



國立中山大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

National Sun Yat-sen University

Master Thesis

石墨烯包覆之片狀銀用來提升其熱導特性

**Graphene-coated Flake Silver Toward Enhanced Thermal
Conductivity**

林巧絃

Chiao-Xian Lin

指導教授：陳軍互 博士

Dr. Chun-Hu Chen

中華民國 109 年 7 月

July 2020



國立中山大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

National Sun Yat-sen University

Master Thesis

石墨烯包覆之片狀銀用來提升其熱導特性

**Graphene-coated Flake Silver Toward Enhanced Thermal
Conductivity**

研究生：林巧絃

Chiao-Xian Lin

指導教授：陳軍互 博士

Dr. Chun-Hu Chen

中華民國 109 年 7 月

July 2020

國立中山大學研究生學位論文審定書

本校化學系碩士班

研究生林巧絃（學號：M072020015）所提論文

石墨烯包覆之片狀銀用來提升其熱導特性
Graphene-coated Flake Silver Toward Enhanced Thermal Conductivity

於中華民國 109 年 7 月 16 日經本委員會審查並舉行口試，符合碩士學位論文標準。

學位考試委員簽章：

召集人 洪勇智 洪勇智

委員 陳軍互 陳軍互

委員 陳正隆 陳正隆

委員 _____

委員 _____

委員 _____

指導教授(陳軍互) 陳軍互 (簽名)

致謝

在大四下推甄要挑選實驗室時，就已告訴自己不要選擇太輕鬆的實驗室，要選擇有挑戰性一點的，畢竟要花至少兩年的時間攻讀碩士，若所學太少，總覺得會虛度兩年的光陰，所以我來到了陳軍互老師的實驗室。事實證明，我選對實驗室了，這兩年，因為太辛苦而想要休學的念頭總是浮現在腦中，一開始總想著再撐一下就好了，但後來這想法已漸漸無用，壓力已瀕臨崩潰邊緣，好幾次在深夜獨自一人大哭。就在最辛苦的時候，我的指導教授陳軍互老師開導了我，他說會這樣對我們嚴厲是為了要訓練我們，因為老師也不想要白白浪費學生兩年光陰卻學不到甚麼。經過老師多次開導之後，我選擇繼續面對而不是逃避。真的非常謝謝老師願意花那麼多心力在學生身上，不管是學術上的指導抑或是心靈上的啟發，老師帶給我的收穫絕對值得花費兩年讀碩士。回顧兩年前的自己，發現自己確實有所成長，這都要歸功於老師給我的磨練以及自我的努力。

接著也很感謝實驗室的各位，從一開始帶我做實驗的張元碩學長，雖然學長較嚴肅，不過對於我提出的問題都會一一幫我解答，也替我建立了一些實驗上的基礎。再來是鍾閔娟學姊、陳德輔學長、廖柏鈞學長，雖然與他們接觸時間較短，不過都會適時給予我幫助或是建言。

與我同為產學組的夥伴，曾立婷學姊以及何敬謙同學，很謝謝他們的教導讓我能研究上更加上手，尤其是立婷學姊，真的很感謝學姊一路上對我的幫助，對於笨拙的我，學姊總要幫我想辦法收拾爛攤子，在與老師 meeting 時也會適時提出建議或是幫我擋住老師的訓話。

施銘奇學長，很謝謝他總是幫忙處理實驗室大大小小的瑣事，他認真的態度也令人敬佩。張仁懷學長，多虧學長博學多聞、手作能力也很厲害，不管我有甚麼困難，只要找他問題大多都能迎刃而解。外籍生或是交換生 Alfin、Joey、Vir、Vince、Cybele，謝謝他們能聽得懂我不流利的英文，不僅讓我練習英文口說，在研究上也給予幫助。同屆的葉家豪和賴佩紋同學，很謝謝他們一路上的相輔相成，一起經歷

許多挑戰，包括化學年會、台菲交流會等等，因為有他們，在讀碩士的路上不會感到孤單。蔡亞庭學妹、劉昀佩學妹做實驗的態度令我欽佩，也謝謝他們這段日子的陪伴。謝佳君學妹、周浚程學弟與我同為產學組，謝謝他們提供我一些在實驗上的幫助和建議，還有幫忙布置每次與勤凱公司開會的場地。黃柏壬學弟、陳文泰學弟、還有專題生們蔡旻諺、林郁慈、張瑋庭、許峻承，謝謝他們的付出可以讓實驗室的運作更加順利。

還要謝謝與我們有產學合作關係的勤凱公司，黃經理、洪經理、李賢德工程師、黃俊瑋工程師，謝謝他們在每次與我們開會時都會對我的研究提出建言及新想法，還有研發部及品管部的助理們，謝謝他們在實驗上的幫助，讓我可以更流暢地在公司做實驗。

最後要謝謝我的家人，在我為實驗忙到焦頭爛額時總是為我打理好家裡的一切，包括洗衣或是整理家裡等等，讓我回到家可以輕鬆一點，同時也很謝謝父母的支持，讓我能堅持下去，也許在研究上不能給予幫助，但看到我沮喪，急著想替我解決問題的模樣已是我最大的安慰。

巧絃 林

2020 年 7 月 於中山大學化學系

摘要

隨著科技發展電子元件被要求體積最小化的同時，功率的發熱量也不斷增大，元件所產生的熱須及時被排出，否則將導致電子產品的損壞。在元件封裝中，增高導電膠(electrically conductive adhesive, ECA)的熱導性是提升散熱效果的好方法，目前導電膠皆由高分子及導電金屬粒子為填料組成，金屬填料如何在導熱性差的高分子中有效的傳遞熱是關鍵。因此如何提升填料的導熱性為本篇研究的重點。填料的選用是以銀粉作為基礎，利用修飾銀粉的方法，結合目前所有已知材料中擁有最高導熱係數的石墨烯(5000 W/mK)，將石墨烯包覆上銀粉(Reduced graphene oxide encapsulated silver particle, Ag@rGO)。本文將探討銀粉的表面修飾與石墨烯之間的界面吸引力對於石墨烯包覆銀粉的影響，其中經過鹼處理後的石墨烯包覆銀粉(Ag@rGO-Base)在重量比 Ag : GO = 100 : 5 的包覆量時，其熱擴散數值可由單純銀粉的 $43.8 \text{ mm}^2/\text{s}$ 提升至 $115.8 \text{ mm}^2/\text{s}$ ，且比起額外參雜石墨烯在銀粉的 $27.4 \text{ mm}^2/\text{s}$ 高出許多，可見石墨烯包覆銀粉的方法確實可提升熱傳導的行為。也將樣品當作填料加進導電膠中，觀察對導熱性和導電性的影響。

關鍵字: 石墨烯、銀、導熱膠、導電膠、熱擴散係數



Abstract

With the rapid development of electronics, the components electronic devices are required to be smaller in sizes with low power consumption. In electronic packaging, silver electrically conductive adhesives (ECA) play an important role in heat dissipation, in addition to the high conductivity. The key to improve their thermal conductivities is governed by the thermal conductivity and interconnection of silver filler.

In this study, we aim to combine silver flakes and graphene to yield a highly thermal conductive filler. The approach was to encapsulate silver flakes with graphene oxide materials. This study will investigate the influence of surface modification of silver and graphene oxide on their final composites. With a weight ratio Ag : GO = 100 : 5, the composites show a thermal diffusivity of 115.8 mm²/s, higher than 43.8 mm²/s of the uncoated silver powder. This graphene/silver composites were used to produce ECAs, which showed an improved thermal conductivity as well. This study also discussed the interaction between silver and modified graphene oxide, and how it affected the thermal and electrical conductivity.

Keyword: *Graphene, silver, thermally conductive adhesive, electrically conductive adhesives, thermal diffusivity*

目錄

論文審定書	i
致謝	ii
摘要	iv
Abstract.....	v
圖目錄	xi
表目錄	xv
附錄圖	xvi
附錄表	xvi
第一章、緒論	1
1.1 研究動機	1
1.2 研究背景	2
1.2.1 導電膠的發展	2
1.2.2 近代產業對於導電膠之導熱性的需求	3
1.2.3 導熱性提升的關鍵	3
1.2.4 利用石墨烯提升導熱性	4

1.2.5 界面作用力	6
1.2.6 以 3-胺丙基三甲氫基矽烷修飾材料表面	9
1.2.7 振實密度(Tap density)	10
1.3 文獻回顧	11
1.3.1 添加有機金屬錯合物	11
1.3.2 添加高導熱材料	13
第二章、實驗樣品合成與鑑定方法	19
2.1 實驗藥品	19
2.2 實驗合成	20
2.2.1 氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)的製備	20
2.2.2 鹼處理後之氧化石墨烯(GO-Base)的製備	20
2.2.3 片狀銀粉表面修飾正電的製備	20
2.2.4 純石墨烯包覆純銀粉的製備	21
2.2.5 鹼處理後之氧化石墨烯包覆純銀粉的製備	21
2.2.6 氧化石墨烯包覆表面修飾後之銀粉的製備	22
2.2.7 鹼處理後之氧化石墨烯包覆表面修飾後之銀粉的製備	22
2.2.8 導電膠的製備	23
2.3 實驗鑑定方法	24

2.3.1 全反射傅立葉轉換紅外線光譜儀(Fourier-transform infrared spectroscopy attenuated total reflection)	24
2.3.2 拉曼光譜儀(Raman spectrometer)	24
2.3.3 掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscope)	24
2.3.4 熱重分析儀(Thermogravimetric analysis).....	25
2.3.5 熱擴散係數分析儀—閃光法(Light flash apparatus).....	25
2.3.6 密度測量(Density measurement).....	27
2.3.7 體積電阻測量(Bulk resistivity measurement).....	27
2.3.8 比表面積分析儀(Specific surface area analyzer).....	28
2.3.9 振實密度儀(Tap density tester)	28
2.3.10 動態光散射粒徑分析儀(Dynamic light scattering particle size analyzer)	29
2.3.11 元素分析儀(Elemental analyzer).....	29
2.3.12 X 光繞射分析儀(X-ray diffraction)	29
第三章、研究結果	30
3.1 氧化石墨烯與鹼處理後之氧化石墨烯的鑑定	30
3.2 銀粉表面修飾的鑑定	33
3.3 石墨烯包覆銀粉的鑑定	36
3.4 石墨烯與銀粉之間界面吸引力的分析	39

3.5 Ag@rGO-Base 外層石墨烯包覆增量實驗.....	41
3.6 石墨烯包銀粉末的熱行為分析	42
3.7 不同還原溫度之氧化石墨烯包銀粉末之熱行為分析	45
3.8 增加 Ag@rGO-Base 外層石墨烯包覆量之熱行為分析	48
3.9 石墨烯包銀粉末的導電性分析	50
3.10 Ag@rGO-Base 圓錠樣品之剖面分析.....	51
3.11 石墨烯包銀製成導電膠之導熱性及導電性分析	53
3.12 Ag@rGO-Base 導電膠之形態分析	55
第四章、研究結果討論	61
第五章、結論	66
參考文獻.....	67
附錄	74

圖目錄

圖 1-1. 導電膠固化後無機填料與有機高分子分布示意圖	3
圖 1-2. 填料為片狀銀粉與石墨烯不同堆疊結構之熱傳遞示意圖(a)單純堆疊 (b)透過包覆行為變成石墨烯包銀	5
圖 1-3. 凡德瓦力作用示意圖 (a)偶極-偶極力 (b)倫敦分散力	7
圖 1-4. 氫鍵作用力示意圖	8
圖 1-5. $\pi-\pi$ 作用力示意圖 (a)面對面、(b)面對邊、(c)部分面對面	8
圖 1-6. 材料表面經 APTMS 修飾並與其他帶電物質作用的機制圖	9
圖 1-7. 相同粒子數但堆積情形不同之比較 (a)緊密堆積 (b)鬆散堆積	10
圖 1-8. 不同有機銀錯合物含量之導電膠固化後的 SEM 剖面圖。有機銀錯合物含量分別為:(a) 0 wt.% (b) 1.75 wt.% (c) 3.5 wt.% (d) 7 wt.%。	12
圖 1-9. (a)多層石墨烯之間平行與垂直方向的熱傳遞示意圖 (b)不含石墨烯和添加石墨烯後平行及垂直方向的熱傳導數值比較。	13
圖 1-10. 合成還原的氧化石墨烯與銀奈米粒子結構機制圖	14
圖 1-11. Ag-rGO 與奈米纖維複合材料的 SEM 圖	14
圖 1-12. 石墨烯與氧化鋁粒子組成之碳骨架及熱傳遞示意圖	15
圖 1-13. (a)石墨烯與奈米碳管組成之碳骨架及熱傳遞示意圖 (b)製作碳骨架之流程圖	16
圖 1-14. 膠體中單純片狀石墨烯與海綿狀石墨烯立體結構之熱傳遞途徑示意圖	16

圖 1-15. 膠體內部的 SEM 圖 (a)銅粒子包覆上石墨烯 (b)單純銅粒子	17
圖 1-16. (a)製成 PMMA@rGO 膠體的流程圖 (b)直接將石墨烯加入膠體中的剖面 示意圖 (c)將 PMMA@rGO 加入膠體中的剖面示意圖.....	18
圖 1-17. (a)不同填料所製成膠體的熱傳導係數比較圖 (b) SiO ₂ 外層石墨烯熱傳遞 途徑示意圖	18
圖 2-1. LFA 467 儀器內部簡易側面圖	26
圖 2-2. LFA 467 裝置儀器實際架設圖	27
圖 2-3. (a)直接量測法 (b)貼上銅膠帶後，給予一定電阻的量測法.....	28
圖 3-1. 氧化石墨烯及經過鹼處理後的氧化石墨烯之拉曼光譜圖	31
圖 3-2. 氧化石墨烯及經過鹼處理後的氧化石墨烯之 IR 光譜圖	31
圖 3-3. 經過鹼處理後的氧化石墨烯之 caboxylic acid 解離示意圖.....	32
圖 3-4. (a) 銀表面修飾上不同濃度的 APTMS 之拉曼光譜圖 (b)FAG 與 APTMS 之 拉曼光譜圖	34
圖 3-5. 銀表面修飾上 APTMS 之 IR 光譜圖	35
圖 3-6. APTMS 反應結構示意圖	35
圖 3-7. 石墨烯包覆銀粉之拉曼光譜圖(a)Ag@GO; (b)Ag@GO-Base; (c)FAG@GO; (b)FAG@GO-Base.....	37
圖 3-8. 石墨烯包覆銀粉之 SEM 圖(a)Ag (b,c)Ag@GO (d,e)Ag@GO-Base (f,g)FAG@GO (h,i)FAG@GO-Base	38

圖 3-9. 石墨烯與銀粉之間界面吸引力分析之 TGA 圖	40
圖 3-10. Ag@rGO-Base 石墨烯增量實驗之 TGA 圖	41
圖 3-11. 不同粉末壓成的圓錠之熱擴散係數比較圖	44
圖 3-12. 不同還原溫度 Ag@rGO-Base 粉末壓成的圓錠之熱擴散係數比較圖	46
圖 3-13. Ag@rGO-Base 經 800°C 還原後的 SEM 圖	47
圖 3-14. 不同還原溫度 Ag@rGO-Base 粉末之振實密度	47
圖 3-15. 不同 Ag : GO 比例的 Ag@rGO-Base 粉末壓成的圓錠之熱擴散係數比較 圖	49
圖 3-16. 銀塊、銀粉及不同比例石墨烯包銀的電阻率比較	50
圖 3-17. 不同 Ag : GO 比例的 Ag@rGO-Base 圓錠樣品 SEM 剖面圖。(a, b, c) 單 純 Ag ; (d, e, f) Ag : GO = 100 : 1 之 Ag@rGO-Base ; (g, h, i) Ag : GO = 100 : 5 之 Ag@rGO-Base。(c, f, i)圖中右上內圖是模擬粉末堆積的示意圖。	52
圖 3-18. 導電膠之熱擴散係數比較圖	54
圖 3-19. 導電膠之體積電阻比較圖	54
圖 3-20. 導電膠之 SEM 剖面圖及膠體樣貌圖。(a) Ag 所製成的 ECA 剖面圖; (b) Ag@rGO-Base 所製成的 ECA 剖面圖; (c) Ag 之 ECA (d) Ag@rGO-Base 之 ECA	57
圖 3-21. 粉末樣品之振實密度比較圖	59
圖 3-22. 不同 APTMS 修飾量的 Ag 之振實密度比較圖	59

圖 3-23. 不同 APTMS 修飾量的銀粉外觀圖	60
圖 4-1. 經 APTMS 修飾的材料與石墨烯吸覆的 SEM 圖	61
圖 4-2. 無機填料@rGO 的 SEM 比較圖 (a) Ag@rGO ; (b) SiO ₂ @RGO ; (c) Cu@rGO.....	62
圖 4-3. 銀粉經過酒精攪拌前後的 SEM 比較圖 (a)無處理的銀粒子; (b)經過酒精攪 拌後的銀粒子	62

表目錄

表 3-1. 氧化石墨烯及經過鹼處理後的氧化石墨烯之元素含量比較.....	32
表 3-2. Ag@rGO-Base、FAG@rGO、FAG@rGO-Base 熱擴散數值上升比較.....	44
表 3-3. 不同粉末壓成的圓錠之密度、比熱、熱傳導係數.....	44
表 3-4. 不同還原溫度 Ag@rGO-Base 製成圓錠之密度、比熱、熱傳導係數.....	46
表 3-5. 不同 Ag：GO 比例的 Ag@rGO-Base 之熱擴散數值差距比較	49
表 3-6. 不同 Ag：GO 比例的 Ag@rGO-Base 之密度、比熱、熱傳導係數	49
表 3-7. 純銀粉、氧化石墨烯粉末與石墨烯包銀比表面積的比較.....	55
表 3-8. 純銀粉與不同 APTMS 修飾量的銀粉之粒徑比較	60
表 4-1. 本文與其他文獻在加入石墨烯前後膠體的熱傳導係數或熱擴散係數上升倍 數比較	64

附錄圖

附錄圖 1. 不同藥品添加順序合成 Ag@rGO-Base 的熱擴散係數比較	77
附錄圖 2. (a)小片 GO-Base (b)大片 GO-Base 之 SEM 圖	78
附錄圖 3. 由小片及大片 GO-Base 合成的 Ag@rGO-Base 之熱擴散係數比較	78
附錄圖 4. FAg-0.001 取代 FAg 後石墨烯包銀的熱擴散數值比較	79
附錄圖 5. Ag@rGO-Base 和硫化後的 Ag@rGO-Base、Ag 之 XRD 圖	80

附錄表

附錄表 1. 不同厚度的銀塊之熱擴散數值、比熱及熱傳導數值比較	74
附錄表 2. 不同藥品添加順序合成 Ag@rGO-Base 之密度、比熱、熱傳導係數 ..	77
附錄表 3. 由小片及大片 GO-Base 合成的 Ag@rGO-Base 之密度、比熱、熱傳導 係數	78
附錄表 4. FAg-0.001 取代 FAg 後石墨烯包銀之密度、比熱、熱傳導係數	79

第一章、緒論

1.1 研究動機

隨著科技日益進步，電子產品的精緻化已是市場的趨勢，但在元件追求微小化的同時，其效能須不斷的提升以符合世代的需求。而高功率電子產品所面臨最大的挑戰是散熱，黏著基板與元件之間的導電膠(Electrically conductive adhesives, ECAs)必須能夠有效的傳導熱。若是元件產生的熱源無法順利消散，其累積的熱將導致電子元件的損壞，也間接降低電子產品的使用壽命¹⁻³。所以具備高導熱性的導電膠是目前產業界所努力追求的。

導電膠為有機高分子與導電填料所組成，因為通常有機物質的導熱能力不佳，其導熱行為主要是透過導電填料去傳遞熱，所以填料之間必須形成良好的導熱網絡，其導熱能力才會提升³⁻⁴。本篇研究將搭配目前公認材料中導熱能力最好的石墨烯(5000 W/mK)，預期透過加入高導熱材料會提升導電膠的導熱性質⁵⁻⁷。但是若在導電膠中直接添加石墨烯將會導致許多問題，例如石墨烯容易在膠體中自我團聚造成分散性不佳，因此有許多文獻透過改質石墨烯或是改變其形態以期增加分散性⁸⁻¹¹。

石墨烯的高導熱特性是由於其二維平面結構，但在石墨烯層與層之間也就是垂直方向的導熱能力並不好($< 5.5 \text{ W/mK}$)，所以即使將石墨烯均勻分散在導電膠中，所能提升的導熱行為仍有限¹²⁻¹⁴。若是能在膠體中讓石墨烯產生三維的立體結構，將能改善垂直方向導熱性不佳的問題^{1,14}。而本文所選用的導電填料為片狀銀粉，採用石墨烯包覆銀粒子(Reduced graphene oxide encapsulated silver particle, Ag@rGO)的方法增加石墨烯在立體結構的熱傳導能力，此方法同時也使石墨烯能避免彼此聚集，並透過銀粒子在膠體中良好的分散性達到分散石墨烯的效果。

1.2 研究背景

1.2.1 導電膠的發展

半導體封裝在電子工業裡是其中一個重要的環節，其目的包含使電子元件間電力得以傳送、保護電路及排除熱量等等。而元件之間必須形成連接的導電通路才能輸送電，早期連接元件及電路板的方法為錫鉛焊接，因為是以金屬材料在連接元件與基板，所產生的電阻較小，排熱性(導熱性)也較佳。不過錫鉛焊接已逐漸被取代，因為此方法存在許多缺點¹⁵⁻¹⁶。例如近代環保意識上升，鉛金屬對人體及環境會帶來許多危害，以至於其已被許多國家列為禁止在產品中出現的成分¹⁷。

為了排除鉛金屬，無鉛的合金焊接方法也被發展出來，但由於電子工業逐漸精密化，焊接所需要的高溫對材料會造成負面影響，且所能製作的線路寬度不夠精細，不能達到目前產業界的需求¹⁷⁻¹⁹。

另外取代焊接的方法是使用導電膠，導電膠有需許多種類，包含高溫燒結膠和低溫導電膠等等。其中低溫導電膠可解決上述的問題：第一、它不含鉛金屬，比起焊接方法導電膠對於環境較友善；第二、在封裝製程中所需要的膠體固化溫度不須達到焊接方法的高溫，因此可使用較不耐熱的基板與元件；第三、電子產品製作越來越精緻化，導電膠所能製作的線路寬度比焊接方法更精細^{15,17}。故在半導體封裝的產業，導電膠已是新一代用來黏著元件和基板的方法。

1.2.2 近代產業對於導電膠之導熱性的需求

隨著現代高功率電子設備的發展，散熱已成為重要的議題，若元件發出的熱無法迅速被排出，將導致電子元件的毀損並縮短其使用壽命。低溫導電膠的導電性雖然比傳統焊接方法差，但仍在可運用範圍內；而熱導性比起焊接方法則是相對低許多，容易在元件和基板的接著界面上累積熱量，導致元件因高溫而失去其效能。因此高導熱性是目前導電膠發展主要追求的目標。

1.2.3 導熱性提升的關鍵

導電膠的組成主要分為兩大類，分別為無機填料與有機物質。無機填料包含金屬粒子(例如金、銀、銅、鎳)，還有氧化鋁與碳材料等等，他們在膠體中是負責提供導電或導熱的通路²⁰⁻²³。有機物質包含了高分子樹酯(例如環氧樹脂、壓克力樹脂)、膠體固化劑、以及其他改善膠體性質的修飾劑及溶劑等等，添加有機物的目的是利用高分子去提供黏著力²⁴。

由於導電膠在固化後，因為溶劑揮發和體積壓縮，無機填料彼此間的距離會縮短，不過填料之間並不會相連在一塊，填料與填料中間仍會存在有機高分子(如圖 1-1 所示)，而有機物是屬於導熱性差的物質。因此若要提升膠體的導熱行為就必須以無機填料為目標，並且要使填料之間有相互連接的導熱網絡才能增加填料的導熱性^{3,9}。

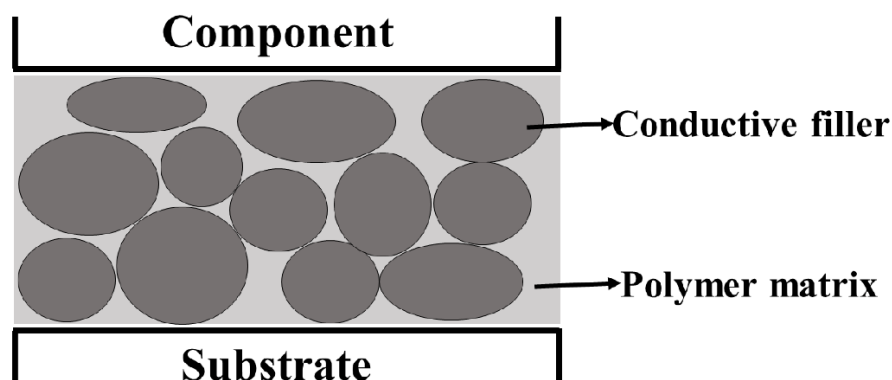


圖 1-1. 導電膠固化後無機填料與有機高分子分布示意圖

1.2.4 利用石墨烯提升導熱性

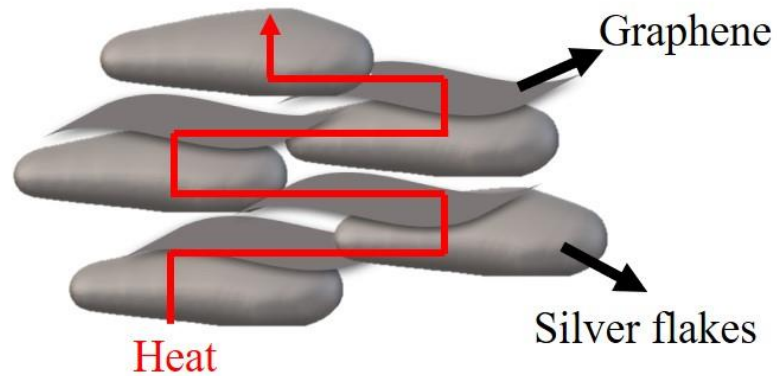
石墨烯是由碳與氫原子所組成的二維平面結構，為目前所有已知材料中擁有最高熱傳導係數的物質($\sim 5000 \text{ W/mK}$)²⁵⁻²⁶。因此有許多研究將石墨烯納入導電膠中結合填料或是直接當成填料去提升膠體的導熱性^{5, 9, 27}。

但若直接將石墨烯添加至膠體中將會導致許多問題，例如石墨烯本身因為有 $\pi-\pi$ 吸引力而形成的凡德瓦力容易讓石墨烯片與片之間相吸在一起，所以當石墨烯和膠體混和時，石墨烯傾向彼此聚集在一塊形成團聚的現象，因此如何將石墨烯均勻分散在膠體中是一大挑戰²⁸。

而石墨烯高導熱的特性僅局限於 xy 二維平面方向，在 z 軸垂直方向的導熱性並不如 xy 平面方向，只有不到 5.5 W/mK ¹³。若將石墨烯片直接分散在膠體中，所能提升的導熱行為有限，如圖 1-2 之 a 所示，填料為片狀銀粉和石墨烯片其堆疊行為是一層一層平行的堆疊，熱傳遞的途徑容易在 xy 平面傳遞，但不易透過 z 軸垂直方向傳遞。而且物質的平行堆疊也會造成許多空隙及接觸點，越多熱阻接觸點會導致熱更不易傳遞出去。

要實現石墨烯的高導熱特性可改變其堆疊結構，如圖 1-2 之 b 所示，填料同樣為片狀銀粉和石墨烯，透過將石墨烯包覆在銀粉外層的方式，可以改善熱傳遞的途徑。原本只有 xy 平面方向的熱傳遞較良好，一旦將石墨烯變成立體結構包覆於銀粉外，熱的傳遞即可經由在 z 軸垂直方向的石墨烯快速傳遞出去。不僅加速 z 軸垂直方向的熱傳遞，也因為熱阻變少，整體熱傳導行為較優異。

(a) Heat is **hard** to transfer in Z-axis direction



(b) Heat is **easy** to transfer in Z-axis direction

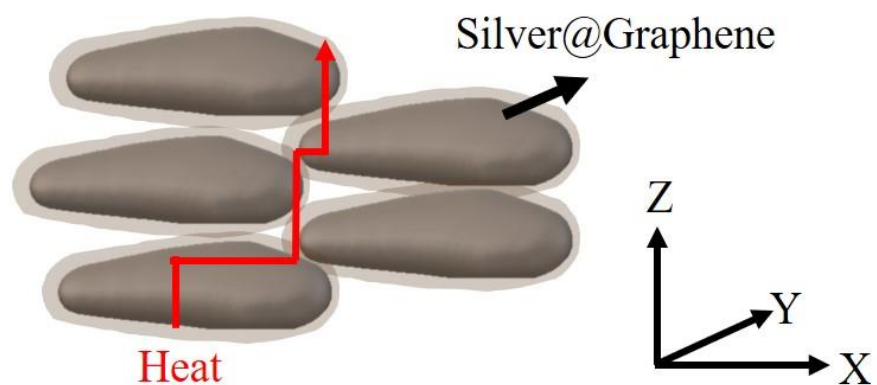


圖 1-2. 填料為片狀銀粉與石墨烯不同堆疊結構之熱傳遞示意圖(a)單純堆疊 (b)透過包覆行為變成石墨烯包銀

1.2.5 界面作用力

複合材料當中界面的組成是極為重要的部分，物質的結合之間涉及到界面作用力是如何影響原本分離獨立的兩物質變成緊密結合的物質。界面作用力分為凡德瓦力²⁹⁻³⁰、靜電作用力³¹、氫鍵作用力³²⁻³³、 π - π 作用力³⁴⁻³⁵，以下會詳細介紹每個作用力：

1. 凡德瓦力(Van der waals force)²⁹⁻³⁰

此作用力為荷蘭物理學家 Johannes van der Waals 所發現，而凡德瓦力依據每個分子極性不同又可分為偶極-偶極力(dipole-dipole interaction)、偶極-誘導偶極力(dipole-induced dipole interaction)與倫敦分散力(London dispersion force)。

偶極-偶極力：如圖 1-3 之 a 所示，兩分子皆為極性分子，所形成的偶極距大於零，故分子內電荷分布不平均使得其產生正負電端，此電荷兩極現象造成靜電作用力，即為偶極-偶極力。

偶極-誘導偶極力：兩分子分別為極性分子和非極性分子，當極性分子靠近非極性分子時，非極性分子會因為極性分子的偶極距而產生相對應的誘導偶極距，所以也能產生正負電端，此靜電作用力即為偶極-誘導偶極力。

倫敦分散力：即為誘導偶極-誘導偶極力，如圖 1-3 之 b 所示，因為非極性分子內的電子不斷在運動，有時會瞬間產生電荷分布不平均的現象，此現象可視為微弱的瞬間偶極距，會使得相鄰的非極性分子產生誘導偶極距，故非極性分子之間會有微弱的靜電作用力，即為倫敦分散力。

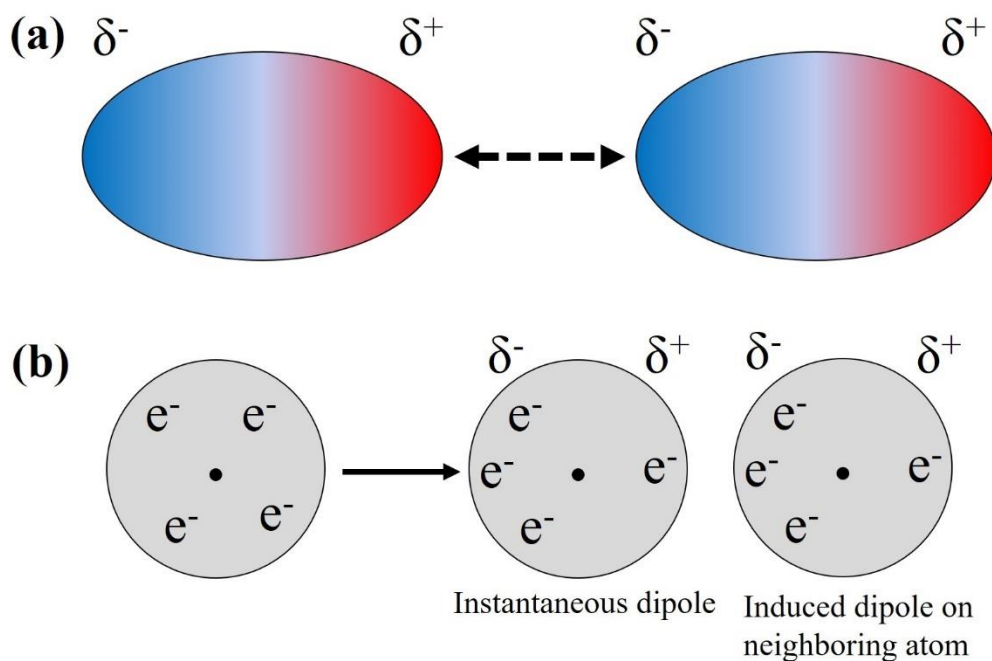


圖 1-3. 凡德瓦力作用示意圖 (a)偶極-偶極力 (b)倫敦分散力

2. 靜電作用力³¹

靜電力與磁鐵作用原理相同，當兩物質皆有帶電荷，帶相同電荷的物質會相斥（正電荷與正電荷相斥、負電荷與負電荷相斥）、帶不同電荷的物質則會相吸（正電荷與負電荷相吸）。而吸引力與排斥力也與物質帶電量有關，兩物質帶電荷性質相同的情形下，若兩者帶電量一樣會相斥；若兩者帶電量不一樣，一個帶較多正電、另一個帶較少正電，雖然皆為帶正電物質但比起帶電量相同的物質，因為帶電量不同所產生的排斥力會比較小。

3. 氫鍵作用力³²⁻³³

氫鍵為氫原子和氟、氧、氮原子形成的鍵結。以分子間作用力的角度來看，氫鍵是一種有相當強度的偶極-偶極力靜電作用力，如圖 1-4 所示，因為氫原子的電負度最小，氫與其他原子鍵結後氫原子裡的電子雲密度會偏向其他原子，此時氫偏向帶正電荷，而另一負電荷較大的原子靠近氫時會因為氫本身偏向正電荷，所以它們會形成類似偶極-偶極力靜電的作用力，只是強度更強。

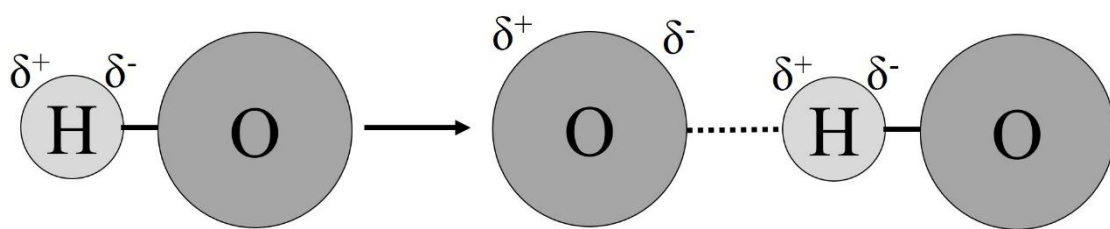


圖 1-4. 氫鍵作用力示意圖

4. π - π 作用力³⁴⁻³⁵

為 π 電子間 π 軌域互相重疊所產生的吸引力。如圖 1-5 所示， π - π 作用力還可細分為(a)面對面、(b)面對邊、(c)部分面對面三種作用力，因為分子軌域間的相互作用可讓分子延特定方向延伸，故 π - π 作用力為具方向性的作用力。

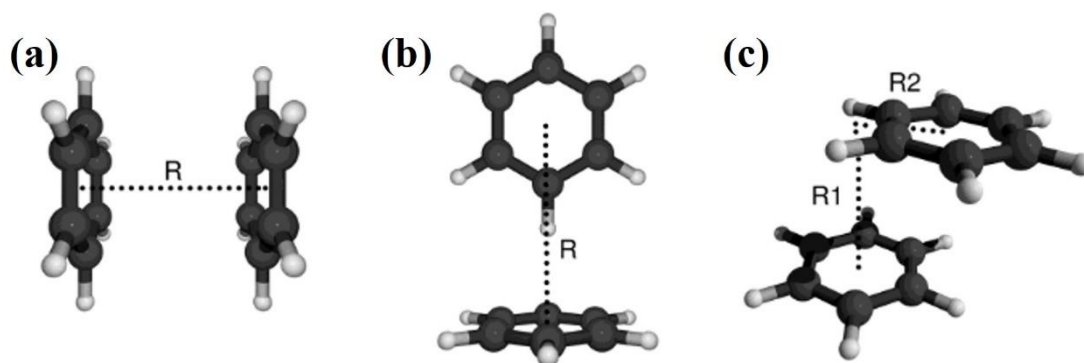


圖 1-5. π - π 作用力示意圖 (a)面對面、(b)面對邊、(c)部分面對面³⁵

1.2.6 以 3-胺丙基三甲氫基矽烷修飾材料表面

在上一章節敘述了複合材料之間的界面吸引力，為了使材料表面有更強的界面吸引力，有許多研究利用 3-胺丙基三甲氫基矽烷((3-Aminopropyl)trimethoxysilane, APTMS)修飾在其材料的表面³⁶⁻³⁹，讓胺官能基裸露在材料外層，如此即可利用胺官能基進行不同的鍵結，或是利用胺基帶正電荷的特性吸引帶負電荷的粒子以靜電作用力的方式吸附。如圖 1-6 所示，Q. Y. Yang 團隊將原本帶-OH 基的材料表面修飾上 APTMS 後材料表面變成帶-NH₂ 基的官能基，再與 H₂AuCl₄ 作用後 NH₃⁺ 以及 AuCl₄⁻ 會因靜電作用力相互吸引³⁶。

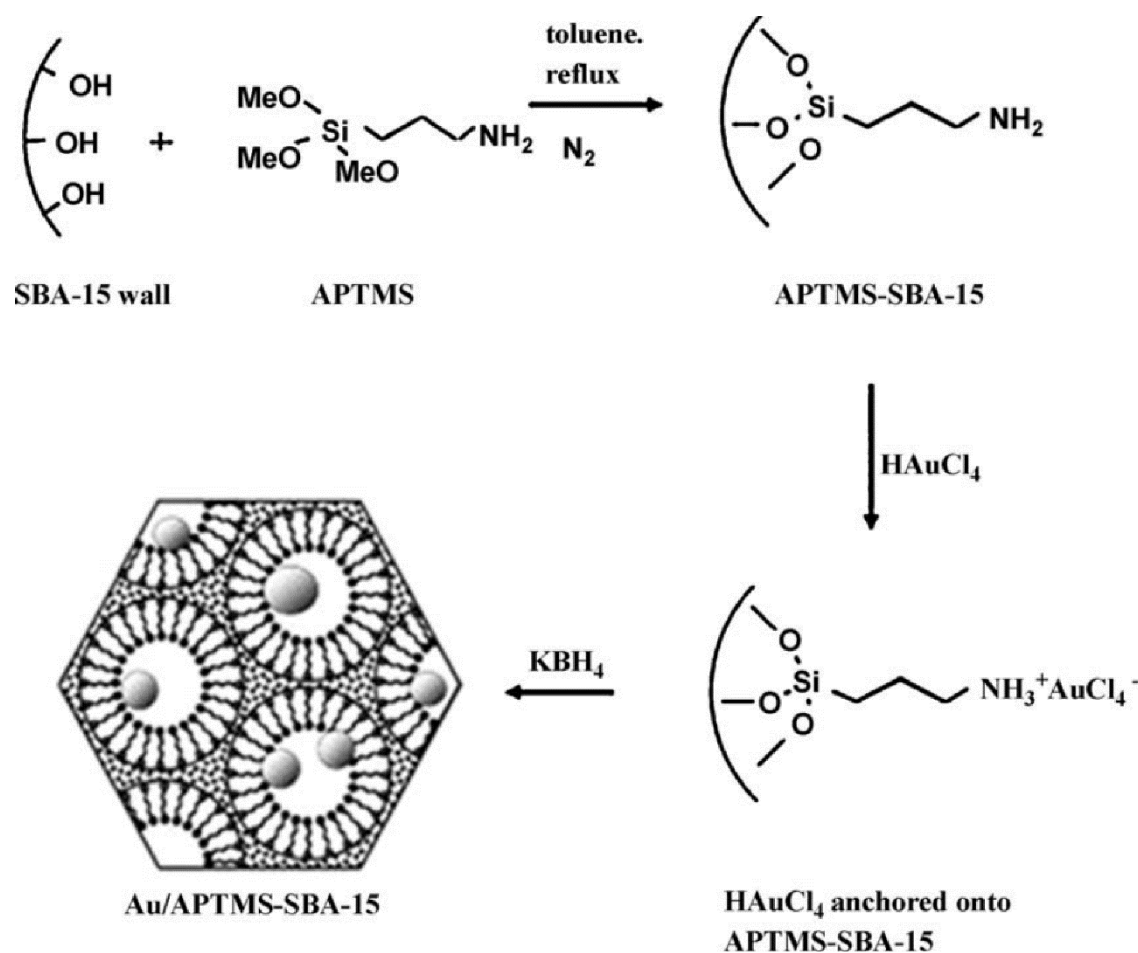


圖 1-6. 材料表面經 APTMS 修飾並與其他帶電物質作用的機制圖³⁶

1.2.7 振實密度(Tap density)

一般密度是指一個物體經由公式：質量 = 體積 × 密度所計算出來的。而振實密度是用來量測粉末堆積緊密時的密度，測量時會將已知質量的粉末裝入有標示體積刻度的容器裡，並用一定頻率及震幅的震盪機器對裝有粉末的容器進行震動，粉末之間的堆疊原本存在空氣，隨著儀器的震動粒子跟粒子間的堆疊會越來越緊密，最後粉末體積不再變化時即為最緊實體積，再以已知重量除以最緊實體積即可得到振實密度。

影響粉末振實密度不同的因素包含粉末粒子的形狀、粒子表面修飾的化學物質⁴⁰⁻⁴²。

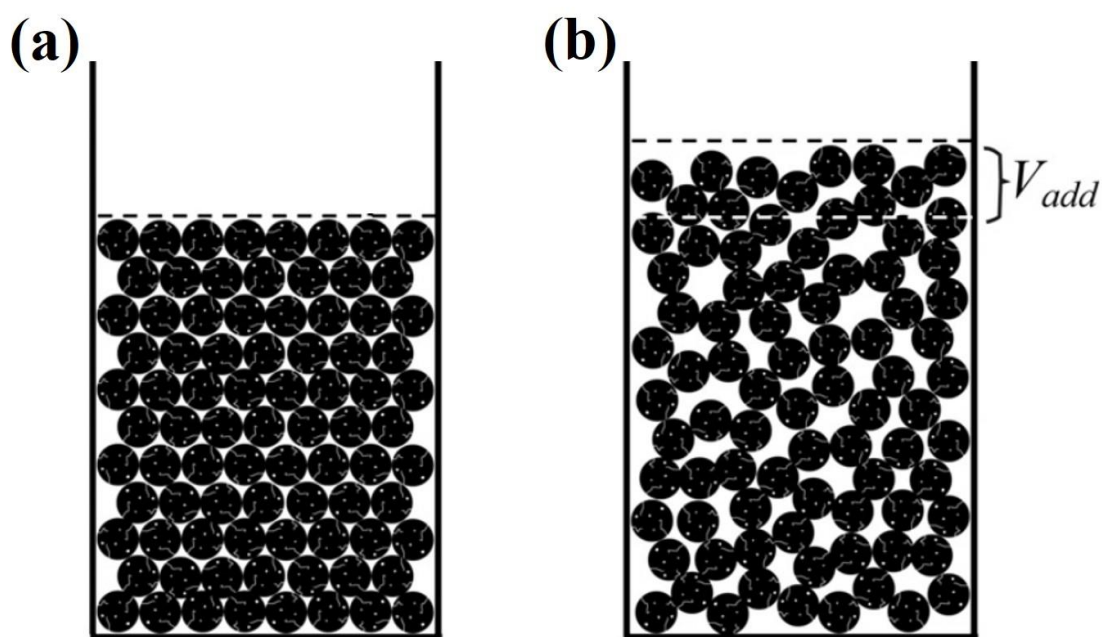


圖 1-7. 相同粒子數但堆積情形不同之比較 (a)緊密堆積 (b)鬆散堆積⁴²

1.3 文獻回顧

提升導電膠的導熱性質通常須透過膠體中的填料間彼此連接形成連續網路才能有效導熱，或是添加高導熱材料提升膠體的導熱能力，以下會歸納提升膠體導熱性的文獻作探討。

1.3.1 添加有機金屬錯合物

本實驗室在過去有發表過一篇研究，曾立婷學姊將有機銀錯合物 (silver-organic complex, SOC) 加入導電膠中，使導電膠中的銀粉形成連續的導熱通道進而使導熱行為更優異。如圖 1-8 之 a 所示，在未添加有機銀錯合物之前銀粉的堆疊無法形成連接的通道，多數銀粉粒子之間仍存在有機高分子，其熱傳導係數為 0.8 W/mK。而添加 1.75 wt.% 的有機銀錯合物後，如圖 1-8 之 b 所示，部分銀粉之間有相連形成連續通道的現象，其熱傳導係數增加為 1.9 W/mK。再將有機銀錯合物含量分別提升至 3.5 wt.% 7 wt.% 後，如圖 1-8 之 c, d 所示，大部分銀粉之間形成完整連續的通道，其熱傳導係數分別增加為 2.2 W/mK 及 4.7 W/mK。熱傳導數值逐漸提高的原因是在膠體固化過程中，因為有升溫的步驟有機銀錯合物經過熱裂解會生成奈米級的銀粒子去填補微米級銀粉之間的空隙。而隨著有機銀錯合物含量的提升，能夠裂解出的奈米銀也更多，故填補銀粉之間空隙的行為也更好，固化後的導電膠中銀粉之間存在高分子的空隙越少，就可形成更加緻密的導熱通道，熱傳導係數因此而上升³。

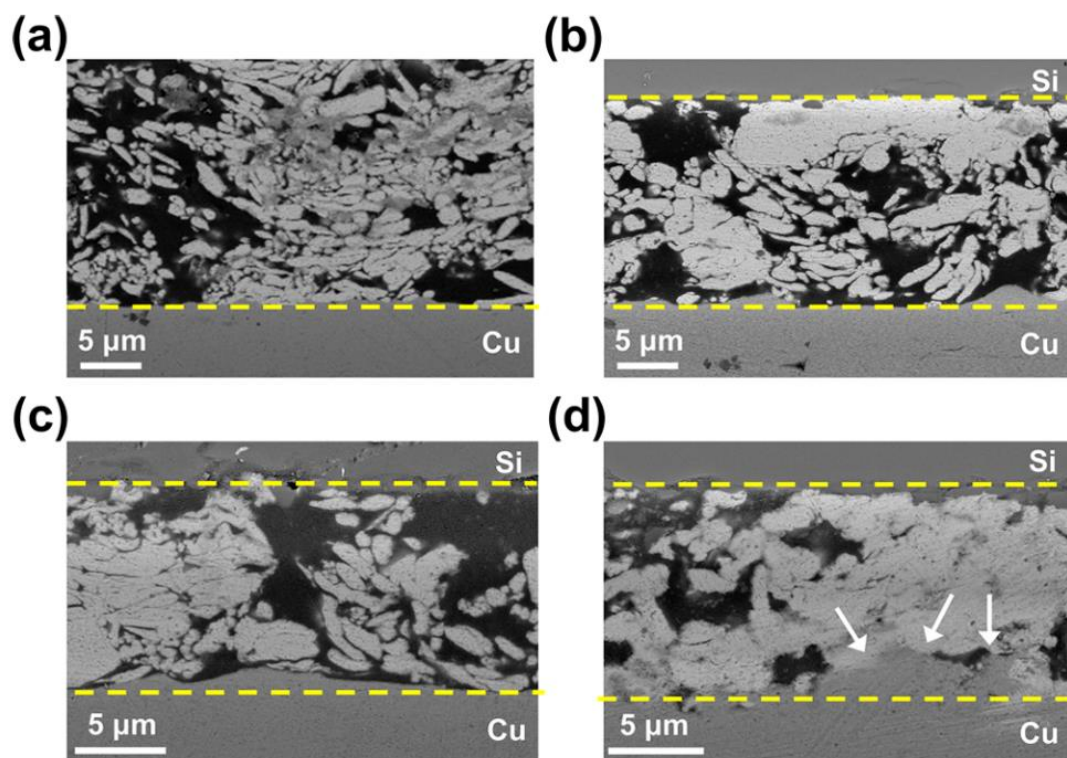


圖 1-8. 不同有機銀錯合物含量之導電膠固化後的 SEM 剖面圖。有機銀錯合物含量分別為:(a) 0 wt.% (b) 1.75 wt.% (c) 3.5 wt.% (d) 7 wt.%³。

1.3.2 添加高導熱材料

許多研究團隊利用添加高熱傳導係數的材料去輔助無機填料或直接作為膠體內的導熱填料，這類材料包含石墨烯(~5000 W/mK)、以及陶瓷材料氮化硼(~600W/mK)等等⁴³⁻⁴⁵。

Liwei Liu 團隊將高分子聚合物結合高導熱石墨烯，使熱導值在 90°C 下可達到 33.54 W/mK，比起不含石墨烯的樣品其熱傳導數值提升了兩個數量級。此方法是利用自然沉降法將石墨烯分散在高分子基質中，雖然整體熱傳導數值可提高，但這是因為石墨烯二維 xy 方向上的導熱性很好的緣故，在 z 軸方向也就是石墨烯片與片之間的熱傳導數值只有 5 W/mK¹³。

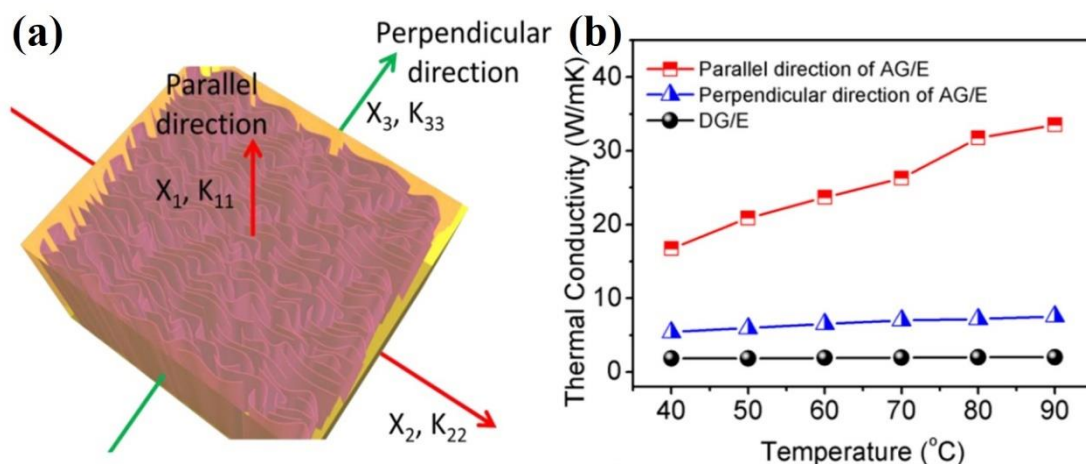


圖 1-9. (a)多層石墨烯之間平行與垂直方向之熱傳遞示意圖 (b)不含石墨烯和添加石墨烯後平行及垂直方向之熱傳導數值比較¹³。

也有研究是在石墨烯表面上佈上一些銀奈米粒子，加強石墨烯的導熱行為⁴⁶。Yongqiang Guo 團隊將氧化石墨烯和銀離子結合後再一同還原變成石墨烯與銀奈米粒子的複合材料(如圖 1-10 所示)，熱傳導係數可提升至 2.12 W/mK，為原本的 8 倍⁴。Shengdu Yang 團隊也是利用二維的石墨烯加上零維的銀奈米粒子，透過銀奈米粒子安插在石墨烯層之間達成類似三維立體結構(如圖 1-11 所示)，xy 平面方向之熱傳導係數可由 13.8 W/mK 提升至 27.55 W/mK，z 軸垂直方向之熱傳導係數可

由 0.143 W/mK 提升至 0.253 W/mK ⁴⁷。利用在石墨烯層之間安插銀奈米粒子的方法確實可使 z 軸垂直方向的热傳遞有所提升，但提升幅度非常有限。

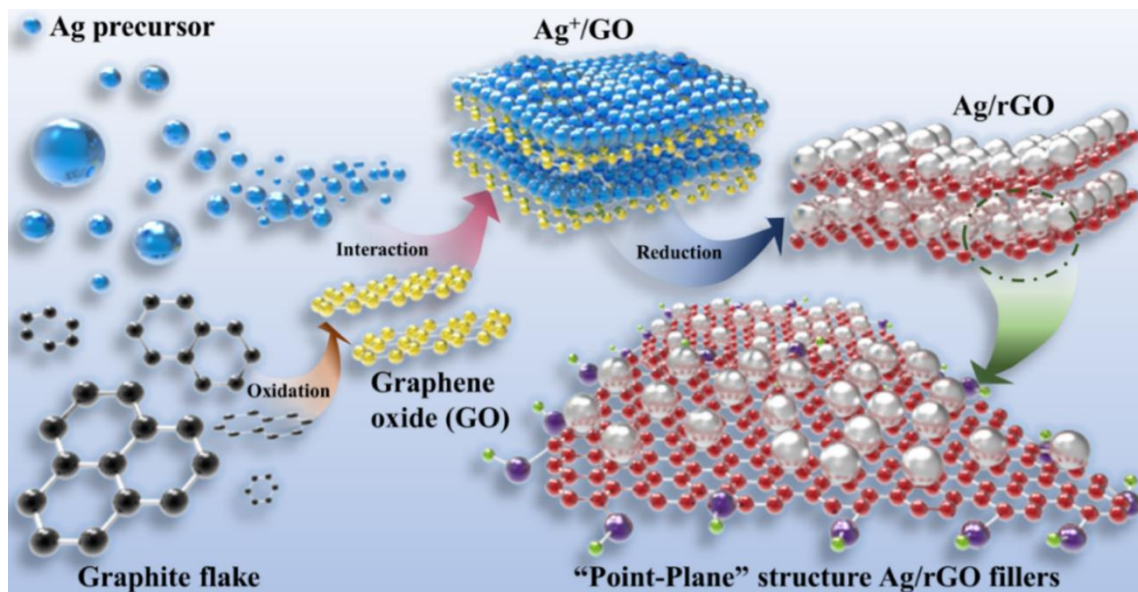


圖 1-10. 合成還原的氧化石墨烯與銀奈米粒子結構機制圖⁴

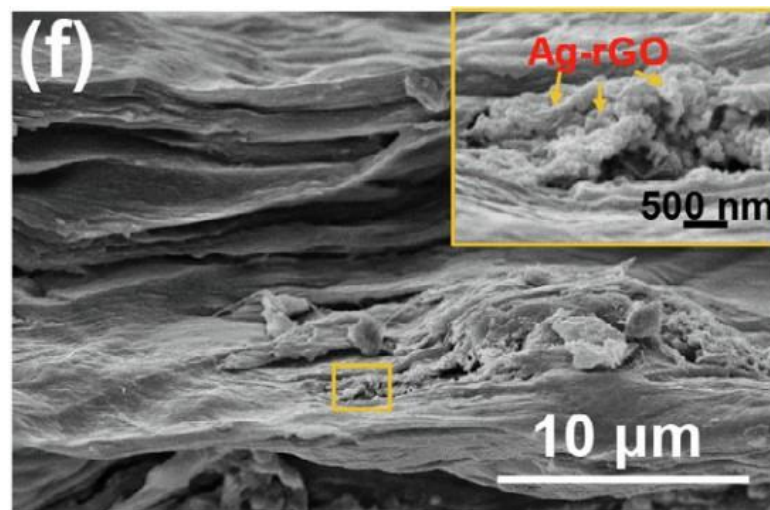


圖 1-11. Ag-rGO 與奈米纖維複合材料的 SEM 圖⁴⁷

為了解決石墨烯在 z 軸垂直方向導熱行為不好的缺點，Jinhong Yu 團隊將石墨烯與球狀氧化鋁粒子組成石墨烯的立體骨架，如圖 1-12 所示。此文獻作法是先將石墨烯做成立體碳骨架，之後再將有機膠體灌入碳骨架內。此方法可使垂直方向的熱傳導數值提升至 13.3 W/mK ，而平行方向的熱傳導數值也可提升至 33.4 W/mK ，相比不將石墨烯做成碳骨架而是直接混入膠體的對照組，其熱傳導數值只有 1.73 W/mK 。因為石墨烯不再單純是以片與片的層層堆疊，透過將石墨烯做成立體骨架的方式可讓熱的傳遞更加容易²⁷。不過此方法仍存在缺點，實際在電子封裝中都是直接將導電膠點在元件並快速黏在基板上，對於必須要先做出立體骨架後並灌入膠體才算是步驟完成的方法，在實際應用上有實施困難度。

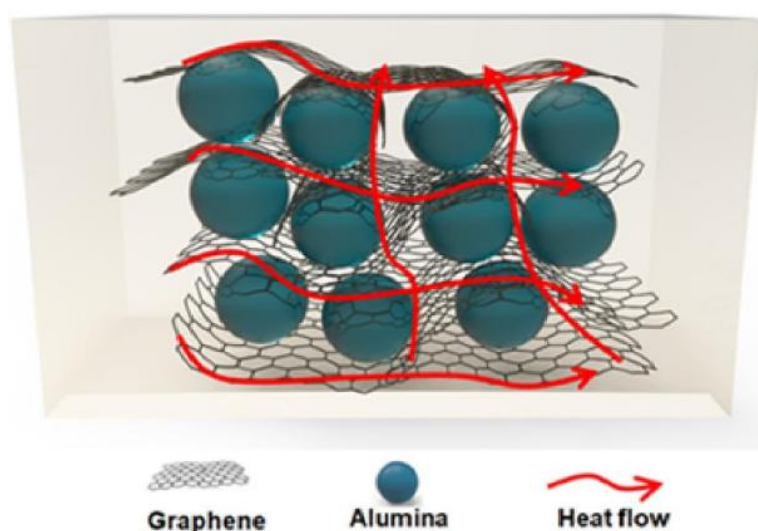


圖 1-12. 石墨烯與氧化鋁粒子組成之碳骨架及熱傳遞示意圖²⁷

Feihu Dai 團隊則是利用石墨烯片與奈米碳管組成立體的碳骨架結構，如圖 1-13 之 a 所示，在石墨烯只含 3.65 vol % 下，熱傳導數值可提升至 0.63 W/mK ，是不含石墨烯骨架樣品的 3.9 倍⁹。而比起上述 Jinhong Yu 團隊的方法，此方法可以直接做成碳骨架凝膠後混合有機高分子至做成膠體，因此在實際應用上更有可行性。但缺點就是製作碳骨架凝膠的流程過於繁雜，必須經過水熱法及一系列冷凍乾燥才能製成，需花費不少製作成本。

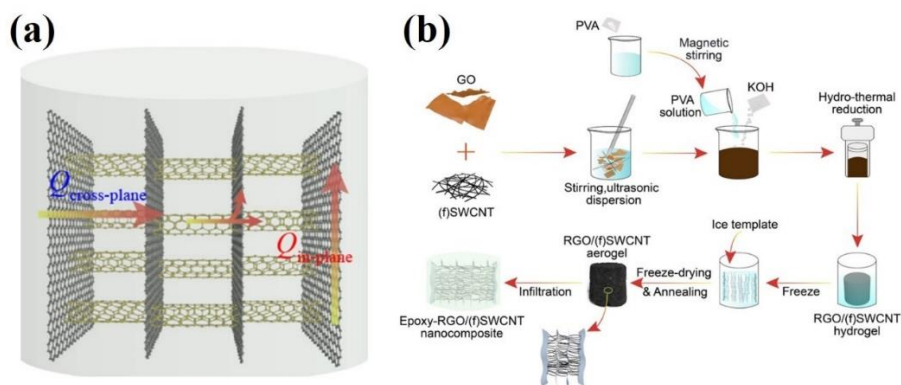


圖 1-13. (a)石墨烯與奈米碳管組成之碳骨架及熱傳遞示意圖 (b)製作碳骨架之流程圖⁹

而 Zhiduo Liu 團隊也是先做出石墨烯的立體骨架再灌入高分子膠體，但不同於上面兩篇做出骨架的方法，此方法是先將石墨烯附著在 polyurethane 具孔洞的海綿上，之後再去除 polyurethane 就會形成石墨烯依照海綿結構所形成的立體骨架。如圖 1-14 所示，左邊為未做出立體骨架直接將石墨烯混入膠體中，整體熱傳導係數為 0.85 W/mk；右邊則是有做出海綿般的石墨烯立體骨架，因為結構不再是單一二維平面，故熱傳遞的途徑在各個方向都很完整，整體熱傳導係數可提升至 8.04 W/mK⁵。

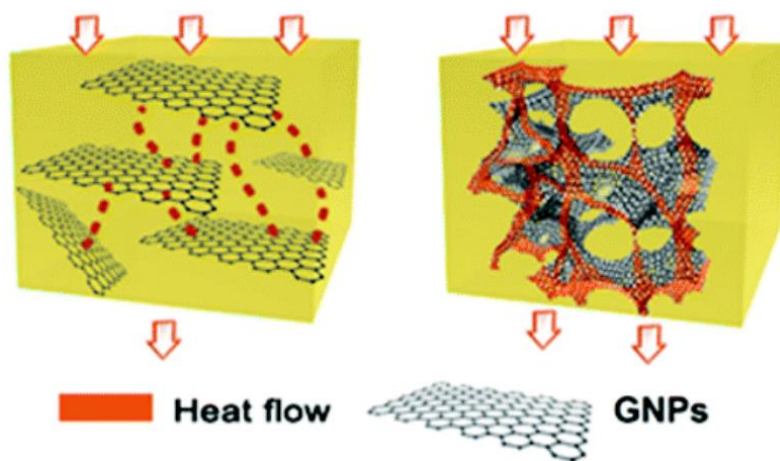


圖 1-14. 膠體中單純片狀石墨烯與海綿狀石墨烯立體結構之熱傳遞途徑示意圖⁵

不同於上述三篇製成碳骨架的文獻，Xian-Zhu Fu 團隊利用石墨烯包覆上球狀銅粒子(Cu@rGO)做為提升導熱性的無機填料，使原本以點對點接觸的金屬銅粒子(如圖 1-15 之 b)，因為外層包覆石墨烯而形成立體的網絡結構(如圖 1-15 之 a)，進而增加熱傳遞的效果，使熱傳導數值達到 7 W/mK ，相比不含石墨烯的金屬銅粒子其熱傳導數值只有 2.7 W/mK ，若外層有石墨烯包覆熱傳導數值會提升 2.6 倍¹。

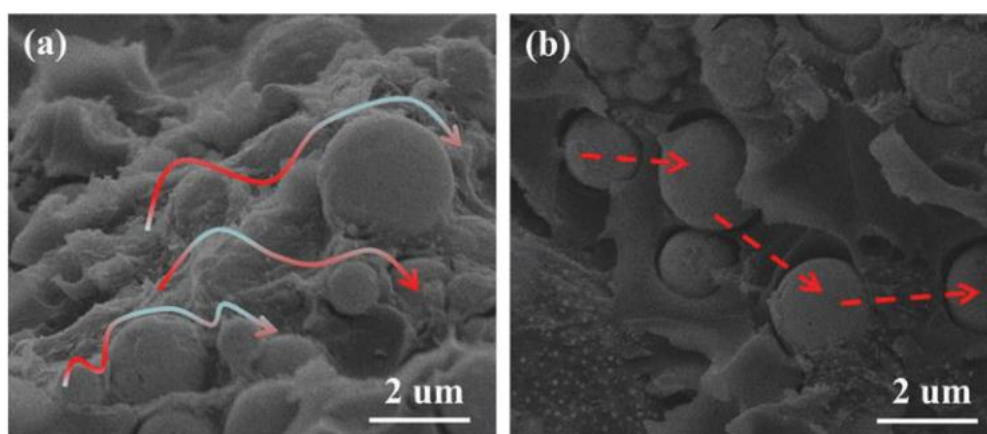


圖 1-15. 膠體內部的 SEM 圖 (a)銅粒子包覆上石墨烯 (b)單純銅粒子¹

Osman Eksik 團隊將帶負電荷的氧化石墨烯吸附在帶正電荷的 PMMA 粒子上，再把氧化石墨烯還原後形成石墨烯包附 PMMA 的結構(PMMA@rGO)，最後再加入膠體當中。如圖 1-16 之 c 所示，形成石墨烯立體包覆結構在膠體中可透過 PMMA 外層石墨烯去傳遞熱；而圖 1-16 之 b 直接將石墨烯加入膠體中會使熱傳遞途徑不連續，且石墨烯沒有透過 PMMA 的幫助下會傾向彼此聚集在一起，在膠體中更難形成完整的導熱通道。有形成 PMMA@rGO 立體結構的熱傳導係數是 1.4 W/mK ，為原本膠體的 7 倍；直接在膠體加入石墨烯的熱傳導係數是 0.6 W/mK ，為原本膠體的 3 倍¹²。

Liang Huang 團隊也是將還原過後的氧化石墨烯包附在二氧化矽粒子外層，形成 $\text{SiO}_2\text{@RGO}$ 的立體結構。比起單純的膠體或是只含 SiO_2 的膠體，有石墨烯包覆在外層的熱傳導數值皆有提升。其中 $\text{SiO}_2\text{@RGO}$ 膠體的熱傳導係數為 0.287 W/mK 、 $\text{SiO}_2\text{@RGO}$ 膠體的熱傳導係數為 0.391 W/mK ¹⁴。

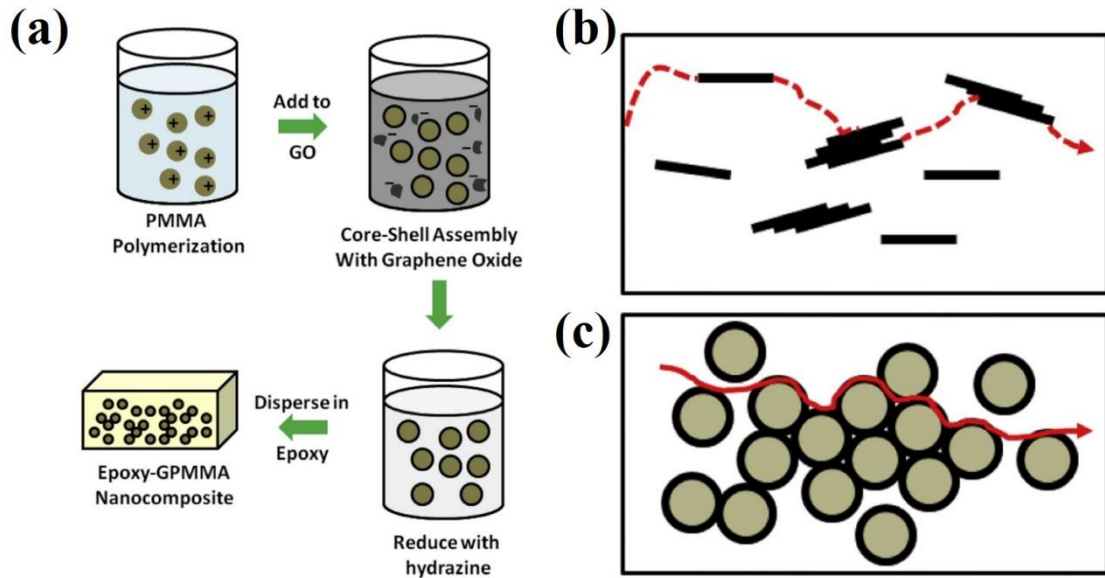


圖 1-16. (a)製成 PMMA@rGO 膠體的流程圖 (b)直接將石墨烯加入膠體中的剖面示意圖 (c)將 PMMA@rGO 加入膠體中的剖面示意圖¹²

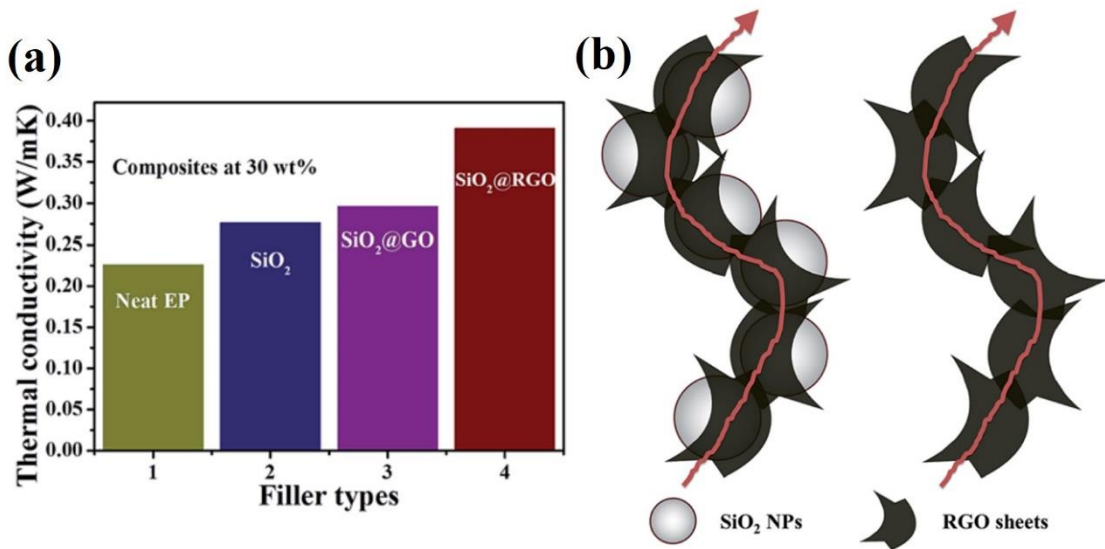


圖 1-17. (a)不同填料所製成膠體的熱傳導係數比較圖 (b) SiO₂ 外層石墨烯熱傳遞途徑示意圖¹⁴

第二章、實驗樣品合成與鑑定方法

2.1 實驗藥品

- (1) Graphite powder (325 mesh), 石墨粉, Alfa Aesar
- (2) Potassium permanganate, KMnO_4 , 過錳酸鉀, J.T.Baker
- (3) Sulfuric acid, H_2SO_4 , 硫酸, Aencore
- (4) Hydrogen peroxide, H_2O_2 , 過氧化氫, Showa
- (5) Hydrochloric acid, HCl , 氫氯酸, J.T.Baker
- (6) Acetone, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, 丙酮, Duksan Pure Chemicals
- (7) Ammonium hydroxide (28%), NH_3 , 銨水, Showa
- (8) Silver microflakes, Ag, 片狀銀粉, Ample Electronic Technology Company
- (9) Toluene, C_7H_8 , 甲苯, Fisher Chemical
- (10) (3-Aminopropyl)trimethoxysilane, $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_3\text{NSi}$, 3-胺丙基三甲氫基矽烷, Alfa Aesar
- (11) Anhydrous ethanol (99.5%), $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 無水酒精, 景明化工
- (12) Bisphenol A epoxy resin, $\text{C}_{21}\text{O}_4\text{H}_{24}(\text{C}_{18}\text{O}_3\text{H}_{20})_n$, 酚甲烷環氧樹脂, Ample Electronic Technology Company
- (13) Imidazole series, 咪唑類固化劑, Ample Electronic Technology Company
- (14) Ethylene glycol monobutyl ether acetate, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$, 乙二醇乙醚醋酸酯, Nippon Shiyaku Kogyo K.K

2.2 實驗合成

2.2.1 氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)的製備

製作氧化石墨烯的流程是參考本實驗室改良傳統哈默法所得方法⁴⁸。首先取一 250 mL 燒杯，加入 23 mL 濃硫酸，並在冰浴下加入 3 g 過錳酸鉀，使用玻璃棒將過錳酸鉀粉體攪散。之後再緩慢加入 1 g 石墨粉，於冰浴下攪拌 10 分鐘，確定所有粉體都被攪散後，將整杯溶液放入 35°C 油浴中攪拌 12 小時。取出油浴鍋後放入冰浴鍋中，加入 50 mL 去離子水，攪拌 10 分鐘。再將溶液放入 85°C 油浴中攪拌 15 分鐘後，取出放入冰浴中，待反應物溫度下降。於冰浴下緩慢滴入 10 mL 過氧化氫，攪拌 30 分鐘。反應完成後以 50 mL 鹽酸和 450 mL 去離子水混和而成的酸液進行酸洗，最後再以 500 mL 的丙酮清洗產物，待產物乾燥後即得到固體的氧化石墨烯。

2.2.2 鹼處理後之氧化石墨烯(GO-Base)的製備

取 100 mg 氧化石墨烯分散在 100 mL 去離子水中，配製成濃度為 1 mg/mL 的氧化石墨烯水溶液，將溶液放入 60°C 油浴鍋中加入 3.5 mL 銨水反應 12 小時，得到鹼處理後的氧化石墨烯和銨水混和物。利用減壓濃縮(濃縮參數：壓力為 29 hPa、水浴鍋溫度為 50°C、約濃縮 40 分鐘)，將多餘銨水抽除後，加入約 25 mL 去離子水使溶液濃度維持在 1 mg/mL，即可得到鹼處理後的氧化石墨烯水溶液。代號為 GO-Base。

2.2.3 片狀銀粉表面修飾正電的製備

取 1 g 片狀銀粉均勻分散在 100 mL 甲苯後，加入 2 mL 3-氨基丙基三以氧基矽烷((3-Aminopropyl)trimethoxysilane, APTMS)，於常溫下反應 24 小時，最後將產物

以酒精清洗，即可得到表面修飾正電荷的銀粉。為了要探討銀表面帶不同正電荷的多寡對於石墨烯包覆銀粉的行為是否有影響，除了將銀粉以原來濃度 102 mM 修飾上 3-氨基丙基三以氧基矽烷，另外也在銀粉表面修飾不同含量的 3-氨基丙基三以氧基矽烷，其濃度分別為 10.2 mM、1.02 mM、0.102 mM。將修飾濃度由大至小的銀粉分別給予代號：FAG、FAG-0.1、FAG-0.01、FAG-0.001。

2.2.4 純石墨烯包覆純銀粉的製備

取 2 g 片狀銀粉均勻分散在 200 mL 無水酒精中，以重量比 Ag : GO = 100 : 1 的比例，加入 20 mL 氧化石墨烯水溶液(濃度為 1 mg/mL)，常溫下快速攪拌 3 小時。再以太離子水及無水酒精清洗多餘未包覆上的氧化石墨烯，將產物置於 60°C 烘箱 12 小時使水及溶劑揮發，就會得到由純氧化石墨烯包覆純銀粉的粒子，其代號為 Ag@GO。

將 Ag@GO 中氧化石墨烯還原的方法是利用高溫鍛燒，在氣體為氬氣環境下，鍛燒程序：i. 由常溫升溫至 150°C，55 分鐘 ii. 150°C 持溫 30 分鐘 iii. 由 150°C 升溫至 350°C，60 分鐘 iv. 350°C 持溫 60 分鐘。鍛燒後即可得到還原過後的氧化石墨烯包銀，其代號為 Ag@rGO。

2.2.5 鹼處理後之氧化石墨烯包覆純銀粉的製備

取 2 g 片狀銀粉均勻分散在 200 mL 無水酒精中，以重量比 Ag : GO = 100 : 1 的比例，加入 20 mL 鹼處理後之氧化石墨烯水溶液(濃度為 1 mg/mL)，常溫下快速攪拌 3 小時。再以太離子水及無水酒精清洗多餘未包覆上的鹼處理後氧化石墨烯，並將產物置於 60°C 烘箱 12 小時使水及溶劑揮發，就會得到由鹼處理後之氧化石墨烯包覆純銀粉的粒子，其代號為 Ag@GO-Base。

將 Ag@GO-Base 中氧化石墨烯還原的方法是也是利用高溫鍛燒，鍛燒程序同上述還原 Ag@GO 的步驟。鍛燒後即可得到還原過後的鹼處理之氧化石墨烯包銀，其代號為 Ag@rGO-Base。

2.2.6 氧化石墨烯包覆表面修飾後之銀粉的製備

取 2 g 表面修飾後之銀粉均勻分散在 200 mL 去離子水中，以重量比 Ag : GO = 100 : 1 的比例，加入 20 mL 氧化石墨烯水溶液(濃度為 1 mg/mL)，常溫下快速攪拌 3 小時。再以前去離子水及無水酒精清洗多餘未包覆上的氧化石墨烯，將產物置於 60°C 烘箱 12 小時使水及溶劑揮發，就會得到由氧化石墨烯包覆表面修飾後之銀粉的粒子，其代號為 FAg@GO。

將 FAg@GO 中氧化石墨烯還原的方法是也是利用高溫鍛燒，鍛燒程序同上述還原 Ag@GO 的步驟。鍛燒後即可得到還原過後的氧化石墨烯包覆表面修飾後之銀，其代號為 FAg@rGO。

2.2.7 鹼處理後之氧化石墨烯包覆表面修飾後之銀粉的製備

取 2 g 表面修飾後之銀粉均勻分散在 200 mL 去離子水中，以重量比 Ag : GO = 100 : 1 的比例，加入 20 mL 鹼處理後之氧化石墨烯水溶液(濃度為 1 mg/mL)，常溫下快速攪拌 3 小時。再以前去離子水及無水酒精清洗多餘未包覆上的鹼處理後氧化石墨烯，將產物置於 60°C 烘箱 12 小時使水及溶劑揮發，就會得到由鹼處理後之氧化石墨烯包覆表面修飾後之銀粉的粒子，其代號為 FAg@GO-Base。

將 FAg@GO-Base 中鹼處理後之氧化石墨烯還原的方法是也是利用高溫鍛燒，鍛燒程序同上述還原 Ag@GO 的步驟。鍛燒後即可得到還原過後的鹼處理之氧化石墨烯包表面修飾後之銀粉，其代號為 FAg@rGO-Base。

2.2.8 導電膠的製備

取 2.38 g 酚甲烷環氧樹脂、0.56 g 咪唑類固化劑及 2.18 g 溶劑乙二醇乙醚醋酸酯，將上述所有有機物質均勻混和後，加入 7.9 g 無機填料之銀粉(或是不同種類的石墨烯包銀)攪拌均勻。再將膠體利用三滾筒滾磨機依不同滾筒間隙滾過六次(三滾筒滾磨機中滾筒之間的間隙是可調整的，間隙越小可製作出越均勻的膠體)，即可得到所有物質都分布均勻的導電膠。本篇所製作之導電膠中，有機物質和無機填料的重量比為 35：65。

導電膠製備完成後會對膠體進行除泡動作，目的是去除樣品裡的氣泡，因為若是固化後的樣品裡存在氣泡，會導致無機填料間的接觸變少，進而影響膠體的導熱性及導電性。除泡過程的第一步會先送入真空除泡箱進行除泡，真空度大約是 2 mbar，放置時間為 3 小時；第二步是放入離心除泡機裡進行除泡，程序是 500 rpm 轉 60 秒、1400 rpm 轉 90 秒、1350 rpm 轉 60 秒。最後再將除泡後的膠體升溫至 200°C 固化，固化程序是 1 小時內由常溫升溫至 70°C，並在 70°C 持溫 1 小時；1 小時內由 70°C 升溫至 120°C，並在 120°C 持溫 2 小時；1 小時內由 120°C 升溫至 150°C，並在 150°C 持溫 1.5 小時；1.5 小時內由 150°C 升溫至 180°C，並在 180°C 持溫 1 小時；0.5 小時內由 180°C 升溫至 200°C，並在 200°C 持溫 2 小時。

2.3 實驗鑑定方法

2.3.1 全反射傅立葉轉換紅外線光譜儀(Fourier-transform infrared spectroscopy attenuated total reflection)

儀器廠牌為 PerkinElmer，型號為 Spectrum Two。掃描範圍由 450 cm^{-1} 至 4000 cm^{-1} ，每個樣品會掃描 4 次。

2.3.2 拉曼光譜儀(Raman spectrometer)

儀器廠牌為 WITec，型號為 Alpha300R。量測條件：雷射光波長為 532 nm ，光柵為 600 lines/mm ，鏡頭倍率為 20 倍。量測時以 5 秒掃描累積一張光譜，每個樣品是由 10 張光譜累計平均而成。

2.3.3 掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscope)

儀器廠牌為 FEI，型號為 Inspect F50 d。量測參數：加速電壓為 5 kV ，放大倍率為 100 至 150000 倍。石墨烯樣品製作方式：取 $10\text{ }\mu\text{L}$ 之石墨烯水溶液(濃度為 1 mg/mL)，加入 20 mL 去離子水稀釋，以旋轉塗布方式將稀釋後的石墨烯水溶液點在矽晶片上，再放入 60°C 烘箱使其乾燥。石墨烯包銀粒子 SEM 樣品製作方式：取 0.05 g 樣品均勻分散在 3 mL 無水酒精中，以超聲波儀震盪 5 分鐘後，利用毛細管吸取樣品溶液後點在矽晶片上，最後放入 60°C 烘箱使其乾燥。銀粉錠剖面樣品製作方式：將圓錠以美工刀從中割出刀痕，再以手直接將樣品折半。導電膠剖面樣品製作方式：導電膠以點膠方式取極少量膠體點在銅基板後再放上矽晶片，並以 200°C 空氣下固化一小時，最後再以 P180 及 P1200 的砂紙磨製樣品側面，因為膠體不導電的因素，此樣品在進入 SEM 拍攝前會事先在側面鍍上一層金。

2.3.4 熱重分析儀(Thermogravimetric analysis)

儀器廠牌為 PerkinElmer，型號為 TGA 4000。量測條件：環境氣體是空氣，升溫速率為 10°C/min，量測溫度範圍由 30°C 至 700°C。

2.3.5 熱擴散係數分析儀—閃光法(Light flash apparatus)

此儀器是在量測物質的熱擴散係數，儀器廠牌為 NETZSCH，型號為 LFA 467 HyperFlash，光源為氙氣閃光燈。儀器運作原理：用圖 2-1 簡易的儀器側面圖所示，最主要的部份由上至下分別是紅外光偵測器、樣品、閃光脈衝光源。量測時，最底下的光源會以瞬間脈衝閃光照射樣品底部的表面，此時樣品溫度會上升，而最上面的紅外光偵測器會記錄樣品頂部表面的溫度變化，並偵測樣品受閃光照射而升溫至最高溫度後，溫度下降至最高溫度的二分之一所花費的時間，再經由電腦軟體即可計算出該樣品的熱擴散數值，因此熱擴散係數可反應出樣品材料對於溫度變化的反應速率。

此儀器主要是量測樣品 Z 軸縱向的熱擴散係數，故樣品的厚度、表面平整度以及表面噴塗物的均勻度皆會影響量測數值，若材料導熱性很好，所需的樣品厚度需較厚，因為導熱性好而厚度又薄的樣品在照射閃光後，產生的熱很快就被排出，整個升溫降溫過程對偵測器及軟體計算上而言太快，容易出現不準確的數值；反之亦然，若材料導熱性很差，所需的樣品厚度需較薄。儀器裝置架設如圖 2-2 所示，在紅外光偵測器部分需在容器內部加入液態氮，這是因為偵測器是接收熱源變化的那端，且對於微小的溫度變化要非常靈敏，故液態氮可避免偵測器本身溫度過高，達到保護偵測器的作用。如果以常溫 30°C 為量測溫度，儀器需外接常溫水循環系統去避免儀器內部一些零件過於高溫；如果量測時的溫度設定大於 30°C，則需外接冰水循環系統去降低內部因升溫所產生的熱。

量測前須利用 Kontakt Chemie Graphit 33 石墨噴灌將待測樣品表面均勻噴黑，每一面噴兩次，目的是確保測量時樣品能吸收閃光，並不反射光源。量測條件：所有樣品的熱擴散係數皆於 30°C 取得，每次量測會得到 3 個數值，最後取平均而得。粉末圓錠樣品製作方式：取樣品 1.2 g，置入直徑為 12.7 mm 圓柱金屬模具中，以 300 kg/cm² 的壓力將粉末壓製成圓錠。導電膠樣品製作方式：將固化後的導電膠利用 P180 及 P1200 的砂紙將表面磨至光滑平整，尺寸大小為 10·10 mm²。

此儀器也可量測比熱容數值，量測時會放入石墨塊標準品，儀器會比較標準品和樣品之間熱行為的變化，再經由軟體計算得到樣品比熱容數值。而熱傳導數值是由密度、比熱容以及熱擴散數值這三個數值相乘而得。

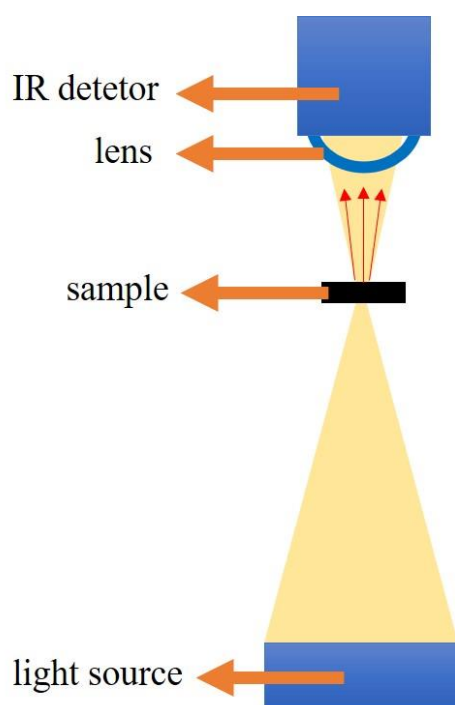


圖 2-1. LFA 467 儀器內部簡易側面圖

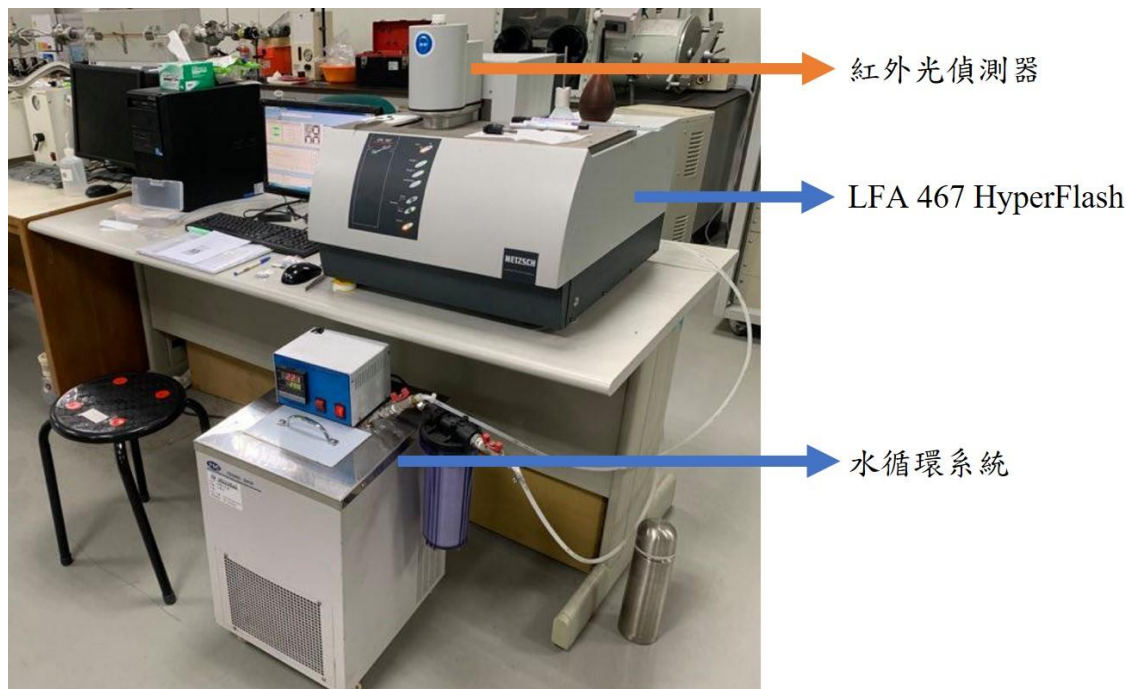


圖 2-2. LFA 467 裝置儀器實際架設圖

2.3.6 密度測量(Density measurement)

密度測量為使用阿基米德原理，使用的天秤儀器廠牌為 Mettler Toledo，型號為 MS104TS/00。量測時分別測得樣品在空氣下和在水中的重量後，經由儀器計算後即可得到樣品密度。

2.3.7 體積電阻測量(Bulk resistivity measurement)

微電阻儀：儀器廠牌為 ADEX，型號為 AX-1142N Digital Ohm Meter。表面粗糙儀：儀器廠牌為 Accretch，型號為 Surfcom 1400D。導電膠樣品製作方式：取 1 mm 線路寬度的金屬模板，利用刮刀將導電膠以網版印刷方式印刷在氧化鋁基板上，將印刷好的樣品放入 200°C烘箱進行一小時的固化，環境氣體為空氣。樣品量測方式：以面粗糙儀量測實際固化後的線路寬度及厚度，再以微電阻儀量測膠體線路上的電阻值，最後將上述取得的數值利用下列公式計算出體積電阻值：

$$\rho = \frac{w \times d}{l} \times R$$

公式中 ρ : 體積電阻值($\Omega \cdot \text{cm}$)、 w : 線路寬度(cm)、 t : 線路厚度(cm)、 R : 電阻值(Ω)、 L : 線路長度(cm)。

銀粉錠樣品量測方式如圖 2-3，為了要量測 z 軸垂直方向的電阻，圖 a 是將樣品側放並用絕緣物品夾住的量測方式，因為此方法所測出來的電阻數值都低於微電阻儀的偵測極限。為了要比較樣品間電阻值的差異，所以改採用圖 b 的量測方式，將樣品上下兩面貼上銅膠帶，量測銅膠帶兩端的電阻，這個方法是給予樣品一定的電阻，在一定電阻下去比較樣品間電阻值的高低，所以此方法得到的電阻數值並不是實際電阻。

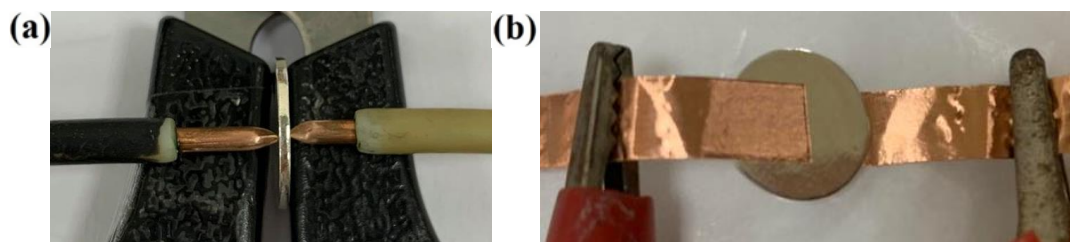


圖 2-3. (a)直接量測法 (b)貼上銅膠帶後，給予一定電阻的量測法

2.3.8 比表面積分析儀(Specific surface area analyzer)

儀器廠牌為 Micromeritics，型號為 Micromeritics ASPS 2010。量測條件：量測前脫氣的步驟會將樣品會將溫度升至 120°C 持續 24 小時，測量時氣體環境為氮氣。

2.3.9 振實密度儀(Tap density tester)

儀器廠牌為 Shin Kwang Machinery，型號為 Tap-1。量測條件：取一 10 mL 量筒，將已知重量的樣品粉末倒入量筒中，之後把量筒置入儀器，以 2000 下的震盪

數將樣品振至體積不再改變，即可得到振實體積。最後以公式 $D = \frac{M}{V}$ 計算出振實密度，其中 D：振實密度(g/ cm³)、M：樣品重量(g)、V：振實體積(cm³)。

2.3.10 動態光散射粒徑分析儀(Dynamic light scattering particle size analyzer)

儀器廠牌為 Rise，型號為 Rise-2008。量測條件：將粉末樣品均勻分散至酒精當中後，倒入儀器偵測槽內，量測時隨機存取 10 個數據點，以軟體分析並平均後，會得到 D₁ 至 D₁₀₀ 的粒徑分布結果，最後取 D₅₀ 作為樣品平均粒徑大小。

2.3.11 元素分析儀(Elemental analyzer)

儀器廠牌為 Elementar，型號為 Elementar vario EL III CHN-OS Rapid。量測的元素有碳、氧、氮。此為國立中興大學所持有之儀器。

2.3.12 X 光繞射分析儀(X-ray diffraction)

儀器廠牌為 Bruker，型號為 Bruker D2 Phaser。光源為銅 K α X-ray，量測時會將樣品粉末鋪平置於樣品盤上。

第三章、研究結果

3.1 氧化石墨烯與鹼處理後之氧化石墨烯的鑑定

由拉曼光譜儀檢測，如圖 3-1 所示，不論是氧化石墨烯或是經過鹼處理後的氧化石墨烯，皆有出現氧化石墨烯的特徵訊號，分別是在 $1350\text{--}1360\text{ cm}^{-1}$ 的 D band 以及 $1592\text{--}1608\text{ cm}^{-1}$ 的 G band⁴⁸。所以經過鹼處理後的氧化石墨烯仍然保有氧化石墨烯的官能基。

再由全反射傅立葉轉換紅外線光譜儀檢測氧化石墨烯經過鹼處理後官能基的變化，如圖 3-2 所示，將光譜圖區分成 A–G 共七個區塊，A 區塊的訊號為 $913\text{--}1124\text{ cm}^{-1}$ ，屬於 GO 上環氧基(epoxide)中 C–O–C 的伸縮(stretching)震動；B 區塊的訊號為 1223 cm^{-1} ，屬於 C–OH 的伸縮震動；C 區塊的訊號為 1407 cm^{-1} ，屬於 O–H 的變形(deformation)震動；D 區塊的訊號為 1621 cm^{-1} ，屬於未被氧化單純為石墨結構 C=C 的骨架(skeletal)震動，以上 A–D 的訊號峰在 GO 和 GO-Base 的光譜中都可觀察到。GO 和 GO-Base 結構相異之處出現在 E–G 區塊，E 區塊在 GO 的訊號為 1720 cm^{-1} 、在 GO-Base 的訊號則偏移至 1670 cm^{-1} ，此現象是由於 caboxylic acid 中質子解離與否對 C=O 伸縮震動所造成的影響，如圖 3-3 之所示，GO 上的 caboxylic acid 與鹼作用後 H^+ 會解離， NH_4^+ 再接上變成 caboxylate ion；F 區塊的訊號為 $2895\text{--}3670\text{ cm}^{-1}$ ，屬於 O–H 的伸縮震動；G 區塊的訊號為 $2625\text{--}3670\text{ cm}^{-1}$ ，屬於 N–H 的伸縮震動⁴⁹。

由元素分析儀檢測 GO 經過鹼處理前後元素組成的變化，由表 3-1 所示，GO 在未經鹼處理前元素大多由碳、氧組成，氮的比例極少；而 GO-Base 元素中氮的比例為 $0.47\text{ mol}\%$ ，比起 GO 的 $0.01\text{ mol}\%$ 提升了許多。因此由這項結果更可證明 GO-Base 中的確帶有氮元素。

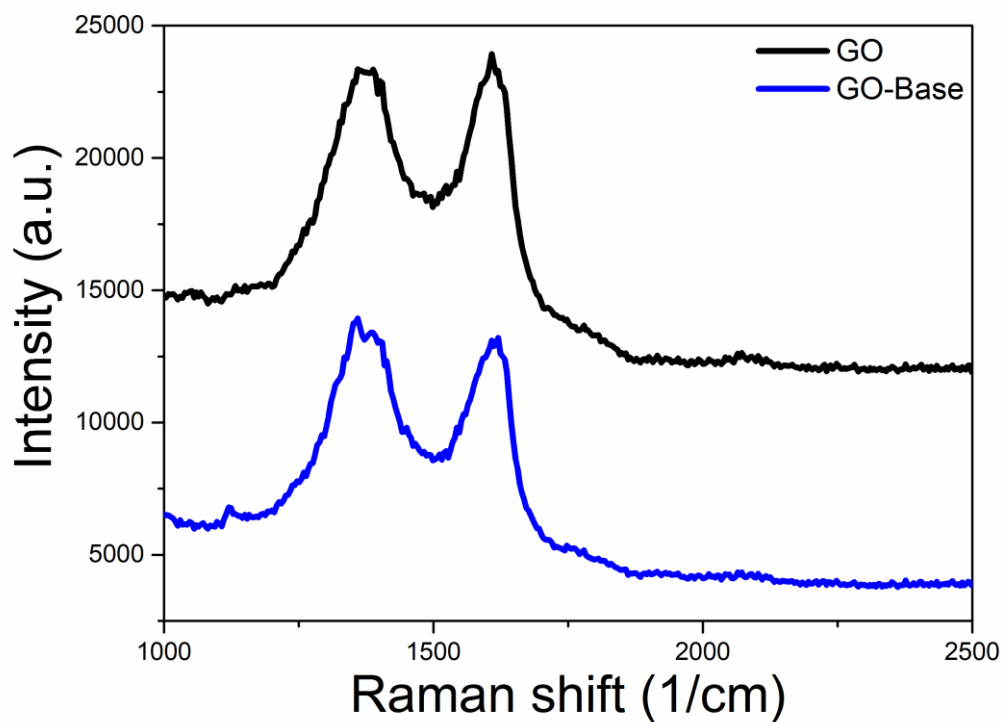


圖 3-1. 氧化石墨烯及經過鹼處理後的氧化石墨烯之拉曼光譜圖

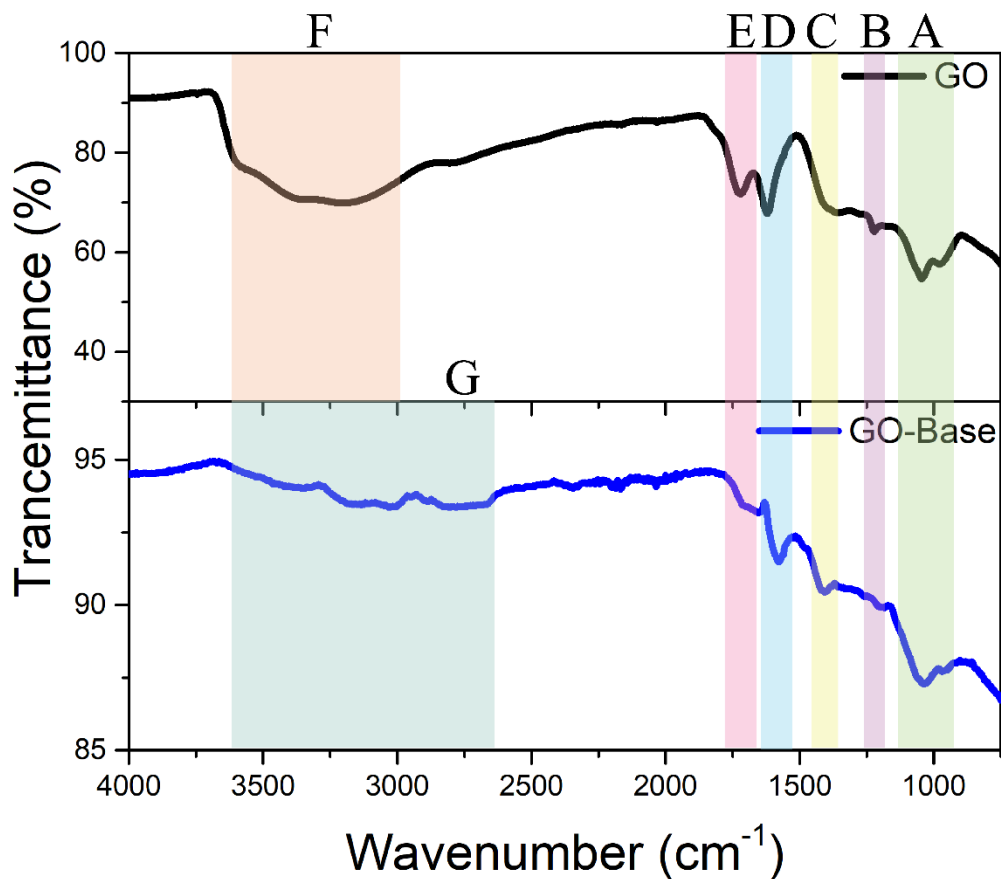


圖 3-2. 氧化石墨烯及經過鹼處理後的氧化石墨烯之 IR 光譜圖

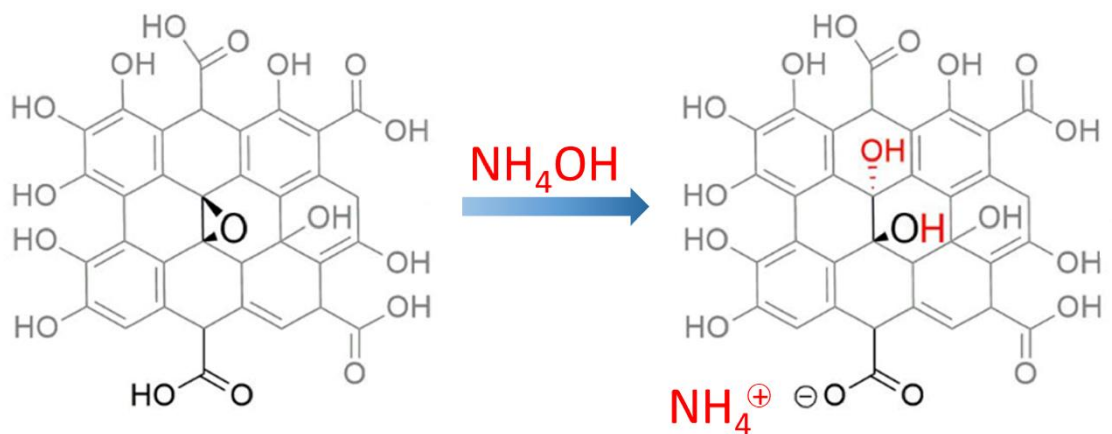


圖 3-3. 經過鹼處理後的氧化石墨烯之 caboxylic acid 解離示意圖 ⁴⁹

表 3-1. 氧化石墨烯及經過鹼處理後的氧化石墨烯之元素含量比較

Elemental analysis	Contents (mol %)		
	C	O	N
GO	3.59	2.41	0.01
GO-Base	4.02	2.49	0.47

3.2 銀粉表面修飾的鑑定

本篇研究所使用之銀粉為市售片狀銀粉，粒子大小約 $5\ \mu\text{m}$ 左右，一般廠商會在這類銀粒子表面塗上一層有機物質，其含量根據供應商給的資料約佔整體銀粉的 0.2 wt.%。故由拉曼光譜儀檢測，如圖 3-4 之(a)所示，因為銀本身具有表面增強拉曼散射效應(Surface-enhanced Raman Spectroscopy, SERS)，單純銀粉的訊號會有許多有機物質官能基的震動峰，但目前對於銀表面的有機物質仍未知。而 FAg-0.001、FAg-0.01、FAg-0.1、FAg 是將銀粉表面修飾上 APTMS 的樣品，隨著 APTMS 添加含量增多，銀本身有機物質的特徵峰訊號逐漸減弱。如圖 3-4 之(b)所示，當銀粉表面 APTMS 含量過多時，銀本身有機物質的訊號會完全消失且特徵峰符合 APTMS 的特徵訊號， $3374\ \text{cm}^{-1}$ 屬於 $-\text{NH}_2$ 的非對稱伸縮震動； $3314\ \text{cm}^{-1}$ 屬於 $-\text{NH}_2$ 的對稱伸縮震動； $2800\text{--}3000\ \text{cm}^{-1}$ 屬於 C-H 的對稱伸縮震動； $1425\ \text{cm}^{-1}$ 屬於 Si-CH₂ 中的 -CH₂ 剪力(scissoring)模式； $1462\ \text{cm}^{-1}$ 屬於 $\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2$ 中 -CH₂ 的剪力模式⁵⁰。

由全反射傅立葉轉換紅外線光譜儀檢測銀表面修飾上 APTMS 後官能基的變化，如圖 3-5 所示，將光譜圖區分成 A-D 共四個區塊，A 區塊的訊號為 $600\text{--}800\ \text{cm}^{-1}$ ，屬於 Si-O 的剪力模式；B 區塊的訊號，在 APTMS 中為 $1000\text{--}1130\ \text{cm}^{-1}$ 屬於 Si-O-C 的彎曲(bending)震動、在 FAg 中為 $850\text{--}1150\ \text{cm}^{-1}$ 屬於 Si-O-Si 的彎曲(bending)震動；C 區塊的訊號為 $1400\text{--}1600\ \text{cm}^{-1}$ ，屬於 $-\text{NH}_2$ 的彎曲震動；D 區塊的訊號為 $2830\text{--}3000\ \text{cm}^{-1}$ ，屬於 -CH₂ 的伸縮震動^{37-38, 51}。

因為在紅外線光譜儀有出現 Si-O-Si 的訊號且並沒有 Si-O-Ag 的訊號，可合理推測 APTMS 和銀粉在反應後不會形成 APTMS 直接以化學鍵接在銀粉表面的結構，取而代之的是 APTMS 會自我連接形成類似 SiO₂ 的連續結構，並包覆在銀粒子表面使 $-\text{NH}_2$ 在裸露在粒子最外層，如圖 3-6 所示。

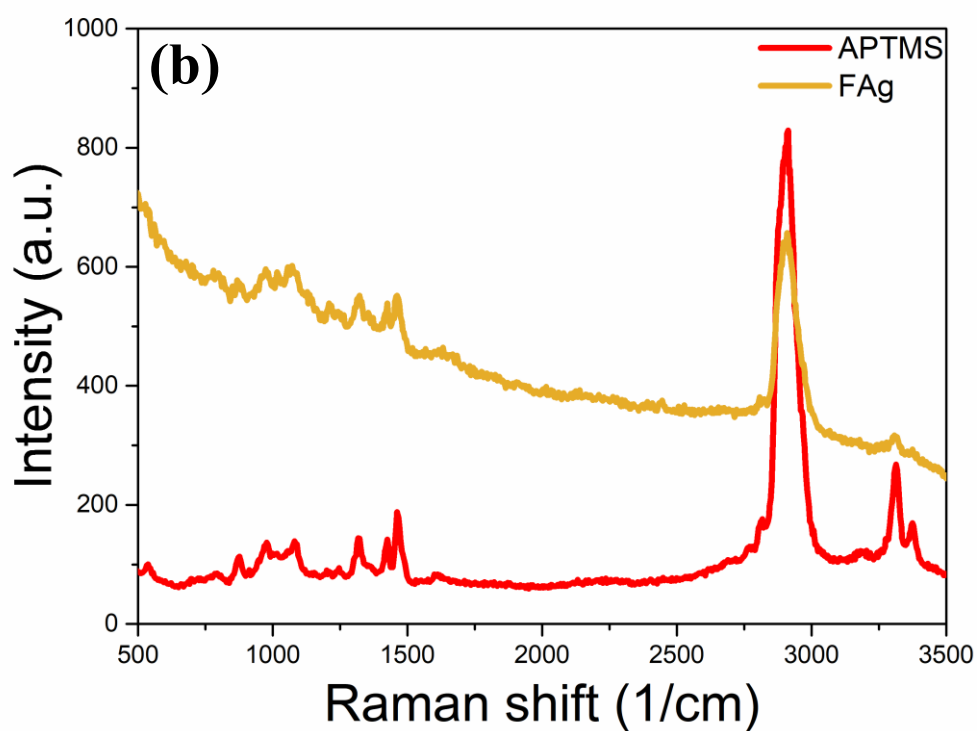
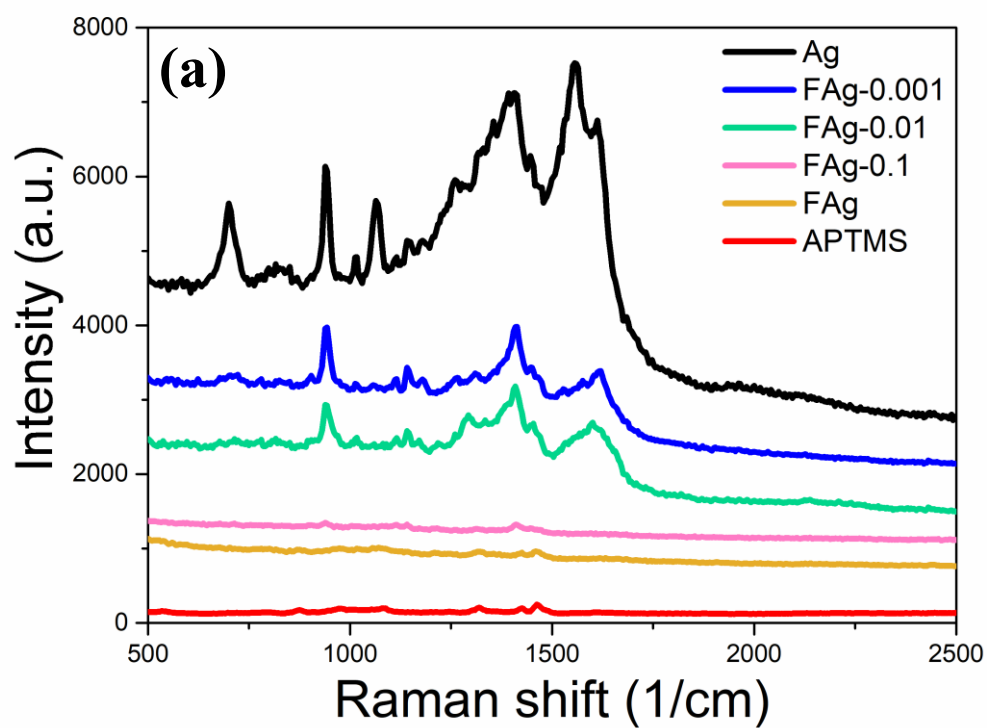


圖 3-4. (a)銀表面修飾上不同濃度的 APTMS 之拉曼光譜圖 (b)FAg 與 APTMS 之拉曼光譜圖

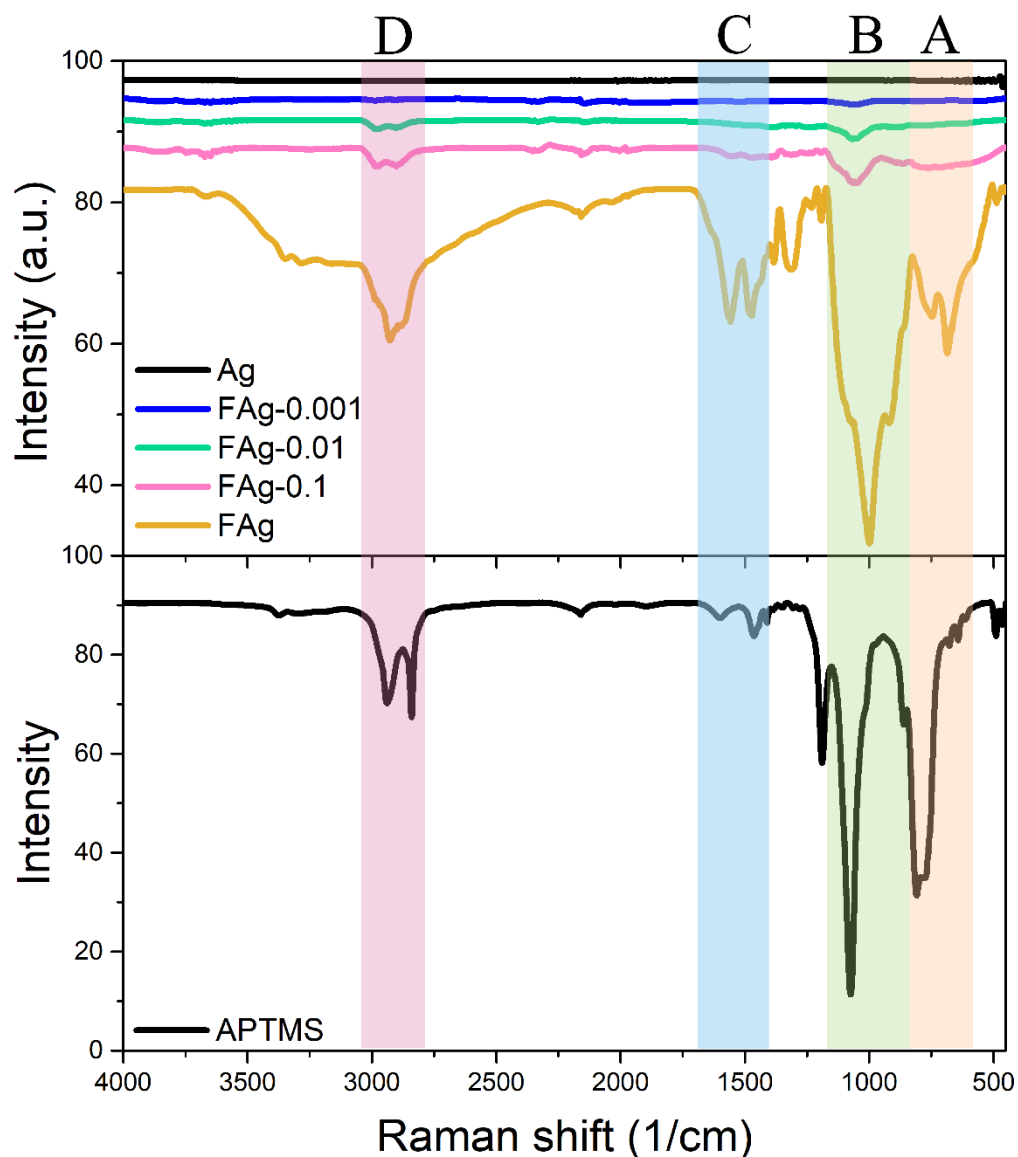


圖 3-5. 銀表面修飾上 APTMS 之 IR 光譜圖

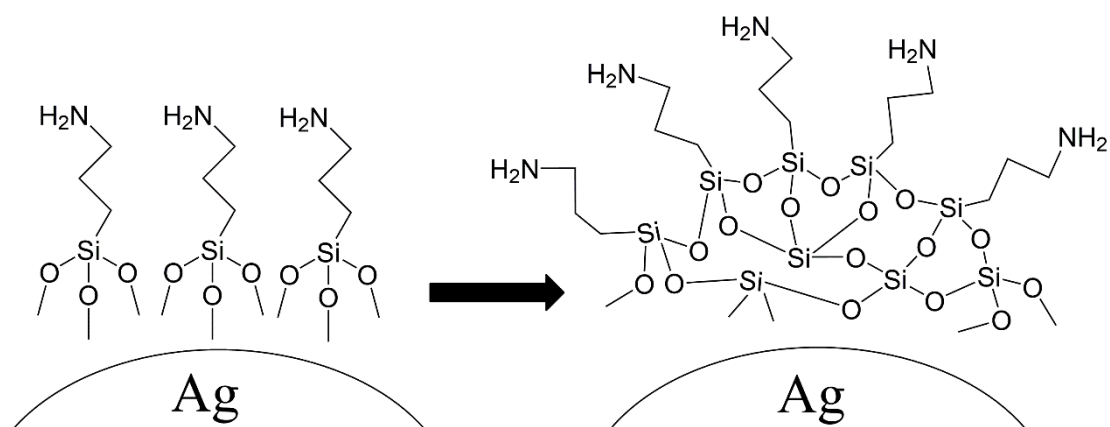


圖 3-6. APTMS 反應結構示意圖 ³⁶⁻³⁷

3.3 石墨烯包覆銀粉的鑑定

由拉曼光譜儀檢測，如圖 3-7 所示，石墨烯的訊號峰分別是在 $1350\text{--}1360\text{ cm}^{-1}$ 的 D band 以及 $1592\text{--}1608\text{ cm}^{-1}$ 的 G band。有無經過鹼處理的氧化石墨烯以及有無在表面修飾上 APTMS 的銀粉其互相搭配所合成的四種不同樣品。結果顯示石墨烯包銀皆有石墨烯的訊號，而純銀粉本身有機物質的訊號雖然與石墨烯的特徵訊號很接近，為 $1360\text{--}1440\text{ cm}^{-1}$ 以及 $1530\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ ，仍與石墨烯的特徵訊號有些微不同，而且石墨烯比起銀粉上的有機物質訊號更強烈，故所合成出來的四種石墨烯包銀產物確定有石墨烯存在。

接著要以 SEM 確認石墨烯包覆銀粉的狀態，圖 3-8 之(a)為單純的銀粒子，其表面為光滑平整的狀態；圖 3-8 之(b)為 Ag@GO，其表面與純銀粉很相似，皆為光滑狀態，無法明顯辨認出是否有石墨烯存在；圖 3-8 之(c)也是 Ag@GO，圖中有大片氧化石墨烯存在，表示氧化石墨烯並沒有順利包覆上銀粉，反而是自己聚集在一塊，形成銀粉與石墨烯分開的情形，故雖然由圖 3-7 之(a)確認產物存在石墨烯，但由圖 3-8 之(b)與(c)可推論出 Ag@GO 中的氧化石墨烯對於銀粉的包覆效果不佳；圖 3-8 之(d)與(e)為 Ag@GO-Base，其表面不同於純銀粉，可以明顯觀察到有一層物質包覆在外層，證明石墨烯的確是以包覆方式包在銀粉表面的，故以 Ag@GO 和 Ag@GO-Base 比較，Ag@GO-Base 的石墨烯包覆銀粉效果是較好的；圖 3-8 之(f)與(g)為 FAg@GO，其表面也可明顯觀察到石墨烯的存在；圖 3-8 之(h)與(i)為 FAg@GO-Base，其表面與 FAg@GO 相似，且比起 Ag@GO-Base 更能觀察到石墨烯的存在。綜合 SEM 的結果，經過鹼處理的氧化石墨烯以及有在表面修飾上 APTMS 的銀粉其互相搭配所合成出的三種石墨烯包銀，Ag@GO-Base、FAg@GO-Base 與 FAg@GO-Base，三者石墨烯包覆銀粉的行為比起 Ag@GO 效果更顯著。

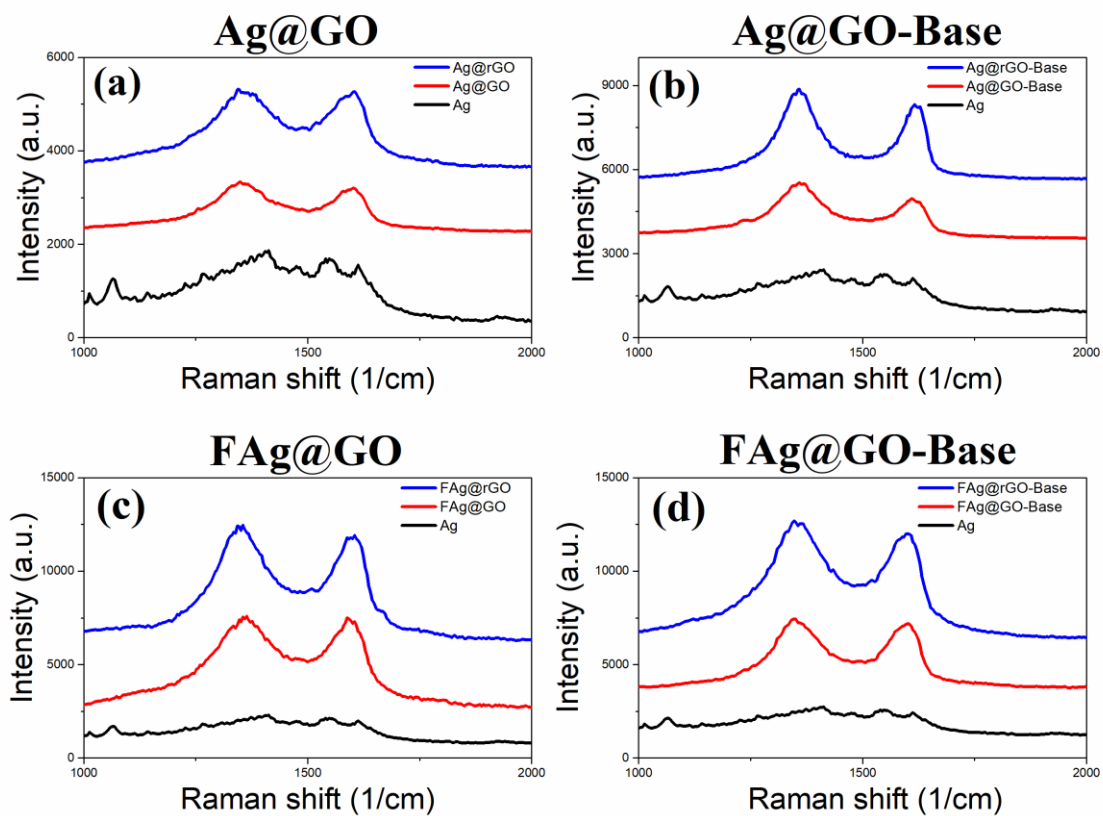


圖 3-7. 石墨烯包覆銀粉之拉曼光譜圖(a)Ag@GO; (b)Ag@GO-Base; (c)FAg@GO; (b)FAg@GO-Base

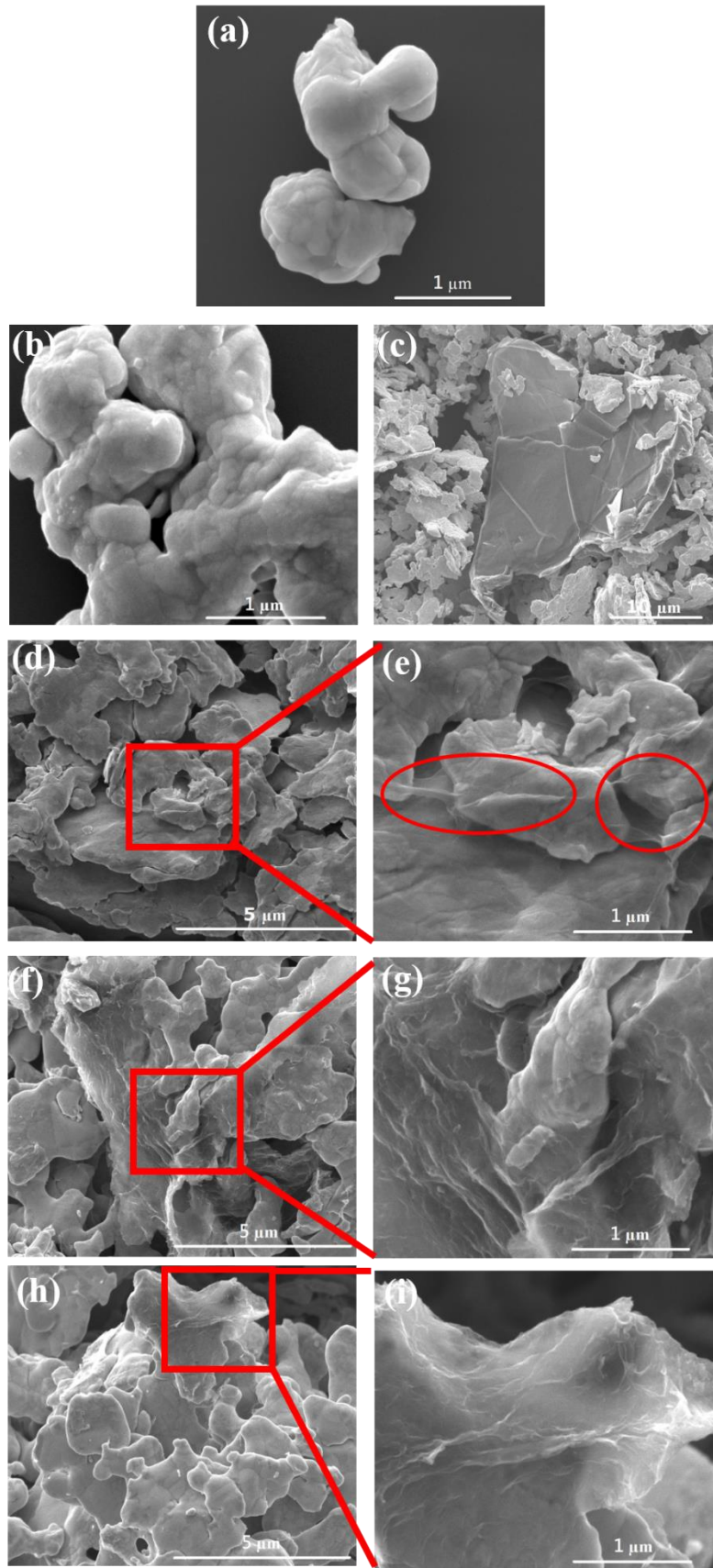


圖 3-8. 石墨烯包覆銀粉之 SEM 圖 (a)Ag (b,c)Ag@GO (d,e)Ag@GO-Base (f,g)FAg@GO (h,i)FAg@GO-Base

3.4 石墨烯與銀粉之間界面吸引力的分析

從石墨烯包覆銀粉的鑑定可觀察到 GO-Base 以及 FAg 所合成出的三種產物與不作任何修飾的氧化石墨烯包銀相比，展現出更佳的石墨烯包覆效果，因此可推論出石墨烯和銀粉之間存在一定的界面吸引力是實現石墨烯包銀的決定性參數。

為了要探究石墨烯和銀粉之間的界面吸引力，另外合成了 FAg-0.001@rGO 以及 FAg-0.001@rGO-Base，並利用 TGA 觀察哪種樣品重量損失較多。在合成時添加同樣比例石墨烯的情況下，重量損失越多的樣品代表其表面吸附上的石墨烯含量越多。透過銀表面帶正電荷的多寡以吸附不同含量的 GO，觀察是否表面正電荷越多，GO 吸附量也跟著變多。另外再以帶相同正電量的銀，用帶不同負電量的 GO 和 GO-Base 去包覆，觀察 GO 和 GO-Base 兩者之中何者吸附在銀表面較多，吸附越多表示其帶負電可能越多，可以印證 GO 和 GO-Base 帶負電量的差別。

由圖 3-9 所示，不含石墨烯的純銀粉其重量損失大約 0.2 wt.%，此為銀粉表面固有的有機物塗層；接著比較 FAg-0.001@rGO 以及 FAg@rGO，銀粉表面修飾不同含量的 APTMS 讓 FAg-0.001 帶些微正電荷、讓 FAg 帶較多正電荷，利用銀表面帶正電荷多寡觀察 GO 吸附量相對有多少，TGA 結果顯示 FAg-0.001@rGO 扣除原本銀粉的 0.2 wt.% 其重量損失為 0.2 wt.%、而 FAg@rGO 重量損失則為 6.9 wt.%，顯示 GO 更容易貼附在帶較多正電荷的 FAg 上，而且也可證明 GO 的包覆機制是透過表面正負相反的電荷所導致，GO 本身容易偏向與帶正電荷的物質作用。再來比較 FAg-0.001@rGO 與 FAg-0.001@rGO-Base，以帶相同正電量的 FAg-0.001 分別與 GO 和 GO-Base 去包覆，TGA 結果顯示 FAg-0.001@rGO-Base 扣除原本銀粉的 0.2 wt.% 其重量損失為 0.5 wt.%，其損失量比 FAg-0.001@rGO 多，表示 GO-Base 比 GO 更能易貼附在 FAg-0.001 表面上，證明 GO-Base 比 GO 更帶負電荷。GO-Base 負電荷較多的結果也可對應到前面章節對鹼處理後之氧化石墨烯的鑑定，由圖 3-3 所示，經過鹼處理的氧化石墨烯其身上的 carboxylate ion 與銨根離子在水溶

液中比起單純的 carboxylic acid 更容易解離，因此 GO-Base 所帶的負電量會比 GO 更多。

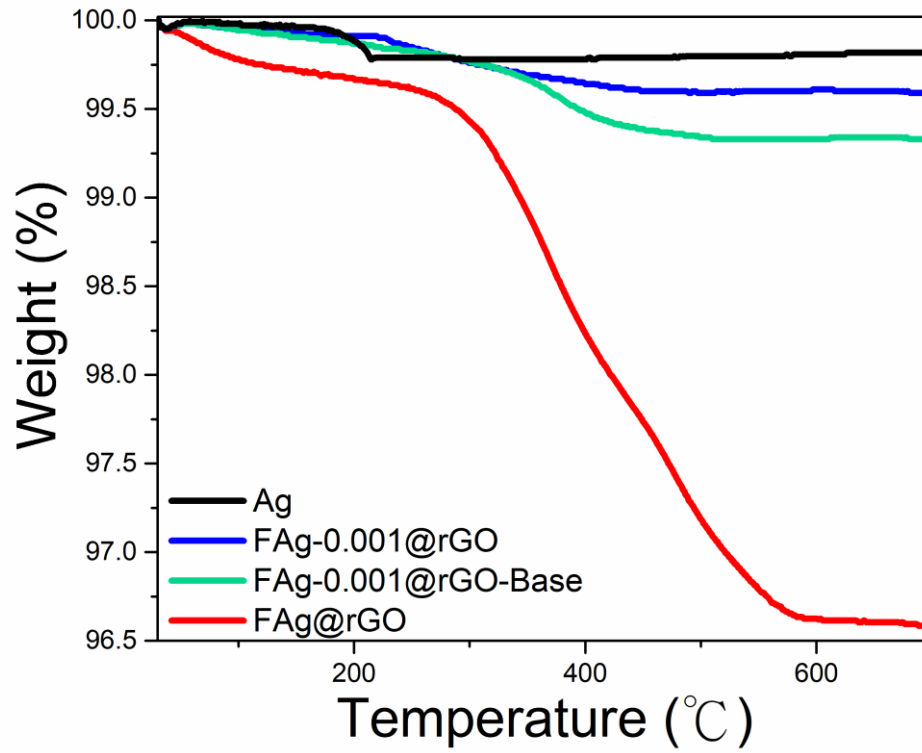


圖 3-9. 石墨烯與銀粉之間界面吸引力分析之 TGA 圖

3.5 Ag@rGO-Base 外層石墨烯包覆增量實驗

除了合成重量比 Ag : GO = 100 : 1 的石墨烯包銀，也另外合成了 Ag : GO = 100 : 3 及 100 : 5 的 Ag@rGO-Base，觀察石墨烯是否能隨著反應添加量的上升而包覆更多石墨烯在銀表面，在章節 1.2.4 有提到本篇將利用石墨烯的包覆提升熱傳導性質，希望藉由增加石墨烯的包覆量使去提高熱傳導行為。由圖 3-10 的 TGA 結果所示，當 Ag : GO = 100 : 3 時扣除原本銀粉 0.2 wt.% 的重量損失為 0.2 wt.%；而當 Ag : GO = 100 : 5 時的重量損失為 0.5 wt.%。Ag : GO = 100 : 5 的樣品比 Ag : GO = 100 : 3 的樣品重量損失更多，表示 Ag : GO = 100 : 5 的樣品確實含有更多石墨烯。

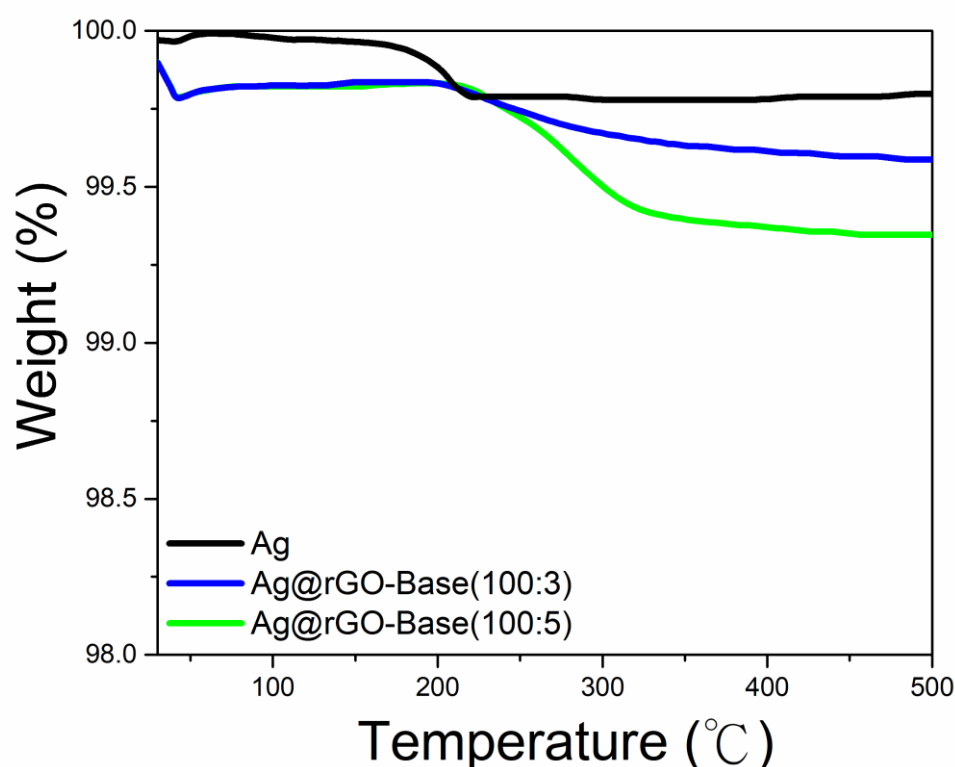


圖 3-10. Ag@rGO-Base 石墨烯增量實驗之 TGA 圖

3.6 石墨烯包銀粉末的熱行為分析

在把石墨烯包銀的粉末加進導電膠之前，要先確認石墨烯包覆銀粉是否對於熱擴散行為是否有所提升，因此在這裡的測試方法是將定量的樣品粉末以相同的壓力壓製成形狀相同的圓錠，並測量樣品的熱擴散係數。在此若樣品中有含石墨烯等碳材料，重量比例皆維持 $\text{Ag} : \text{GO} = 100 : 1$ 。

如圖 3-11 所示，首先要比較左邊四個樣品，分別是 Ag 、 $\text{Ag}+\text{Graphite}$ 、 $\text{Ag}+\text{rGO}$ 、 Graphite ， Ag 為不含石墨烯的純銀粉，其熱擴散數值為 $43.8 \text{ mm}^2/\text{s}$ ； $\text{Ag}+\text{Graphite}$ 為在銀粉中物理混合石墨粉，均勻混和後壓製而成的圓錠，其熱擴散數值為 $36.8 \text{ mm}^2/\text{s}$ ，比 Ag 的數值還低，表示單純將石墨粉直接混入銀粉中無法提升熱擴散數值； $\text{Ag}+\text{rGO}$ 為銀粉與 rGO 粉末物理混合的樣品(非包覆)，其熱擴散數值為 $27.4 \text{ mm}^2/\text{s}$ ； Graphite 為直接將石墨粉壓製而成的樣品，其熱擴散數值為 $12.2 \text{ mm}^2/\text{s}$ 。由這四個樣品可得知 $\text{Ag}+\text{Graphite}$ 與 $\text{Ag}+\text{rGO}$ 的熱擴散數值介在純銀粉和純石墨粉之間，表示不管在銀粉中以物理混合石墨粉或是 rGO 的方式並不能提升熱擴散的行為。

而 FAg 為 APTMS 修飾的銀粉所壓製而成的圓錠，其熱擴散數值為 $2.8 \text{ mm}^2/\text{s}$ ，相較於純銀粉的 $36.8 \text{ mm}^2/\text{s}$ ， FAg 熱擴散數值下降許多，這是由於銀外層包覆太多 APTMS ，有機物質對於熱擴散行為有負面影響，以至於 FAg 的熱擴散數值遠不及純銀粉。

接著比較圖 3-11 中右四及右三的 $\text{Ag}@\text{GO-Base}$ 與 $\text{Ag}@\text{rGO-Base}$ ， $\text{Ag}@\text{GO-Base}$ 樣品的熱擴散數值為 $25.4 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、 $\text{Ag}@\text{rGO-Base}$ 樣品的熱擴散數值則為 $52 \text{ mm}^2/\text{s}$ 。與純銀粉的 $43.8 \text{ mm}^2/\text{s}$ 比較後，發現當銀粉外層為氧化石墨烯時會降低熱擴散數值，而若將氧化石墨烯還原過後則會提升熱擴散數值，證實了利用石墨烯包覆銀粉的方法確實可以使純銀粉的熱擴散數值提升，而且氧化石墨烯需經過還原過後才能有效提升熱擴散行為。

最後是右邊三組樣品的 Ag@rGO-Base、FAG@rGO 與 FAG@rGO-Base，這是要比較不同界面吸引力的石墨烯包銀對於熱擴散係數的影響，利用彼此間不同界面吸引力來探討哪種界面關係可使石墨烯和銀粉的吸附效果更好。FAG@rGO 樣品的熱擴散數值為 $14.7 \text{ mm}^2/\text{s}$ ；FAG@rGO-Base 樣品的熱擴散數值為 $15.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 。雖然 Ag@rGO-Base 樣品的熱擴散數值 $52 \text{ mm}^2/\text{s}$ 遠高於 FAG@rGO 和 FAG@rGO-Base，但這是由於 FAG 本身的熱擴散數值只有 $2.8 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、純銀粉有 $43.8 \text{ mm}^2/\text{s}$ ，所以若和原本的 FAG 相比，FAG@rGO 和 FAG@rGO-Base 仍有提升熱擴散行為的效果，進一步證實只要將石墨烯包覆在銀外層，就能夠有效提升熱擴散數值。

另外詳細比較 Ag@rGO-Base、FAG@rGO、FAG@rGO-Base 這三個樣品與 Ag 或是 FAG 相比，透過石墨烯包覆後樣品熱擴散係數可上升的幅度，去看哪一種界面作用力可使石墨烯包覆的更好，以得到更高的熱擴散提升率。如表 3-2 所示，Ag@rGO-Base 熱擴散係數可上升至原本銀粉的 119 %；FAG@rGO 熱擴散係數可上升至原本 FAG 的 425 %；FAG@rGO-Base 熱擴散係數可上升至原本 FAG 的 455 %。其中以 FAG@rGO-Base 的熱擴散係數提升幅度最多，表示銀與石墨烯之間若存在較強的界面吸引力，可以做出包覆行為較好的石墨烯包銀去提升熱擴散行為。

但以所有樣品的熱擴散數值來看，Ag@rGO-Base 的熱擴散數值最高，所以之後在製作導電膠時是選用 Ag@rGO-Base 的樣品。

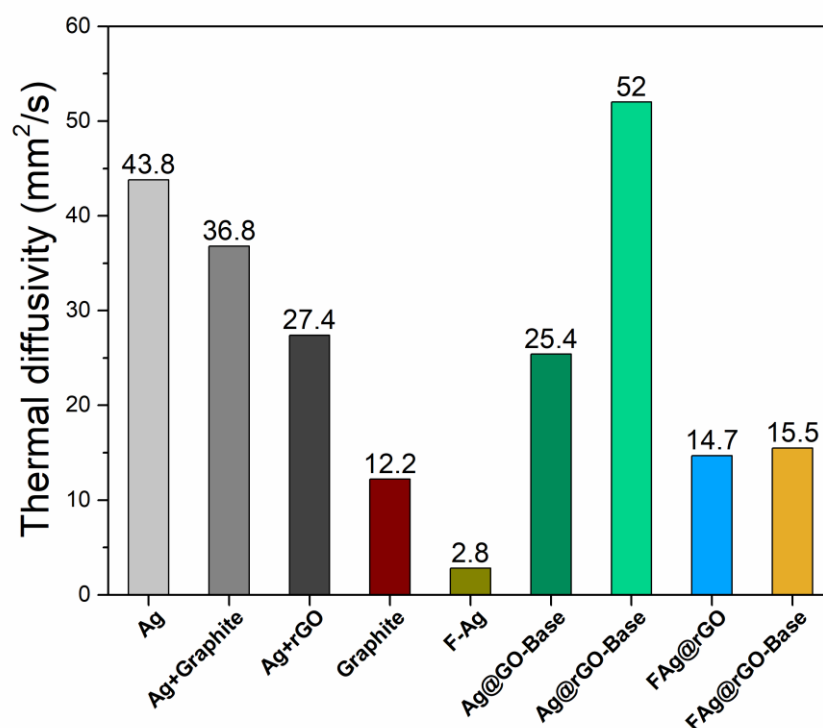


圖 3-11. 不同粉末壓成的圓錠之熱擴散係數比較圖

表 3-2. Ag@rGO-Base、FAg@rGO、FAg@rGO-Base 熱擴散數值上升比較

Sample	Ag	FAg	FAg
	Ag@rGO-Base	FAg@rGO	FAg@rGO-Base
Thermal diffusivity enhancement	19 %	425%	455%

表 3-3. 不同粉末壓成的圓錠之密度、比熱、熱傳導係數

Samples	Density (g/cm ³)	Specific heat (J/g·K)	Thermal diffusivity (mm ² /s)	Thermal Conductivity (W/m·K)
Ag	9.749	0.194	43.8	82.8
Ag+Graphite	9.41	0.22	36.8	76.2
Ag+GO	9.106	0.192	27.5	48.0
Graphite	2.066	0.768	12.1	19.2
F-Ag	4.731	0.549	2.8	7.3
Ag@GO-Base	9.508	0.23	25.7	56.3
Ag@rGO-Base	9.497	0.231	52.0	114.1
FAg@rGO	8.418	0.248	14.7	30.7
FAg@rGO-Base	8.78	0.253	15.5	34.4

3.7 不同還原溫度之氧化石墨烯包銀粉末之熱行為分析

由章節 3.6 已得知銀粉外層包覆上的石墨烯若為未經還原的氧化石墨烯會使熱擴散行為變差，若為還原過後的氧化石墨烯會使熱擴散行為變好。而因為原本合成 Ag@rGO-Base 時是以 350°C 的高溫鍛燒還原而成，所以此實驗目的為利用更高溫的鍛燒溫度以提高氧化石墨烯的還原程度，並觀察還原程度較高的氧化石墨烯其熱擴散數值是否會提升。

另外合成不同鍛燒溫度還原的 Ag@rGO-Base 去比較，分別是以 500°C、650°C 以及 800°C 去還原銀外層的氧化石墨烯。由圖 3-12 的結果所示，當還原溫度提高至 500°C 後其熱擴散數值為 50.2 mm²/s，數值與還原溫度為 350°C 的 52 mm²/s 很相近，表示將還原溫度提高至 500°C 並不能提升氧化石墨烯的還原程度，以高溫鍛燒的方式中 350°C 就已足夠還原氧化石墨烯。當還原溫度提升至更高溫度的 650°C 及 800°C，其熱擴散數值分別是 95.5 mm²/s 及 94.8 mm²/s，相較 350°C 的樣品，熱擴散數值提高許多。但這並非是因為氧化石墨烯的還原程度提高所造成，而是因為銀粉燒結成更大顆的銀球所導致，原本銀粉只有大約 5 μm 的大小，在經過如此高溫鍛燒過後銀粒子之間會燒結在一起，變成粒徑超過 10 μm 的石墨烯包銀，如圖 3-13 的 SEM 所示，甚至也有以肉眼就能觀察到大顆銀球的出現。為了進一步證實銀粉因高溫燒結顆粒會變大，本篇使用振實密度去觀察粉末之間的堆積情形，若是銀粉聚集成較大的銀球，原本銀粉堆疊所產生的空隙會因此減少。結果如圖 3-14 所示，350°C 及 500°C 還原溫度振實密度在 2.4-2.5 g/cm³ 之間，而將溫度提高到 650°C 和 800°C 後，振實密度會分別上升至 2.9 g/cm³ 和 3.6 g/cm³，證實 Ag@rGO-Base 的還原溫度過高會出現銀粉燒結而變大顆的情形。

所以 350°C 在此系統下已是最佳的鍛燒還原溫度，在之後的實驗統一會以 350°C 的鍛燒溫度去合成石墨烯包銀。

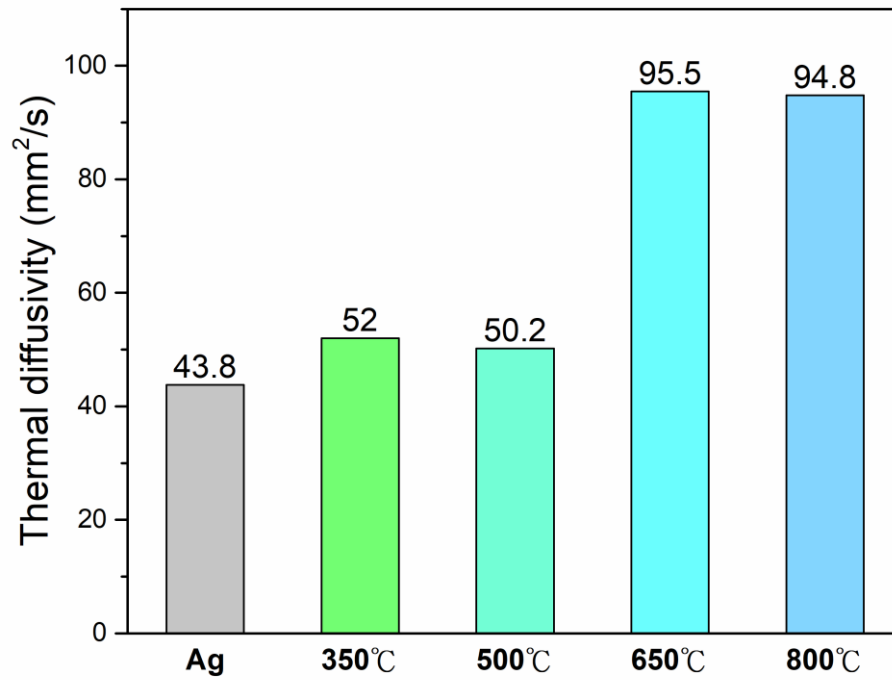


圖 3-12. 不同還原溫度 Ag@rGO-Base 粉末壓成的圓錠之熱擴散係數比較圖

表 3-4. 不同還原溫度 Ag@rGO-Base 製成圓錠之密度、比熱、熱傳導係數

Samples	Density (g/cm ³)	Specific heat (J/g·K)	Thermal diffusivity (mm ² /s)	Thermal Conductivity (W/m·K)
Ag	9.749	0.194	43.8	82.8
Ag@rGO-Base 350°C	9.497	0.231	52.0	114.1
Ag@rGO-Base 500°C	9.698	0.225	51.0	111.3
Ag@rGO-Base 650°C	9.393	0.237	95.8	213.2
Ag@rGO-Base 800°C	9.491	0.235	94.6	210.9

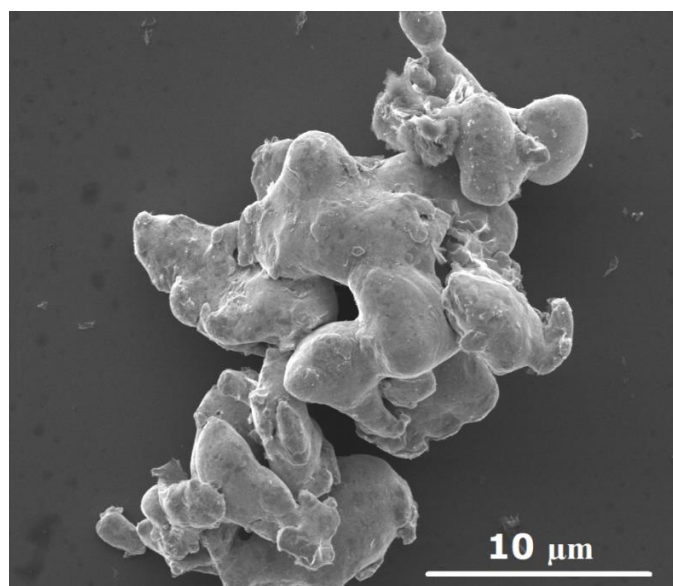


圖 3-13. Ag@rGO-Base 經 800°C 還原後的 SEM 圖

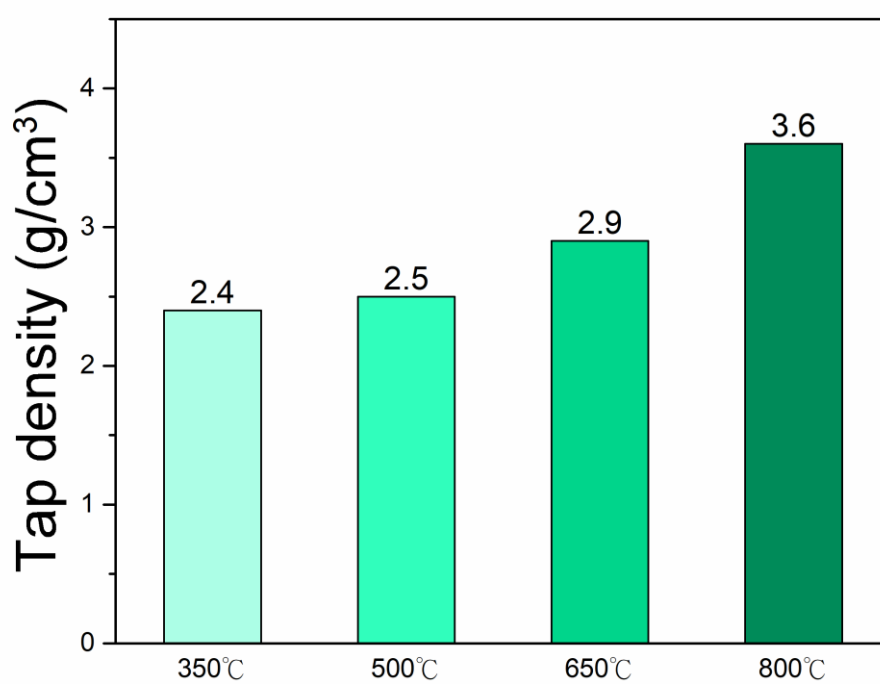


圖 3-14. 不同還原溫度 Ag@rGO-Base 粉末之振實密度

3.8 增加 Ag@rGO-Base 外層石墨烯包覆量之熱行為分析

已確定銀粉外層有石墨烯會提升熱擴散數值，除了合成重量比 Ag:GO = 100:1 的 Ag@rGO-Base，另外也合成了 Ag:GO = 100:2、100:3、100:5、100:10 以及 100:15 的 Ag@rGO-Base，比較銀粉外層石墨烯包覆量增加後是否會對熱擴散行為有所提升。

如圖 3-15 所示，當 Ag:GO = 100:2 時，其熱擴散數值為 67.3 mm²/s；當 Ag:GO = 100:3 時，其熱擴散數值為 73.5 mm²/s；當 Ag:GO = 100:5 時，其熱擴散數值為 115.8 mm²/s，由這項結果表明，增加銀粉外層石墨烯的包覆含量確實可以提升熱擴散數值。如表 3-5 所示，比較純銀粉與 Ag:GO = 100:1 的 Ag@rGO-Base 其熱擴散數值提升了 8.2 mm²/s；100:1 和 100:2 的 Ag@rGO-Base 相比其熱擴散數值提升了 15.3 mm²/s；100:2 和 100:3 的 Ag@rGO-Base 相比其熱擴散數值提升了 6.2 mm²/s；100:3 和 100:5 的 Ag@rGO-Base 相比其熱擴散數值提升了 43.2 mm²/s。在純銀粉與 Ag:GO = 100:1 到 100:3 的樣品，當銀外層石墨烯含量每增加一倍時，大約會增加 6 - 15 mm²/s 的熱擴散數值，直到 100:5 的 Ag@rGO-Base 其熱擴散數值有大幅度提升。

將銀粉外層石墨烯包覆量提升至 100:5 會使熱擴散值上升，但若是持續提升到 100:10 以及 100:15 則會使熱擴散值下降，說明石墨烯包覆量並非越多就可使導熱性越好，以本實驗而言 Ag:GO = 100:5 的 Ag@rGO-Base 已是最佳比例。至於為何石墨烯比例過多會導致導熱性變差，可能是因為當銀粉外層有過多石墨烯包覆後，銀粉粒子之間反而被石墨烯層層阻隔，使整體組成變得像是只有石墨。這個推論可由表 3-3 的 Graphite 和表 3-6 的 Ag@rGO-Base(100:10)、Ag@rGO-Base(100:15)的熱傳導係數得證，這三個數值都在同一數量級內，表示它們彼此之間熱傳導能力差不多。

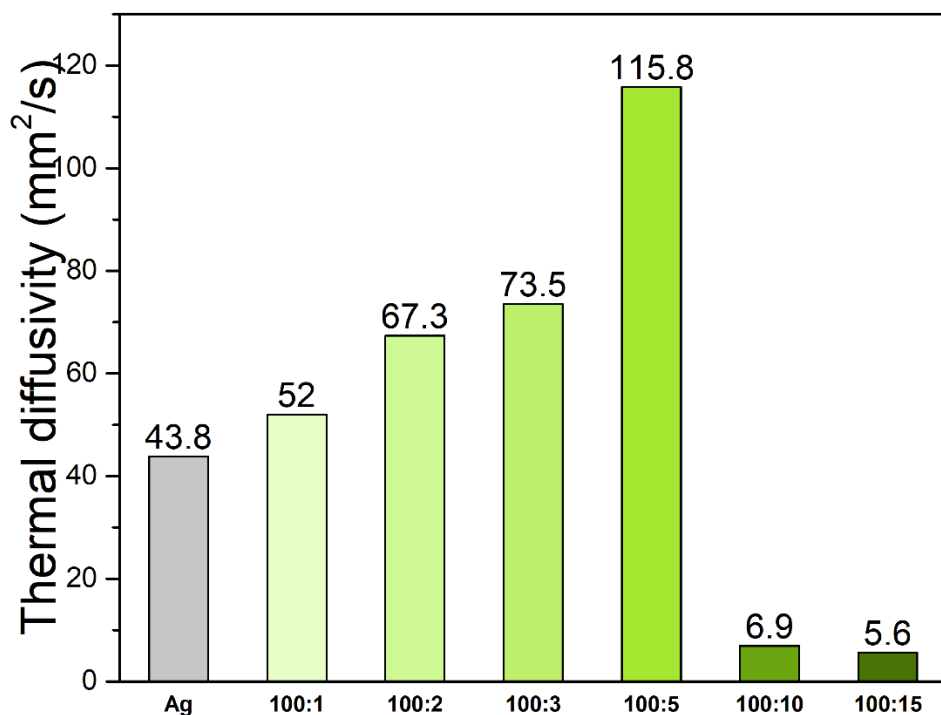


圖 3-15. 不同 Ag : GO 比例的 Ag@rGO-Base 粉末壓成的圓錠之熱擴散係數比較圖

表 3-5. 不同 Ag : GO 比例的 Ag@rGO-Base 之熱擴散數值差距比較

Sample	Ag : GO			
	100 : 0 (Ag)	100 : 1	100 : 2	100 : 3
	↓ 100 : 1	↓ 100 : 2	↓ 100 : 3	↓ 100 : 5
Thermal diffusivity gap (mm²/s)	8.2	15.3	6.2	43.2

表 3-6. 不同 Ag : GO 比例的 Ag@rGO-Base 之密度、比熱、熱傳導係數

Samples	Density (g/cm³)	Specific heat (J/g·K)	Thermal diffusivity (mm²/s)	Thermal Conductivity (W/m·K)
Ag	9.749	0.194	43.8	82.8
Ag@rGO-Base (Ag:GO=100:1)	9.497	0.231	52.0	114.1
Ag@rGO-Base (Ag:GO=100:2)	9.421	0.224	65.6	138.5
Ag@rGO-Base (Ag:GO=100:3)	9.706	0.22	73.7	157.3
Ag@rGO-Base (Ag:GO=100:5)	9.501	0.231	129.2	283.5
Ag@rGO-Base (Ag:GO=100:10)	9.276	0.223	6.9	14.3
Ag@rGO-Base (Ag:GO=100:15)	9.234	0.219	5.6	11.3

3.9 石墨烯包銀粉末的導電性分析

比較石墨烯包銀粉末的導電性一樣是把粉末壓製成圓錠後進行量測，並量測圓錠 Z 軸方向厚度的電阻。由於不管是純銀塊或是石墨烯包銀樣品，以探針直接接觸樣品的量測方式所量到的電阻值都低於儀器的偵測極限($< 10^{-5} \Omega$)，所以本研究將樣品的上下兩面黏上銅膠帶再進行量測，是基於一定的電阻下去量測的，故所得導的電阻值並非實際電阻而是相對電阻值。

純銀塊的電阻率大約是 $1.587 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ ，而石墨烯的電阻率會比純銀塊更大⁵²⁻⁵³。所以若將石墨烯包覆在銀粒子外層會增加整體的電阻率，如圖 3-16 所示，只要銀外層有石墨烯，電阻率都會比純銀塊及純銀粉多一個數量級。

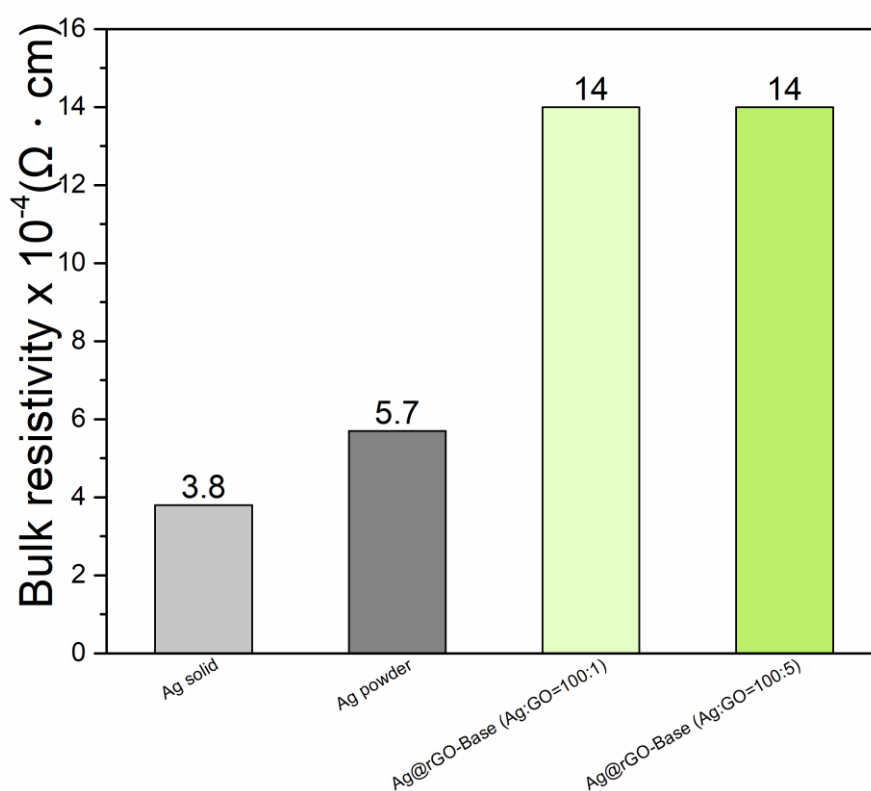


圖 3-16. 銀塊、銀粉及不同比例石墨烯包銀的電阻率比較

3.10 Ag@rGO-Base 圓錠樣品之剖面分析

在上一章節的結果已知 Ag@rGO-Base 可提升熱傳導行為，而隨著 rGO-Base 包覆量的增加可使熱擴散數值提升更多，此章節將以 Ag@rGO-Base 圓錠樣品的 SEM 剖面圖，來深入探討為何銀外層有石墨烯會提升熱擴散數值。會比較 Ag、Ag:GO = 100:1 以及 100:5 的 Ag@rGO-Base，樣品取至量測熱擴散數值的圓錠並從中撥成兩半。圖 3-17 之(a)、(b)、(c)為 Ag 樣品的剖面圖；(d)、(e)、(f)為 Ag:GO = 100:1 之 Ag@rGO-Base 樣品的剖面圖；(g)、(h)、(i)為 Ag:GO = 100:5 之 Ag@rGO-Base 樣品的剖面圖。

仔細比較圖 3-17 之(c)、(f)、(i)的剖面圖，可觀察到圖(c)的 Ag 其粒子呈現較規則的排列，這是因為銀粉形狀為片狀，在壓製成圓錠時大部分銀粉自然會一片一片堆疊上去，而且因有外力施加，銀本身具有延展性的關係，使銀粉變得較為扁平，越接近粒子邊緣厚度會越薄。圖(f) Ag:GO = 100:1 之 Ag@rGO-Base 相較於(c)，可觀察到整體粒子排列較不規則，而且粒子厚度也比 Ag 更厚實一些，這可能是因為銀外層有石墨烯包覆，當有外力施加時銀粒子會因為外層的石墨烯而無法過度延展，導致 Ag@rGO-Base 圓錠的粒子可維持在一定的厚度。在量測熱擴散數值時是以圓錠的上下兩面來吸放熱，所以是測量粒子 z 軸垂直方向的熱擴散行為。比較 Ag:GO = 100:1 的 Ag@rGO-Base 和 Ag 在堆疊成相同厚度的圓錠時，Ag@rGO-Base 因厚度較厚，z 軸垂直方向的堆疊粒子數會比 Ag 較少，所以粒子之間的總接觸點數量相對較少，所產生的熱阻就相對較低，再加上銀外層有導熱極佳的石墨烯來幫助熱傳導，故 Ag:GO = 100:1 之 Ag@rGO-Base 的熱擴散數值比起 Ag 還高。

圖(i) Ag:GO = 100:5 之 Ag@rGO-Base 相較於圖(f)，可觀察到整體粒子排列更加不規則，而粒子厚度也更厚實，這可能是因為銀外層石墨烯含量增加，當有外力施加時銀粒子會因外層的石墨烯而侷限延展，變成厚度更厚的粒子。同理，在堆疊成相同厚度的圓錠時，當粒子厚度更加厚實時，粒子之間的總接觸點數量更少，

產生的熱阻更小，所以 $\text{Ag}:\text{GO}=100:5$ 之 Ag@rGO-Base 的熱擴散數值比起 $\text{Ag}:\text{GO}=100:1$ 之 Ag@rGO-Base 更高。為了更清楚辨別樣品間粉末堆積狀況的不同，圖(c)、(f)、(i)中右上角的圖是模擬粉末的堆積情形。

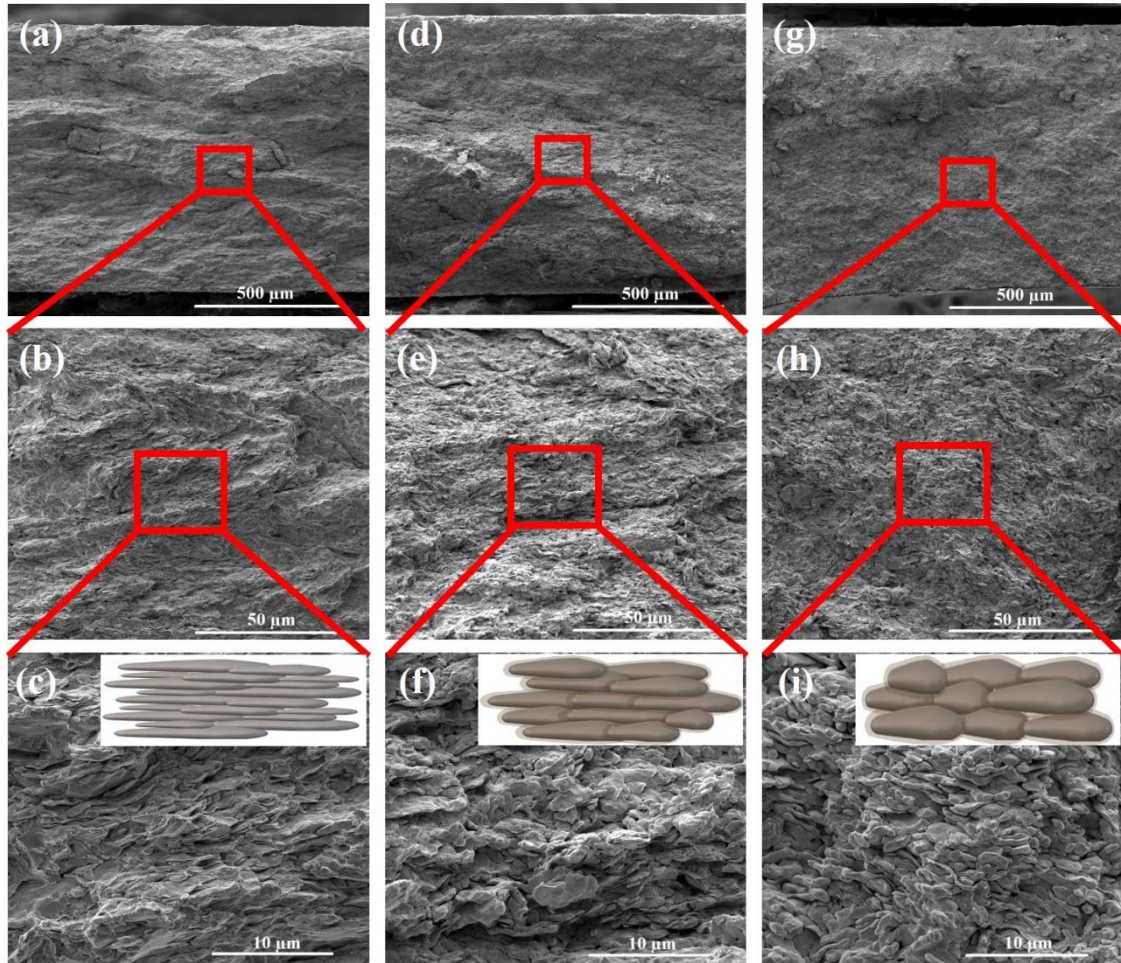


圖 3-17. 不同 $\text{Ag}:\text{GO}$ 比例的 Ag@rGO-Base 圓錠樣品 SEM 剖面圖。(a, b, c) 單純 Ag；(d, e, f) $\text{Ag}:\text{GO}=100:1$ 之 Ag@rGO-Base ；(g, h, i) $\text{Ag}:\text{GO}=100:5$ 之 Ag@rGO-Base 。(c, f, i) 圖中右上內圖是模擬粉末堆積的示意圖。

3.11 石墨烯包銀製成導電膠之導熱性及導電性分析

將樣品做成導電膠是選用 Ag@rGO-Base, Ag:GO = 100:1、還原溫度為 350°C 的樣品。導熱性如圖 3-18 所示，左一的 Ag 是以純銀粉為無機填料所製成的導電膠，其熱擴散數值為 0.395 mm²/s；左二的 Ag+GO 是以純銀粉物裡混合氧化石墨烯粉末(重量比 Ag:GO = 100:1)所製成的導電膠，其熱擴散數值為 0.332 mm²/s；右二的 Ag@GO-Base 製成的導電膠其熱擴散數值為 0.226 mm²/s；右一的 Ag@rGO-Base 的導電膠其熱擴散數值為 0.426 mm²/s。以純銀粉製成之導電膠為基準，在銀粉中物理混和石墨烯會使熱擴散數值下降；在銀粉外層包覆尚未還原的氧化石墨烯也會使膠體的熱擴散數值下降，而在銀粉外層包覆還原過後的氧化石墨烯會使膠體的熱擴散數值上升，說明在導電膠中添加無機填料的熱擴散數值越高，可使導電膠的熱傳導行為也隨之提高。

再來是導電性的測試，雖然本篇研究的重點是提高物質導熱性，但因為最終還是製作成導電銀膠，所以成品的導電性也是必須量測的性質。如圖 3-19 所示，以純銀粉所製成的導電膠，其體積電阻值為 $1.55 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ；以 Ag+GO 所製成的導電膠，其體積電阻值為 $1.79 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ；以 Ag@GO-Base 所製成的導電膠，其體積電阻值為 $10.87 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ；以 Ag@rGO-Base 所製成的導電膠，其體積電阻值為 $13.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。Ag 與 Ag+GO 相比體積電阻仍維持在同個數量級，但當銀粉外層包覆上石墨烯後，不管是有無還原的石墨烯，體積電阻都會上升一個數量級，這是因為原本石墨烯的導電性不及銀粉，所以銀粒子外層存在石墨烯時會使膠體整體導電能力下降。若比較 Ag+GO 與石墨烯包銀的體積電阻值，也能觀察到在膠體中加入等量的石墨烯但以不同的混入方式會造成體積電阻的不同，表示透過將石墨烯包覆在銀粉外層的行為對於導電膠內的填料能夠造成一定的影響。

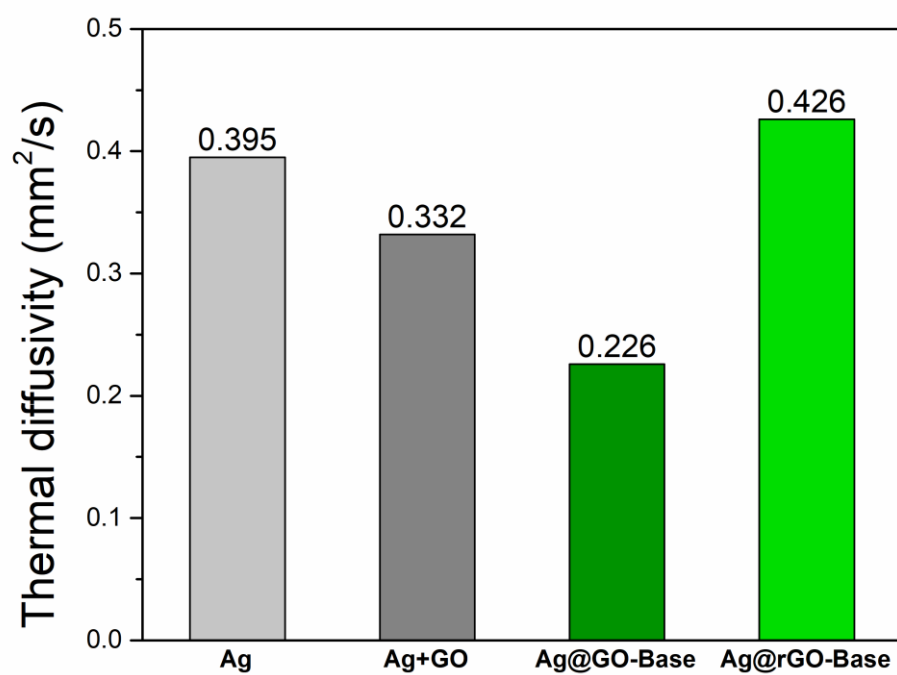


圖 3-18. 導電膠之熱擴散係數比較圖

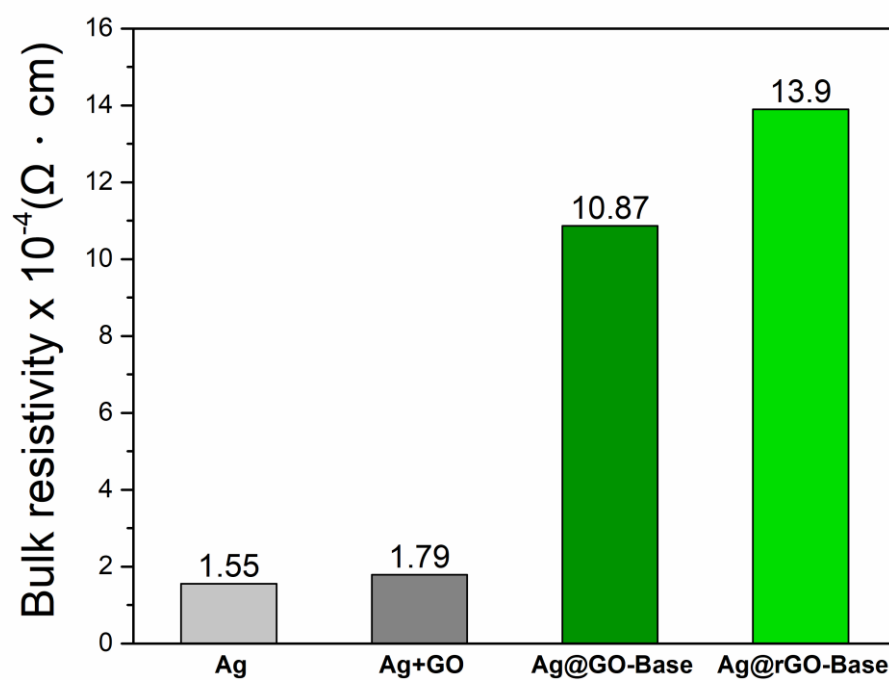


圖 3-19. 導電膠之體積電阻比較圖

3.12 Ag@rGO-Base 導電膠之形態分析

雖然在導電膠中加入 Ag@rGO-Base 有助於提升熱傳導行為，但是熱擴散數值只有些微上升，以下會對石墨烯包銀製成的導電膠做更進一步探討。

當石墨烯包銀製成的導電膠狀態與原本膠體有相異之處時，可能就是造成熱擴散數值無法有效提升的原因。製作導電膠的過程中比起純銀製成的膠體，當無機填料是石墨烯包銀時，無論是有無還原過後的氧化石墨烯，導電膠的狀態都相對較黏稠，推測當石墨烯包覆上銀粉後會造成粉體比表面積上升，因此在製作導電膠時需要較多的有機物質與無機填料混和，使樣品成膠。所以將針對粉末樣品進行比表面積的量測，結果如表 3-7 所示，純銀粉的比表面積為 $0.596 \text{ m}^2/\text{g}$ ；氧化石墨烯粉末的比表面積為 $11.561 \text{ m}^2/\text{g}$ ；Ag@GO-Base 的比表面積為 $0.289 \text{ m}^2/\text{g}$ ；Ag@rGO-Base 的比表面積為 $0.481 \text{ m}^2/\text{g}$ 。石墨烯包銀與純銀粉的比表面積皆維持在相同數量級而且都小於 1，表示當銀粉外層有石墨烯時並不會造成比表面積上升，而石墨烯包銀的數值比純銀粉還低的原因可能是比表面積太小，儀器存在偵測極限以至於無法準確區分數值小於 1 的樣品。而 GO 的比表面積高達 $11 \text{ m}^2/\text{g}$ ，若石墨烯包銀的比表面積可比擬 GO，理應會偵測出大於 1 數值，但實際上都小於 1。所以石墨烯包銀所製作而成的導電膠較黏稠的原因並非由於比表面積變大所造成，原因或許是石墨烯包銀與此導電膠的環氧樹脂體系不相容，詳細因素仍須深入探討。

表 3-7. 純銀粉、氧化石墨烯粉末與石墨烯包銀比表面積的比較

Sample	Ag	GO	Ag@GO-Base (100:1)	Ag@rGO-Base (100:1)
Specific surface area (m^2/g)	0.596	11.561	0.289	0.481

銀粉在導電膠中的分布是決定導熱行為的關鍵，因此我們可透過 ECA 的 SEM 剖面圖來觀察銀粉和膠體的分布情形。

圖 3-20 之 a 為單純 Ag 所製成的 ECA 剖面圖，圖 3-20 之 b 則為 Ag@rGO-Base 所製成的 ECA 剖面圖，顏色較亮的部分為銀粉、顏色較淺的部分為有機膠體，可觀察到圖 a 比圖 b 銀粉的分布較平均，圖 b 中銀粉與銀粉間的膠體空隙較多，整體銀粉緻密度以圖 a 較完整，故 Ag@rGO-Base 導電膠的熱擴散係數無法有效提升的原因可能與膠體中銀粉分布不平均有關。

而造成膠體銀粉分布不平均的情形在製作完導電膠後就可觀察到，圖 3-20 之 c 為單純 Ag 所製成的 ECA、圖 3-20 之 d 則為 Ag@rGO-Base 所製成的 ECA，明顯能看到 Ag 的 ECA 在製作完後整體 ECA 呈現非常均勻的狀態，Ag@rGO-Base 的 ECA 則會有顏色不均一的情形，圖 d 中圈起部分即為深色不均勻的區塊。因為 Ag@rGO-Base 的 ECA 有這樣不均勻的狀況，會導致膠體分層，其中 Ag@rGO-Base 會慢慢沉積在底部，所以才呈現圖 b 銀粉分布不平均的形態。

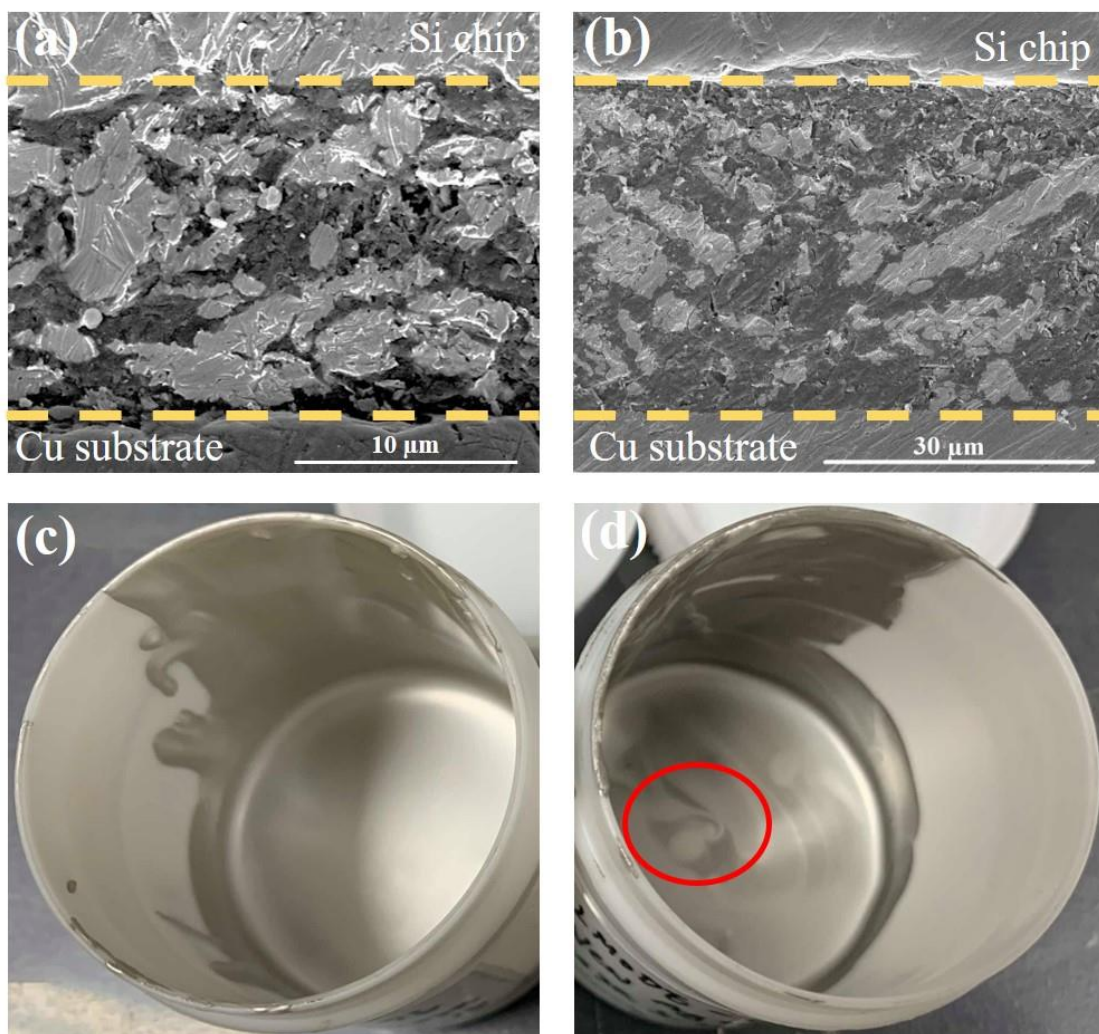


圖 3-20. 導電膠之 SEM 剖面圖及膠體樣貌圖。(a) Ag 所製成的 ECA 剖面圖; (b) Ag@rGO-Base 所製成的 ECA 剖面圖; (c) Ag 之 ECA (d) Ag@rGO-Base 之 ECA

銀粉在導電膠中的堆積行為也會影響導熱行為，為了探究銀粉堆疊行為，將利用振實密度去模擬銀粉在導電膠中的堆疊狀態，銀粉振實密度越高，所做出的 ECA 熱傳導行為越佳。振實密度是粉體之間緊密推積後，經震盪其體積不再改變後所得到的粉體密度。如圖 3-21 所示，純銀粉的振實密度為 3.8 g/cm^3 ；GO 粉末的振實密度為 0.5 g/cm^3 ；另外將純銀粉單純以酒精處理過的振實密度為 2.7 g/cm^3 ，表示銀粉經過溶劑處理後其振實密度下降，原因可能是在以溶劑攪拌銀粉的過程中，銀粉的化學或物理性質改變，才導致經過溶劑處理後的銀粉和原本純銀粉不再相同。而 Ag@GO-Base 及 Ag@rGO-Base 的振實密度分別是 2.2 g/cm^3 和 2.4 g/cm^3 ，與經溶劑處理後的銀相比它們的振實密度皆下降，但因 GO 本身振實密度只有 0.5 g/cm^3 ，故當銀粉外層有石墨烯會使振實密度介在 0.5 g/cm^3 到 2.7 g/cm^3 之間。而當銀粉外層石墨烯包覆量提升至原來的五倍時，其振實密度更下降至 1.6 g/cm^3 。接著比較 FAg@GO-Base 和 FAg@GO-Base，它們的振實密度也都落在 1.8 g/cm^3 至 1.9 g/cm^3 之間，比 Ag@GO-Base 的數值還低，這是因為 APTMS 修飾的銀粉變成更大顆的銀粉所導致。如圖 3-22 所示，當銀粉表面 APTMS 的含量越多時，其振實密度也逐漸降低，過多 APTMS 修飾的銀粉甚至無法進行量測，如圖 3-23 所示，此照片中的樣品重量皆相同，由左至右 APTMS 含量逐漸增多，可以觀察到 FAg 因為 APTMS 含量太多，粒子變得太大顆，粒子彼此之間甚至會相黏在一起至於無法量測振實密度。

不同 APTMS 修飾之銀粉粒徑分布如表 3-8 所示，粒子分布在 D_{50} 時 FAg 的粒徑由純銀粉的 $5.19 \mu\text{m}$ 變大至 $143.73 \mu\text{m}$ 。因為銀粉在修飾上 APTMS 過後粒子尺寸改變，當外層再包覆上石墨烯後的振實密度會比 Ag@GO-Base 還低。

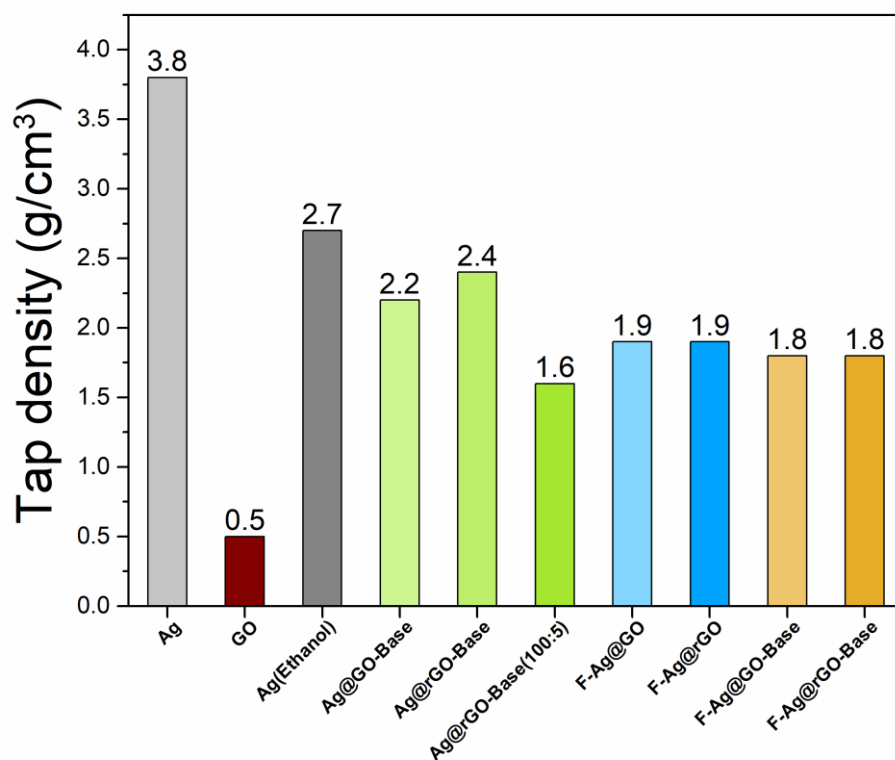


圖 3-21. 粉末樣品之振實密度比較圖

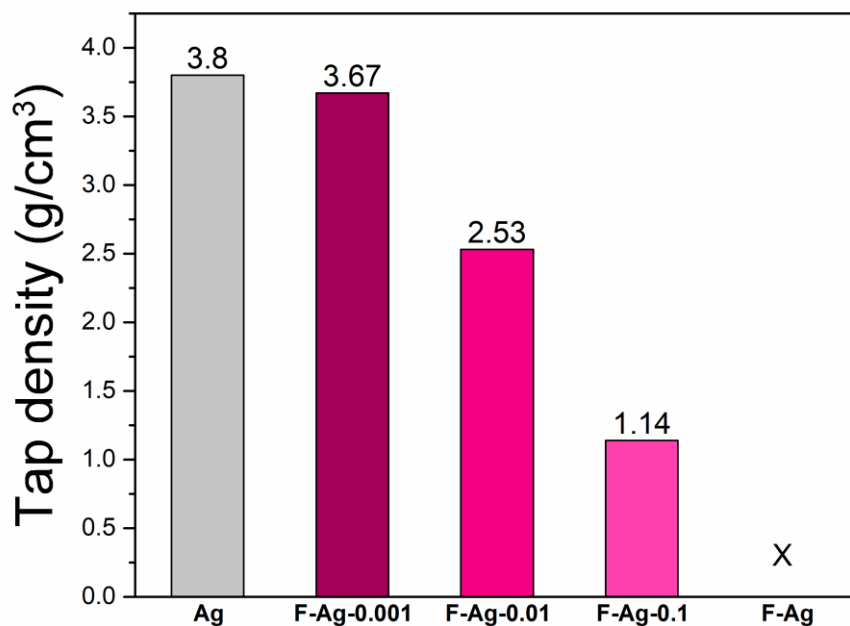


圖 3-22. 不同 APTMS 修飾量的 Ag 之振實密度比較圖



F-Ag-0.001 F-Ag-0.01 F-Ag-0.1 F-Ag

圖 3-23. 不同 APTMS 修飾量的銀粉外觀圖

表 3-8. 純銀粉與不同 APTMS 修飾量的銀粉之粒徑比較

Sample	Ag	F-Ag-0.001	F-Ag-0.01	F-Ag-0.1	F-Ag
D ₅₀ (μm)	5.19	5.97	6.32	13.58	143.73

第四章、研究結果討論

F-Ag@GO 中以 APTMS 修飾銀粉使表面帶正電去吸引負電的氧化石墨烯的結果與本實驗室之前的研究結果一致，藍文婕學姊的研究中也是將材料表面先修飾上 APTMS 後，APTMS 的 -NH_3^+ 在材料最外層使材料帶正電荷，再以氧化石墨烯貼附上去³⁹。石墨烯貼覆後樣品的外觀也與本研究相似，從 SEM 結果可以觀察到石墨烯與材料雖然不是包覆成一顆顆的單一粒子，但石墨烯一樣是成薄紗狀覆在材料表面的狀態。

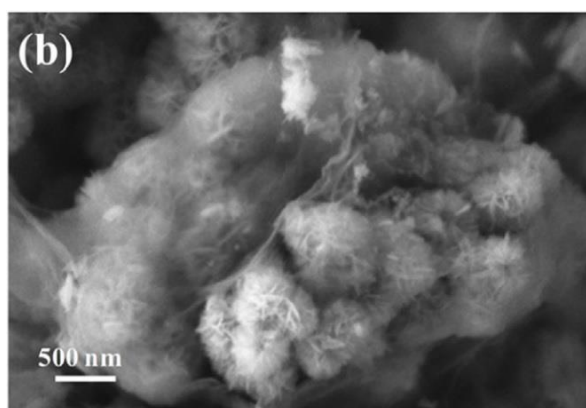


圖 4-1. 經 APTMS 修飾的材料與石墨烯吸覆的 SEM 圖³⁹

Liang Huang 團隊做出 $\text{SiO}_2@\text{RGO}$ ¹⁴、Shaoqing Liu 團隊則是做出 $\text{Cu}@\text{rGO}$ ¹，這兩篇文獻與本研究概念相似，都是以石墨烯包覆無機填料並做成環氧樹脂體系的膠。而石墨烯包覆粒子的 SEM 比較圖如圖 4-2 所示，圖 a 為 $\text{Ag}:\text{GO} = 100:1$ 之 $\text{Ag}@\text{rGO-Base}$ 、圖 b 為 $\text{SiO}_2@\text{RGO}$ 、圖 c 為 $\text{Cu}@\text{rGO}$ ，可以觀察到三者表面都明顯有石墨烯包覆的現象，但是這兩篇文獻對於石墨烯包覆後是否使粒子外觀產生形變或者是改變振實密度皆無深入探討。對於無機填料@rGO 加進膠體後的均勻度也沒有提及。

不過從本篇研究的 SEM 圖已經可以確定經由石墨烯的包覆過程會使材料產生形變，於是我們探究為何 $\text{Ag}@\text{rGO}$ 有形變情形，有可能是銀粒子在溶劑攪拌過程

就會發生形變，或是在包覆上石墨烯之後才發生形變。所以我們嘗試做銀粉的控制實驗，把銀粉和酒精溶劑攪拌 3 小時後，抽氣過濾掉酒精並把銀粉放入 60°C 烘箱 12 小時。經由圖 4-3 的 SEM 可以明顯觀察到不做任何加工處理的銀粉表面是光滑的，而經過酒精攪拌過後的銀粉表面會具有一顆顆微微凸起的狀態，不再像原本銀粉表面那樣光滑。再搭配圖 3-20 振實密度的結果，不經處理的銀粉振實密度是 3.8 g/cm^3 ，而經酒精攪拌後銀粉振實密度卻下降至 2.7 g/cm^3 ，所以經由這個控制實驗可得知銀粉在酒精下攪拌過後會發生形變，而原因可能是酒精把銀粉外層有機物洗掉，或是在液相攪拌過程發生銀粉與銀粉的碰撞以及攪拌石和杯底的摩擦作用使銀粉變形。而這造成石墨烯包覆銀粉也會造成整體粒子有些微形變，由圖 3-20 振實密度的結果也可發現包覆上石墨烯後振實密度會下降。

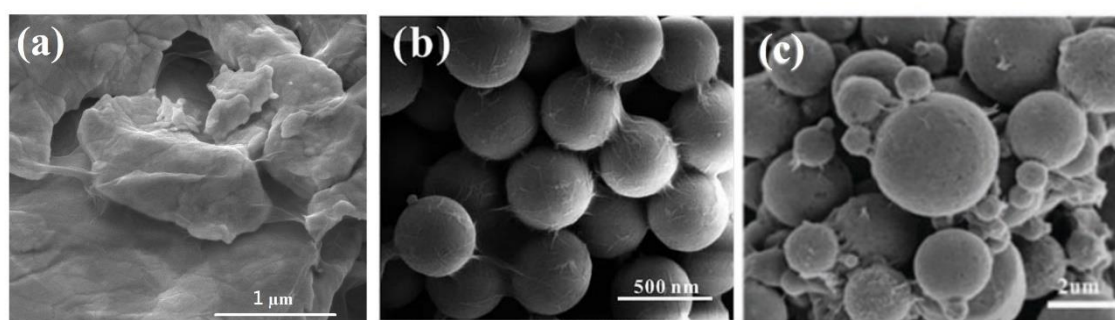


圖 4-2. 無機填料@rGO 的 SEM 比較圖 (a) Ag@rGO ; (b) SiO₂@rGO ; (c) Cu@rGO^{1, 14}

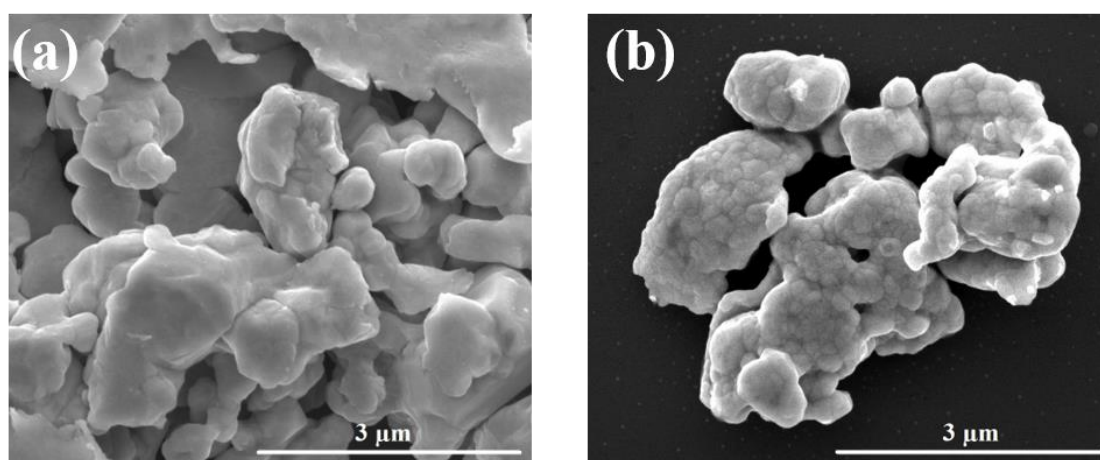


圖 4-3. 銀粉經過酒精攪拌前後的 SEM 比較圖 (a) 無處理的銀粒子; (b) 經過酒精攪拌後的銀粒子

另外有整理其他文獻不同型態的石墨烯立體結構，如表 4-1 所示，比較樣品在加入石墨烯前後熱擴散係數的上升差異。總體而言，若樣品中有石墨烯的立體結構都會使導熱行為變好，將石墨烯做成立體骨架會使熱擴散數值上升較多，而將石墨烯單純包覆在無機填料外層會使熱擴散數值上升較少。以 Jinhong Yu 團隊的研究為例，因為石墨烯骨架在膠體中有較完善的導熱網絡，不論在膠體中的何處都能夠馬上透過骨架傳遞熱，且骨架佔滿膠整個體積，石墨烯與膠混和後不均勻的情況會較不嚴重。再以本研究的 Ag@rGO-Base 為例，雖然將石墨烯包覆在銀外層後加入膠體中對比直接將石墨烯和銀分別加入膠體中，使用無機填料@石墨烯的方法已有分散石墨烯的效果，但分散效果仍不及石墨烯骨架，因為無機填料@石墨烯是單一獨立的粒子，在膠體中可能仍會有粒子與粒子聚集的狀況，就會造成石墨烯分布不均勻的現象。而且無機填料@石墨烯與膠體的相容性也會影響膠體性質，若石墨烯與我們所選用的環氧樹脂系統不相容，粒子和膠體無法均勻分散的狀況會更嚴重(如第三章的圖 3-18 之 d)，這會導致最後固化完成的樣品內無機填料分布不均(如第三章的圖 3-18 之 b)，降低用石墨烯立體結構提升熱傳導的目的。

雖然製作成石墨烯立體骨架可能會使熱傳導行為更好，但製作過程比起合成無機填料@石墨烯更繁雜，在考慮熱傳導效果之餘也需考量合成時間及花費。而且近代電子元件越做越小，所需的線路解析度也要越來越精細，若以製作碳骨架的方式可能無法做出細小的線路寬，因為這種結構大部分需要先製作出骨架之後再灌入膠體，不僅無法使線路精緻化，其製作程序也不符合電子工業的實際應用，在工業上導電膠是以快速點膠方式將膠體點在基板後再黏上晶片，以先做出骨架再灌膠的方式較難以實現工業上的快速量產模式。

表 4-1. 本文與其他文獻在加入石墨烯前後膠體的熱傳導係數或熱擴散係數上升倍數比較

Filler	Type	Thermal diffusivity (conductivity) enhancement(folds)	Ref.
42.4 wt.%Alumina 12.1 wt.% Graphene	Alumina/ graphene foam	66	27
6.8 wt.% Graphene	Graphene foam	44.7	5
3.65 vol % Graphene and carbon nanotubes	Graphene and carbon nanotubes foam	3.9	9
80 wt.% Cu@rGO (1.6 wt.% rGO) ^a	Cu@rGO core-shell	2.6	1
40 wt.% Si ₂ O@rGO (0.373 vol.% rGO)	Si ₂ O@rGO core-shell	2	14
65 wt.% Ag@rGO (0.65 wt.% rGO) ^b	Ag@rGO core-shell	1.08	This work

^a rGO 是以文獻作者依 Ag:GO=50:1 所計算出來

^b rGO 是以 Ag:GO=100:1 所計算出來

導電膠之導熱性及導電性相關性的討論

在本篇研究章節 3.11 處顯示石墨烯包銀製成導電膠後的導熱及導電性質，結果表明導熱性的提升和電阻並無呈現正相關性，Ag@rGO-Base 膠的導熱性之所以會提升是因為銀外層有石墨烯幫助熱傳遞；Ag@GO-Base 膠的導熱性會下降是因為外層包覆的是氧化石墨烯，無法有效傳遞熱。而銀外層不管是有無還原的 GO-Base 都會使電阻上升，這是因為石墨烯電阻比銀還高。所以在本篇研究當中，膠的導電性與導熱性之間並沒有呈現相關性，反而是依填料性質來決定導電與導熱性的高低。

以下會再探討文獻當中導熱與導電性的相關性：本實驗室的曾立婷學姊發表過一篇期刊，在此篇研究中 180°C 固化條件下膠的導熱性與導電性之間並沒有呈現相關性，但導熱數值最高的膠也具有最高的電阻值³。Seunghyun Baik 團隊固定導電膠中片狀銀粉的含量，另外添加如奈米碳管等等的無機填料，發現導熱性最好的配方其導電性也最好⁵⁴。Emi-Yun Chen 團隊的研究結果顯示膠體導熱性最好的三種配方中它們的導電性有些高、有些則是低，表明膠的導熱性與導電性並無呈現相關性⁵⁵。I.A. AZID 團隊的研究結果也是顯示膠的導熱性高低與導電性並沒有呈現相關性，導熱最好的膠其導電不一定是最好或是最差，而是介在中間值⁵⁶。

所以膠的導電性與導熱性依然要取決於材料本身的性質，不同系統與填料的膠所表現出來的效果都不相同，並非導熱越好的膠就有導電越好或是越差的性質。

第五章、結論

本研究結合石墨烯材料去包覆銀粉，透過銀和氧化石墨烯之間不同界面吸引力影響石墨烯包覆銀粉的行為。表面有修飾 APTMS 的銀粉或是經過鹼處理後的氧化石墨烯，兩者之間互相搭配所合成的石墨烯包銀都可以成功做出石墨烯包覆在銀粉外層的立體結構，讓石墨烯在垂直方向更易使熱傳遞出去，解決石墨烯本身在垂直方向導熱性不好的缺點。其中以鹼處理的氧化石墨烯包覆銀粉，在還原過後，當石墨烯包覆量提升到原來的五倍，熱擴散數值可由單純銀粉的 $43.8 \text{ mm}^2/\text{s}$ 提升到 $115.8 \text{ mm}^2/\text{s}$ 。而把石墨烯包銀加進導電膠後，也能提升膠體的熱擴散數值，因此利用石墨烯包覆銀粉的方法確實可以提升銀粉熱傳遞的行為，達成製作高導熱導電膠的目的。

目前導電膠的熱擴散係數尚未有明顯提升，原因可能是銀粒子在包覆上石墨烯之後會導致外觀上的變化，使振實密度變低；再者用 Ag@rGO-Base 作成的膠並不均勻，說明石墨烯與本篇所選用的環氧樹脂相容性差。在此提出未來可研究的方向：第一、合成 Ag@rGO-Base 時可選用極性較高且不易洗下銀粉外層有機物的溶劑。例如發現 DMF 較不會洗下銀粉原有的有機物；第二、合成 Ag@rGO-Base 時降低反應物濃度，由於銀粉單純在乙醇攪拌後其振實密度會下降，除了與銀粉外層有機物有關之外，攪拌時銀粉間的碰撞摩擦也會使粒子產生形變，所以用越少量的銀粉就可避免碰撞太嚴重情形。第三、增加 Ag@rGO-Base 與環氧樹脂的相容性，可透過更改環氧樹脂種類或是在石墨烯上進行改質來達到目的。

參考文獻

1. Liu, S. Q.; Zhao, B.; Jiang, L.; Zhu, Y. W.; Fu, X. Z.; Sun, R.; Xu, J. B.; Wong, C. P. Core-shell Cu@rGO hybrids filled in epoxy composites with high thermal conduction. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 257-265.
2. Shen, Z.; Feng, J. Highly Thermally Conductive Composite Films Based on Nanofibrillated Cellulose in Situ Coated with a Small Amount of Silver Nanoparticles. *ACS. Appl. Mater. Interfaces*. **2018**, *10*, 24193-24200.
3. Tseng, L.-T.; Jhang, R.-H.; Ho, J.-Q.; Chen, C.-H. Molecular Approach To Enhance Thermal Conductivity in Electrically Conductive Adhesives. *ACS Appl. Electron. Mater.* **2019**, *1*, 1890-1898.
4. Guo, Y.; Yang, X.; Ruan, K.; Kong, J.; Dong, M.; Zhang, J.; Gu, J.; Guo, Z. Reduced Graphene Oxide Heterostructured Silver Nanoparticles Significantly Enhanced Thermal Conductivities in Hot-Pressed Electrospun Polyimide Nanocomposites. *ACS. Appl. Mater. Interfaces*. **2019**, *11*, 25465-25473.
5. Liu, Z.; Chen, Y.; Li, Y.; Dai, W.; Yan, Q.; Alam, F. E.; Du, S.; Wang, Z.; Nishimura, K.; Jiang, N.; Lin, C. T.; Yu, J. Graphene foam-embedded epoxy composites with significant thermal conductivity enhancement. *Nanoscale* **2019**, *11*, 17600-17606.
6. Huang, J.; Yang, W. L.; Zhu, J. J.; Fu, L. C.; Li, D. Y.; Zhou, L. P. Silver nanoparticles decorated 3D reduced graphene oxides as hybrid filler for enhancing thermal conductivity of polystyrene composites. *Compos Part a-Appl S* **2019**, *123*, 79-85.
7. Lei, L.; Shan, J.; Hu, J.; Liu, X.; Zhao, J.; Tong, Z. Co-curing effect of imidazole grafting graphene oxide synthesized by one-pot method to reinforce epoxy nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **2016**, *128*, 161-168.
8. Yap, P. L.; Tung, T. T.; Kabiri, S.; Matulick, N.; Tran, D. N. H.; Losic, D. Polyamine-

modified reduced graphene oxide: A new and cost-effective adsorbent for efficient removal of mercury in waters. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *238*, 116441.

9. Liang, X.; Dai, F. Epoxy Nanocomposites with Reduced Graphene Oxide-Constructed Three-Dimensional Networks of Single Wall Carbon Nanotube for Enhanced Thermal Management Capability with Low Filler Loading. *ACS. Appl. Mater. Interfaces.* **2020**, *12*, 3051-3058.

10. Guo, S.; Lu, Y.; Wan, X.; Wu, F.; Zhao, T.; Shen, C. Preparation, characterization of highly dispersed reduced graphene oxide/epoxy resin and its application in alkali-activated slag composites. *Cem. Concr. Compos.* **2020**, *105*, 103424.

11. Xu, W.; Wang, X.; Wu, X.; Li, W.; Cheng, C. Organic-Inorganic dual modified graphene: Improving the dispersibility of graphene in epoxy resin and the fire safety of epoxy resin. *Polym. Degrad. Stab.* **2019**, *165*, 80-91.

12. Eksik, O.; Bartolucci, S. F.; Gupta, T.; Fard, H.; Borca-Tasciuc, T.; Koratkar, N. A novel approach to enhance the thermal conductivity of epoxy nanocomposites using graphene core-shell additives. *Carbon* **2016**, *101*, 239-244.

13. 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. Ultrahigh Thermal Conductivity of Assembled Aligned Multilayer Graphene/Epoxy Composite. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4459-4465.

14. Huang, L.; Zhu, P.; Li, G.; Lu, D.; Sun, R.; Wong, C. Core-shell SiO₂@RGO hybrids for epoxy composites with low percolation threshold and enhanced thermo-mechanical properties. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 18246-18255.

15. Li, Y.; Wong, C. P. Recent advances of conductive adhesives as a lead-free alternative in electronic packaging: Materials, processing, reliability and applications. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2006**, *51*, 1-35.

16. Wu, C. M. L.; Yu, D. Q.; Law, C. M. T.; Wang, L. Properties of lead-free solder alloys with rare earth element additions. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2004**, *44*, 1-44.

17. Li, Y.; Moon, K.-s.; Wong, C. P. Electronics Without Lead. *Science* **2005**, *308*, 1419.
17. Li, Y.; Moon, K.-s.; Wong, C. P. Electronics Without Lead. *Science* **2005**, *308*, 1419.
18. Grusd, A.; Zoran Miric, A. Lead-free alloys. *Solder. Surf. Mt. Technol.* **1998**, *10*, 19-25.
19. Abtew, M.; Selvaduray, G. Lead-free Solders in Microelectronics. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2000**, *27*, 95-141.
20. Chen, S.; Liu, K.; Luo, Y.; Jia, D.; Gao, H.; Hu, G.; Liu, L. In situ preparation and sintering of silver nanoparticles for low-cost and highly reliable conductive adhesive. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2013**, *45*, 138-143.
21. Wu, H.; Chiang, S.; Han, W.; Tang, Y.; Kang, F.; Yang, C. Surface iodination: A simple and efficient protocol to improve the isotropically thermal conductivity of silver-epoxy pastes. *Compos. Sci. Technol.* **2014**, *99*, 109-116.
22. Gu, J.; Zhang, Q.; Dang, J.; Xie, C. Thermal conductivity epoxy resin composites filled with boron nitride. *Polym. Adv. Technol.* **2012**, *23*, 1025-1028.
23. Ganguli, S.; Roy, A. K.; Anderson, D. P. Improved thermal conductivity for chemically functionalized exfoliated graphite/epoxy composites. *Carbon* **2008**, *46*, 806-817.
24. Gu, H.; Ma, C.; Gu, J.; Guo, J.; Yan, X.; Huang, J.; Zhang, Q.; Guo, Z. An overview of multifunctional epoxy nanocomposites. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 5890-5906.
25. A. A. Balandin; S. Ghosh; W. Bao; I. Calizo; D. Teweldebrhan; F. Miao and C. N. Lau Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 902–907
26. Chen, S.; Wu, Q.; Mishra, C.; Kang, J.; Zhang, H.; Cho, K.; Cai, W.; Balandin, A. A.; Ruoff, R. S. Thermal conductivity of isotopically modified graphene. *Nat. Mater.*
27. Chen, Y.; Hou, X.; Liao, M.; Dai, W.; Wang, Z.; Yan, C.; Li, H.; Lin, C.-T.; Jiang, N.; Yu, J. Constructing a “pea-pod-like” alumina-graphene binary architecture for

- enhancing thermal conductivity of epoxy composite. *Chem. Eng. J.* **2020**, *381*, 122690.
28. Tang, L.-C.; Wan, Y.-J.; Yan, D.; Pei, Y.-B.; Zhao, L.; Li, Y.-B.; Wu, L.-B.; Jiang, J.-X.; Lai, G.-Q. The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites. *Carbon* **2013**, *60*, 16-27.
 29. A. Landragin; J.-Y. Courtois; G. Labeyrie; N. Vansteenkiste; C. I. Westbrook, a. A. A. Measurement of the van der Waals Force in an Atomic Mirror. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 1464-1467.
 30. Jiang, L. Y.; Huang, Y.; Jiang, H.; Ravichandran, G.; Gao, H.; Hwang, K. C.; Liu, B. A cohesive law for carbon nanotube/polymer interfaces based on the van der Waals force. *J. Mech. Phys. Solids* **2006**, *54*, 2436-2452.
 31. Rochow, A. L. A. a. E. G. A scale of electronegativity based on electrostatic force. *J. inorg. Nucl. Chem* **1958**, *5*, 264-268.
 32. Alkorta, I.; Rozas, I.; Elguero, J. Non-conventional hydrogen bonds. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 163-170.
 33. Nishio, M. CH/ π hydrogen bonds in crystals. *CrystEngComm* **2004**, *6*, 130–158.
 34. Hunter, C. A. π - π interactions: the geometry and energetics of phenylalanine-phenylalanine interactions in proteins. *J. Mol. Biol.* **1991**, *218*, 837-846.
 35. Sherrill, M. O. S. E. F. V. a. C. D. Estimates of the Ab Initio Limit for π - π Interactions: The Benzene Dimer. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10887-10893.
 36. Yang, Q.-Y.; Zhu, Y.; Tian, L.; Xie, S.-H.; Pei, Y.; Li, H.; Li, H.-X.; Qiao, M.-H.; Fan, K.-N. Preparation and characterization of Au-In/APTMS-SBA-15 catalysts for chemoselective hydrogenation of crotonaldehyde to crotyl alcohol. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *369*, 67-76.
 37. Taghavi, F.; Gholizadeh, M.; Saljooghi, A. S.; Ramezani, M. Cu(ii) immobilized on Fe₃O₄@APTMS-DFX nanoparticles: an efficient catalyst for the synthesis of 5-substituted 1H-tetrazoles with cytotoxic activity. *Medchemcomm* **2017**, *8*, 1953-1964.

38. Nasiri, M.; Hassanzadeh Tabrizi, S. A.; Hamzehalipour Almaki, J.; Nasiri, R.; Idris, A.; Dabagh, S. Synthesis, functionalization, characterization, and in vitro evaluation of robust pH-sensitive CFNs–PA–CaCO₃. *RSC. Adv.* **2016**, *6*, 84217-84230.
39. Lan, W.-J.; Chen, C.-H. Hybridization of Graphene in 3D Complex Nanovoids: Synergistic Nanocomposites for Electrocatalytic Reduction of Hydrogen Peroxide. *Electrochim. Acta* **2015**, *180*, 1014-1022.
40. Lin, D.; Lu, Z.; Hsu, P.-C.; Lee, H. R.; Liu, N.; Zhao, J.; Wang, H.; Liu, C.; Cui, Y. A high tap density secondary silicon particle anode fabricated by scalable mechanical pressing for lithium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2371-2376.
41. Cheng, Z.; Xiao, Z.; Pan, H.; Wang, S.; Wang, R. Elastic Sandwich-Type rGO-VS₂/S Composites with High Tap Density: Structural and Chemical Cooperativity Enabling Lithium-Sulfur Batteries with High Energy Density. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1702337.
42. Traina, K.; Cloots, R.; Bontempi, S.; Lumay, G.; Vandewalle, N.; Boschini, F. Flow abilities of powders and granular materials evidenced from dynamical tap density measurement. *Powder Technol.* **2013**, *235*, 842-852.
43. Shahil, K. M.; Balandin, A. A. Graphene-multilayer graphene nanocomposites as highly efficient thermal interface materials. *Nano Lett* **2012**, *12*, 861-7.
44. Liem, H.; Choy, H. S. Superior thermal conductivity of polymer nanocomposites by using graphene and boron nitride as fillers. *Solid State Commun.* **2013**, *163*, 41-45.
45. Fu, Y.-X.; He, Z.-X.; Mo, D.-C.; Lu, S.-S. Thermal conductivity enhancement of epoxy adhesive using graphene sheets as additives. *Int. J. Therm. Sci.* **2014**, *86*, 276-283.
46. Chen, L.; Zhao, P.; Xie, H.; Yu, W. Thermal properties of epoxy resin based thermal interfacial materials by filling Ag nanoparticle-decorated graphene nanosheets. *Compos. Sci. Technol.* **2016**, *125*, 17-21.
47. Yang, S.; Xue, B.; Li, Y.; Li, X.; Xie, L.; Qin, S.; Xu, K.; Zheng, Q. Controllable Ag-rGO heterostructure for highly thermal conductivity in layer-by-layer nanocellulose

hybrid films. *Chem. Eng. J.* **2020**, *383*, 123072.

48. Chen, C. H.; Hu, S.; Shih, J. F.; Yang, C. Y.; Luo, Y. W.; Jhang, R. H.; Chiang, C. M.; Hung, Y. J. Effective Synthesis of Highly Oxidized Graphene Oxide That Enables Wafer-scale Nanopatterning: Preformed Acidic Oxidizing Medium Approach. *Sci Rep* **2017**, *7*, 3908.

49. Ebajo, V. D., Jr.; Santos, C. R. L.; Alea, G. V.; Lin, Y. A.; Chen, C. H. Regenerable Acidity of Graphene Oxide in Promoting Multicomponent Organic Synthesis. *Sci Rep* **2019**, *9*, 15579.

50. Ichiro S., H. O., Keijiro T., Akihiro Y., Etsuo N., Charmian J. O. Raman scattering study of the interaction of 3-aminopropyltriethoxy silane on silica gel. Time-dependent conformational change of aminopropylsilyl segments. *Vib. Spectros.* **1997**, *14*, 125–132.

51. Sanati, A. M.; Kamari, S.; Ghorbani, F. Application of response surface methodology for optimization of cadmium adsorption from aqueous solutions by Fe₃O₄@SiO₂@APTMS core-shell magnetic nanohybrid. *Surf. Interfaces* **2019**, *17*, 100374.

52. Scandurra, A.; Francesco Indelli, G.; Graziana Spartà, N.; Galliano, F.; Ravesi, S.; Pignataro, S. Low-temperature sintered conductive silver patterns obtained by inkjet printing for plastic electronics. *Surf. Interface Anal.* **2010**, *42*, 1163-1167.

53. Du, J.; Zhao, L.; Zeng, Y.; Zhang, L.; Li, F.; Liu, P.; Liu, C. Comparison of electrical properties between multi-walled carbon nanotube and graphene nanosheet/high density polyethylene composites with a segregated network structure. *Carbon* **2011**, *49*, 1094-1100.

54. Suh, D.; Moon, C. M.; Kim, D.; Baik, S. Ultrahigh Thermal Conductivity of Interface Materials by Silver-Functionalized Carbon Nanotube Phonon Conduits. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 7220-7.

55. Chiang, T. H.; Lin, Y.-C.; Chen, Y.-F.; Chen, E.-Y. Effect of anhydride curing agents, imidazoles, and silver particle sizes on the electrical resistivity and thermal conductivity in the silver adhesives of LED devices. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*.
56. Zulkarnain, M.; Fadzil, M. A.; Mariatti, M.; Azid, I. A. Effects of Silver Microparticles and Nanoparticles on Thermal and Electrical Characteristics of Electrically Conductive Adhesives. *J. Electron. Mater.* **2017**, *46*, 6727-6735.
57. Parker, W. J.; Jenkins, R. J.; Butler, C. P.; Abbott, G. L. Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity. *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 1679-1684.

附錄

純銀塊之熱傳導係數

為了要比較純銀粉與純銀塊的熱擴散數值，特別訂製了與前述章節圓錠相同直徑、厚度分別為 0.9 mm、2.9 mm 以及 4.95 mm 的純銀塊。將各樣品所量測出的熱擴散數值以及比熱，以密度 10.5 g/cm^3 帶入公式⁵⁷：

$$\text{熱傳導數值} = \text{熱擴散數值} \times \text{比熱} \times \text{密度}$$

厚度 0.9 mm 的銀塊所計算出的熱傳導數值為 $321.23 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ；而 2.9 mm 的銀塊計算出的熱傳導數值為 $515.01 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ；4.95 mm 的銀塊計算出的熱傳導數值為 $535.47 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 。

附錄表 1. 不同厚度的銀塊之熱擴散數值、比熱及熱傳導數值比較

Ag thickness (mm)	Thermal diffusivity (mm^2/s)	Specific heat ($\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$)	Thermal conductivity ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)
0.9	133.597	0.229	321.23
2.9	182.337	0.269	515.01
4.95	189.580	0.269	535.47

以不同種類的胺對氧化石墨烯進行鹼處理

除了以銨水合成 GO-Base，本研究也嘗試用二甲胺(dimethylamine)與叔丁胺(tert-Butylamine)合成 GO-Base，合成實驗與用胺水合成的方式相似。

GO-Base (二甲胺)：

取 100 mg 氧化石墨烯分散在 100 mL 去離子水中，配製成濃度為 1 mg/mL 的氧化石墨烯水溶液，將溶液放入 60°C 油浴鍋中加入 2.5 mL 二甲胺反應 12 小時，得到鹼處理後的氧化石墨烯和二甲胺混和物。利用減壓濃縮(濃縮參數：壓力為 29 hPa、水浴鍋溫度為 50°C、約濃縮 40 分鐘)，將多餘二甲胺抽除後，加入約 25 mL 去離子水使溶液濃度維持在 1 mg/mL，即可得到二甲胺處理後的氧化石墨烯水溶液。

GO-Base (叔丁胺)：

取 100 mg 氧化石墨烯分散在 100 mL 去離子水中，配製成濃度為 1 mg/mL 的氧化石墨烯水溶液，將溶液放入 60°C 油浴鍋中加入 1 mL 叔丁胺反應 12 小時，得到鹼處理後的氧化石墨烯和叔丁胺混和物。利用減壓濃縮(濃縮參數：壓力為 29 hPa、水浴鍋溫度為 50°C、約濃縮 40 分鐘)，將多餘叔丁胺抽除後，加入約 25 mL 去離子水使溶液濃度維持在 1 mg/mL，即可得到叔丁胺處理後的氧化石墨烯水溶液。

銨水的實驗的 GO-Base 與銀粉攪拌過程中能夠觀察到由 Ag 變成 Ag@GO-Base 粒子後，粒子慢慢變大顆，但不會無限變大，攪拌完成後粒子也很快就會沉澱下來，留下上層澄清的溶劑。而在二甲胺和叔丁胺的攪拌過程可以感覺出 Ag@GO-Base 粒子的顆粒感較不明顯，沉澱速度也相對較慢，重點是上層液並非澄清無色，而是還留有 GO-Base 的顏色，代表 GO-Base 沒有全部吸覆在銀粒子表面。故以實驗合成的觀察下就能初步判斷出 Ag@GO-Base 是否有合成成功，而二甲胺和叔丁胺實驗不成功的因素可能是氮有接其他碳原子，使胺根不易解離形成正電荷離子。

以不同藥品添加順序合成 Ag@rGO-Base

本篇合成 Ag@GO-Base 是先做好 GO-Base 再和銀粉反應，為了使合成步驟更簡單化和探究銨水是否也會和銀粉作用，於是本文另外設計了兩組實驗，分別是一鍋化以及先加銨水和銀粉作用再加 GO。

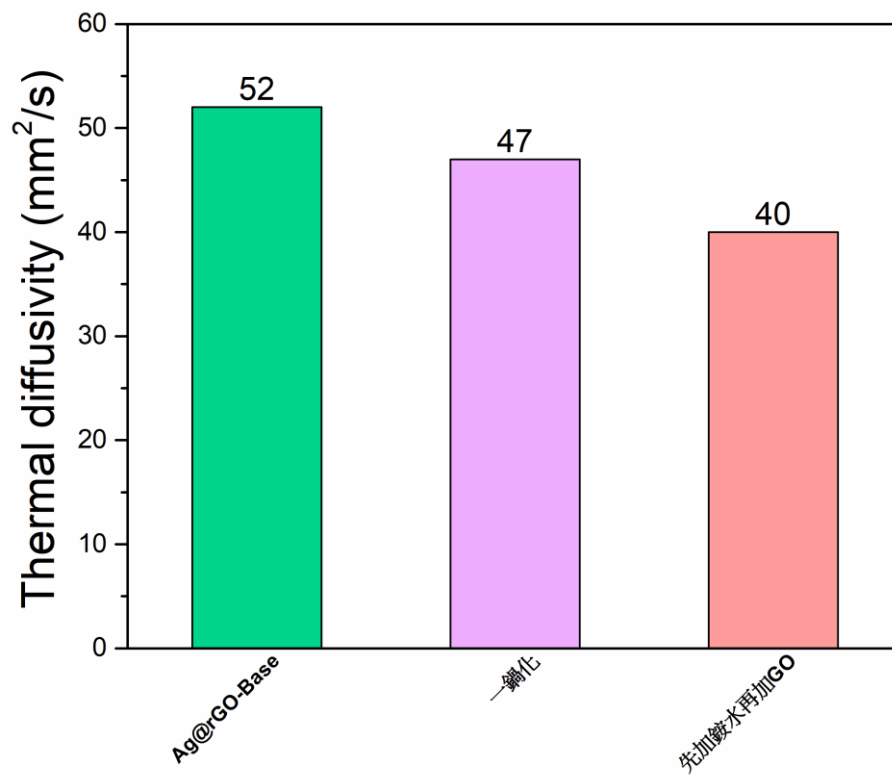
一鍋化：

取 4 g 片狀銀粉均勻分散在 400 mL 無水酒精中，加入 40 mL 氧化石墨烯水溶液(濃度為 1 mg/mL)和 1.4 mL 銨水，常溫下快速攪拌 24 小時。再以去離子水及無水酒精清洗多餘未包覆上的鹼處理後氧化石墨烯，並將產物置於 60°C 烘箱 12 小時使水及溶劑揮發。還原的方法是也是利用高溫鍛燒，鍛燒程序同上述還原 Ag@GO 的步驟。

先加銨水再加 GO：

取 4 g 片狀銀粉均勻分散在 400 mL 無水酒精中，加入 1.4 mL 銨水，常溫下快速攪拌 12 小時，加入 40 mL 氧化石墨烯水溶液(濃度為 1 mg/mL)，常溫下快速攪拌 12 小時。再以去離子水及無水酒精清洗多餘未包覆上的鹼處理後氧化石墨烯，並將產物置於 60°C 烘箱 12 小時使水及溶劑揮發。還原的方法是也是利用高溫鍛燒，鍛燒程序同上述還原 Ag@GO 的步驟。

這兩組實驗過程中可觀察到 Ag@GO-Base 粒子也有變大顆的情形，且粒子沉降速度也不慢，上層液為澄清帶有一點點黑色，表示石墨烯大部分成功吸覆在銀外層。將樣品還原成 rGO 後測量其熱擴散數值，發現數值都比原本的 Ag@rGO-Base 還低。所以有製作導熱效果更好的 Ag@rGO-Base 還是要依照原本的方法去製作。



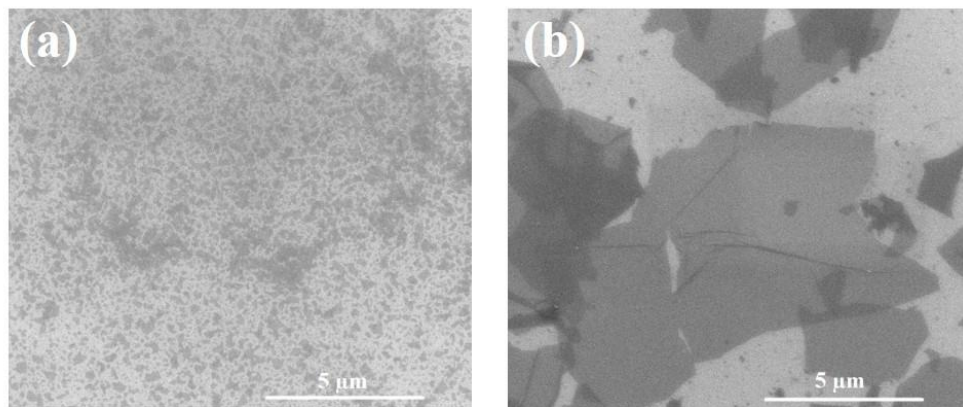
附錄圖 1. 不同藥品添加順序合成 Ag@rGO-Base 的熱擴散係數比較

附錄表 2. 不同藥品添加順序合成 Ag@rGO-Base 之密度、比熱、熱傳導係數

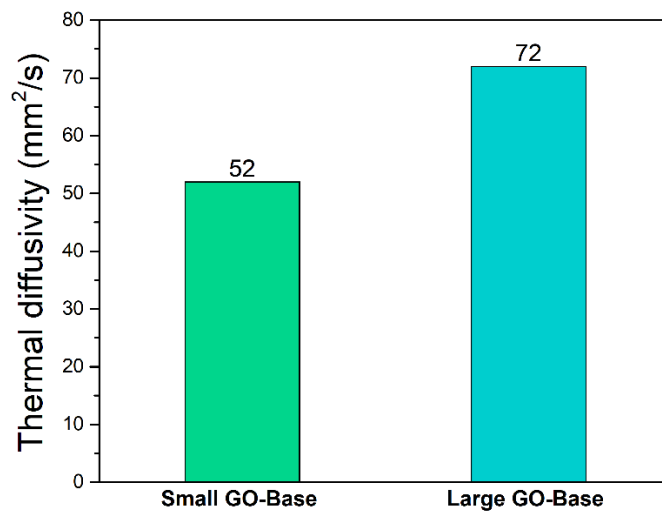
Samples	Density (g/cm ³)	Specific heat (J/g·K)	Thermal diffusivity (mm ² /s)	Thermal Conductivity (W/m·K)
Ag@rGO-Base	9.497	0.231	52.0	114.1
一鍋化	9.379	0.228	47	100.7
先加鉍水再加GO	9.352	0.236	40	88.3

以不同大小 GO-Base 合成 Ag@rGO-Base

本篇合成 Ag@rGO-Base 中 GO-Base 的大小是小於 500 nm(如附錄圖 2 之 a)，若使用較大片的 GO-Base 製作成 Ag@rGO-Base 可能會使熱擴散數值提升，因為石墨烯越大片可能會使導熱效果越好。所以另外以超過 5 μm 較大片的 GO-Base(如附錄圖 2 之 b)去合成 Ag@rGO-Base，熱擴散係數可以從 52 mm^2/s 上升至 72 mm^2/s ，故以較大片石墨烯去包覆銀粉確實會使導熱行為變好。



附錄圖 2. (a)小片 GO-Base (b)大片 GO-Base 之 SEM 圖



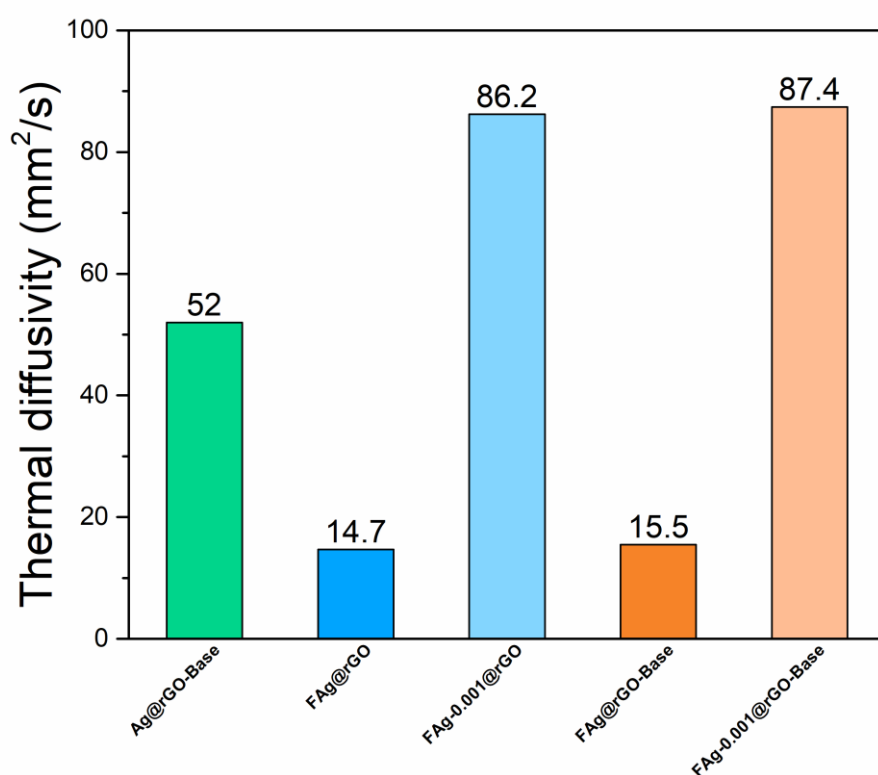
附錄圖 3. 由小片及大片 GO-Base 合成的 Ag@rGO-Base 之熱擴散係數比較

附錄表 3. 由小片及大片 GO-Base 合成的 Ag@rGO-Base 之密度、比熱、熱傳導係數

Samples	Density (g/cm^3)	Specific heat ($\text{J}/\text{g}\cdot\text{K}$)	Thermal diffusivity (mm^2/s)	Thermal Conductivity ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)
Ag@rGO-Base (Ag:GO=100:1)Small	9.497	0.231	52.0	114.1
Ag@rGO-Base (Ag:GO=100:1)Large	9.452	0.247	72.1	168.4

以 FAg-0.001 合成 FAg-0.001@rGO 及 FAg-0.001@rGO-Base

在本文的表 3-2 中顯示 FAg@rGO-Base 相較於 FAg，熱擴散係數是相對上升最多的，而因為 FAg 外 APTMS 過多是造成數據下降的原因，所以有額外利用 APTMS 較少的 FAg-0.001 分別以 GO 和 GO-Base 去包覆並觀察其熱擴散數值的變化。結果如附錄圖 4 所示，若將 FAg 換成 FAg-0.001 確實會使熱擴散數值上升，且數值會比原本最好的 Ag@rGO-Base 還要高上許多。



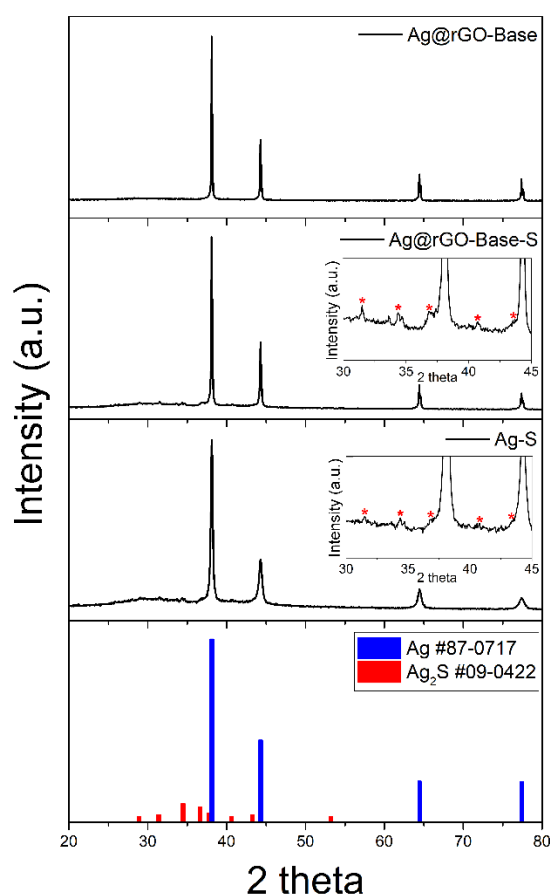
附錄圖 4. FAg-0.001 取代 FAg 後石墨烯包銀的熱擴散數值比較

附錄表 4. FAg-0.001 取代 FAg 後石墨烯包銀之密度、比熱、熱傳導係數

Samples	Density (g/cm ³)	Specific heat (J/g·K)	Thermal diffusivity (mm ² /s)	Thermal Conductivity (W/m·K)
Ag@rGO-Base	9.497	0.231	52.0	114.1
FAg@rGO	8.418	0.248	14.7	30.7
FAg-0.001@rGO	9.523	0.21	86.2	172.4
FAg@rGO-Base	8.78	0.253	15.5	34.4
FAg-0.001@rGO-Base	9.531	0.217	87.4	180.8

硫化測試—檢測 Ag@rGO-Base 石墨烯包覆情形

已得知利用修飾銀粉或是 GO 的方法可以成功做出石墨烯包銀，成品也可使熱傳導行為變好，但石墨烯在銀粉外層的包覆情形只用 SEM 圖像無法完全說明整體包覆效果，所以我們會藉著硫化測試去看石墨烯是否有完全包覆住銀。實驗方法是將 0.0225 g 的硫化鈉加入 30 mL 的去離子水配置成含硫的溶液，再將 0.633 g 的 Ag@rGO-Base 粉末加入上述溶液中攪拌 1.5 小時，攪拌完成會用去離子水清洗產物並抽氣過濾，最後會放入 60°C 烘箱乾燥，代號為 Ag@rGO-Base-S。有另外做一組純銀粉的對照實驗，代號為 Ag-S。測量方式是利用 XRD 去看粉末中是否有硫化銀的出現。結果如附錄圖 5 所示，未經硫化的 Ag@rGO-Base 只出現單純銀的晶格訊號(PDF 87-0717)，而不管是經過硫化後的 Ag 或是 Ag@rGO-Base 都有出現硫化銀的訊號(PDF 09-4022)，表示依照目前的實驗方法所合成出來的 Ag@rGO-Base 並不能使石墨烯完整的包覆住銀粒子。



附錄圖 5. Ag@rGO-Base 和硫化後的 Ag@rGO-Base、Ag 之 XRD 圖