

石墨烯/环氧复合材料导热性能的研究进展

张玉伟, 沈育才*, 王庭慰*

(南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 210009)

摘要:石墨烯作为时下最热门的纳米材料,吸引了国内外众多科研工作者的注意力。而石墨烯所具有的超高导热性能,使其在环氧导热复合材料中有着巨大的应用前景。本文主要综述了当前石墨烯/环氧复合材料导热性能的研究进展,详细介绍了石墨烯的尺寸、与其它填料的复配以及石墨烯表面改性等因素对导热性能的影响。此外,还分析了复合材料的微观结构对导热性能的影响。最后,对导热型石墨烯/环氧复合材料的发展进行了展望,并指出了该领域存在的技术难点和未知机理。

关键词:石墨烯; 环氧树脂; 表面改性; 导热性能

引言

环氧以及其纳米复合材料的应用包括航空航天、汽车制造、运输业、运动材料、建筑材料、电子电气系统、生物医疗设备、热控制系统、粘结剂、涂料等等。但是环氧树脂的导热性能很差,纯环氧树脂的导热系数一般仅为 $0.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 左右,而材料的散热能力是影响电子设备性能、寿命以及可靠性的关键因素之一。因此,采取有效的手段提高环氧树脂的导热性能,对提高环氧树脂在电子电气系统中的应用就十分有意义。

导热环氧树脂按照制备工艺可以大致分为本征型导热环氧树脂和填充型导热环氧树脂。本征型导热环氧树脂是在其合成过程中改变分子或链节结构,或在成型加工过程中通过外力作用得到规整的分子链排列结构,但目前这类方法比较困难且代价高昂;填充型导热环氧树脂,是通过向环氧基体中添加高导热填料的方法来制备,相对本征型导热高分子材料的制备来讲,其加工工艺简单,操作过程容易掌握,加工成本低廉,经适当工艺处理可用于某些特殊领域,且易于工业化生产,导热填料主要有金属类(银、铜、铝等)、无机非金属类(SiO_2 、 Al_2O_3 、 SiC 、 AlN 、 BN 等)和碳基类(石墨、碳纤维、碳纳米管、石墨烯等),其中石墨烯具有极高的导热性能,实验报道其导热系数达到 $5000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[1]。近年来石墨烯/环氧导热复合材料也成为研究热点^[2~4],但仅仅将石墨烯与环氧树脂简单混合,往往并不能制备出高导热环氧复合材料,改善石墨烯的分散状况以及与环氧基体界面结合将起到重要作用。本文综述了石墨烯自身的形貌、结构性能和复合材料的微观结构调控对,石墨烯/环氧复合材料的导热性能影响,并对该复合材料的应用和发展进行了展望。

1 导热机理及模型

材料种类的不同其导热机理也有所不同,一般来说固体材料内部的导热载体分为三种——电子、声子和光子。环氧树脂作为一种非晶聚合物,声子是其主要热能载荷者,环氧树脂分子链的无规缠结和巨大的相对分子量,分子大小不等及分子量的多分散性,导致声子的传递效果差,散射严重。所以,填充型导热环氧树脂复合材料导热性能的提高主要依赖于填充物的热导率的高低、填充物在基体中的分布以及

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.09.004

收稿:2016-11-01;修回:2017-07-14;

基金项目:江苏省自然科学基金资助项目(BK20150956),江苏高校优势学科建设工程项目;

作者简介:张玉伟(1992—),男,在读硕士研究生,从事环氧导热复合材料加工改性的研究。E-mail:1138255134@qq.com;

* 通讯联系人,E-mail: ycshe@njtech.edu.cn; wangtw@njtech.edu.cn.

与基体的相互作用。通过提高填料的含量或将填料有序分散,使得填料间形成接触和相互作用,在体系内形成了类似网状或链状的结构形态,即形成导热通路。国内外许多研究人员曾提出各种模型,如 Maxwell-Eucken、Bruggeman、Every、Hamilton-Crosser 和 Y. Agari 模型^[8~13]等,并对导热聚合物基复合材料的热导率进行了预测。表 1 所示为几种常见复合材料导热模型的计算公式及其适用范围。

2 石墨烯的形貌和性能对导热性能的影响

2.1 尺寸的影响

填料的尺寸大小对环氧复合材料的导热也有着重要的影响,一般来说,填料尺寸越小,那么它与基体的界面面积就越大,从而导致声子的散射,阻碍声子的传播,降低复合材料的导热性能。Wang 等^[5, 6]比较了 GnP-5(~5μm)和 GnP-C750(<1μm)两种尺寸的石墨烯对环氧导热性能的影响,结果发现,添加 5%(wt)GnP-5 的环氧导热系数为 0.45W·m⁻¹·K⁻¹,比 GnP-C750 要高出 80%,研究人员认为这一显著的提升主要是归功于 GnP-5 较大的尺寸,这可以使得它能够在环氧基体中更容易形成导热通路。另外,相比于小尺寸的 GnP-C750,通过添加 GnP-5 来形成导热通路,要比添加 GnP-C750 所造成的界面热阻要少很多,与环氧基体间的接触面更少。然而,关于填料尺寸对材料热导率的影响也存在一些争议,特别是当填料尺寸达到纳米级时,有报道称添加纳米级填料的复合材料的导热性能可以达到微米级水平,甚至更高^[7]。但目前这些报道仅限于一些传统的填料,而关于横向尺寸达到纳米级的石墨烯填料的报道还没有。

表 1 常见的复合材料导热模型
Table 1 Common composite material thermal model

模型名称	计算公式	适用范围
Maxwell-Eucken 模型 ^[8, 9]	$\lambda_c = \frac{2\lambda_1 + \lambda_2 + 2V_2(\lambda_2 - \lambda_1)}{2\lambda_1 + \lambda_2 - 2V_2(\lambda_2 - \lambda_1)}\lambda_1$	球形粒子,对 $V_2 < 0.4$ 适用
Bruggeman 模型 ^[10]	$(1 - V_2)^3 = \frac{\lambda_1}{\lambda_c} \left(\frac{\lambda_c - \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \right)^3$	球形粒子,对高填充量适用
Every 模型 ^[11]	$(1 - V_2)^3 = \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_c} \right)^{\frac{(1+2\alpha)}{(1-\alpha)}} \left(\frac{\lambda_c - \lambda_2(1-\alpha)}{\lambda_1 - \lambda_2(1-\alpha)} \right)^{\frac{3}{(1-\alpha)}}$ 其中 $\alpha = \frac{2R_p k_m}{d}$	球形粒子,考虑界面热阻
Hamilton-Crosser 模型 ^[12]	$\lambda_c = \lambda_1 \left[\frac{\lambda_2 + (n-1)\lambda_1 + (n-1)V_2(\lambda_2 - \lambda_1)}{\lambda_2 + (n-1)\lambda_1 - V_2(\lambda_2 - \lambda_1)} \right]$ n 表示粒子的球形度	考虑粒子的形貌
Y. Agari 模型 ^[13]	$\lg \lambda_c = V_2 C_2 \lg \lambda_2 + (1 - V_2) \lg(C_1 \lambda_1)$ C_1 为形成导热填料粒子导热链自由因子 C_2 位影响结晶度和聚合物结晶尺寸因子	对高填充量,复杂体系适用

注: λ_c 、 λ_1 、 λ_2 分别表示复合材料、填料和基体材料的热导系数; V_2 表示填料的体积填充度。

2.2 填料的复配

一元导热填料的添加,往往无法有效地在环氧基体中形成连续的导热通路,因此,研究人员常常通过将二元或多元的导热填料进行复配,多元导热填料的复配可以形成更为高效的导热网络,使得填料的组装密度最大化,更加有效地提高环氧的热导率。同时,相比于一元填料体系多元复配导热填料体系的填充量较低,从而体系的整体粘度就更低。Yu 等^[14]通过将 1D 结构的单壁碳纳米管(SWNT)和 2D 的纳米石墨片(GNP)结合,利用柔性的 SWNT 来充当桥梁连接纳米石墨片,提高了 SWNT-GNP 与基体的接触

面积,从而降低界面热阻。Yang 等^[15]进一步研究了多壁碳纳米管(MWCNTs)和多层石墨烯(MGP)的协同作用对环氧复合材料性能的影响,通过在 MWCNTs 表面接枝偶联剂,再与 MGP 复配,相比于将两者简单共混,其对环氧复合材料的导热和机械性能提升更显著,仅 1%(wt)填料含量(其中 GD400-MWCNTs:MGP=1:9)就可以将环氧复合材料的导热系数提高至 $0.321\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,这充分说明了通过这一复配的方法可以将很少量的填料充分分散到基体中形成有效导热网络。相类似的,许多文献报道了将 2D 与 3D 填料相结合来提高环氧复合材料热导率的方法。Hsiao 等^[16]将 SiO_2 插层到 GO 中,再进行高温热处理得到 SiO_2 包覆热还原氧化石墨烯(TRGO)的纳米片,TRGO- SiO_2 纳米片不仅可以提高环氧的导热性能,还保留了环氧优越的电绝缘性能,这对扩展环氧在电子封装材料方面的应用十分有利。Hung 等^[17]利用偶联剂对 SiO_2 微球进行表面修饰使其表面带正电,然后通过静电自组装作用得到 SiO_2 @GO 复合填料,并对其热还原得到 SiO_2 @RGO,研究了该填料对环氧树脂导热性能的影响。结果表明,通过 RGO 对 SiO_2 的包覆,可以使得少量 RGO(0.271%(vol))有效的形成导热网络, SiO_2 @RGO/EP 复合材料的导热系数达到 $0.391\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,较纯环氧树脂提高了 73%,比单纯添加相同量的 SiO_2 提高了 30%。Eksik 等^[18]也采用相似的策略并进一步改善,通过无皂乳液聚合制备得到直径为 200nm~300nm 表面带正电荷的 PMMA 微球,然后与 GO 分散液混合得到复合导热填料 GPMMA,通过探针超声和强剪切作用将其分散到环氧树脂中,在其填充量为 1%(wt)时,环氧的导热系数高达 $1.4\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,比纯环氧高出了 6 倍,相比于单纯石墨烯的添加提高了 124%。通过将石墨烯与其它填料进行复配处理,这种 3D 填料与 2D 填料的有效结合,不仅可以使得很少量的石墨烯能够有效分散在基体中形成导热网络,而且有利于降低基体与石墨烯之间声子的散射,从而大大提高了环氧复合材料的导热性能。

2.3 表面改性

石墨烯的刚性表面不仅使其与环氧的相容性较差,而且会极大地提高石墨烯与环氧间的声子散射作用,这些对提高环氧的导热性能具有很大的负面影响。因此,通过合适的手段对石墨烯进行表面修饰,再将其与环氧复合不仅在导热性能上面会有显著的提升,在提高力学性能、热稳定性以及导电性能等方面也有很大的作用。石墨烯的表面改性主要可以分为共价键或非共价键表面改性,共价功能化涉及到石墨烯和聚合物之间强化学键的形成,而非共价功能化主要涉及两者之间的物理作用,且不会像共价修饰那样引起点缺陷^[19]。

Hu 等^[20]采用环氧固化剂 4,4'-二氨基二苯砜(DDS)对氧化石墨烯和碳纳米管进行表面改性。结果表明,经过表面改性处理后,添加 0.5%(vol)改性后的氧化石墨烯和碳纳米管,比未改性的填料要分别高出 25%和 20%,表面接枝的 DDS 可以提高热量在基体与碳基填料间的传递。Zong 等^[21]利用氨丙基异丁基笼状倍半硅氧烷(ApPOSS)对 GO 进行共价键表面改性,在 ApPOSS-GO 添加量仅为 0.5%(wt)时,环氧的导热系数就可以提高 57.9%,相比于单纯添加同等量的 GO,其环氧的导热系数高出 34%。ApPOSS 所带有的氨基与 GO 表面的羧基反应,再通过笼状 Si-O-Si 基团使得改性后的 GO 能够在环氧中充分分散,且提高其与环氧的相容性,降低界面热阻,提高复合材料的导热性能。Chatterjee 等^[22]的研究也表明,表面改性对石墨烯/环氧复合材料具有一定的作用,在添加 2%(wt)的胺基功能化石墨烯后,环氧的导热性能提高了 36%,同时材料的弯曲模量和断裂韧性均提高了 60%。

共价键改性往往会对石墨烯表面产生点缺陷,影响其自身的导热性能^[23, 24],而非共价键改性主要是通过范德华力或与石墨烯表面芳香分子的 π - π 相互作用实现,对石墨烯表面的破坏性小,更利于声子的传递也更为有效。Teng 等^[25]介于上述理论,自制了局部带有嵌二萘(Py)官能团的聚-甲基丙烯酸缩水甘油酯(Py-PGMA),并用其对石墨烯(GNS)进行非共价键改性。通过 XPS 测试表明,非共价键改性对石墨烯几乎不造成破坏。添加 4%(wt)的改性石墨烯,可使环氧的导热系数提高至 $1.9\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,较未改性的石墨烯,其导热系数要高出 20%。Py-PGMA 中的嵌二萘官能团具有与石墨烯相似结构,使其与石墨烯间的声子传递效果很好,另一端 Py-PGMA 的环氧官能团在固化过程中通过共价键可以与环氧很好地结合。同时,Py-PGMA-GNS 在溶剂中的分散性也更好,促使其在环氧中有更好的分散效果。同

样, Song 等^[26] 也认为共价键改性会对石墨烯表面造成破坏, 影响其导热性能, 他们选用 1-茛丁酸(PBA) 对石墨烯进行非共价键改性, 通过超声作用使得 PBA 以 π - π 堆叠的形式与石墨烯形成非共价键结合, 通过添加 10%(wt) 的 f-Gfs(改性石墨烯), 环氧的导热系数可以提高至 $1.91\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。该策略得到的 f-Gfs 在多种有机溶剂或水溶液中都具有很高的溶解度, 并且稳定性也十分理想, 这对后续提高填料在基体中的分散十分有益。在导热复合材料的理论研究中, Wang 等^[27] 认为石墨烯表面接枝聚合物提高了石墨烯与基体间振动匹配, 提高了声子的传递效果。他们通过非平衡动力学分子模型阐述了表面改性石墨烯对界面热传导的影响。随着石墨烯表面接枝链的密度和长度的提高, 界面热传导效率提高; 而接枝链的有序排布会比随机分布提升更为明显。

3 环氧导热复合材料的微观结构控制

3.1 填料的取向

石墨烯作为一种 2D 片状导热填料, 它具有各向异性的导热系数。因此, 它在基体中的微观结构对材料导热性能的影响就很显著。Yan 等^[28] 通过化学沉淀法在 GNSs 表面修饰以 Fe_3O_4 , 然后利用环境磁场来调整环氧复合材料中石墨烯纳米薄片(GNSs) 的取向, 结果得到的 1%(vol) GNSs 环氧复合材料在平行于磁场线方向的导热系数高达 $0.58\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 而垂直于磁场线方向的导热系数仅为 $0.23\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。而 Li 等^[29] 采用滤自组装的方法得到具有一定取向且均衡分布的石墨烯块(AG), 再将其浸入环氧和固化剂的混合物中进行固化。该方法得到的石墨烯/环氧复合材料(石墨烯含量 11.8%(wt)) 在抽滤方向上的导热系数高达 $33.53\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。此外, 还有通过注塑^[30]、挤出^[31]、模压^[32]、发泡等手段使得导热填料在聚合物基体中形成取向, 但目前这些手段的应用主要局限于一些热塑性聚合物基体, 还没有关于环氧复合材料方面的相关报道。

3.2 填料网络结构的形成

近年来, 将导热填料构造成 3D 网络并将其浸入到聚合物基体中, 被认为是一种十分有效的提高材料热导率的方法, 相比于将填料加入到聚合物中随机混合分散, 这一方法可以在较低填料量的情况下, 通过其自身的紧凑网络结构, 有效地形成导热路径。Gao 等^[33] 通过冷冻干燥得到三维结构的氧化石墨烯(3DGO), 再将环氧树脂注入到 3DGO 中进行固化, 在 3DGO 质量为 1.3%(wt) 时, 环氧的导热系数就能达到 $0.62\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 环氧基体中, 连通的 3DGO 网络可以显著地降低界面热阻, 提高导热效率, 同时还提高了环氧的热稳定性、玻璃化温度以及储能模量。Huang 等^[34] 借助镍泡沫, 将 GO 包覆在镍泡沫上, 依托镍泡沫的 3D 结构在环氧中形成导热网络。而 Liu 等^[35] 则是利用聚氨酯(PU) 泡沫的多孔结构, 通过浸泡和煅烧得到 3D 石墨烯骨架, 并将其浸入环氧树脂中, 得到的环氧复合材料导热系数高达 $1.52\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 其中 3D 石墨烯骨架的质量仅为 5%(wt)。可以看出, 通过将填料构建成三维网络结构, 再将其填充到环氧基体中对于提高材料的导热性能十分有效, 加之石墨烯本身具有极高的导热性能, 该策略将会极大地提高环氧复合材料在界面热传导方面的应用。

综上所述, 在制备石墨烯/环氧树脂导热复合材料中, 我们可以发现大尺寸的石墨烯片相比小尺寸片可以减少与基体的界面, 在含量相同时, 可以获得更高的导热系数; 使用不同导热填料与石墨烯进行复配混合, 有利于导热通路的形成; 表面改性有利于改善石墨烯与环氧树脂的界面结构, 增强石墨烯与环氧树脂间的相互作用, 从而减小界面热阻, 提高导热性能; 制备具有取向结构的石墨烯导热网络, 可以充分利用其面内的高导热性, 在取向方向上获得高导热系数。

4 环氧导热复合材料的应用

4.1 LED 设备

与传统照明设备相比, 发光二极管(LED) 照明具有寿命长和高效能的优点(30%)。然而, LED 设备

70%的能量被转化成热量。如此大量的热量将会严重影响 LED 的发光效率和寿命。在恒定工作电流下,温度每上升 10℃,LED 的发光效率约下降 5%,寿命减少了一半。因此,一个好的热管理系统可将 LED 的内部热量耗散到外界,就显得非常重要。传统的 LED 热管理系统主要由散热器和热界面材料(TIM)组成。铜和铝的合金通常用于散热器。硅基油脂、凝胶、相变材料(PCM)等被用作 TIM。目前,提高 TIM 的热导率(TC)或者降低 TIM 的界面热阻的仍然十分有必要。

4.2 电子封装

对于半导体产业来说,更高的功率密度和高度集成小型化已经成为电子产品热管理的主要挑战之一。电子设备热管理系统的目的是要保证在所有组成部分的温度维持在其功能运作温度范围内。关于导热高分子复合材料在电子封装领域的讨论主要集中在三个方面,即单芯片封装、3D 堆叠芯片封装和汽车电子控制单元(ECU)。

5 展望

总体来说,石墨烯/环氧导热复合材料以其较低的填充量、高效的导热能力、易于加工等特性有望广泛应用于半导体封装、界面热传导、导热胶黏剂等领域,但是仍有诸多的技术难点和未知机理摆在科研工作者面前亟待解决:

(1)目前对于填充型导热环氧复合材料的导热机理并没有完全明确,对于影响填料与环氧基体间界面热传导的各种影响因素的认识还有待明确,结构与导热性能的调节手段缺乏规律性和系统性;

(2)环氧导热复合材料在常规填料方面已经有很多的研究,尽管石墨烯/环氧导热复合材料具有一定的新颖性,但就目前石墨烯的制备成本来说,这种环氧导热复合材料无法与传统填料的环氧导热材料竞争,因此,通过提高石墨烯在环氧基体的中分散效果和相容性等,降低石墨烯的使用量,来控制导热环氧复合材料的制备成本十分有必要;

(3)石墨烯/环氧导热复合材料往往在电绝缘性方面略有降低,这极大地限制了环氧导热复合材料在电子封装、LED 等诸多领域的应用,因此,在提高环氧导热性能的同时保持其电绝缘,应该引起广大研究人员的重视。

参考文献:

- [1] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau C N. Nano Lett, 2008, 8(3): 902~907.
- [2] Noma Y, Saga Y, Une N. Carbon, 2014, 78, 204~211.
- [3] Xie F. Express Polym Lett, 2016, 10(6): 470~478.
- [4] Min C, Yu D, Cao J, Wang G, Feng L. Carbon, 2013, 55, 116~125.
- [5] Wang F, Drzal L T, Qin Y, Huang Z. J Mater Sci, 2015, 50(3): 1082~1093.
- [6] Wang F, Drzal L T, Qin Y, Huang Z. Compos Part A, 2016, 87, 10~22.
- [7] Pashayi K, Fard H R, Lai F, Iruvanti S, Plawsky J, Borca-Tasciuc T. J Appl Phys, 2012, 111(10): 104310-1 ~104310-6.
- [8] Davis L C, Artz B E. J Appl Phys, 1995, 77(10): 4954~4960.
- [9] Felske J D. Int J Heat Mass Tran, 2004, 47(14/16): 3453~3461.
- [10] Davis H T, Valencourt L R, Johnson C E. J Am Ceram Soc, 1975, 58(9/10): 446~452.
- [11] Every A G, Tzou Y, Hasselman D, Raj R. Acta Metall Mater, 1992, 40(1): 123~129.
- [12] Yu W, Choi S. J Nanopart Res, 2004, 6(4): 355~361.
- [13] Agari Y, Uno T. J Appl Polym Sci, 1986, 32(7): 5705~5712.
- [14] Yu A, Ramesh P, Sun X, Bekyarova E, Itkis M E, Haddon R C. Adv Mater, 2008, 20(24): 4740~4744.
- [15] Yang S, Lin W, Huang Y, Tien H, Wang J, Ma C M, Li S, Wang Y. Carbon, 2011, 49(3): 793~803.
- [16] Hsiao M, Ma C M, Chiang J, Ho K, Chou T, Xie X, Tsai C, Chang L, Hsieh C. Nanoscale, 2013, 5(13): 5863~5871.
- [17] Huang L, Zhu P, Li G, Lu D D, Sun R, Wong C. J Mater Chem A, 2014, 2(43): 18246~18255.
- [18] Eksik O, Bartolucci S F, Gupta T, Fard H, Borca-Tasciuc T, Koratkar N. Carbon, 2016, 101, 239~244.

- [19] Rohini R, Katti P, Bose S. *Polymer*, 2015, 70, A17~A34.
- [20] Hu Y, Shen J, Li N, Ma H, Shi M, Yan B, Huang W, Wang W, Ye M. *Compos Sci Technol*, 2010, 70(15): 2176~2182.
- [21] Zong P, Fu J, Chen L, Yin J, Dong X, Yuan S, Shi L, Deng W. *Rsc Adv*, 2016, 6(13): 10498~10506.
- [22] Chatterjee S, Wang J W, Kuo W S, Tai N H, Salzmänn C, Li W L, Hollertz R, Nüesch F A, Chu B T T. *Chem Phys Lett*, 2012, 531, 6~10.
- [23] Zhang Y Y, Pei Q X, He X Q, Mai Y W. *Chem Phys Lett*, 2015, 622, 104~108.
- [24] Mu X, Wu X, Zhang T, Go D B, Luo T. *Sci Rep-Uk*, 2014, 4, 3090-1~3090-9.
- [25] Teng C, Ma C M, Lu C, Yang S, Lee S, Hsiao M, Yen M, Chiou K, Lee T. *Carbon*, 2011, 49(15): 5107~5116.
- [26] Song S H, Park K H, Kim B H, Choi Y W, Jun G H, Lee D J, Kong B, Paik K, Jeon S. *Adv Mater*, 2013, 25(5): 732~737.
- [27] Wang M, Hu N, Zhou L, Yan C. *Carbon*, 2015, 85, 414~421.
- [28] Yan H, Tang Y, Long W, Li Y. *J Mater Sci*, 2014, 49(15): 5256~5264.
- [29] Li Q, Guo Y, Li W, Qiu S, Zhu C, Wei X, Chen M, Liu C, Liao S, Gong Y, Mishra A K, Liu L. *Chem Mater*, 2014, 26(15): 4459~4465.
- [30] Yoo Y, Lee H L, Ha S M, Jeon B K, Won J C, Lee S. *Polym Int*, 2014, 63(1): 151~157.
- [31] Ghose S, Working D C, Connell J W, Smith J G, Watson K A, Delozier D M, Sun Y P, Lin Y. *High Perform Polym*, 2006, 18(6): 961~977.
- [32] Kusunose T, Yagi T, Firoz S H, Sekino T. *J Mater Chem a*, 2013, 1(10): 3440~3445.
- [33] Gao J, Yu J, Wu X, Rao B, Song L, He Z, Lu S. *Fiber Polym*, 2015, 16(12): 2617~2626.
- [34] Huang L, Zhu P, Li G, Sun R. *Appl Phys A*, 2016, 122(5): 2~7.
- [35] Liu Z, Shen D, Yu J, Dai W, Li C, Du S, Jiang N, Li H, Lin C. *Rsc Adv*, 2016, 6(27): 22364~22369.

Research and Progress of Graphene/Epoxy Composite Materials in Thermal Conductivity

ZHANG Yu-wei, SHEN Yu-cai*, WANG Ting-wei*

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Abstract: Graphene as the most popular nano-materials nowadays, attracting the attention of many researchers at home and abroad. Graphene has a huge application in thermal conductive epoxy composite materials prospects because of its high thermal conductivity. In this paper, the progress of thermal conductivity of graphene/epoxy composites is reviewed. The effects of various factors such as the regulation of the size of graphene, the complexing with other fillers and the surface modification of graphene are introduced in detail. In addition, the influence of the microstructure of the composites on thermal conductivity was analyzed. Finally, the development of thermal conductive graphene/epoxy composites is prospected. The technical difficulties and unknown mechanism in this field are also put forward.

Key words: Graphene; Epoxy; Surface modification; Thermal conductivity