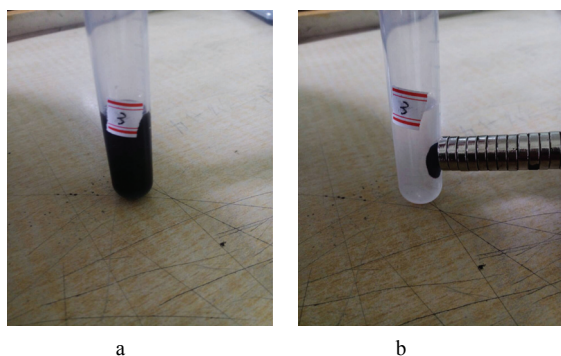


图1 石墨烯定向排列的宏观表征

Tab.1 Macroscopic characterization of self-aligning graphene

2.2 磁性粒子在石墨烯表面的分布特征

磁性石墨烯的光学显微表征见图2,放大500倍对试样进行观察。将试样1(粉状石墨烯)与试样2(片状石墨烯)进行对比,试样1中的石墨烯具有明显的定向排列效果,而试样2中的石墨烯定向排列现象并不明显。可见,在相同实验条件下,粉状石墨烯比片状石墨烯的定向排列效果明显。同样,与试样2相比,试样3中的石墨烯阵列现象更加明显。试样2

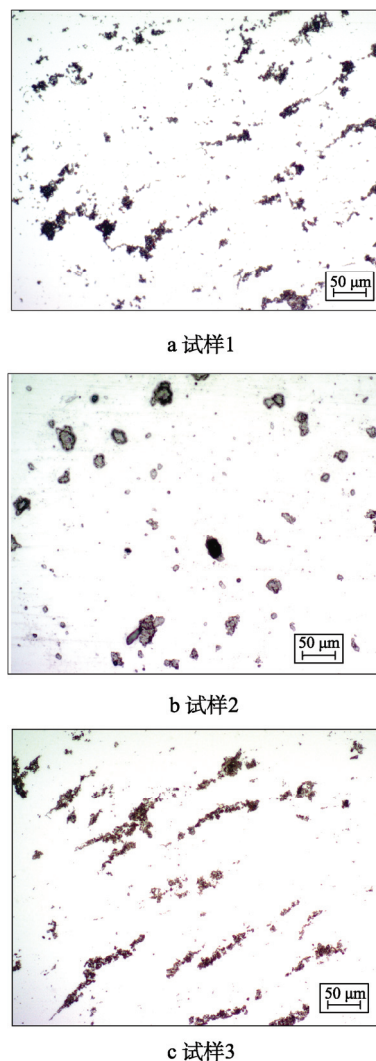


图2 石墨烯定向排列的光学显微表征

Tab.2 The optical microscopic characterization of self-aligning graphene

与试样3的原材料均为片状石墨烯,而试样3在实验过程中加入的分散剂PSS和PDDA为试样2的2倍。可见,当采用片状石墨烯为原材料制备磁性石墨烯时,聚电解质PSS、PDDA的用量越多,石墨烯的磁性化效果越好。

3 结语

采用Hummers法制备氧化石墨烯溶液,并以不同的方法制备出不同状态的石墨烯。借鉴磁性碳纳米管的制备方法,采用聚合物包覆和层层组装技术,先在石墨烯表面均匀包覆带负电荷的聚磺苯乙烯聚电解质层,然后在静电力作用下再包覆一层带正电荷的聚二烯丙基二甲基氯化铵聚电解质,最后借助静电力使带负电荷的磁性 Fe_3O_4 纳米粒子在附着有PDDA层的石墨烯表面形成均匀的致密覆盖层,得到磁性石墨烯。实验还利用模拟磁场观察石墨烯磁性化效果,并在光学显微镜下观察磁性化石墨烯的结构。

通过各组实验的对比分析, 得出以下结论: 采用聚电解质层层组装技术可以有效地对石墨烯进行磁性化处理, 使其在磁场下重新定向排序; 粉状比片状石墨烯定向排列效果明显, 可能是因为粉状石墨烯类似于圆球形, 在受到磁场作用下更易移动排列, 而片状石墨烯由于外形不规则等因素在受到相同大小的磁场作用时, 移动排列能力显得较弱; 以片状石墨烯为原材料, 加入聚电解 PSS、PDDA 的量越多, 磁性化效果更佳, 可能是因为当聚电解质加入的量过少时, 溶液中的石墨烯并未全部附着上聚电解质以及金属纳米离子层, 导致后期的排列效果不明显。以上结论均为对于磁性石墨烯制备的初步探索, 需要通过进一步的研究实验来证实。

参考文献:

- [1] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W, et al. Superior Thermal Conductivity of Single-layer Graphene[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902—907.
- [2] GHOSH S, BAO W, NIKA D L, et al. Dimensional Crossover of Thermal Transport in Few-layer Graphene[J]. *Nature Materials*, 2010, 9(7): 555—558.
- [3] SEOL J H, JO I, MOORE A L, et al. Two-dimensional Phonon Transport in Supported Graphene[J]. *Science*, 2010(5): 213—216.
- [4] BALANDIN A A. Thermal Properties of Graphene and Nanostructured Carbon Materials[J]. *Nature Materials*, 2011, 10(8): 569—581.
- [5] SHAHIL K M F, BALANDIN A A. Graphene-multilayer Graphene Nano Composites as Highly Efficient Thermal Interface Materials[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(2): 861—867.
- [6] GOYAL V, BALANDIN A A. Thermal Properties of the Hybrid Graphene-metal Nano-micro-composites: Applications in Thermal Interface Materials[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(7): 113.
- [7] SHAHIL K M F, BALANDIN A A. Thermal Properties of Graphene and Multilayer Graphene: Applications in Thermal Interface Materials[J]. *Solid State Communications*, 2012(15): 1331—1340.
- [8] FU Y X, HE Z X, MO D C, et al. Thermal Conductivity Enhancement of Epoxy Adhesive Using Graphene Sheets as Additives[J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2014(6): 276—283.
- [9] MAHANTA N K, LOOS M R, ZLOCOZOWER I M, et al. Graphite-graphene Hybrid Filler System for High Thermal Conductivity of Epoxy Composites[J]. *Journal of Materials Research*, 2015, 30(7): 959—966.
- [10] KONATHAM D, BUI K N D, PAPAVALASSIIOU D V, et al. Simulation Insights into Thermally Conductive Graphene-based Nanocomposites[J]. *Molecular Physics*, 2011, 109(1): 97—111.
- [11] KONATHAM D, STRIOLO A. Thermal Boundary Resistance at the Graphene-oil Interface[J]. *Applied Physics Letters*, 2009(16): 105.
- [12] LIU J, MICHEL B, RENCZ M, et al. Recent Progress of Thermal Interface Material Research-an Overview [C]// *International Workshop on Thermal Investigation of Ics & Systems*, 2008: 156—162.
- [13] XU J, FISHER T S. Enhancement of Thermal Interface Materials with Carbon Nanotube Arrays[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2006, 49(9): 1658—1666.
- [14] COLA B A, XU X, FISHER T S. Increased Real Contact in Thermal Interfaces: A Carbon Nanotube/Foil Material[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(9): 513.
- [15] GANGULI S, SIHN S, ROY A K, et al. Metalized Nanotube Tips Improve Through Thickness Thermal Conductivity in Adhesive Joints[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2009, 9(3): 1727—1733.
- [16] GANGULI S, ROY A K, WHEELER R, et al. Superior Thermal Interface Via Vertically Aligned Carbon Nanotubes Grown on Graphite foils[J]. *Journal of Materials Research*, 2013, 28(7): 933—939.
- [17] TONG T, ZHAO Y, DELZEIT L, et al. Dense Vertically Aligned Multiwalled Carbon Nanotube Arrays as Thermal Interface Materials[J]. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, 2007, 30(1): 92—100.
- [18] ZHANG K, CHAI Y, YUEN M M F, et al. Carbon Nanotube Thermal Interface Material for High-brightness Light-emitting-diode Cooling[J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(21): 706.
- [19] LIN W, MOON K S, WONG C P. A Combined Process of in Situ Functionalization and Microwave Treatment to Achieve Ultrasmall Thermal Expansion of Aligned Carbon Nanotube-polymer Nanocomposites: Toward Applications as Thermal Interface Materials[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(23): 2421—2424.
- [20] FAN S, CHAPLINE M G, FRANKLIN N R, et al. Self-oriented Regular Arrays of Carbon Nanotubes and Their Field Emission Properties[J]. *Science*, 1999(1): 512—514.
- [21] CORREA-DUARTE M A, GRZELCZAK M, SALGUEIRINO-MACEIRA V, et al. Alignment of Carbon Nanotubes under Low Magnetic Fields through Attachment of Magnetic Nanoparticles[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005(4): 60—63.
- [22] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W, et al. Superior Thermal Conductivity of Single-layer Graphene[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902—907.
- [23] XU C, SHI X, JI A, et al. Fabrication and Characteristics of Reduced Graphene Oxide Produced with Different Green Reductants[J]. *Plos One*, 2015, 10(12): 42.
- [24] XU C, SHI L, JI A, et al. Synthesis and Characterization of Reduced Graphene Oxide with D-Fructose and D-Galactose as Reductants[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2016, 16(9): 14—18.