

学校编码: 10384 分类号__密级__

学号: 19820131152971 UDC__

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

石墨烯的制备, 表征以及导热性研究

Study on preparation, characterization and thermal
conductivity of graphene

张巍伟

指导教师姓名: 蔡伟伟教授

专 业 名 称: 凝聚态物理

论文提交日期: 2016 年 4 月

论文答辩时间: 2016 年 5 月

学位授予日期: 2016 年 月

答辩委员会主席: __

评阅人: __

2016 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

自从石墨烯被发现以来，其一系列优异的性质引起了研究人员广泛的关注。石墨烯的高导热性能可以应用在工业的各个方面。比如石墨烯材料有望在高性能电子器件、复合材料、场发射材料、气体传感器及能量存储等领域获得广泛应用^[1]。石墨烯被视为一种很有前途的新型散热材料。目前已经有许多理论分析了石墨烯的导热性能。比如 Fourier 定律的数解，基于波尔兹曼 Boltzmann 传输方程和分子动力学 Molecular—dynamics(MD)模拟的分析方法等。但是在实验方面，目前无论是石墨烯薄膜还是由石墨烯制备而成的纳米流体的导热系数的实验研究还较少。所以如何在实验中提取石墨烯的有效导热系数为理论和实际应用提供实验支持成为了亟待解决的问题。

本文主要围绕石墨烯的导热性能展开实验和理论分析。本文先利用氧化还原石墨烯的方法制备出石墨烯，并且将制备出的氧化还原石墨烯制备成纳米颗粒进而制备出纳米流体。其次，用 CVD 设备生长出高质量的石墨烯，然后利用拉曼光谱仪和电镜等设备对生长出来的石墨烯进行表征。再次，我们研究了 CVD 生长出来的石墨烯薄膜的导热性。最后，对石墨烯纳米流体的导热性进行了研究。此外，由于石墨烯具有高热导率，我们研究了石墨烯在散热材料方面的应用。本文的创新点在于，采用瞬态热丝法首次在实验上测量了不同浓度下石墨烯-NMP 纳米流体的导热系数。首次在实验上测量了不同温度下石墨烯-NMP 纳米流体的导热系数。并且我们将石墨烯纳米流体的导热系数和氧化铝纳米流体的导热系数进行了对比。最后得出结论：加入氧化还原石墨烯的纳米流体可以显著提高纳米流体的导热性能，并且在同等条件下加入石墨烯纳米颗粒的纳米流体的导热性能比加入氧化铝纳米流体的导热性能要强。从而也进一步验证石墨烯的高导热性能，为以石墨烯制备的散热材料的应用打下了坚实的理论和实验基础。

关键词 石墨烯；瞬态热丝法；纳米流体；导热系数

Abstract

Since the discovery of graphene, a series of excellent properties have attracted wide attention of researchers. The high thermal conductivity of graphene can be used in all aspects of the industry. Graphene materials are expected to be widely used in the fields of high energy electronic devices, composite materials, field emission materials, gas sensors and energy storage and other fields. Graphene is considered as a promising new type of heat sink material. At present, there are many theoretical analysis of the thermal conductivity of graphene. For example, the numerical solution of Fourier law solution, the analytical method based on the Boltzmann transfer equation and molecular dynamics Molecular-dynamics (MD) simulation, etc.. But in the experiment, at present, the study on thermal conductivity of the nano fluid, which is made from grapheme, or graphene, is still less. So in the experiment how to extract effective thermal conductivity of graphene and provide experimental support for theoretical and practical application has become an urgent issue.

Experimental and theoretical analyse mainly focus on the thermal conductivity of graphene in this paper. We prepared graphene with oxidation-reduction method. Nanoparticles were prepared by the preparation of the reduced graphene oxide. And nano fluid is prepared by means of nano particles and liquid medium. Second, the growth of high quality graphene with CVD devices, and then by Raman spectroscopy and electron microscopy equipment to characterize graphene grown. Thirdly, we study the thermal conductivity of graphene films grown by CVD. Finally, the thermal conductivity of graphene nano fluid is studied. In addition, because graphene has high thermal conductivity, we studied graphene used for heat dissipation materials. The innovation of this paper is that using the transient hot wire method in the measured thermal conductivity of graphene-NMP nanofluids under different concentrations for the first time. For the first time in the measured thermal conductivity of graphene -NMP nanofluids under different temperature. And we compare the thermal conductivity of graphene nano fluid and thermal conductivity of alumina nanofluids.

Finally draws the conclusion: nano fluid added redox graphene can significantly improve the thermal conductivity of nanofluids, and under the same conditions thermal conductivity of nanofluid added graphene nano particles is stronger than nanofluid added alumina nano particles. This experiment laid a solid theoretical and experimental foundation of the application of graphene for cooling material.

Keywords: graphene; transient hot wire method; nanofluid; thermal conductivity

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目录

第一章 绪论	1
1.1 研究背景	1
1.2 石墨烯简介	2
1.3 石墨烯的制备方法	4
1.3.1 微机械剥离法	4
1.3.2 晶体外延生长法	6
1.3.3 氧化还原法	8
1.3.4 化学气相沉积法	9
1.4 论文框架	14
参考文献	15
第二章 石墨烯的转移和表征以及导热性能的研究	17
2.1 石墨烯的转移	17
2.2 石墨烯的表征	21
2.2.1 光学显微镜	21
2.2.2 Raman 光谱仪	22
2.2.3 X 射线光电子能谱 (XPS)	25
2.2.4 原子力显微镜 (AFM)	25
2.2.5 扫描电子显微镜 (SEM)	26
2.3 石墨烯薄膜热学性能的研究	29
2.3.1 石墨烯薄膜热学性能简介	29
2.3.2 激光法测量石墨烯导热系数原理	30
2.3.3 激光法测量石墨烯导热系数	30
参考文献	34
第三章 纳米流体的制备表征	36
3.1 纳米流体简介	36
3.2 导热模型	36
3.3 纳米流体的制备	38

3.3.1 纳米流体的制备	38
3.3.2 纳米流体的稳定性	42
3.4 纳米流体的表征	47
3.4.1 SEM 表征	47
3.4.2 透射电镜 (TEM) 表征及选区电子衍射 (SAED) 分析	47
3.4.3 拉曼表征	48
3.4.4 XRD 表征	48
3.4.5 AFM 表征	48
参考文献	50
第四章 石墨烯纳米流体导热性能的研究	53
4.1 测量方法	53
4.2 实验部分	68
4.2.1 试剂	68
4.2.2 仪器	68
4.2.3 瞬态热丝法测量原理	68
4.2.4 实验方法步骤	70
4.3 实验结果与分析	73
4.3.1 结论	77
4.3.2 对比实验	77
参考文献	83
第五章 总结与展望	86
硕士期间发表的论文	87
致谢	88

Contents

Chapter 1 Introduction	1
1.1 Background.....	1
1.2 Overview of graphene	2
1.3 Synthesis of graphene	4
1.3.1 Micromechanical exfoliation	4
1.3.2 Crystal epitaxial growth method.....	6
1.3.3 Oxidation reduction method	8
1.3.4 Chemical vapor deposition	9
1.4 Thesis structure	14
Reference.....	15
Chapter 2 The transfer and characterization of graphene and the study of the thermal conductivity of graphene	17
2.1 The transfer of graphene	17
2.2 The characterization of graphene.....	21
2.2.1 Optical microscopy.....	21
2.2.2 Raman spectroscopy	22
2.2.3 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)	25
2.2.4 Atomic force microscope (AFM)	25
2.2.5 Scanning electron microscope (SEM)	26
2.3 Study on thermal properties of graphene	29
2.3.1 Thermal properties of graphene.....	29
2.3.2 Principle of measuring thermal conductivity of graphene by laser method	30

2.3.3 Measurement of thermal conductivity of graphene by laser method	30
Reference.....	34
Chapter 3 Preparation and characterization of nano fluid.....	36
3.1 Introduction of Nano fluid.....	36
3.2 The model of thermal conductivity.....	36
3.3 Preparation of nano fluid	38
3.3.1 Preparation of nano fluid	38
3.3.2 Stability of nano fluid.....	42
3.4 Characterization of nano fluids	47
3.4.1 Scanning electron microscope (SEM)	47
3.4.2 TEM and SAED.....	47
3.4.3 Raman spectroscopy	48
3.4.4 X-ray diffraction(XRD).....	48
3.4.5 Atomic force microscope (AFM)	48
Reference.....	50
Chapter 4 Study on thermal conductivity of graphene nano fluid	53
4.1 Measuring method.....	53
4.2 Experiment.....	68
4.2.1 Reagent	68
4.2.2 Instrument.....	68
4.2.3 Transient hot wire method.....	68
4.2.4 Experimental method steps.....	70
4.3 Experimental results and analysis	73
4.3.1 conclusion.....	77

4.3.2 control experiment.....	77
Reference.....	83
Chapter 5 Summary and prospect	86
Appendix.....	87
Acknowledgements	88

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 绪论

1.1 研究背景

纳米科学与技术这一词最初是由著名的物理学家费恩曼提出的。在 1959 年，他在一次演讲中说到：如果我们能够操纵一个原子或者分子，这个世界将会有很多激动人心的发现。并且他预言：当我们得以对纳微尺度的事物加以操纵的话，将大大的扩充我们可能获得物性的范围。从费恩曼首次提出纳米科学的概念，纳米科学几经沉浮，遭遇过寒冬，也走向辉煌。20 世纪 70 年代末的时候，麻省理工学院的一位教授德雷克斯提倡要在纳米科学领域加大研究，但是限于当时的技术手段约束，科学家普遍对纳米科学持有怀疑的态度。直到不久以后，各种用于表征纳米材料的技术工具被发明，人们才逐渐将焦点再次转移到纳米科学上面来。1982，有一个研究纳米材料的重要工具——扫描隧道显微镜被发明出来，这使得科学家得以在纳米尺度的范围内研究分子和原子世界。随后，一系列诸如碳纳米管之类的纳米材料被发现也掀起了研究纳米科学领域的高潮。到 1999 年，由纳米技术生产出来的产品逐渐走向市场，在这一年纳米产品的营业额达到了 500 亿美元。时至今日，纳米科学依然是个热门学科。本文立足纳米科学的一个分支——低维纳米材料进行研究。并且我们研究低维纳米材料中的一个很重要的材料——石墨烯材料。

摩尔定律是由英特尔（Intel）创始人之一戈登·摩尔（Gordon Moore）提出来的。其内容为：当价格不变时，集成电路上可容纳的元器件的数目，约每隔 18-24 个月便会增加一倍，性能也将提升一倍。这一定律揭示了信息技术进步的速度。但是近年来，随着电子技术与信息技术的不断发展，人们发现硅基材料以及其制作工艺已经接近极限，但是人们对半导体材料的性质要求越来越高。原有的半导体技术已经不能满足社会以及科研发展的速度。所以曾有语言指出：摩尔定律即将寿终就寝。直到 2004 年英国曼彻斯特大学 Andre Geim 实验组第一次做出单层的石墨烯人们的希望才再次被点燃了。因为研究人员发现石墨烯具有一系列优异的性质。

1.2 石墨烯简介

石墨烯 (Graphene) 是以英文单词石墨 (graphite) 和烯类物质 (ene) 结合命名的。石墨烯是一种新型的二维平面材料, 研究发现, 它具有良好的导热性能。Berber 等人^[2]于 2000 年利用分子动力学模型发现低维碳纳米材料具有惊人的高热导率, 并且预言了二维的石墨烯热导率可以高达 $7000\text{Wm}^{-1}\text{k}^{-1}$ 。利用石墨烯的高热导率, 人们将其用作散热材料, 因此研究石墨烯的导热性能具有很重要的实际意义。石墨烯, 即二维平面石墨材料, 在被发现以前是被认为不能稳定存在的。但是在 2004 年, Novoselov 等人^[3]利用剥离石墨的方法制备出了石墨烯, 并且因此获得了 2010 年的诺贝尔物理学奖, 由此掀起了研究石墨烯性质的高潮。研究表明, 石墨烯具有极高的热导率, 机械强度高, 键与键之间的断裂强度大, 以及非凡的电输运性质^[4-6]等一系列优异的性质。本篇文章主要着重研究其热学性质。在石墨烯被发现之前, 物理界大多数科学家认为二维晶体结构无法稳定存在, 实际上石墨烯是以准二维的形式存在的。石墨烯结构如下图 1.2.1 所示:

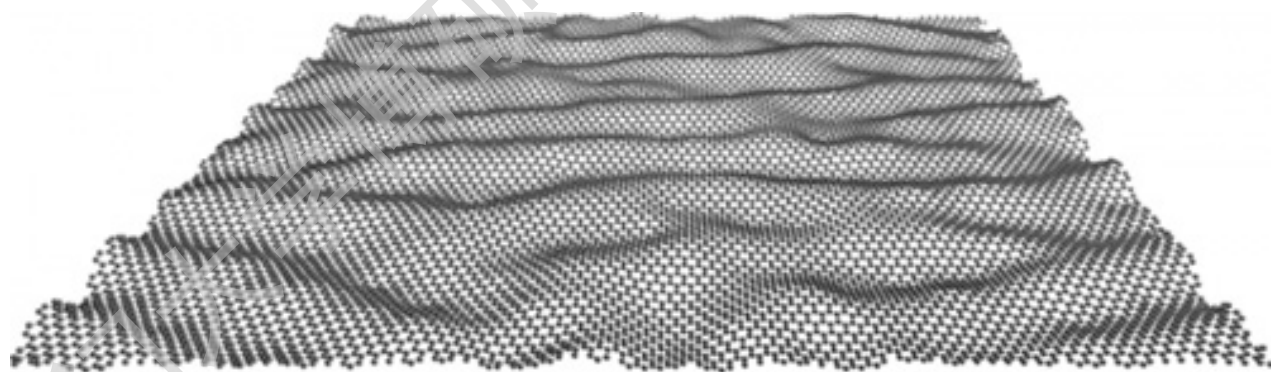


图 1.2.1 石墨烯结构示意图

也就是说实际上它也并没有违背物理学家提出的严格的二维晶体在有限温度下不存在这一观点, 因为它的表面还是有些褶皱和弯曲的。

石墨烯可以看成许多碳质材料的基本组成单元。比如常见的富勒烯, 碳纳米管, 石墨都可以看成是以石墨烯为基本单元通过一定的折叠组合形成。完美的石墨烯是二维的, 它只包括六边形(等角六边形)。如果有五边形和七边形存在, 则会构成石墨烯的缺陷。比如, 12 个五角形石墨烯会共同形成富勒烯。具体情况见下图 1.2.2 所示:

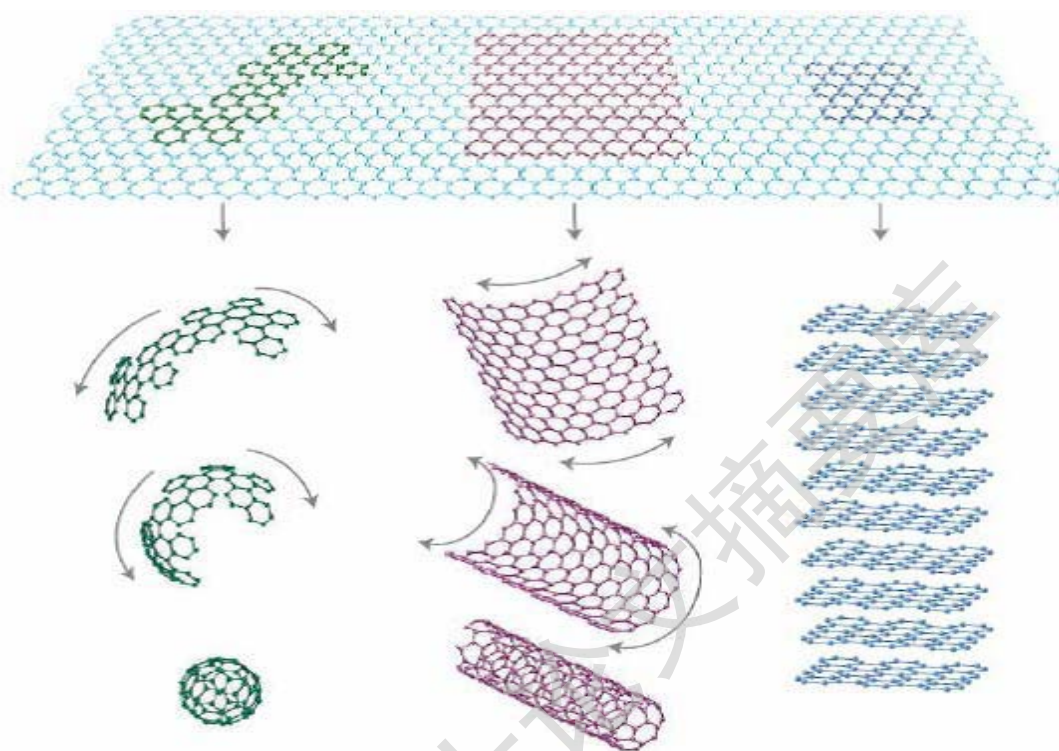


图 1.2.2 石墨烯是其它碳材料的组成单元

石墨烯由于只有一层碳材料，所以是目前世界上已知的材料中最薄的纳米材料。300 万片石墨烯堆叠在一起的厚度也不过 1 毫米。石墨烯薄膜非常柔软，可以折叠起来，因此在可穿戴电子产品中将有广泛应用，例如生产屏幕可以折叠的手机、手表等。目前，这种产品已在实验室里取得成功。另外石墨烯也是最坚硬的纳米材料，因为它有最强的机械强度。将相同厚度的石墨烯材料和其他材料相比，要将石墨烯断裂需要的能量要高得多。从这个层面上说，石墨烯比金刚石更加坚硬。硬度是金刚石的 100 倍以上。哥伦比亚大学的研究人员曾经做过有关此方面的实验研究。他们将几十微米的石墨烯样品放在小孔上，并且给石墨烯施加压力，研究石墨烯在断裂之前能够承受的最大压力。结果实验表明，每一百纳米的距离上的石墨烯可以最大承受 2.9 微米牛顿的压力。换句话说，如果制备出厚度和塑料袋厚度相当的石墨烯，那么这样厚度的石墨烯可以承受大约俩吨重的物品。在电学性质方面，Morozov 等人^[7]已经研究了石墨烯及双层石墨烯的电子运输对温度的依赖性，测量结果表明如果外在障碍消除石墨烯的电子迁移率高于 $100000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 是可以实现的。所以石墨烯有极高的迁移率。目前普遍认为石墨

烯的电子迁移率可以达到 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ 。这个数值比一般材料都高，是半导体材料硅材料的电子迁移率的 100 倍。霍尔效应是指二维电子气在某些物理条件下，比如强磁场，表现出能谱分立的情况。即所谓的朗道能级。而在反常霍尔效应中，朗道能级可以处于 0 或者半整数。同时石墨烯在某个温度以下可以表现出反常霍尔效应。因此有研究人员利用石墨烯的霍尔效应制成霍尔元件。石墨烯还具备与众不同的光学性质。石墨烯的光学吸收率很低，只有 2.3% 左右，因此是透明电极的很好的候选材料。并且石墨烯对光的吸收存在饱和度的问题。当入射光强达到一定程度时，石墨烯不再吸收光。也就是石墨烯对光强度的吸收存在饱和阈值。利用石墨烯这一光学特性可以将石墨烯用于光纤激光器中的锁模^[8]。此外石墨烯在热学方面也表现出高导热系数。在理论方面，有很多研究人员采用第一性原理^[9]，动力学矩阵法^[10]等研究了石墨烯的声子谱从而研究石墨烯的导热率。由于石墨烯有一系列非凡的特性，因此引起了研究人员极大的关注。本文主要侧重于石墨烯的导热性能。随着电子工业向着纳米设计的方向发展，最重要的挑战之一就是芯片的功耗，特别是芯片由于热散耗产生的损失问题。因此，在电子电路中的热功耗管理成为设计的一个组成部分。研究人员把目光投向了石墨烯材料。石墨烯独特的二维结构，使其高导热性有望在芯片制冷和微尺度热控制等领域得到广泛应用^[11]。

1.3 石墨烯的制备方法

石墨烯通常有以下 4 种比较常见的制备方法：微机械剥离法，晶体外延生长法，氧化还原法，化学气相沉积法。

1.3.1 微机械剥离法

石墨层与层之间的范德华作用力很小，大约只有 2 eVnm^{-2} 。所以石墨很容易在外力的作用下层与层之间发生分离。摩擦力，拉力等机械力都可以使得石墨层与层之间分离。所谓机械剥离法就是在外力的作用下，将石墨烯从石墨片层中分离出来。由于电场在进入材料之后的极短距离内 ($< 1 \text{ nm}$) 就会被材料筛除。对于原子层数太多的薄膜材料，体载流子浓度相比于电场效应能够引起的表面的载流子的变化是多了很多。所以在石墨烯被发现之前就有很多科学家致力于制备出

只有几层甚至一层原子厚度的石墨材料。在上个世纪末的时候，研究人员能够用原子力显微镜在高定向热解石墨上摩擦，进而剥离出厚度为 4 纳米左右的石墨烯片层。并且可以在高定向热解石墨上利用原子力显微镜将石墨烯折成几折，如下图所示：

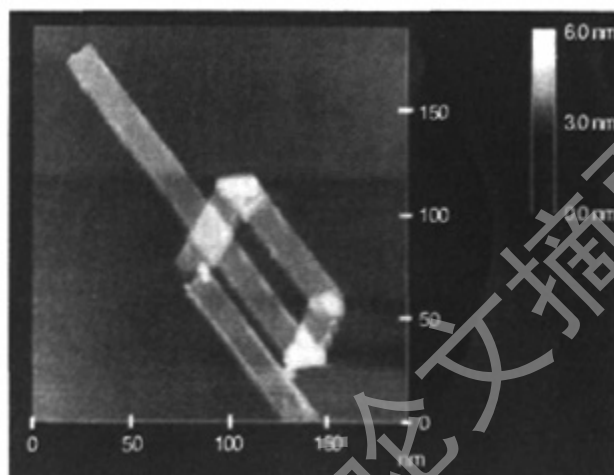


图 1.3.1 石墨烯的 AFM 图

但是当时研究人员并没有将石墨烯转移到其他衬底上。这项工作一直到了 2004 年才有了突破性的进展，那一年，Novoselov^[12]等人发表了在 Science 上发表了一篇文章，提到了他们用微机械剥离的方法制备的单层原子厚度的石墨材料。即把高定向热解石墨先用干法氧等离子进行刻蚀，再把其粘到 SiO_2/Si 衬底上面，然后再把 1 μm 厚湿的光刻胶上面粘在上面，再进行以下步骤：烘焙、反复粘撕，然后把撕下来的石墨片放入丙酮溶液中进行清洗，最后将剩余在 SiO_2/Si 衬底上的石墨放入丙醇中，用超声处理掉残留的胶和层数太多的石墨薄层，得到所需要的少数几层甚至是单层石墨薄膜。他们把这种材料命名为 graphene。在这之前，这样的单层材料在热力学上被认为是不可能存在的，所以当他们用微机械的手段制备出这种材料之后立即引起了轰动。他们的这种方法非常可靠，并且当时能够制备出 10 μm 大的薄膜，实验具备很高的重复性。如果薄膜厚度放宽到 3nm 以上，他们甚至可以制备出 100 μm 大小用肉眼可见的石墨烯。这种方法制备出的石墨烯质量比较高，电子迁移率也比较高。但是长出的石墨烯比较小，几百微米比起其他技术制备的石墨烯还是小了。并且过程繁琐，石墨烯质量的好坏很大程度依

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.