



國立中山大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

National Sun Yat-sen University

Master's Thesis

添加皺褶石墨烯於複合膠體的熱傳導特性研究

**Effect of Crumpled Graphene on the Thermal Conductivity
of Composite Paste**

研究生：湯崴任

Wei-Renn Tang

指導教授：陳軍互 博士

Dr. Chun-Hu Chen

中華民國 111 年 8 月

August 2022



國立中山大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

National Sun Yat-sen University

Master's Thesis

添加皺褶石墨烯於複合膠體的熱傳導特性研究

**Effect of Crumpled Graphene on the Thermal Conductivity
of Composite Paste**

研究生：湯歲任

Wei-Renn Tang

指導教授：陳軍互 博士

Dr. Chun-Hu Chen

中華民國 111 年 8 月

August 2022

論文審定書

國立中山大學研究生學位論文審定書

本校化學系碩士班

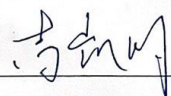
研究生湯歲任（學號：M092020028）所提論文

添加皺褶石墨烯於複合膠體的熱傳導特性研究
Effect of Crumpled Graphene on the Thermal Conductivity of Composite Paste

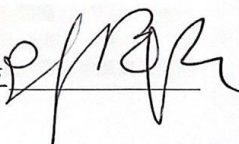
於中華民國 111 年 7 月 7 日經本委員會審查並舉行口試，符合碩士學位論文標準。

學位考試委員簽章：

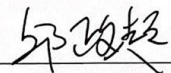
召集人 吉凱明



委員 陳軍互



委員 邱政超

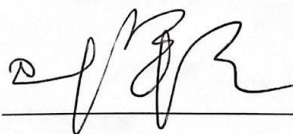


委員

委員

委員

指導教授(陳軍互)



(簽名)

致謝

時間飛快的過去了，碩士班兩年多一點的生活告一個段落，第一次來到中山大學，就發現這裡靠山面海，是個適合做研究的好地點，平時還有猴子相伴。在這裡我學習到了非常多的事情，也受到了相當多的幫助。首先要先感謝我的家人，在這兩年讓我可以無後顧之憂的在此進行研究。接著要感謝陳軍互教授在這兩年間對我的指導，讓我學習到了非常多思考邏輯的方式，以及報告製作的一些技巧，還有與公司開會時應對進退的技巧。在碩士班的第一年，開會的過程中加入了一位從西北大學回來的邱正維教授，感謝他在我的碩士班第一年參與開會，給予我非常多實驗上的意見，以及實驗設計的方式。再來要感謝口試委員邱政超教授以及吉凱明教授在口試時給予我寶貴的意見。

剛進到中山時，對這裡的大樓定位非常混亂，首先要感謝賴佩紋學姊讓我在這裡不慌亂，賴佩紋學姊同時是我在彰師時的學姊，在遙遠的高雄還可以遇到認識的人，真的感到十分親切，並且也要感謝他推薦我加入這間實驗室，才能在短短的兩年內有如此巨大的進步。接著要感謝林巧絃學姊在暑假期間教會我非常多的儀器，以及一些在實驗室的生存小技巧，以及所有與熱傳導相關的知識，並且還帶著我進入勤凱快速的認識了公司的工程師們讓我後續的研究可以順利進行。然後要感謝勤凱公司的曾立婷學姊同時也是陳軍互實驗室畢業的大學姐，感謝學姊對我在實驗上的一切幫助，跟著勤凱做了快兩年的實驗，遇到了很多問題，不管多晚詢問學姊都願意幫忙一起思考問題，或是送樣品過去幫忙操作公司才有的儀器。同時也在我遇到實驗室的事務上之挫折時願意聽我抱怨。

接著感謝劉昀佩學姊，他是我的石墨烯導師，從剛進來學習如何製作氧化石墨烯就是學姊指導的，接著到如何製作皺褶石墨烯，就算學姊自己很忙，忙到每天都要睡在實驗室還是願意花時間教導我各種實驗技巧以及知識。並且在畢業後還留下來當了實驗室的研究助理，與我一起討論實驗遇到的困難，過程中還協助我修訂碩士論文，讓我可以更知道碩士論文到底要怎麼完成。再來要感謝周浚程學長，剛

開始進入勤凱時雖然儀器都學完了，但是難免再一些儀器上使用不太順手，感謝學長非常有耐心的一再教導我每個儀器操作上的小技巧跟重點。並同時也是周末出遊的好夥伴，多遠都可以出發那種出遊夥伴。接著感謝謝佳君學姊，學姊是一個非常厲害的人，在實驗邏輯上的設計，我都覺得非常合理，最厲害的是製作投影片以及海報跟各種報告的技巧，讓我受益良多，並且也在實驗上幫助了我非常多忙，在一開始要回到中山製作曝光顯影銀膠時非常有耐心的帶我到光電系的黃光室，教會我各種注意事項，並協助我考取資格。也在我的實驗遇到困難時幫助一起思考解決問題。並且在我們畢業後還特地從遙遠的北部下高雄一起慶祝我們口試完成。再來要感謝柏壬跟文泰學長，雖然實驗上的分組不同，但是在我實驗遇到困難，提出後也願意聆聽幫忙想中間的問題在哪。真正與兩位學長熟識是在學長們快要畢業前因為疫情分流時，下班後一起到我家煮火鍋以及喝酒就越來越熟了，雖然真的沒有太多實驗上的交集，但有你們才能讓實驗室的氣氛變得更活躍。再來感謝實驗室的博士 Joey，感謝喬伊一起完成 paper 並發表出去，因為他才能這麼順利地發表。

接著感謝與我同屆的許婉筠同學，一起經歷了痛苦的兩年，只有我們兩個人在實驗室的事務上真的非常非常非常的多，壓力也非常非常非常的大，如果只有自己一個人的話可能讀到一半我就也消失了吧。一起經歷了非常多的比賽像是未來科技獎、波蘭及美國發明展，各種年會、碳材料年會，過程都超爆痛苦，但還是一起撐完了。同時也是進食以及出遊好夥伴，雖然一開始很省但後來也被我帶壞跟著到處花錢進食了。接著還要感謝相遇短暫的靖璿，雖然沒有一起在實驗室經歷兩年，但是還是一起努力奮鬥了半年左右，也要感謝你的每次出遊時對於酒精飲品的鼎力相助，還有擔任日常的抱怨對象。再來感謝實驗室博士雅你他(Yanita)，我們修課修到一半突然出現的印尼博士生，感謝他在實驗上的各種想法，以及幫忙搜尋的每一篇我找了好久找不到的文獻，同時也是五元粥好夥伴，及各種出遊進食好夥伴，身為一個博士生，真的有表現出博士班的實力，超爆厲害。

接下來是下一屆的學弟妹，首先是李汪昱學弟，雖然在實驗上不同組，但是還

是感受到你是個在實驗上非常厲害具有邏輯性思考的人，一來沒多久就一個人解決了台塑的計畫，未來發揚光大記得拉我一把~然後同時也是買鞋好夥伴，想買的鞋找不到的鞋，一講完當天晚上你就找到了，真的非常厲害。並且同時你還是扛下了所有薄膜計畫的人，讓我有各種花不完的金費可以使用，真的太厲害啦!!!希望你也可以順利撐完接下來痛苦的一年。接著要感謝陳君豪學弟，在一開始進產學組就被甩了一個實驗要去跟公司報告，並且也分擔了很多實驗上的事情，以及各種再現性實驗，還有皺褶石墨烯的製作，還有我懶惰帶的專題生等，還要兼職聽我的抱怨。雖然你也很慘，但是相信你可以撐完剩下悲慘的一年的。再來是黃睿洋學弟，也是接受了我很多雜事像是皺褶石墨烯的製作，還有懶惰代的專題生等。感謝有你們兩位在石墨烯組讓我的碩士班生活在快要崩潰時可以勉強撐下來。再來要感謝張逸晴學妹，雖然在實驗上也是不同組的沒啥實驗上的交集，但是也是經常到我家煮火鍋的好夥伴以及藏壽司推坑者還有平日逛街進食好夥伴。

再來要感謝專題生，從剛進來的張瑋婷及林郁慈學妹，在我一開始在光電系搗蛋被禁止單獨進入他們的實驗室時，願意花時間幫我過去操作 UV-Ozone，讓我的實驗可以順利進行，並且兩位學妹人也非常好，在我剛進入實驗室時，有實驗上或是儀器操作上的問題也都願意幫忙解答。接著是蔡承翰學弟，也是不同組的學弟，也是在疫情分流的其間變熟的學弟及到我家煮火鍋喝酒的學弟，解決了實驗室很多問題向是幫浦壞掉之類的。感謝你讓實驗室變得更好。接著是林孟瑜學妹也是另一個不同組的學妹，同時也是到我家煮火鍋喝酒的學妹，感謝有你讓實驗室變得更活潑並且拉低實驗室的平均年齡。再來要感謝石墨烯組的學弟，陳孟澤學弟，是個容易激動的人，讓實驗室變得更吵鬧，真的非常吵鬧。然後是湯宜彥學弟，難得遇到一樣姓湯的人，同時也是第一名，有很多有趣的想法跟爛笑話。再來是詹宗翰學弟，開船的學弟、垃圾收藏家。最後是陳冠廷學弟。感謝有你們四位跟著我一起讓石墨烯組的平均年齡大幅下降，並且讓原本偏向死寂的石墨烯組開會過程有了一線生機。然後感謝新進的四位碩零，王映婷學妹及劉彥廷學弟，兩位是石墨烯組新

進的人，也是交接我的實驗的人，接下來的兩年會很辛苦，非常辛苦，只能說登榜，辛苦你們了。李珮瑾學妹及林璟翔學弟，不同組的新進研究生，接下來會很辛苦，加油。

最後要感謝所有在中山大學認識以及幫助過我的人，及勤凱科技股份有限公司的俊瑋工程師、賢德工程師，以及擔任總助教時下面所有的助教們一起完成普化實驗課程。在中山大學的兩年真的非常艱困，是因為有相遇的所有人，才能讓這兩年順利的過關，成功的畢業，謝謝你們。

歲任 湯

2022 年 8 月 於中山大學 化學系

摘要

現今科技產品元件產生的熱能提升，若無法有效排出熱能，則會降低產品的生命週期。因此散熱材料的導熱能力就變得非常重要。碳材料中的石墨烯平面導熱係數高達 5000 W/mK 以上。但此高熱傳導僅在石墨烯之二維平面，不適用於熱介面材料 (TIMs) 各向同性 (isotropic) 需求。因此將石墨烯二維平面轉化成三維皺褶球體，以提升熱導性質為本研究目的。

本研究中將石墨烯以低溫法 (Cold method) 合成三維皺褶球體。藉由 X 光繞射分析儀 (XRD) 證實皺褶球狀石墨烯在二維堆疊訊號被消除。接著以掃描式電子顯微鏡 (SEM) 確認其微觀結構為皺褶球狀。並使用閃光法熱傳導分析儀 (LFA-467) 確認皺褶球狀石墨烯僅添加 1.5 wt% 時，與純樹脂樣品相比熱傳導性質提升了 1.40 倍，然而二維平面石墨烯熱傳導係數幾乎無變化。並在此研究觀察到，皺褶石墨烯高表面積，如僅以手攪，將形成黏土狀的特徵。需使用行星混和機攪拌 8 小時，才可將 3 wt% 皺褶石墨烯均勻混入膠體中，並提升熱傳導係數至 0.16 倍。實際應用在導熱膏中，皺褶球狀石墨烯也可讓熱源溫度由 124.6°C 降低至 96.4°C。同時以皺褶球狀石墨烯與一維線性奈米碳管混摻 (總碳含量 1.5 wt%)，可以有效讓垂直熱傳導係數再進一步提升至 1.74 倍。希望此研究可以對未來在散熱填充料的選擇上有所貢獻。並在此研究中發現，熱傳導性質並無直接與分散性有相關聯，可能有其他機制幫助提升熱傳導尚待發現。

關鍵字:熱傳導、石墨烯、導熱膠、三維皺褶結構、低溫製程

Abstract

The heat generated by the components of high-tech products is a problem of increasing importance. Therefore, improving the thermal conductivity of the heat dissipation material becomes very important. The planar thermal conductivity of graphene, a typical C-base materials is 5000 W/mK or more. However, this high thermal conductivity is limited to the two-dimensional plane of graphene. Thus, graphene is not suitable for application isotropic in thermal interface materials which require isotropic thermal conductivity. Therefore, the two-dimensional plane of graphene is converted into a three-dimensional crumpled structure to improve the thermal conductivity.

In this study, three-dimensional wrinkled spheres were synthesized from graphene by a cold method. X-ray diffraction analysis shows no 2D stacking signal for the sample of crumpled graphene. Then, the microstructure of the sample was confirmed to be crumpled spheres by scanning electron microscope. It was further confirmed that the addition of only 1.5 wt% crumpled spherical graphene improves the thermal conductivity of pure epoxy resin by a factor of 1.40. It was observed that the high surface area features of crumpled graphene composite would form clay-like features if just stirred by hand. After mixing by planet stirrer for 8 hours it can be uniformly mixed then improves the thermal conductivity of composite by 0.16 times. Such an enhancement was also observe in thermal grease, crumpled graphene can reduce the heat source temperature from

124.6°C to 96.4°C. At the same time, mixing crumpled graphene and one-dimensional carbon nanotubes can effectively increase the vertical thermal conductivity to 1.74 times. Research can contribute to the development of heat-dissipating fillers material in the future. It has been found that in this study that the thermal conductivity properties are not directly related to the dispersion of crumpled graphene, and that there may be other mechanisms that needs to be understood torationalize the enhancement in the thermal conductivity .

Key word: Thermal conductivity, Graphene, Thermal conductive adhesive, 3-Dimensional crumpled structure, Cold method process

目錄

論文審定書	i
致謝	ii
摘要	vi
Abstract.....	vii
目錄	ix
圖目錄	xiii
表目錄	xvii
第一章、緒論	1
1.1 研究動機	1
1.2 研究背景	3
1.2.1 石墨烯介紹	3
1.2.2 石墨烯的堆疊限制	3
1.3 文獻回顧提升熱界面材料的熱傳導性質	5
1.3.1 添加有機金屬銀錯合物	5
1.3.2 添加碳材料提升平面熱傳導係數	6
1.3.3 以石墨烯包裹建立垂直熱傳導路徑	9
1.3.4 立體泡沫骨架法形成碳骨架	12
1.3.5 一維線性奈米碳管混摻二維石墨烯片	12
1.3.6 高溫皺褶石墨烯球	14
1.3.7 低溫皺褶石墨烯球	15

1.3.8 石墨烯導熱衣	16
第二章、實驗樣品合成與鑑定方法	17
2.1 實驗藥品	17
2.2 實驗儀器	19
2.2.1 全反射傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier-transform infrared spectroscopy attenuated total reflection)	19
2.2.2 掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscope)	19
2.2.3 X 光繞射分析儀 (X-ray diffraction)	19
2.2.4 拉曼光譜儀 (Raman spectrometer).....	19
2.2.5 熱重分析儀 (Thermogravimetric analysis).....	19
2.2.6 真實密度量測	19
2.2.7 熱擴散係數分析儀—閃光法 (Light flash apparatus) ⁴⁶	20
2.2.8 振實密度	20
2.2.9 比表面積分析儀 (BET).....	20
2.2.10 穿透式電子顯微鏡 (TEM).....	21
2.3 實驗合成	22
2.3.1 PAOM 法之氧化石墨烯 (Graphene Oxide, GO) 合成	22
2.3.2 低溫法之三維皺褶還原氧化石墨烯 (Crumpled Reduced Graphene Oxide, CrGO) 合成	22
2.3.3 樹脂 (epoxy) 基質熱導試片製作.....	22
2.3.4 熱導膏製作	23
第三章、研究結果	24
3.1 皺褶石墨烯材料鑑定	24
3.1.1 拉曼光譜儀 (Raman)	24
3.1.2 掃描式電子顯微鏡 (SEM)	25

3.1.3 傅立葉轉換紅外光譜儀 (FTIR-ATR).....	27
3.1.4 熱重分析儀 (TGA).....	29
3.1.5 X 光繞射儀 (XRD).....	31
3.1.6 振實密度測試 (Tap density).....	33
3.1.7 導電性測試.....	34
3.1.8 導熱性測試.....	35
3.2 分散特性.....	36
3.2.1 液態樹脂中分散特性.....	36
3.2.2 固態樣品中分散特性.....	36
3.2.3 溶劑中分散特性.....	37
3.3 應用性質測試.....	39
3.3.1 熱導係數鑑定 (Thermal conductivity).....	39
3.3.2 樹脂樣品剖面研究.....	41
3.3.3 不同含量皺褶石墨烯熱傳導測試.....	43
3.3.4 額外添加溶劑之不同含量皺褶石墨烯熱傳導測試.....	45
3.3.5 高濃度皺褶石墨烯熱傳導比較.....	46
3.4 導熱材料應用.....	49
3.4.1 導熱膏溫度測試儀器架設及原理.....	49
3.4.2 導熱膏熱傳鑑定儀器結果.....	50
3.5 皺褶石墨烯材料的限制.....	52
3.5.1 皺褶石墨烯比表面積.....	52
3.6 多壁奈米碳管混摻.....	53
3.6.1 多壁奈米碳管分散性.....	53
3.6.2 皺褶石墨烯混摻多壁奈米碳管之熱傳導係數.....	57
3.7 皺褶石墨烯量產測試.....	58

第四章、研究結果討論	60
4.1 石墨烯熱傳導探討	60
4.2 石墨烯混摻奈米碳管熱傳導探討	62
4-3 超音波震盪對皺褶石墨烯影響	64
4-4 不同型態皺褶石墨烯熱傳導探討	65
4-5 富勒烯 (C60) 與皺褶石墨烯球比較	70
4-6 奈米碳棒與奈米碳管比較	71
第五章、結論	72
第六章、參考文獻	73

圖目錄

圖 1-1. 二維石墨烯結構及熱傳導各向異性示意圖。	4
圖 1-2. 不同有機銀含量的膠體 SEM 剖面圖，以矽基板及銅箔將膠體夾在中間 模擬實際元件組成。其中的有機銀含量為 (a) 0 wt.%, (b) 1.75 wt.%, (c) 3.5 wt.%, (d) 7 wt.%.....	6
圖 1-3. (a) 材料合成步驟示意圖。(b) 不同石墨烯濃度下 PVA 複合物之平面及垂 直熱傳導係數柱狀圖。	7
圖 1-4. 在聚乙烯添加不同含量石墨烯組成示意圖。	8
圖 1-5. 在纖維素中不同還原氧化石墨烯含量的平面熱傳導係數以及垂直熱傳導 係數，小圖為垂直熱傳導係數放大圖。	9
圖 1-6. (a) 不同填充料在環氧樹脂膠體中之熱傳導係數 (b) 不同 $\text{SiO}_2@\text{rGO}$ 含量 在樹脂膠體中之熱傳導係數 (c) 石墨烯包裹在二氧化矽球體上之熱傳導路徑 示意圖。	10
圖 1-7. 不同 Ag:rGO 比例的樣品之 SEM 橫截面圖像。(a, b) 純銀樣品 (c, d) Ag:rGOBase=100:5, (e, f) Ag:rGOBase=100:10。(b, d, f) 為 (a, c, e) 放大圖。	11
圖 1-8. 以氧化鋁作為骨架並且支撐起石墨烯建立垂直熱傳導架構示意圖。	12
圖 1-9. 一維奈米碳管與二維片狀石墨烯個別或是混摻於溶劑中照片及堆疊示意 圖。	13
圖 1-10. 高溫法皺褶石墨烯之製程裝置，隨著石墨烯水溶液進入管狀高溫爐溶液 蒸發過程會產生皺褶球體。下圖由左至右分別為在管子不同處蒐集之粉體 SEM 影像。	14
圖 1-11. 低溫法皺褶球生成機制示意圖。	15
圖 1-12. 石墨烯塑崩褲之廣告圖。	16
圖 3-1. 氧化石墨烯 (GO) 及皺褶氧化石墨烯 (CGO) 之 Raman 光譜圖。	24

圖 3-2. (a, b) 還原氧化石墨烯 (rGO) 及 (c, d) 皺褶還原氧化石墨烯 (CrGO) 之 SEM 圖。(b) 及 (d) 為 (a) 及 (c) 的放大圖。.....	26
圖 3-3. 不同還原溫度的皺褶還原氧化石墨烯 FTIR-ATR 圖譜。.....	28
圖 3-4. 氧化石墨烯及皺褶氧化石墨烯之熱重分析圖譜。.....	30
圖 3-5. 不同種類碳材料 XRD 圖譜。.....	32
圖 3-6. 皺褶還原氧化石墨烯及還原氧化石墨烯之振時密度樣品圖。.....	33
圖 3-7. 電阻量測裝置架設。.....	34
圖 3-8. 皺褶石墨烯及還原氧化石墨烯之粉體 IR camera 熱傳導測試結果。.....	35
圖 3-9. 圖左為一般還原氧化石墨烯分散於樹脂膠體中之結果，圖右為皺褶還原氧化石墨烯分散於樹脂膠體中之結果。.....	37
圖 3-10. (a) 為空白樹脂樣品固化後之照片 (b) 為一般還原氧化石墨烯分散於樹脂後固化之照片 (C) 皺褶還原氧化石墨烯分散於樹脂後固化之照片。.....	38
圖 3-11. 不同濃度皺褶石墨烯在不同種類溶劑中分散測試 (a) 0.3 mg/mL (b) 0.03 mg/mL。.....	38
圖 3-12. 添加不同種類碳材料之固化樹脂樣品熱傳導係數柱狀圖。其中之照片為對應之柱狀圖檢測樣品，圖上之紅圈表示石墨烯團聚無法分散。.....	40
圖 3-13. (a) 樹脂空白樣品冷凍碎裂 SEM 斷裂面 (b) 樹脂空白樣品冷凍碎裂斷裂面隨機取 12 個點進行拉曼光譜儀測試結果 (c) 含有皺褶石墨烯之樹脂樣品冷凍碎裂 SEM 斷裂面 (d) 含有皺褶石墨烯之樹脂樣品冷凍碎裂斷裂面隨機取 12 個點進行拉曼光譜儀測試結果 (e) 含有一般石墨烯之樹脂樣品冷凍碎裂 SEM 斷裂面 (f) 含有一般石墨烯之樹脂樣品冷凍碎裂斷裂面隨機取 12 個點進行拉曼光譜儀測試結果。拉曼測試之點位如圖框所示。.....	42
圖 3-14. 不同含量皺褶石墨烯熱傳導式片之熱傳導係數。.....	43
圖 3-15. 不同含量皺褶石墨烯膠體放置一元銅幣示意圖。.....	44
圖 3-16. 不同含量皺褶石墨烯之熱傳導係數圖(額外添加溶劑)。.....	45

圖 3-17. 行星式攪拌機混和之 3 wt% 樹脂樣品不同攪拌時間下之光學照片。..	47
圖 3-18. 不同攪拌時間與黏度關係圖。	48
圖 3-19. 無添加溶劑下僅使用行星式攪拌機均勻化之熱傳導係數柱狀圖。	48
圖 3-20. 熱介面材料測試裝置示意圖。	49
圖 3-21. (a) 不同種類碳材料製作之熱介面材料照片 (b) 使用裝置測試出之熱傳 導溫度結果。	51
圖 3-22. 皺褶還原氧化石墨烯及多壁奈米碳管以不同比例混摻後加入酒精中分散 性測試照片。由左而右 CrGO : MWCNT 之重量比例分別為 1:0、9:1、5:5、 1:9、0:1。	55
圖 3-23. MWCNT : Crumpled rGO 重量比例 = (a) 9:1 (b) 5:5 (c) 1:9 (d) 1:0 (e) 0:1 之 SEM 圖 (f) MWCNT : Crumpled rGO 之重量比為 1:9 之穿透式電子顯微 鏡圖譜，結果顯示在適當比例下，皺褶石墨烯對多壁奈米碳管具有良好分散 性。	56
圖 3-24 不同碳材料添加入樹脂後之熱傳導係數柱狀圖。	57
圖 3-25. 棚板式冷凍乾燥設備機台照片。	58
圖 3-26. 量產皺褶石墨烯 SEM 圖 (a) 為成功量產之皺褶球石墨烯 (b) 為其放大 圖。	59
圖 3-27. 機台量產及實驗室手作皺褶還原氧化石墨烯 XRD 圖譜。	59
圖 4-1. 石墨烯包裹銀片製成之銀膠不均勻圖。	61
圖 4-2. 石墨烯凡德瓦作用力面積示意圖。	61
圖 4-3. 二維奈米片石墨烯混摻多壁奈米碳管分散圖及內部組成示意圖。	62
圖 4-4. 0.1 wt% CrGO 分散於甲苯中沉降實驗照片。	63
圖 4-5. (a) 將皺褶石墨烯分散於酒精溶劑中超音波震盪 40 min 後旋轉塗佈之照片 (b) 將皺褶石墨烯添加入水中超音波震盪 40 min 後靜置 3 hr 照片。	64
圖 4-6. 皺褶石墨烯加入水中超音波震盪 40 min 後在乾燥之 SEM 圖，紅圈處仍	

具有皺褶結構。	65
圖 4-7. 皺褶石墨烯分散於溶劑中超音波震盪不同時間之 SEM 圖 (a) 0 min (b) 1 min (c) 5 min (d) 10 min (e) 40 min (f) 120 min。	66
圖 4-8. 不同超音波震盪時間石墨烯樹脂樣品熱傳導係數柱狀圖。	67
圖 4-9. 不同粒徑大小及混摻粒徑大小之熱傳導係數柱狀圖。	68
圖 4-10. 不同濃度氧化石墨烯溶液做出之皺褶石墨烯樹脂熱傳導係數測試結果。	69
圖 4-11. 富勒烯之粒徑分析結果。	70
圖 4-12. 奈米碳棒之掃描電子顯微鏡圖。	71

表目錄

表 3-1. 還原氧化石墨烯及皺褶還原氧化石墨烯之振實密度結果。	33
表 3-2. 石墨烯電阻值量測結果。	34
表 3-3. IR camera 熱傳導測試溫度。	35
表 3-4. 還原氧化石墨烯及皺褶還原氧化石墨烯之比表面積結果。	52

第一章、緒論

1.1 研究動機

隨著科技不斷進步，電子產品中的元件做得越來越小，同時也追求更加快速以及強大的效能。像是手機或是平板...等等產品，在追求更小更快速的過程所產生出的熱更多。如果無法快速將這些熱能排散，將會對電子產品造成損害，使產品使用壽命降低，這也是現代電子產品所必須接受的一個挑戰^{1, 2}。因此高導熱材料的研發就變得非常重要。導熱材料像是導電膠 (Electrically conductive adhesives, ECAs)³ 或是熱介面材料 (Thermal interface materials, TIMs)⁴⁻⁶ 皆必須有良好的垂直導熱特性才有辦法將元件產生出之熱有效傳遞，藉此延長電子產品的生命週期。

此類電子元件中的導熱材料主要成分為導熱填料以及基質材料。其中的基質材料通常為高分子樹脂或是矽氧烷，目的為將其中的填充料接合，並同時提供附著力。但基質材料的導熱效果不佳。所以此類導熱材料主要是由當中的填料建立起良好的 Z 軸熱傳導路徑，使熱可以有效被傳遞並排散⁷。

碳材料中的石墨烯是公認導熱係數極高之物質，其可藉由聲子 (phonon) 進行熱傳導³。相較於純銀的 429 W/mK⁸、純銅的 400 W/mK⁹。其平面導熱係數可以高達 5000 W/mK 以上^{3, 4, 10-12}。但石墨烯超高導熱性質僅限於石墨烯的二維平面之間。片與片之間的熱傳導係數僅 5.5 W/mK^{12, 13}。由於石墨烯具有大面積的共價網狀苯環，使其片與片之間具有凡德瓦作用力¹⁴⁻¹⁶，此凡德瓦爾作用力強度又不至於生成共價鍵，剛好卡在一個中間值，無法形成類似共價鍵的高熱傳導結構¹⁷。因此在傳遞熱上沒有辦法有效建立起垂直的 Z 軸熱傳導網絡。所以消除此片與片之間的凡德瓦作用力，並且將此二維高導熱平面轉換成三維導熱路徑是非常的重要。

在實際應用中，因為石墨烯之凡德瓦作用力，導致其極易自行堆疊，並且難以分離。此堆疊使石墨烯分散不佳，同時因為二維結構熱傳導上各向異性，造成就算添加含量大於 10 wt% 仍然無法有效提升垂直熱傳導，使之難以應用¹⁸。

在本篇研究當中，以實驗室先前昀佩學姊所發明的低溫製程¹⁹，將二維堆疊平面石墨烯轉化為三維立體皺褶球狀石墨烯。將其加入基質中探討對於樹脂以及矽氧烷的熱傳導性質的提升。希望藉此方法成功建立在樹脂以及熱介面材料中之 Z 軸熱傳導路徑，以提升熱傳導性質。因為球狀結構以點對點使接觸面積極小化的特性，有效防止石墨烯再次團聚，可以幫助膠體中分散²⁰。因此合成一種具有三維皺褶球狀的結構，就可以同時改善其自身堆疊並且達到在熱傳導上各向同性 (isotropic)。此研究中之研究動機即為藉由添加低含量的三維皺褶還原氧化石墨烯，解決先前二維石墨烯因為自身堆疊，無法有效提升的 Z 軸熱傳導係數的問題。並於研究結果中有發現在樹脂 (Epoxy) 體系中，分散性並非直接決定熱傳導性質的因素。

1.2 研究背景

1.2.1 石墨烯介紹

石墨烯是一種碳原子以 sp^2 混成軌域所形成的二維結構。並且具有非常良好的導熱特性，導熱係數可以高達 5300 W/mK。因此在導熱材料領域有眾多研究^{3, 14, 21-29}。並且石墨烯有非常多種存在的形式，像是零維的富勒烯³⁰、一維的單壁奈米碳管³¹、雙壁奈米碳管³²、多壁奈米碳管³³、二維的片狀石墨烯³⁴、三維的皺褶石墨烯³⁵。當中的一維奈米碳管因線性的結構，能作為一種非常具有潛力的熱傳導填充料¹³。卻也因為碳管的線性特徵，導致奈米碳管非常容易纏繞成類毛線球的型態，而無法分散難以展現出其良好的熱傳導特性^{36, 37}。而二維的片狀石墨烯也在平面熱導上具有非常良好的應用³⁸。因二維石墨烯無缺陷的共振六圓環，使熱能可以藉由電子以及聲子 (phonon) 傳遞¹¹。而三維的皺褶石墨烯則可以將石墨烯良好的熱導性能由原本的各向異性 (anisotropic)³⁹ 轉化為各向同性 (isotropic)。

1.2.2 石墨烯的堆疊限制

石墨烯因為類似苯環的共價網狀結構，具有非常強的凡德瓦作用力。此作用力來自於其中的 π - π 軌域作用，並且面積正比於凡德瓦力，使得石墨烯非常容易自身堆積³，無法有效分散於基質材料如樹脂、矽氧烷中。因此在應用上受到限制。像是因為片狀石墨烯堆疊，使得優異的 XY 軸導熱平面無法有效被應用(如圖 1-1)。減少二維的堆疊結構就變成一個必須要解決的問題。在先前的研究中，如何將此作用力消除。William S. Hummers Jr. 發現⁴⁰，將 H_2SO_4 與 $NaNO_3$ 及石墨片混和，濃硫酸可作為插層劑，能有效將石墨片間的堆疊撐開，後續以硝酸鈉將石墨表面氧化生成各種含氧官能基，並添加過錳酸鉀使其完全氧化。再加入水反應使其剝離成單層氧化石墨烯，藉化學剝離法減弱石墨之間的堆疊進而生成氧化石墨烯。但此方法因氧化不完全容易失敗且耗時。在我們實驗室先前的研究中發現一種預酸

處理法 (Preformed Acidic Oxidizing Medium , PAOM)⁴¹，改變了加入的藥品順序。一開始先將 H_2SO_4 和 KMnO_4 混和均勻後，形成強氧化試劑 Mn_2O_7 再添加石墨使其氧化。與哈默法相比，PAOM 法可以加速氧化劑的擴散速率，使氧化反應更快更完全，因此有效的提升了成功率及合成的速度。在本篇研究中所使用的氧化石墨烯皆會以此方法來製作。

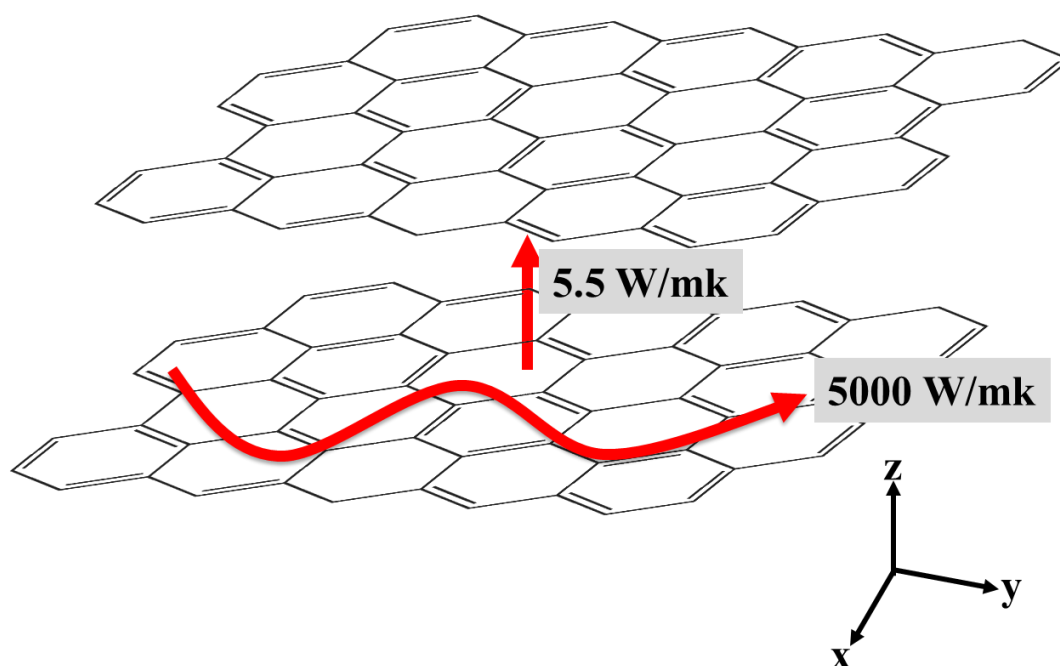


圖 1-1. 二維石墨烯結構及熱傳導各向異性示意圖。⁴²

1.3 文獻回顧提升熱界面材料的熱傳導性質

在 5G 高科技世代，科技產品元件對於熱傳導的需求日漸提升。因此開發高導熱填料是一件非常重要的事情。並且當中的 Z 軸垂直熱傳導更是大家一直追求的。因有良好的熱傳導網絡建立起 Z 軸熱傳導路徑。才能有效將元件所產生的熱向上傳遞給散熱裝置³⁷，而提升 Z 軸熱傳導的方式有以下幾種。

1.3.1 添加有機金屬銀錯合物

我們實驗室先前的曾立婷學姊以添加有機銀錯合物 (Silver-Organic Complex, SOC) 的方式，在片狀銀粉中建立起熱傳導網絡。在尚未添加有機銀錯合物時，其熱傳導係數因高分子樹脂的關係僅有 0.8 W/mK。在添加了 1.75 wt% 有機銀後，其熱傳導係數可以增加到 1.9 W/mK，並且可以進一步提升至 2.2 及 4.7 W/mK 僅需將有機銀的占比上升至 3.5 或是 7 wt%。

在這個研究中是藉由膠體在固化的升溫過程，添加的有機銀錯合物會同時熱裂解，因而產生出奈米尺度的小顆銀粉，並且填補了原本片狀銀粉中間未連接起來的路徑。當銀粉與銀粉之間的低熱導樹脂層，被生成的奈米銀給填補，並且燒結形成連續的熱傳導路徑後。(如圖 1-2) 就可以有效生成 Z 軸高導熱的純銀通道。因此可以讓導熱係數產生顯著的提升⁴。

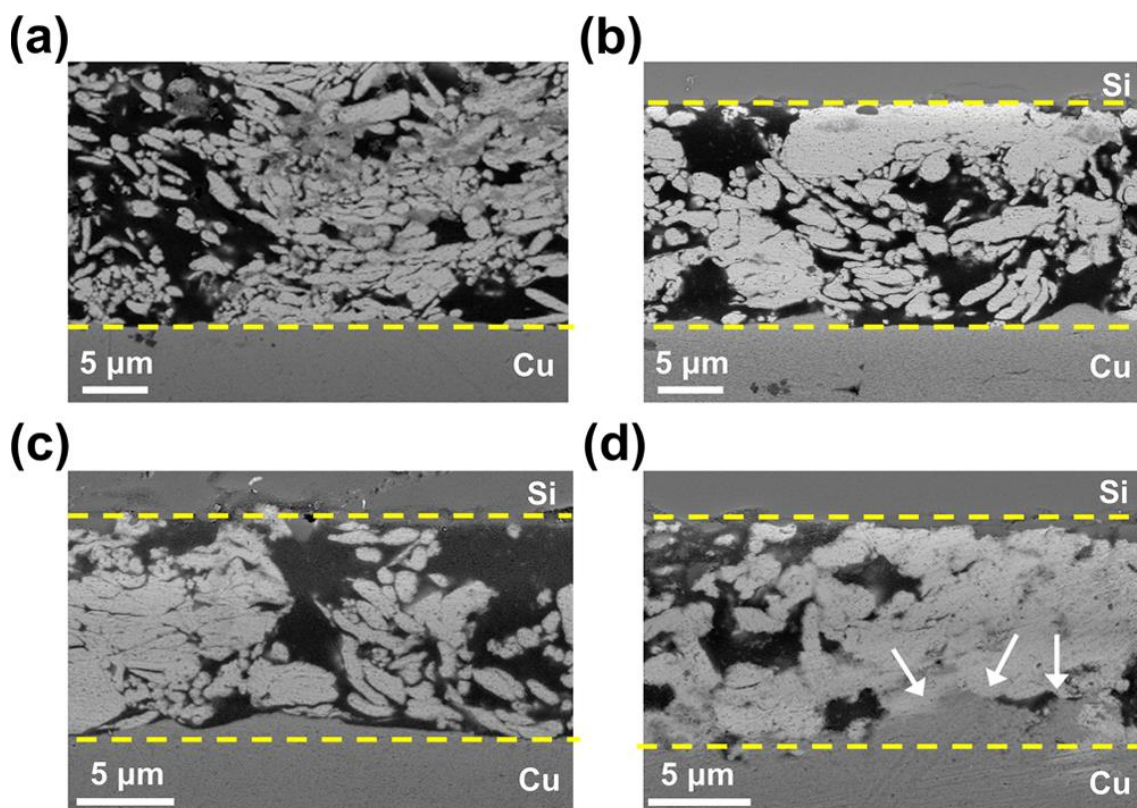
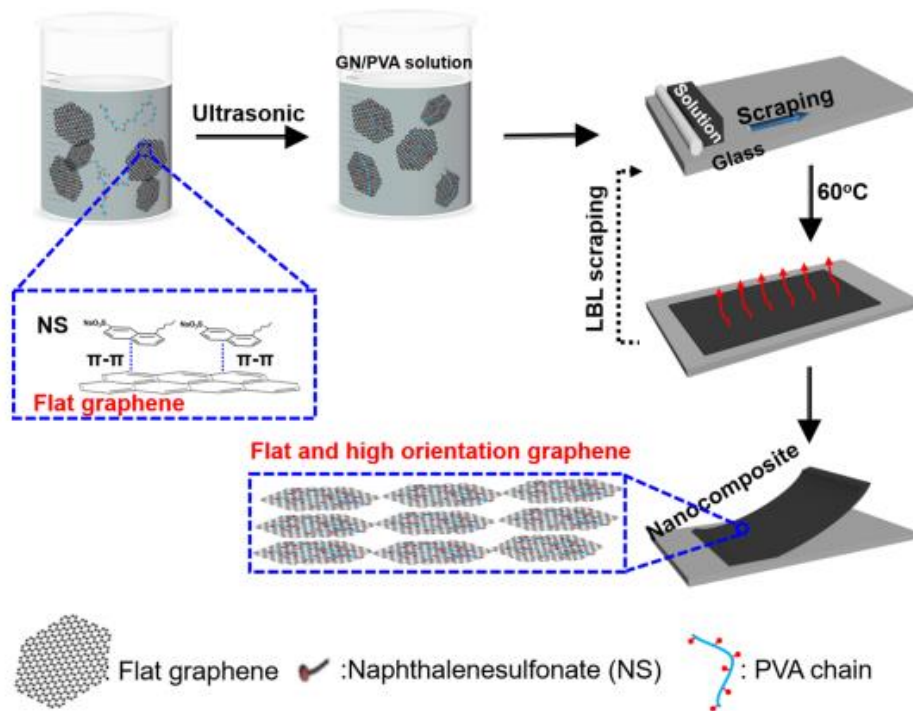


圖 1-2. 不同有機銀含量的膠體 SEM 剖面圖，以矽基板及銅箔將膠體夾在中間模擬實際元件組成⁴。其中的有機銀含量為 (a) 0 wt.%, (b) 1.75 wt.%, (c) 3.5 wt.%, (d) 7 wt.%

1.3.2 添加碳材料提升平面熱傳導係數

Yongmei Ma 的研究團隊將 10 wt% 石墨烯添加入 PVA 中，並且以萘磺酸鹽與 PVA 形成鍵結後，藉由萘磺酸鹽上的苯環與石墨烯之間產生凡德瓦力藉此生成石墨烯以及 PVA 之間的熱傳導連結(如圖 1-3(a))，圖 1-3(b) 顯示使熱傳導係數在平面上提升至 13.6 W/mK，而其垂直熱傳導卻僅僅提升至 0.6 W/mK。由此結果可以得知石墨烯在並未建立起垂直的各向同性結構時，需要較高的含量才有辦法提升熱傳導。⁴³

(a)



(b)

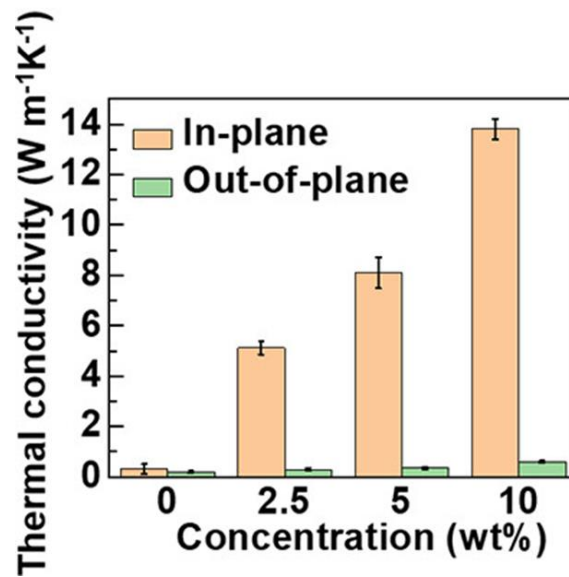


圖 1-3. (a) 材料合成步驟示意圖。(b) 不同石墨烯濃度下 PVA 複合物之平面及垂直熱傳導係數柱狀圖⁴³。

Qiuyu Zhang 的研究團隊以球磨的方式製備出石墨烯奈米片，並且在添加重量百分比為 40 wt% 時，讓超高分子量的聚乙烯複合材料之熱傳導係數由 0.5 W/mK 提升至 4.6 W/mK，提升了約 9 倍。熱傳導的上升是因為在基質聚乙烯中添加入了超高含量的奈米石墨烯片，因此可以有效的讓複合材料中的碳材料連接起來，進而提升其熱傳導係數。(如圖 1-4)³⁸

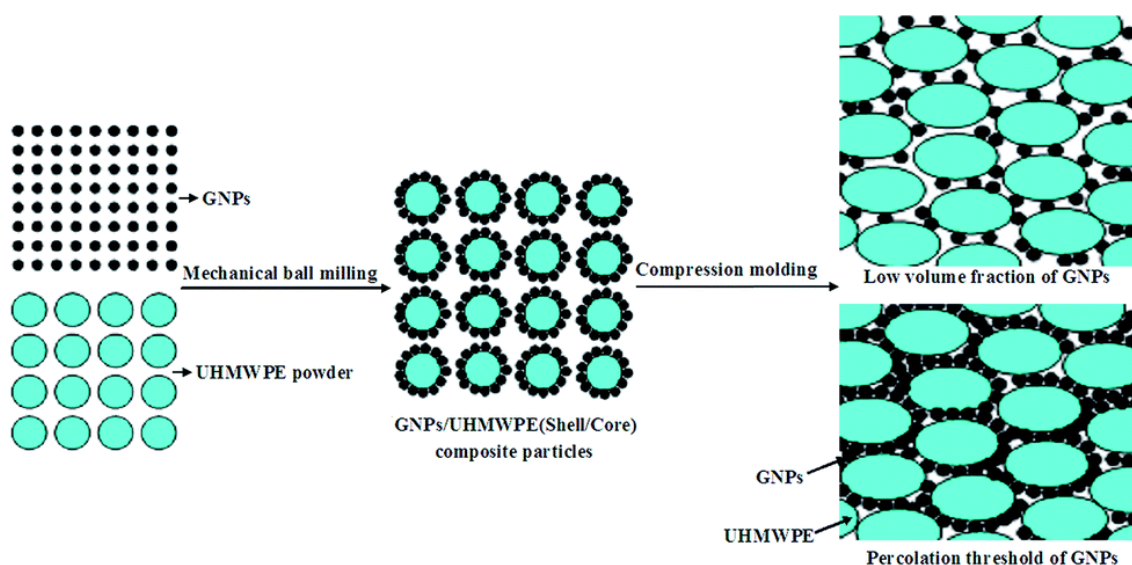


圖 1-4. 在聚乙烯添加不同含量石墨烯組成示意圖³⁸。

Qiang Fu 的研究團隊在此研究於纖維素中共添加了 50 wt% 的還原氧化石墨烯，合成出了具有高平面導熱特性的電磁屏蔽材料，發現到其在平面熱傳導係數提升至 7.3 W/mK，但其 Z 軸垂直熱傳導係數僅僅只有 0.13 W/mK，由此研究可以得知添加了高含量的石墨烯僅能改善平面熱傳導，然而因石墨烯本身分散性不佳的問題反而導致了 Z 軸垂直熱傳導係數下降的結果(如圖 1-5)⁴⁴。

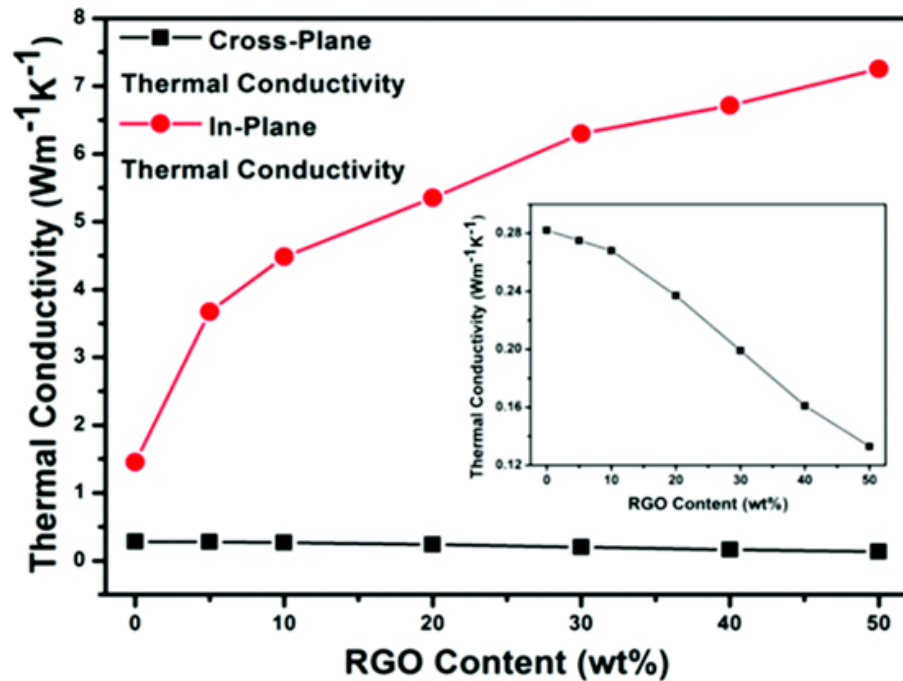


圖 1-5. 在纖維素中不同還原氧化石墨烯含量的平面熱傳導係數以及垂直熱傳導係數，小圖為垂直熱傳導係數放大圖⁴⁴。

基於以上結果可以發現藉由添加非常大量的石墨烯確實有效提升熱傳導係數。但是如果無法解決石墨烯的堆疊，是無法建立有效的 Z 軸垂直熱傳導路徑。大多文獻發表的研究成果之熱傳導係數提升僅限於平面。因此如何製作出一種建立垂直熱傳導提升熱傳導係數的材料就變得非常重要。

1.3.3 以石墨烯包裹建立垂直熱傳導路徑

Rong Sun 等人的研究團隊將石墨烯包裹在 SiO₂ 外，如圖 1-6 藉由此種方法阻止石墨烯自身堆疊，相較於沒有包裹的 SiO₂ 膠體熱傳導為 0.225 W/mK，將石墨烯包裹於外層後，可以有效讓垂直熱傳導提升至 0.452 W/mK。這一類將石墨烯包裹在粒子外層的方法可以有效阻止石墨烯層與層之間的堆疊，讓其成功分散在填充料表面，以此建立 Z 軸熱傳導提升熱傳導係數²⁴。

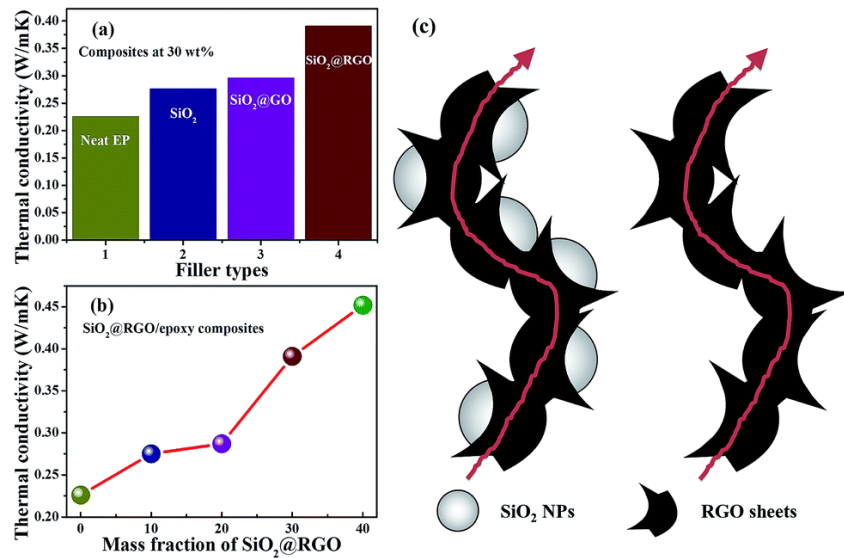


圖 1-6. (a) 不同填充料在環氧樹脂膠體中之熱傳導係數 (b) 不同 SiO₂@rGO 含量在樹脂膠體中之熱傳導係數 (c) 石墨烯包裹在二氧化矽球體上之熱傳導路徑示意圖²⁴。

而我們實驗室先前的巧絃學姊以石墨烯包裹中心材料的研究中，證實藉由正負電荷吸引力所製作出之石墨烯包裹銀片，能夠以聲子和電子進行熱傳導。並且發現銀粉與石墨烯的重量比例為 100:5 時，可以將垂直熱擴散係數由純銀粉的 43.8 mm²/s 提升至 115.8 mm²/s，共提升了 2.64 倍。然而物理混和銀粉及石墨烯之熱擴散係數僅為 27.4 mm²/s，直接混和會因為石墨烯與石墨烯之間自身的堆疊，並且銀粉與銀粉自身團聚，因此在整體複合材料中形成了大量石墨烯片與片之間不佳的熱傳導路徑，所以導致了熱傳導係數下降的結果。而石墨烯包裹在銀片上除了有效阻止石墨烯自身的堆疊，還能均勻分散石墨烯於銀粉表面，同時以銀粉作為骨架建立起 Z 軸熱傳導路徑，因此與物理混和相比熱擴散有明顯的上升。

在此研究中也探討了不同石墨烯含量對於熱擴散的影響，將重量比例調整為 100:10 時，經由 SEM 剖面圖 1-7(e, f) 會發現，由於石墨烯的含量過高，導致了石墨烯有自身堆疊的行為出現，使得熱擴散係數降為 6.9 mm²/s。而重量比例為 100:5 時(圖 1-7(c, d))，在此適當之比例下，SEM 剖面圖會觀察到石墨烯良好的包覆在銀片表面並且並無石墨烯自身堆疊的現象，同時熱擴散係數也提升至 115.8

mm^2/s 。該研究說明了應該避免局部石墨烯團聚，以實現有效的熱傳導通道³。但是使用將石墨烯包裹在中心填料上的方法所製作出來的導熱材料，卻會因為中心金屬或是粒子的密度與基質樹脂有不匹配的問題，使其無法均勻分散在膠體中，導致分層的現象，所以應用上會受到限制。因此製作一種較無密度差異的高導熱材料就變得非常重要。

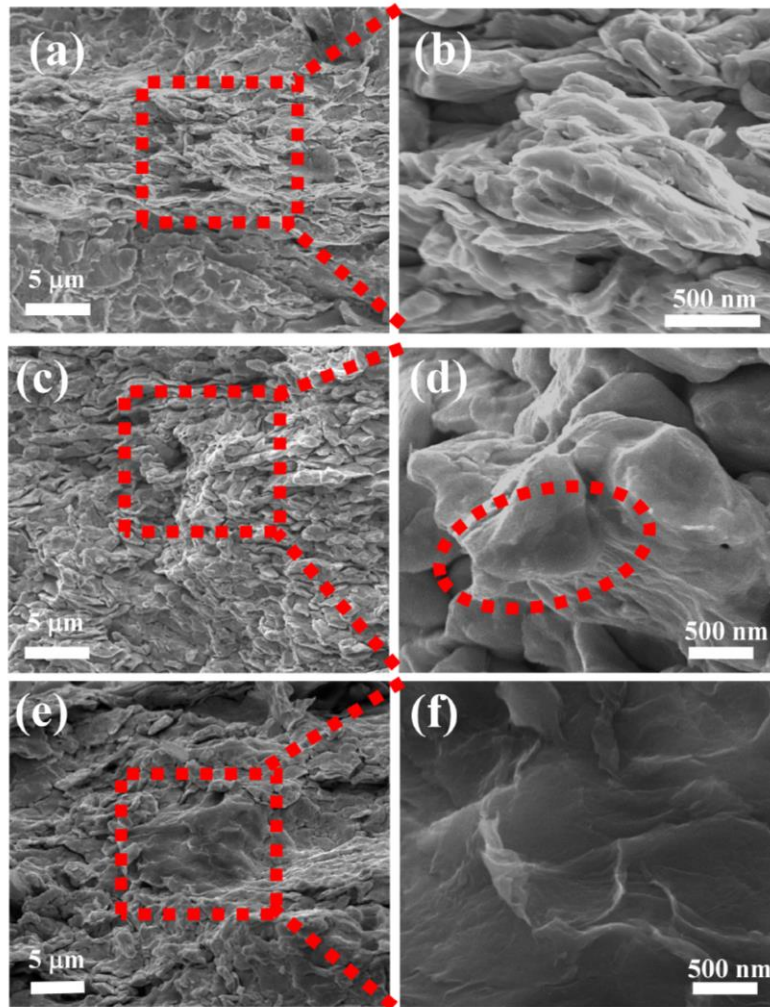


圖 1-7. 不同 Ag:rGO 比例的樣品之 SEM 橫截面圖像。(a, b) 純銀樣品 (c, d) Ag:rGOBase=100:5, (e, f) Ag:rGOBase=100:10。(b, d, f) 為 (a, c, e) 放大圖³。

1.3.4 立體泡沫骨架法形成碳骨架

Jinhong Yu 的研究團隊為了解決 Z 軸熱傳導不好的問題，首先將氧化鋁顆粒與石墨烯混和後先形成一種立體泡沫骨架。(如圖 1-8) 接著在浸入樹脂液中，並且在真空除泡後進行熱固化，以此方法獲得垂直的熱傳導路徑。並且成功讓垂直熱傳導係數提升到 13.3 W/mK ，同時平行方向熱傳導可以增加到 33.4 W/mK 。如未先建立起碳骨架的方式直接將石墨烯混入熱傳導所得數值僅有 1.73 W/mK 。於本篇研究中並未針對石墨烯本身的分散進行探討，我認為此材料仍然有堆疊的現象。雖然這種方法可以有效地建立起垂直熱傳導路徑，但是其製作過程繁瑣，且非常不符合目前科技產業的封裝製程。目前的做法是製成一種均勻的膠體後，以點的方式或是塗佈於需要的位置，因此這篇文獻所創立之方法較難以實際應用²³。

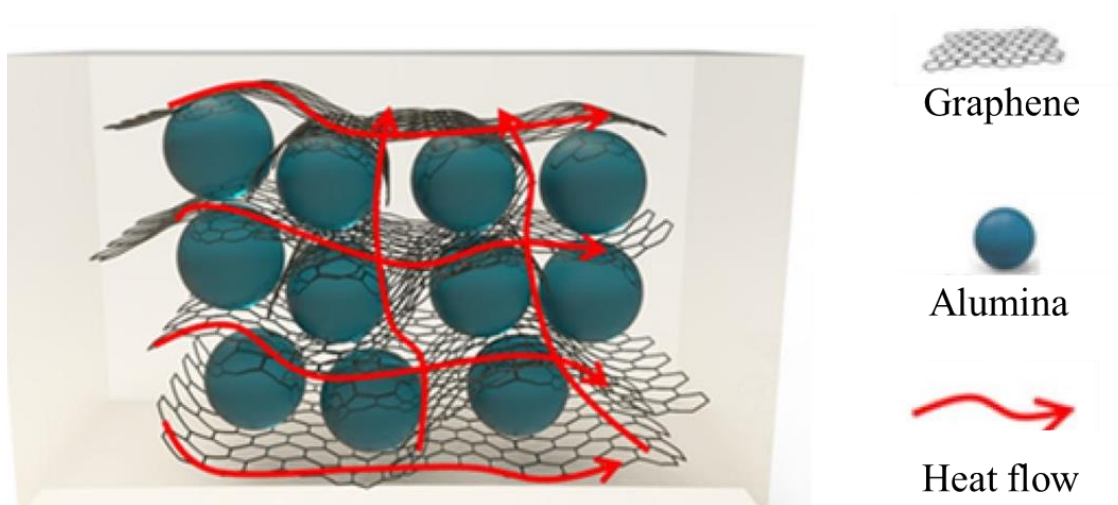


圖 1-8. 以氧化鋁作為骨架並且支撐起石墨烯建立垂直熱傳導架構示意圖²³。

1.3.5 一維線性奈米碳管混摻二維石墨烯片

Chen-Chi M.Ma 研究團隊將二維奈米片狀石墨烯及一維多壁奈米碳管混摻，藉由將長條彎曲的線狀結構與片狀石墨烯連接起來並且抑制石墨烯本身的團聚。(如圖 1-9) 首先在奈米碳管的表面添加分散劑，使其具有良好的分散性，並作為梁

柱支撐起片狀石墨烯，建立起 Z 軸垂直熱傳導路徑。藉由均勻的碳填充料還能增強環氧樹脂的整體機械強度。如圖 1-9 可以發現僅有二維片狀石墨烯時，會產生自行堆疊並且沉降的現象。而僅有奈米碳管也是會因為線性特徵，導致其團聚成類毛線球體後沉降。當兩者混摻在一起，則可以有效建立起立體骨架，使石墨烯沉降情形趨緩。在此研究中於奈米碳管上使用胺類分散劑，雖分散劑可以有效幫助碳管分散，但是卻會複雜化體系⁴⁵。

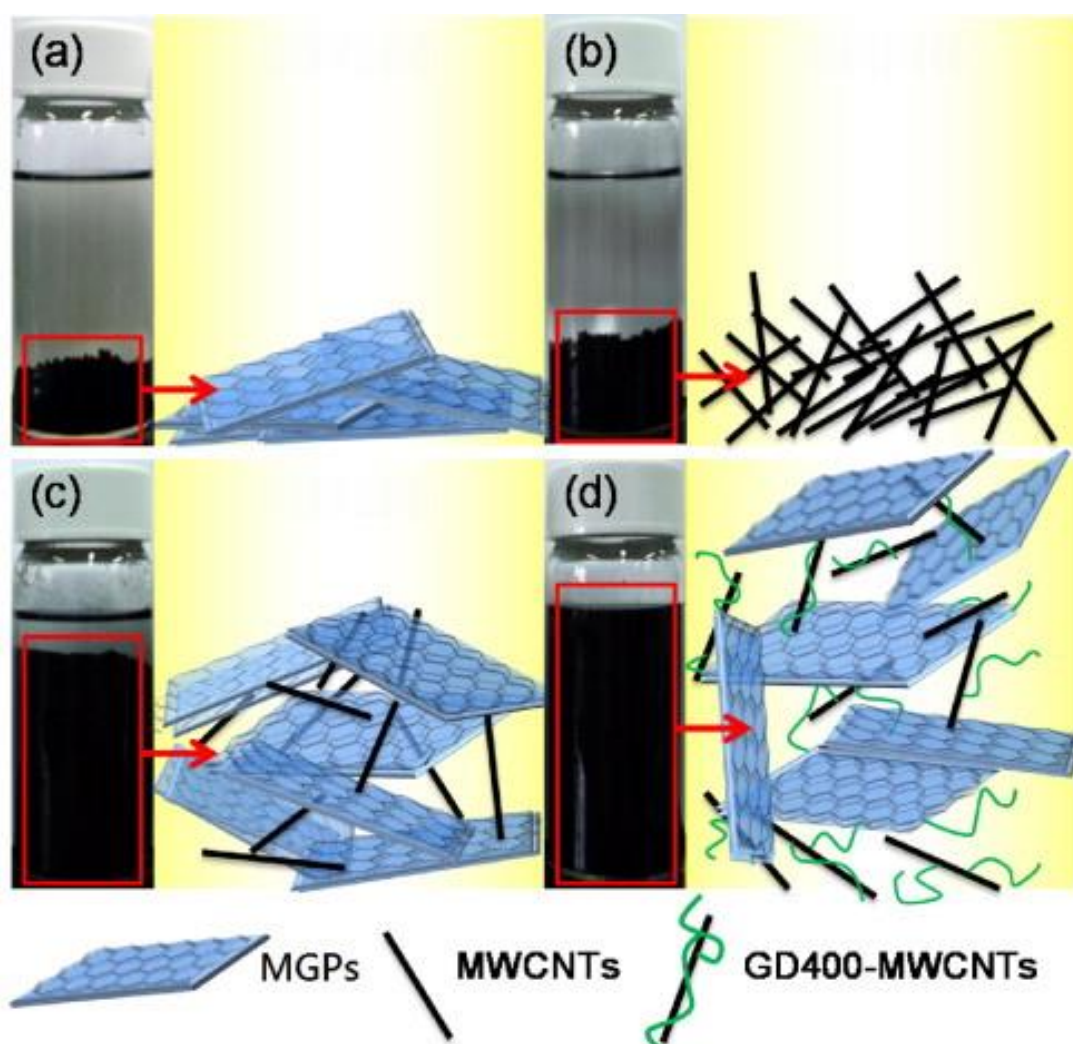


圖 1-9. 一維奈米碳管與二維片狀石墨烯個別或是混摻於溶劑中照片及堆疊示意圖⁴⁵。

1.3.6 高溫皺褶石墨烯球

Jiaxing Huang 研究團隊使用一種藉由毛細現象將 2D 石墨烯形成皺褶石墨烯球之方法，先配置氧化石墨烯水溶液，並以超音波霧化器生成微粒，再經由載流氣體吹入管狀高溫爐進行加熱。在升溫的過程中溶劑的揮發會產生內聚力，將氧化石墨烯向中心擠壓。最終乾燥後會獲得亞微米尺寸的皺褶石墨烯球體。(如圖 1-10) 其皺褶處藉由片之間的 π - π 凡德瓦作用力緊密折再一起，因此球體結構不會展開或是塌陷。並且球狀的特性使其在乾燥粉體或者是在溶液狀態下皆不易再次團聚，在添加入溶劑後可以再次分散。並且與片狀石墨烯相比較，球狀皺褶石墨烯具有更高的表面積。此研究中也發現可以藉由調整石墨烯水溶液的濃度，來控制石墨烯球體的粒徑³⁵。

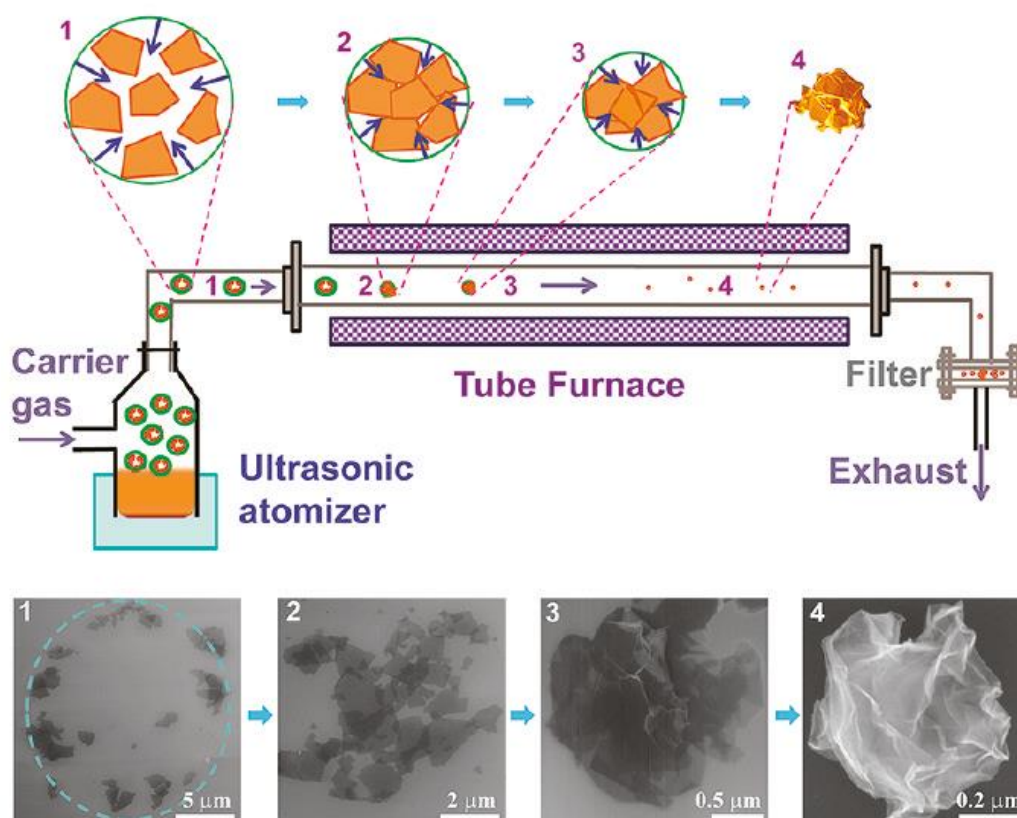


圖 1-10. 高溫法皺褶石墨烯之製程裝置，隨著石墨烯水溶液進入管狀高溫爐溶液蒸發過程會產生皺褶球體。下圖由左至右分別為在管子不同處蒐集之粉體 SEM 影像³⁵。

1.3.7 低溫皺褶石墨烯球

在實驗室先前的昀佩學姊研究中使用一種低溫的製程，將二維平面石墨烯轉化為三維皺褶球體石墨烯。(如圖 1-11) 低溫的方法操作簡單，不需要使用精密的儀器就可以製作出三維皺褶氧化石墨烯 (Crumpled Graphene Oxide, CGO)。並且在研究過程發現，使用低溫的方法並非藉由內聚力生成球體，其尺寸範圍可以由數微米至數百微米。不僅如此，球狀的構型使接觸為點對點的方式，大大的減少了凡德瓦作用力所造成的堆疊問題，因而產生了抗聚集的能力。同使能夠分散在各種不同的溶劑當中。此種皺褶球體在 39 MPa 的壓力下結構不會被破壞，具有良好的抗壓性，施壓後仍然可以良好的分散在溶劑中。並且也在研究中表明，因實驗室對此技術的掌控度較高，所以在我的研究中所使用的皺褶石墨烯會以此方法製作¹⁹。

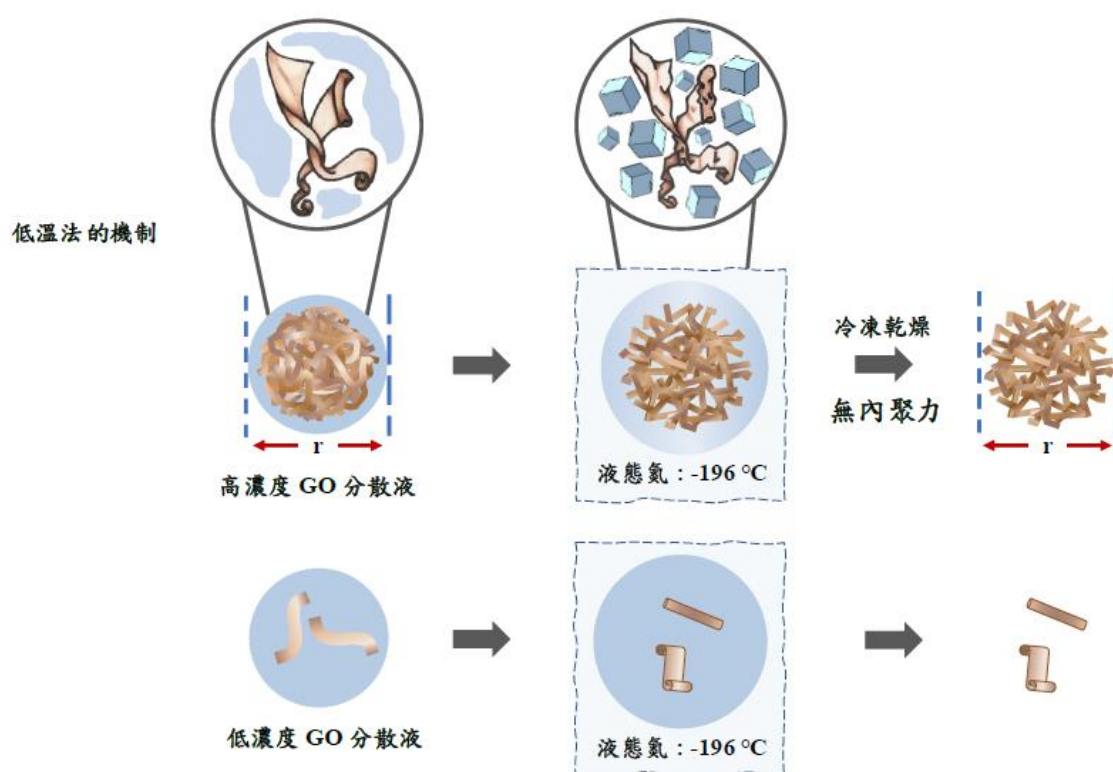


圖 1-11. 低溫法皺褶球生成機制示意圖¹⁹。

1.3.8 石墨烯導熱衣

2022 年台灣當紅的石墨烯塑崩褲，其網頁說明原理為，藉由紅外線共振現象，提升熱傳導至人體皮下七公分深，幫助脂肪燃燒。其石墨烯之製作方式為將石墨烯原塊物理粉碎後去除雜質，並經過幾道工藝後將其磨至 10um 尺寸之石墨烯原物料，後續添加聚酯粉末，並溶解抽紗成為石墨烯聚酯纖維紗線，最後製作成石墨烯布料。

在此我認為因塑崩褲將石墨烯編織入衣物中，藉由石墨烯的高導熱特性，讓軀幹之高溫可以藉由石墨烯傳遞至身體末梢易寒冷處，以此方法使腿部可以保持與軀幹相同之溫度，幫助保暖。



圖 1-12. 石墨烯塑崩褲之廣告圖。

(引用自 <https://www.yjhstore-official.com.tw/SalePage/Index/7707308>)

第二章、實驗樣品合成與鑑定方法

2.1 實驗藥品

- 1) Potassium permanganate (過錳酸鉀), KMnO_4 , J.T. Baker, 7722-64-7, 99.0%
- 2) Sulfuric acid (硫酸), H_2SO_4 , Aencore, 7664-93-9, 98%
- 3) 100 mesh Graphite flake (石墨粉), UniRegion Bio-Tech, 7782-42-5, 99.9%
- 4) Hydrogen peroxide (雙氧水), H_2O_2 , SHOWA, 7722-84-1, 35%
- 5) Bisphenol A epoxy (雙酚 A 樹脂), 勤凱科技股份有限公司
- 6) Imidazole curing agent (咪唑固化劑), 勤凱科技股份有限公司
- 7) TC-5888 市售散熱膏, 道康寧
- 8) AK-100 市售散熱膏, Polydimethylsiloxane, 豪利貿易有限公司
- 9) 市售 rGO, 台灣石墨烯股份有限公司, $\text{C}\% > 95\%$
- 10) Copper foil (銅箔), Cu , Alfa Aesar, 7440-50-8, 99.8%
- 11) Acetone (丙酮), $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, DuKsan Pure Chemicals, 67-64-1
- 12) Hydrochloric acid (鹽酸), HCl , Honeywell, 7647-01-0, 37%
- 13) TH-15 (二乙二醇單丁醚), 勤凱科技股份有限公司
- 14) Carbon nanotube, multi-walled (多壁奈米碳管), UniRegion Bio-Tech, 308068-56-6, 95+%
- 15) Tetrahydrofuran (四氫呋喃), $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, Macron Pure Chemicals, 109-99-9
- 16) Acetic acid (醋酸), $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, ECHO, 64-19-7, 99.7%
- 17) Hexane (正己烷), C_6H_{14} , ECHO, 110-54-3, 95%
- 18) Aniline (苯胺), $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, Alfa Aesar, 62-53-3
- 19) Triethylene glycol (三甘醇), $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4$, Tedia, 112-27-6
- 20) Toluene (甲苯), C_7H_8 , ECHO, 108-88-3, 99.5%

- 21) Methyl alcohol (甲醇), CH_3OH , Macron Pure Chemicals, 67-56-1
- 22) Chloroform (重氫氯仿), CHCl_3 , Sigma-Aldrich, 865-49-6, 99.8%
- 23) Dimethylformamide (二甲基甲醯胺), $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, ECHO, 68-12-2, 99.8%

2.2 實驗儀器

2.2.1 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} ，每張圖譜會累積掃描 16 次。

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

儀器廠牌為 FEI，型號為 Inspect F50 d。量測條件：加速電壓為 10 kV，放大倍率為 500 至 100000 倍。皺褶球石墨烯樣品製作方式：取 10 μL 之皺褶球狀還原氧化石墨烯酒精溶液，滴至矽晶板上，接著放入 80°C 烘箱使其乾燥。後續進行掃描式電子顯微鏡測試。

2.2.3 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 $\text{K}\alpha$ X-ray，量測範圍為 $2\theta=5^{\circ}-40^{\circ}$ ，量測時會將樣品粉末填平置於樹脂載台上。

2.2.4 拉曼光譜儀 (Raman spectrometer)

儀器廠牌為 WITec，型號為 Alpha300R。量測參數設定：雷射光波長設定在 532 nm，鏡頭倍率轉為 20 倍，光柵設定為 600 lines/mm。量測時每 2 秒掃描出一張光譜，並且每個樣品共掃描 10 張光譜平均成 1 張圖譜。

2.2.5 熱重分析儀 (Thermogravimetric analysis)

儀器廠牌為 PerkinElmer，型號為 TGA 4000。量測條件：環境氣體是氮氣，升溫速率為 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，量測溫度範圍由 30°C 至 900°C 。

2.2.6 真實密度量測

使用之天秤儀器廠牌為 Mettler Toledo，型號為 MS104TS/00。密度測量係藉由阿基米德原理。分別測得樣品在空氣下的重量以及在水中的重量後，經由儀器計

算後即可得到樣品密度。

2.2.7 熱擴散係數分析儀—閃光法 (Light flash apparatus)⁴⁶

儀器廠牌為 NETZSCH，型號為 LFA 467 HyperFlash，本儀器主要是在量測材料的熱擴散係數。使用之光源為氙氣閃光燈。儀器由下而上分別有閃光脈衝光源、樣品、紅外光偵測器。另外在紅外光偵測器部位需要於容器添加液態氮，因偵測熱源的部分對於溫度變化非常靈敏，因此需要液態氮來避免儀器本身溫度過高，作為保護偵測器的作用。量測時皆以 30°C 為量測溫度，並且外接冰水循環機防止儀器內部組件溫度過高。

儀器原理：在進行樣品量測時，底下的光源會瞬間脈衝閃光照射樣品底部，造成樣品溫度提升。熱會經由樣品下層表面向上傳遞，最上面的紅外光偵測器會檢測樣品頂部表面的溫度變化。當量測樣品受到閃光照射而升溫，溫度達到最高點的一半時，所花費的時間以及樣品厚度經由儀器軟體計算可以得出該樣品的熱擴散數值。熱擴散係數為樣品材料對於溫度變化的反應速率。

樣品厚度、表面的平整度和噴塗上之塗層厚度皆會影響量測出之熱擴散係數。在量測時，若材料導熱佳之樣品須製備較厚，因樣品受到閃光後會快速將熱傳遞上達最高溫，因此厚度太薄儀器會來不及偵測到溫度的變化，使得數據不準確。反之，若材料導熱較差則樣品需製備較薄。

2.2.8 振實密度

振實密度的量測為先秤取固定重量之石墨烯或皺褶球體石墨烯樣品，並將樣品置入於 10 mL 之量筒。接著以五公分的高度將量筒向下敲擊橡膠墊 200 次後觀測其體積，並且以密度公式質量=密度×體積，計算求出其振實密度。

2.2.9 比表面積分析儀 (BET)

此測試為中央研究院化學所鍾博文老師實驗室委測。儀器型號為 3FLEX version 5.02 (733e6fb)，除氣參數：從室溫升溫至 90°C 後持溫 1 小時，接著升溫

至 120°C 持溫 12 小時，升溫速率皆為每分鐘 10°C。

2.2.10 穿透式電子顯微鏡 (TEM)

實驗測試為成大奈米核心中心委測。儀器廠牌為 JEOL，型號為 JEM-2010。

量測條件：加速電壓為 200 KV，樣品傾斜角度： $x = 35^\circ$ ， $y = 30^\circ$ 。

2.3 實驗合成

2.3.1 PAOM 法之氧化石墨烯 (Graphene Oxide, GO) 合成

藉由我們先前的研究中 PAOM 法所製作。首先，將 9 g 過錳酸鉀添加到濃硫酸中並在 0°C 下攪拌。接著緩慢添加 1 g 石墨粉並攪拌 10 分鐘。再來將前述溶液轉移到 35°C 的油浴中攪拌 24 小時。後續將其置入冰浴盆中冷卻 10 分鐘，並分次加入 10 mL 去離子水共加入 50 mL。接著放入 85°C 油浴加熱 15 分鐘，最後將深棕色溶液在冰浴中冷卻，並緩慢加入 10 mL 過氧化氫。產生出來的氧化石墨烯依次使用鹽酸和丙酮各 500 毫升進行清洗⁴¹。

2.3.2 低溫法之三維皺褶還原氧化石墨烯 (Crumpled Reduced Graphene Oxide, CrGO) 合成

首先配置 5 mg/mL 氧化石墨烯水溶液，並且以 6000 rpm 將未反應石墨塊分離。將上述溶液裝入噴霧器中，接著噴入液態氮中使其急速冷凍。後續放入實驗室自行架設之冷凍乾燥設備，將固態水抽乾即可得到皺褶氧化石墨烯 (CGO)，後續將其放入管狀高溫爐通入 350 cc/min 氫氣，並且高溫將皺褶氧化石墨烯還原，即為皺褶還原氧化石墨烯 (CrGO)¹⁹。

2.3.3 樹脂 (epoxy) 基質熱導試片製作

首先將 3.636 克雙酚 A 系列的樹脂及 0.364 克 imidazole 固化劑混和⁴⁷，以此做為空白樣品。接著分別加入 60 毫克不同石墨烯樣品的其中一種(還原氧化石墨烯、皺褶還原氧化石墨烯、市售還原氧化石墨烯)，將其混和均勻。接著進行離心除泡 (第一段：公轉轉速 500 rpm, 自轉轉速 1500 rpm, 60 秒，第二段：公轉轉速 1400 rpm, 自轉轉 1000 rpm, 90 秒，第三段：公轉轉速 1350 rpm, 60 秒) 以及真空除泡 12 小時。後續以梯度升溫方式將其固化，在空氣環境中置入圓形鋁皿，升溫固化條件為，第一段：70°C, 1 小時，第二段：120°C, 2 小時，第三段：150°C, 1.5 小時，第四段：175°C, 4 小時，第五段：200°C, 4 小時。後續以拋光

研磨機將其研磨至 $1\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$ 並以 LFA-467 進行熱傳導測試。

2.3.4 熱導膏製作

取 3 g 市售矽氧烷散熱膏 (AK-100，購自豪利貿易有限公司) 並分別添加入不同含量 (0.5%、0.63%、0.75%、1.00%) 的石墨烯材料的其中一種 [還原氧化石墨烯 (rGO)、皺褶還原氧化石墨烯 (CrGO)、市售還原氧化石墨烯 (Commercial rGO)]，攪拌均勻後即可進行散熱膏之熱源散熱測試。

第三章、研究結果

3.1 皺褶石墨烯材料鑑定

3.1.1 拉曼光譜儀 (Raman)

圖 3-1 為皺褶氧化石墨烯及氧化石墨烯之拉曼光譜，可以由光譜上觀察到具有 1360 cm^{-1} 之 D band 及 1580 cm^{-1} 之 G band^{48,49}，其中 G band 為 sp^2 拉伸震動而 D band 為含氧官能基造成的缺陷或 sp^3 空缺^{50,51}，經由超低溫快速冷凍製程後，材料仍然為氧化石墨烯。並且在光譜上可以觀察到皺褶氧化石墨烯之訊號強度較弱，是因皺褶氧化石墨烯對 350-2500 nm 波段的吸收度高達 97.4%⁵²。拉曼雷射波長為 532 nm 落在皺褶石墨烯吸收波長，激發波皆被皺褶石墨烯吸收，因此導致石墨烯在光譜上的訊號強度降低。在此測試中，與先前昀佩學姊的文獻中所做出的結果是一致的，皆有觀察到訊號強度下降¹⁹。

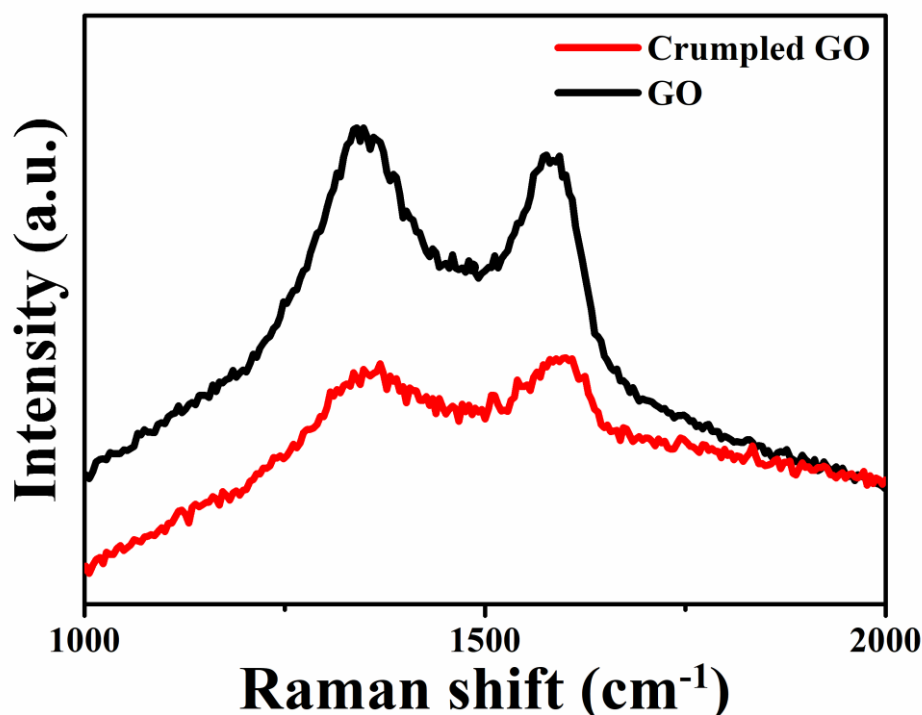


圖 3-1. 氧化石墨烯 (GO) 及皺褶氧化石墨烯 (CGO) 之 Raman 光譜圖。

3.1.2 掃描式電子顯微鏡 (SEM)

圖 3-2 為無處理之還原氧化石墨烯及經過低溫處理之皺褶還原氧化石墨烯掃描式電子顯微鏡圖。由圖 3-2(a) 可以觀察到未處理之石墨烯具有厚實的巨大塊狀結構。將其局部放大如圖 3-2(b)，由中心站立石墨烯可以發現明顯具有堆疊的厚實片狀外觀。而圖 3-2(c) 之皺褶結構，其具有皺褶球體的特徵，其尺寸約為 50-100 μm ，並且局部放大如圖 3-2(d)，表明結構為細絲或薄紗狀，同時沒有團聚的塊狀在細部結構上被發現。兩者相比較未經處理的石墨烯是二維片狀的結構，而低溫皺褶製程做出的石墨烯則是三維皺褶球狀的結構。說明經過低溫皺褶製程去時可以做出以點對點接觸的抗聚集球狀石墨烯，同時在細緻結構上與沒有處理過的還原氧化石墨烯相比較會發現並無堆疊的情形發生，表示原本層層堆疊的片確實被消除了。並且此結果與先前文獻一致¹⁹。

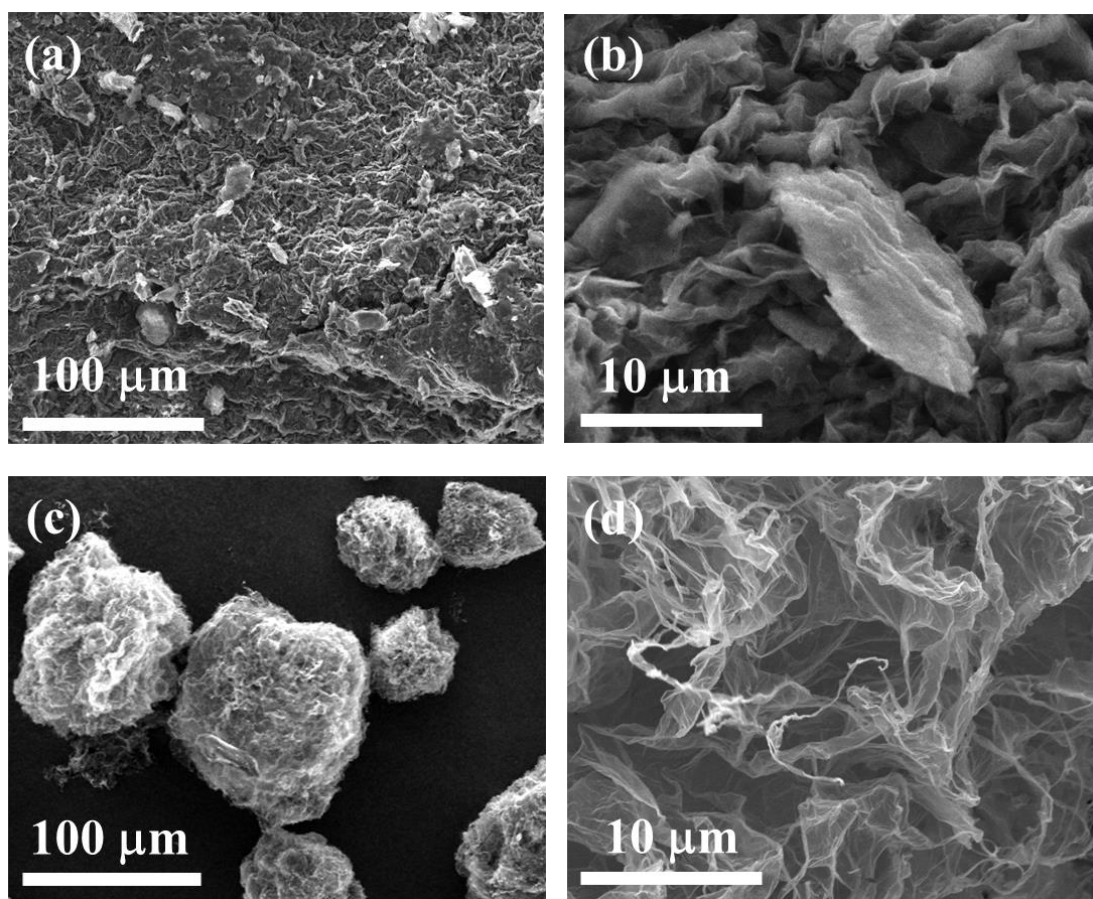


圖 3-2. (a, b) 還原氧化石墨烯 (rGO) 及 (c, d) 皺褶還原氧化石墨烯 (CrGO) 之 SEM 圖。(b) 及 (d) 為 (a) 及 (c) 的放大圖。

3.1.3 傅立葉轉換紅外光譜儀 (FTIR-ATR)

接著以 FTIR-ATR 對皺褶氧化石墨烯對不同還原溫度之皺褶還原氧化石墨烯進行官能基的測試，確定在不同溫度下之離去官能基為何。首先將 FTIR-ATR 圖譜 3-3 分成五個區域 (a)~(e)，首先在 (a) 區塊之波數在 $2750-3600\text{ cm}^{-1}$ 屬於氧化石墨烯中之醇類 O-H 官能基之伸縮震動 (stretching)；而 (b) 區塊波數為 1750 cm^{-1} 則是屬於氧化石墨烯中 carbonyl group C=O 的伸縮震動；(c) 區塊波 1600 cm^{-1} 則是屬於氧化石墨烯中之石墨骨架烯類 C=C 的伸縮震動；(d) 區塊之 1450 cm^{-1} 則是屬於 O-H 之伸縮震動；最後在 (e) 區塊波數 1100 cm^{-1} 則屬於 GO 上之環氧官能基 (epoxide) C-O-C 伸縮震動。圖譜上可以發現，當氧化石墨烯經由低溫製程後，官能基上並無改變。當還原溫度在 300 度時，其中醇類 OH 官能基的伸縮震動 $2750-3600\text{ cm}^{-1}$ 及 1450 cm^{-1} 之波數峰消失。而隨著溫度上升到 600 度時，氧化官能基的特徵峰全部消失，並且 900 度時也有一樣的特徵被觀察到，表示 600 度即可有效將氧化石墨烯上之羥基 (O-H)、羰基 (C=O) 以及環氧官能基 (C-O-C) 之氧化官能基團還原。^{3, 53} 在 FTIR 圖譜上也發現當還原溫度為 600 度及 900 度時在 1600 cm^{-1} 的 C=C 伸縮震動訊號強度下降，是因為石墨烯在溫度升高的過程中含氧官能基的離去，造成結構對稱性上升。因此讓分子上的極化現象減弱，導致了 FTIR 振動光譜的訊號強度變弱⁵⁴。傅立葉轉換紅外光譜結果與先前研究上一致，在還原溫度高於 600 度後含氧官能基皆以一氧化碳或是二氧化碳的形式離去，並且碳碳雙鍵的訊號強度皆會下降¹⁹。但在訊號相對強度上，此研究的 C-O-C 環氧官能基伸縮震動訊號強度略大於 OH 官能基的伸縮震動，推測為合成時因手法相異導致的氧化程度不同導致。

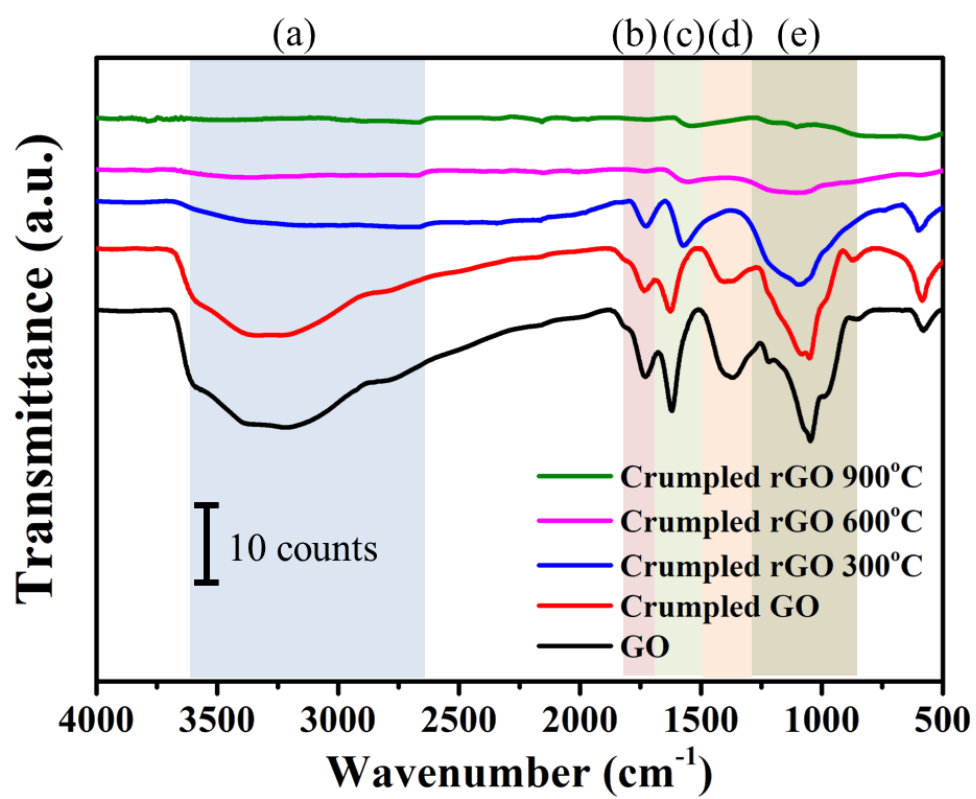


圖 3-3. 不同還原溫度的皺褶還原氧化石墨烯 FTIR-ATR 圖譜。

3.1.4 熱重分析儀 (TGA)

由圖 3-4 可以觀察到氧化石墨烯之不同溫度下還原損失重量百分比，由 30°C 升溫至 100°C 的過程為吸附於表面的水離去之過程⁵⁵，而 GO 及 Crumpled GO 的重量損失分別為 11.4 wt% 及 8.0 wt%。此結果可以得知在升溫還原的過程中，已將表面吸附水全部脫去，不會對後續測試產生影響。接下來從 100°C 到 220°C 則為最大的重量損失，GO 為 29.7 wt% 而 Crumpled GO 為 26.0 wt%，此重量損失為氧化石墨烯表面的氫氧官能基及環氧化物以一氧化碳或是二氧化碳的形式離去。而從 220°C 到 750°C 則為表面的羧酸、羰基以及醚類官能基還原成一氧化碳接著離去。最後在 750°C 到 900°C 則為表面剩餘的醚基的離去所造成⁵⁶。由此結果可以得知，在本次研究中的低溫皺褶製程下，並不會對氧化石墨烯產生化學官能基變化。

此一結果與先前的研究不同，在昀佩學姊的研究中發現經過低溫製程後，在 220°C 的重量損失由氧化石墨烯的 32.96 wt% 下降到 12.13 wt%，經低溫製程後此溫度的掉落重量百分比差異了 20 wt%，而此次研究中僅差異了 3.7 wt%。我認為此差異是原物料上的不同所造成。在合成氧化石墨烯時，不同的反應時間及攪拌的速率皆會影響氧化程度，氧化官能基數目種類也會不同，此結果對應於章節 3.1.3 FTIR-ATR 之結果，在昀佩學姊的研究中，OH 官能基相對於 C-O-C 官能基的訊號強度較大，表示其含量也相對較高，因此在熱重分析中 200°C 的還原溫度下掉落產生了低溫製程前後的差異，而在我們的研究中因為 OH 官能基的訊號相對強度較小，因此在低溫製程的過程中，能離去的 OH 官能基較少，造成了熱重分析結果上低溫製程前後並無明顯差異¹⁹。原物料上的差異可能因手法上不同所導致。

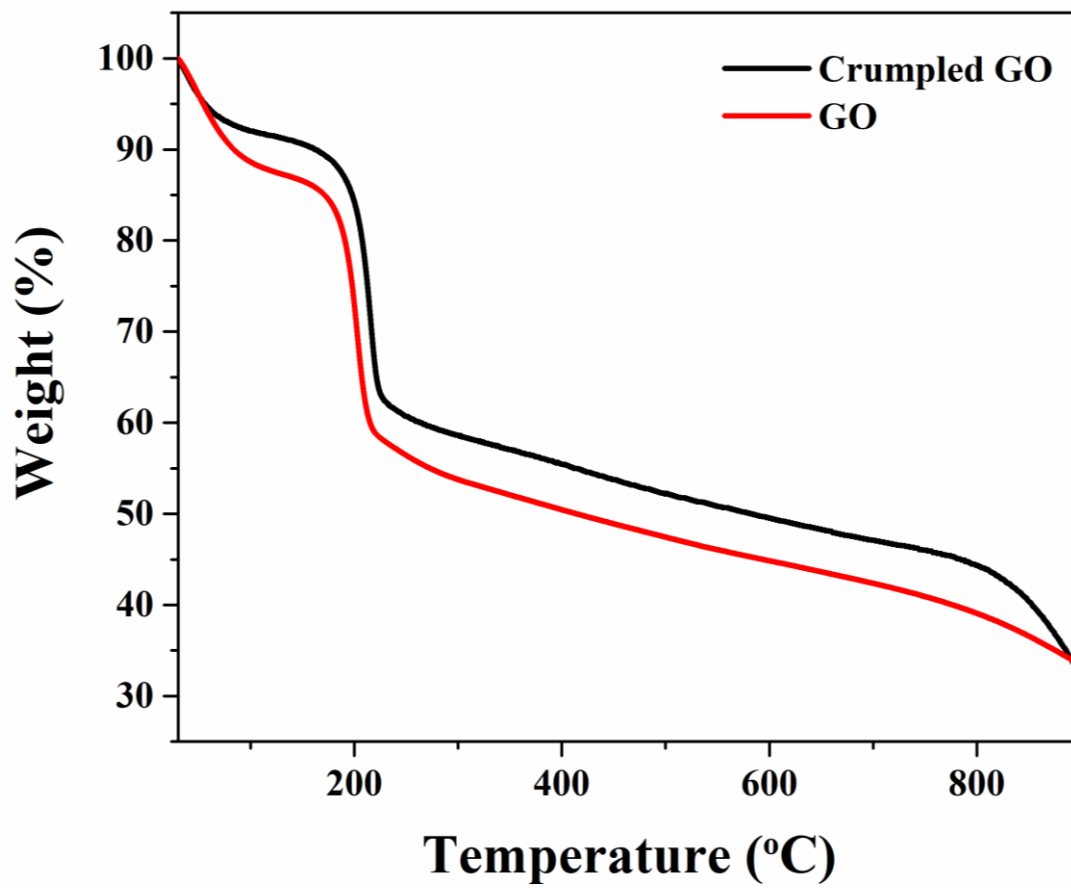


圖 3-4. 氧化石墨烯及皺褶氧化石墨烯之熱重分析圖譜，實驗在氮氣環境下進行。

3.1.5 X 光繞射儀 (XRD)

圖 3-5 為各種碳材料的 XRD 圖譜。由圖上可以看到氧化石墨烯 (GO) 在 $2\theta = 8.528^\circ$ 有 (001) 之繞射角⁵⁷，這是因為氧化石墨烯片與片之間的凡德瓦爾作用力造成自身的層與層堆疊之訊號。接著看到還原氧化石墨烯 (rGO) 因為其氧化官能基在高溫製程中被還原使層間距下降，因此其特徵峰向高角度位移至 $2\theta = 25.958^\circ$ 有 (002) 之繞射角⁵⁸。當石墨烯經過低溫皺褶製程後形成之皺褶氧化石墨烯 (crumpled GO)，可以觀察到 $2\theta = 8.528^\circ$ 的繞射角峰值強度下降。此一結果是因為皺褶製程確實可以有效將石墨烯的堆疊消除，讓訊號強度下降。並且在 XRD 圖譜結果表明當皺褶氧化石墨烯 (crumpled rGO) 經過高溫還原後，其 $2\theta = 25.958^\circ$ 之訊號完全消失，還原後之 XRD 圖譜堆疊特徵已不復存在。

並且也將皺褶石墨烯分散到醚醇類溶劑中，後續烤乾並測試結構是否會在溶劑中重新堆疊。由結果可以得知其在溶劑中不會因為分散在液相下，使堆疊情形再現，並無任何堆疊訊號再次被觀察到 (如線 crumpled rGO 600°C in solvent then dry)。此一結果在先前的文獻中也有提及當樣品分散於溶劑後再次乾燥，仍然保有原本的皺褶特性，並且不會因為分散於溶劑中乾燥過程再次堆疊¹⁹。此特性表明可以將此材料放入液體基質中，仍然會因為其球狀的特性而具有良好的分散性。不會因為進入溶劑中使的 3D 結構被瓦解。

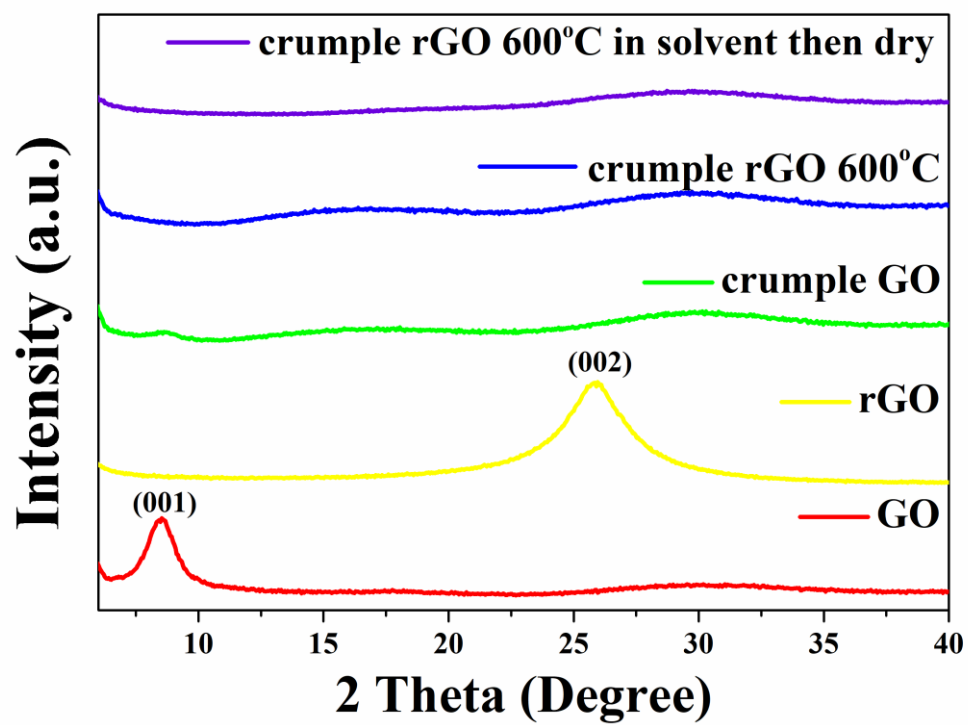


圖 3-5. 不同種類碳材料 XRD 圖譜。

3.1.6 振實密度測試 (Tap density)

由下表 3-1 可以得知還原氧化石墨烯之振實密度為 230 g/cm^3 ，相對於經過低溫皺褶處理之石墨烯為 5.6 g/cm^3 ，其振實密度下降了 40 倍。表示在相同的質量下，較低振實密度之物質所占有的空間體積較大，因此可以在低重量百分比的情形下建立起較大的體積，意味著成功建立起垂直的材料接觸，也就是 Z 軸熱傳導路徑。(可見圖 3-6)

表 3-1. 還原氧化石墨烯及皺褶還原氧化石墨烯之振實密度結果。

Sample name	Tap density (g/cm^3)
rGO	230
Crumpled rGO	5.6

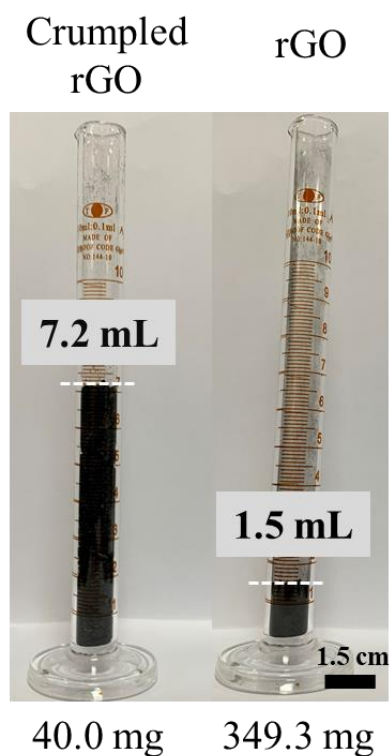


圖 3-6. 皺褶還原氧化石墨烯及還原氧化石墨烯之振時密度樣品圖。

3.1.7 導電性測試

導電量測設備如圖 3-7，量測皆於裝置中填充 0.3 mm 高之樣品並以三用電錶量測其電阻值。結果如表 3-2 還原氧化石墨烯之電阻值為 $73300 \pm 5200 \Omega$ ，而皺褶還原氧化石墨烯為 $1197 \pm 551 \Omega$ 。將石墨烯皺褶後，其粉體電阻值會下降約 70 倍。我認為是因為石墨烯的型態被改變成三維立體結構，此立體結構使材料變為各向同性，因此石墨烯面上的導電結構就可以將電子傳遞出去，使電阻值下降。相較於二維堆疊石墨烯無各向同性，因此電阻值較高^{59,60}。

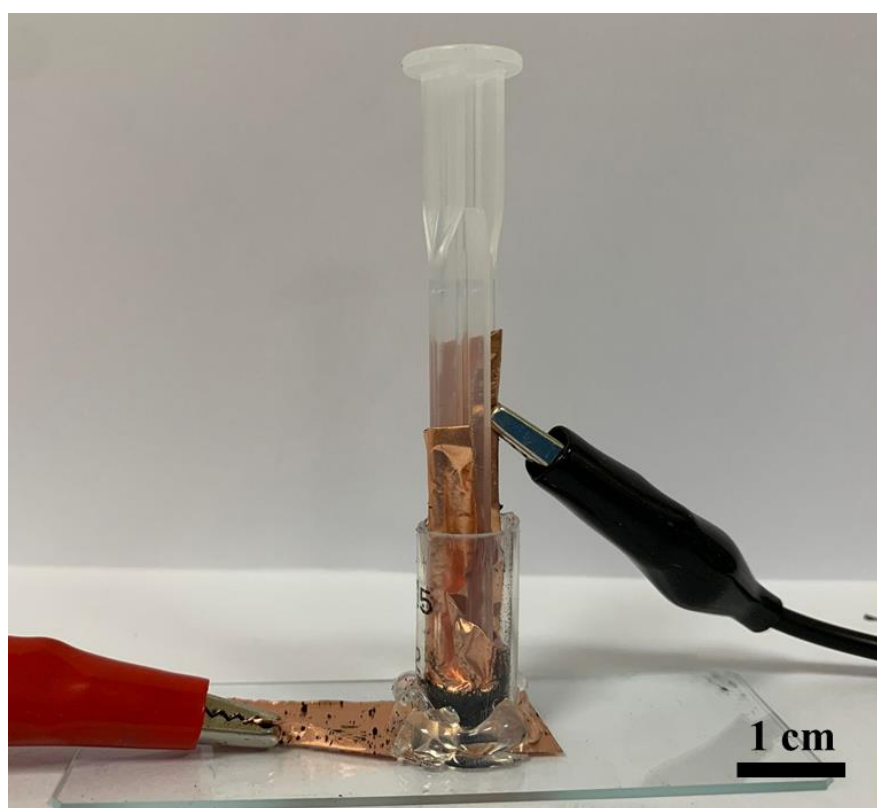


圖 3-7. 電阻量測裝置架設。

表 3-2. 石墨烯電阻值量測結果。

Sample name	Electric resistance (Ω)
rGO	73300 ± 5200
Crumpled rGO	1197 ± 551

3.1.8 導熱性測試

皺褶石墨烯粉體熱傳導比較以紅外光溫度偵測儀檢測，量測相同高度下粉體之熱傳導效果。圖 3-8 為測試結果，最初碳材料粉體溫度皆為 34°C，經過了 20 秒後，皺褶石墨烯達到了 57°C，而還原氧化石墨烯為 55°C。到了 60 秒皺褶石墨烯溫度來到 68°C，而還原氧化石墨烯為 66°C。我認為是因為皺褶石墨烯二維堆疊平面消除轉化為各向同性的三維皺褶球體，因此可以較快將熱源溫度向上傳遞至頂層⁶¹。

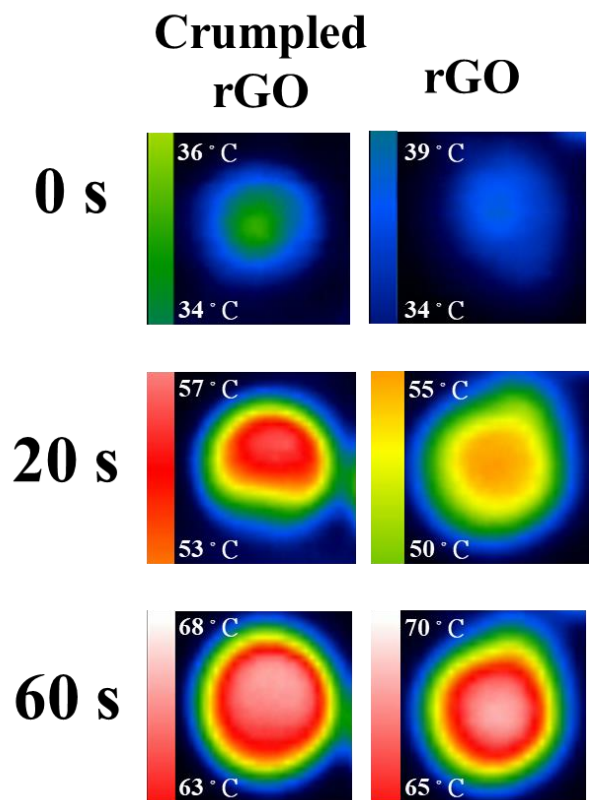


圖 3-8. 皺褶石墨烯及還原氧化石墨烯之粉體 IR camera 熱傳導測試結果。

表 3-3. IR camera 熱傳導測試溫度。

	Crumpled rGO	rGO
0 s	34°C	34°C
20 s	57°C	55°C
60 s	68°C	66°C

3.2 分散特性

在石墨烯的應用當中，分散性為一非常重要的性質。在我的研究中所需要探討 Z 軸熱傳導路徑的建立，對於石墨烯的分散要求非常高。如無法有效分散就會讓片與片之間的堆疊大幅度的降低熱傳導係數，因此在此需要探討石墨烯在膠體中的分散特性 e.g 散熱膏，或是在固態中的分散性質 e.g 散熱片。在固態中的分散性質相較於膠體中更嚴苛，因膠體具有流動性因此對於 Z 軸熱傳導路徑的需求較低。而固態樣品因不具流動性，因此在樣品實際高度上較高，對於垂直熱傳導路徑的建立需求也就更高。

3.2.1 液態樹脂中分散特性

由圖 3-9 左邊為一般還原氧化石墨烯添加在液態樹脂中，混和均勻後之分布，可以看出其白色膠體中有黑色的顆粒物質，明顯無法均勻分散在液狀的膠體當中。右邊的樣品為經由低溫皺褶之石墨烯分散於液體樹脂中。因經過低溫皺褶處理後 2D 石墨烯變為一種 3D 皺褶球體，而球體的三維特徵使其可以點對點的方式，最大限度地降低了凡德瓦力，因此具有抗團聚的效果，就不會片與片之間堆疊，可以形成一個均勻的黑色膠體。

3.2.2 固態樣品中分散特性

圖 3-10(a) 為純的樹脂樣品，並無任何的碳材料添加，可以看到圖片為棕色方形樣品。而圖 3-10(b) 則為添加未經處理之還原氧化石墨烯。可以由紅圈處觀察到其樣品有黑色團聚物於膠體中散佈。圖 3-10(c) 為添加經過低溫處理之皺褶還原氧化石墨烯，可以由圖片觀察到其為一個黑色的均勻樣品，表面並無顏色上的差異。此結果說明了皺褶還原氧化石墨烯因具有抗團聚的效果，因此可以分散於固態樹

脂樣品中，不會有像一般還原氧化石墨烯的團聚問題發生。

3.2.3 溶劑中分散特性

圖 3-11 為皺褶石墨烯在不同溶劑中分散測試的照片。在高濃度的狀態 (如圖 3-11(b))，可以觀察到在所有溶劑中，超音波震盪完成後，皺褶石墨烯皆可以讓溶劑呈現均勻的黑色，並且經過 1 小時的沉降靜置後，如 Hexane、Toulene、 H_2O 、MeOH、Chloroform 等溶劑中的石墨烯會先沉降，與先前昀佩學姊的結果一致¹⁹。在此發現當濃度過高時會因為溶劑過黑，影響分散性的觀察。因此在此將濃度稀釋十倍 (如圖 3-11(a))，發現剛超音波震盪完 Acetic acid、Aniline、Toulene、MeOH、Chloroform、Acetone、EtOH 作為溶劑可以使溶劑呈現均勻的黑色，其餘溶劑則分散性相較較差。在經過 1 小時沉降測試後，僅剩下 Acetic acid、Aniline、Acetone 溶劑保持在黑色，其餘溶劑之石墨烯皆以沉降至底部。

皺褶石墨烯對於溶劑分散的效果，發現不受溶劑密度、極性所影響。並發現在酮類及羧酸類溶劑中之分散性較佳。具有苯環的結構中 Aniline 的石墨烯分散性也較甲苯高，表示具有胺類可以提升分散性。

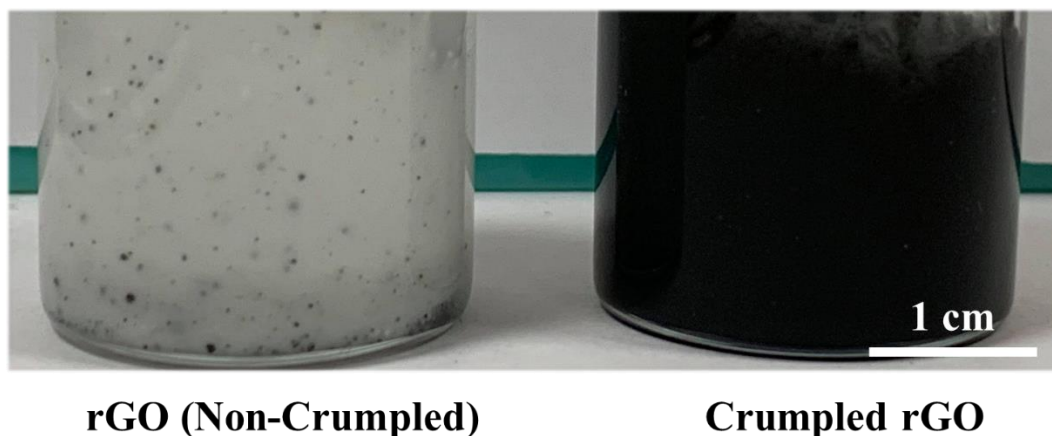


圖 3-9. 圖左為一般還原氧化石墨烯分散於樹脂膠體中之結果，圖右為皺褶還原氧化石墨烯分散於樹脂膠體中之結果。

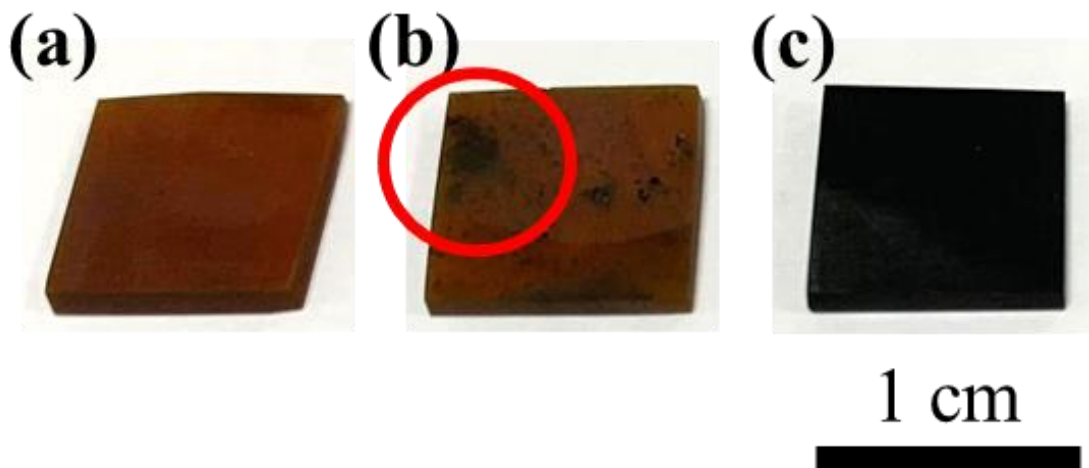


圖 3-10. (a) 為空白樹脂樣品固化後之照片 (b) 為一般還原氧化石墨烯分散於樹脂後固化之照片 (c) 皺褶還原氧化石墨烯分散於樹脂後固化之照片。

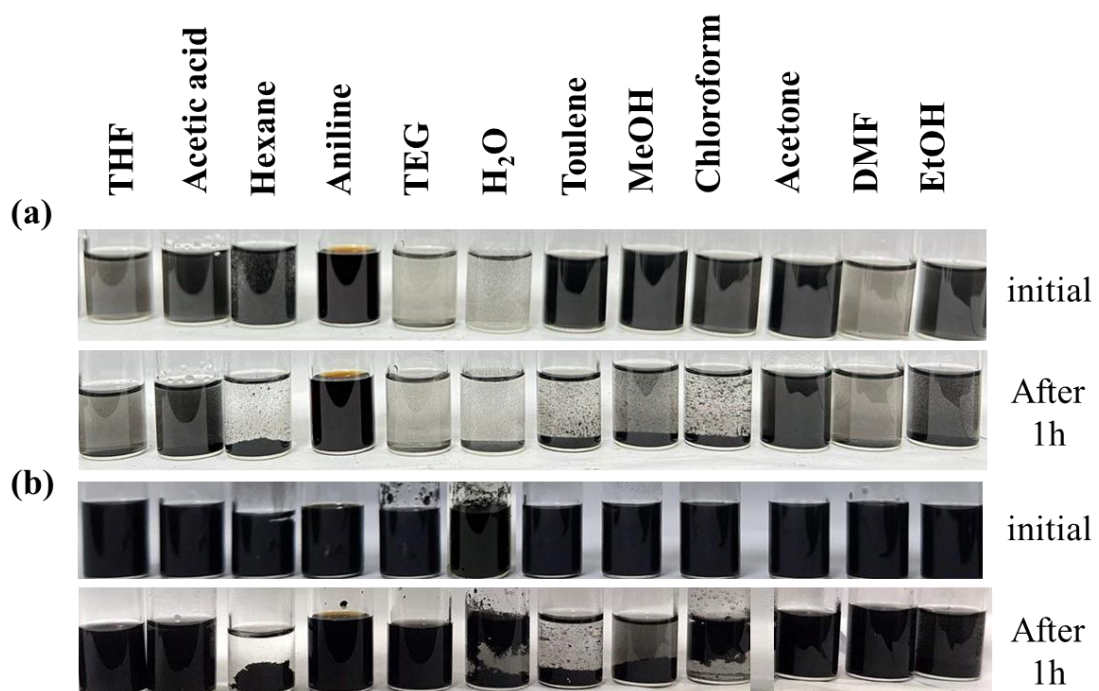


圖 3-11. 不同濃度皺褶石墨烯在不同種類溶劑中分散測試 (a) 0.3 mg/mL (b) 0.03 mg/mL。

3.3 應用性質測試

3.3.1 熱導係數鑑定 (Thermal conductivity)

首先將 Crumpled rGO, rGO, Commercial rGO 分別加入樹脂中，經由 LFA-467 量測比較其熱傳導行為的改變。結果如圖 3-12，在沒有加入任何石墨烯的樹脂 (Epoxy blank) 其熱傳導係數為 0.161 ± 0.005 W/mK，與之前文獻結果一致為 0.16 W/mK⁶²，而加入 rGO 之熱導係數為 0.172 ± 0.006 W/mK，當添加 Crumpled rGO 之熱導係數為 0.220 ± 0.009 W/mK。此研究為科技產業應用材料，因此加入市售還原氧化石墨烯 (Commercial rGO) 去進行比較。相較於一般的 rGO，市售 rGO 可由樣品顏色均勻度上觀察到其巨觀的分散也較佳，但是其熱傳導係數為 0.184 ± 0.006 W/mK。如圖 3-10(c) 因 CrGO 具有優異的抗聚集性質，因此在樹脂中分散良好，顏色為均勻的黑色。然而 rGO 會互相團聚 (圖 3-10(b))，無法與 epoxy 均勻混合，因此出現塊狀黑色團聚的現象。從而證實皺褶球體的結構，使其最大限度趨緩凡德瓦力所造成的堆疊，可以良好的分散在膠體內，建立起 Z 軸熱傳導路徑使熱能有效傳遞，進而提升樹脂熱導係數。而一般還原氧化石墨烯則推測因嚴重的堆疊，使熱傳導係數無明顯上升。

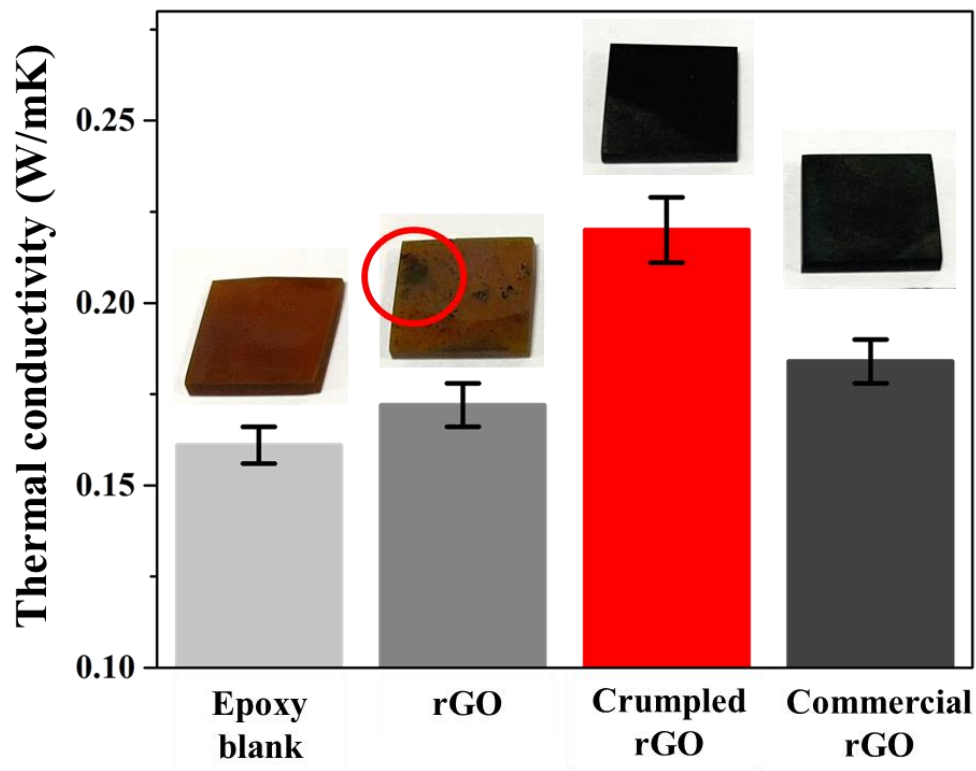


圖 3-12. 添加不同種類碳材料之固化樹脂樣品熱傳導係數柱狀圖。其中之照片為對應之柱狀圖檢測樣品，圖上之紅圈表示石墨烯團聚無法分散。

3.3.2 樹脂樣品剖面研究

為了要知道皺褶石墨烯在固化後於樹脂之分佈情形，以推測其熱傳導係數提升之原因，所以進行冷凍碎裂之斷裂面觀察。一般在進行這種材料的熱傳導原理會使用水磨後的剖面 (Cross-section) 去觀測，但由於我們所添加的碳材料含量較低，造成在 Cross-section 上無法看到皺褶石墨烯的分佈，因此選用冷凍碎裂法觀察其結果，冷凍破裂法是將樣品放置於液態氮中，在極度低溫的環境下，樣品會變得非常容易折斷，因此可以觀察其斷裂面。

圖 3-13(a) 為樹脂空白樣品在冷凍碎裂之斷裂面 SEM 圖，可以由結果發現斷裂面非常平整，這是因為在樹脂樣品內並無任何溶質於其中，所以其斷裂面受力平均使其非常平整⁶³⁻⁶⁵。而在其斷裂面上取隨機 12 個點，進行拉曼光譜測定 (如圖 3-13(b))，會發現並無任何石墨烯的 D band 及 G band 訊號出現。接著看到圖 3-13(c) 為添加皺褶石墨烯之樣品在冷凍碎裂後之斷裂面 SEM 圖，會發現此斷裂面具有非常劇烈的高低起伏，此為樹脂樣品中含有異物質，導致其斷裂時受力不均，因此使之具有不平整之冷凍斷裂面⁶³⁻⁶⁵。並且在此也隨機取 12 個點進行拉曼光譜儀測試 (圖 3-13(d))，結果顯示隨機選取的位置上皆具有石墨烯在 1360 cm^{-1} 之 D band 及 1580 cm^{-1} 之 G band。此數據證實了因為皺褶石墨烯均勻分佈於樹脂中導致這個斷裂面的不平整，並且也是 Z 軸導熱路徑可以有效被建立，使熱傳導係數上升的證明。並也測試了一般石墨烯分佈於樹脂樣品中之冷凍碎裂 SEM 圖 (如圖 3-13(e))，結果與空白樣品一致，斷裂面平整。這是因為一般石墨烯無法均勻分散於樹脂中。並且也以圖 3-13(f) 拉曼證實隨機選取 12 個點位皆無石墨烯之特徵訊號。

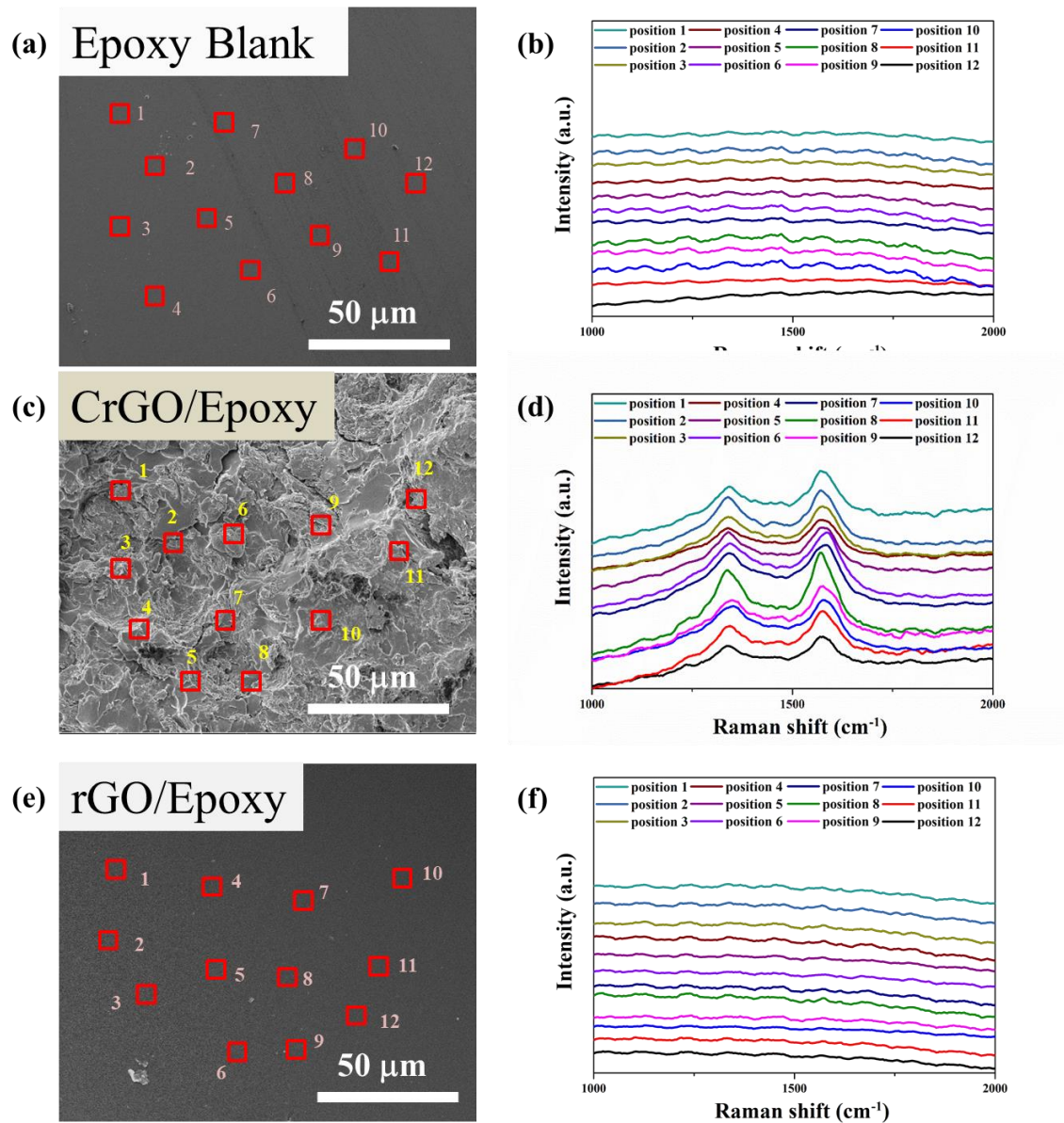


圖 3-13. (a) 樹脂空白樣品冷凍碎裂 SEM 斷裂面 (b) 樹脂空白樣品冷凍碎裂斷裂面隨機取 12 個點進行拉曼光譜儀測試結果 (c) 含有皺褶石墨烯之樹脂樣品冷凍碎裂 SEM 斷裂面 (d) 含有皺褶石墨烯之樹脂樣品冷凍碎裂斷裂面隨機取 12 個點進行拉曼光譜儀測試結果 (e) 含有一般石墨烯之樹脂樣品冷凍碎裂 SEM 斷裂面 (f) 含有一般石墨烯之樹脂樣品冷凍碎裂斷裂面隨機取 12 個點進行拉曼光譜儀測試結果。拉曼測試之點位如圖框所示。

3.3.3 不同含量皺褶石墨烯熱傳導測試

在此測試不同重量百分比下，皺褶石墨烯對於熱傳導的影響 (如圖 3-14)。當石墨烯含量為 0 wt% 時，熱傳導係數為 0.161 W/mK。隨著含量的提升到 0.75 wt%，熱傳導係數些微的提升至 0.168 W/mK。當含量為 1.5 wt% 時，熱傳導係數則到達 0.220 W/mK。進一步將石墨烯含量提升至 3 wt% 時發現熱傳導係數反而下降至 0.188 W/mK。再提升至 4.5 wt% 時，熱傳導係數則又提升至 0.212 W/mK。當含量上升至 3 wt% 以上，會使膠體黏稠度大幅度提升，僅使用玻棒攪拌無法將其均勻形成膠體，會成為一種類黏土的形態。如圖 3-15，當膠體內含有 1.5 wt% 皺褶石墨烯，其仍然為膠狀，無法豎立起一元銅幣，而含量為 3.0 wt% 時，則因黏稠度大幅提升，因此可以豎立起一元銅幣。形態不同之膠體在熱傳導上無法公平比較。

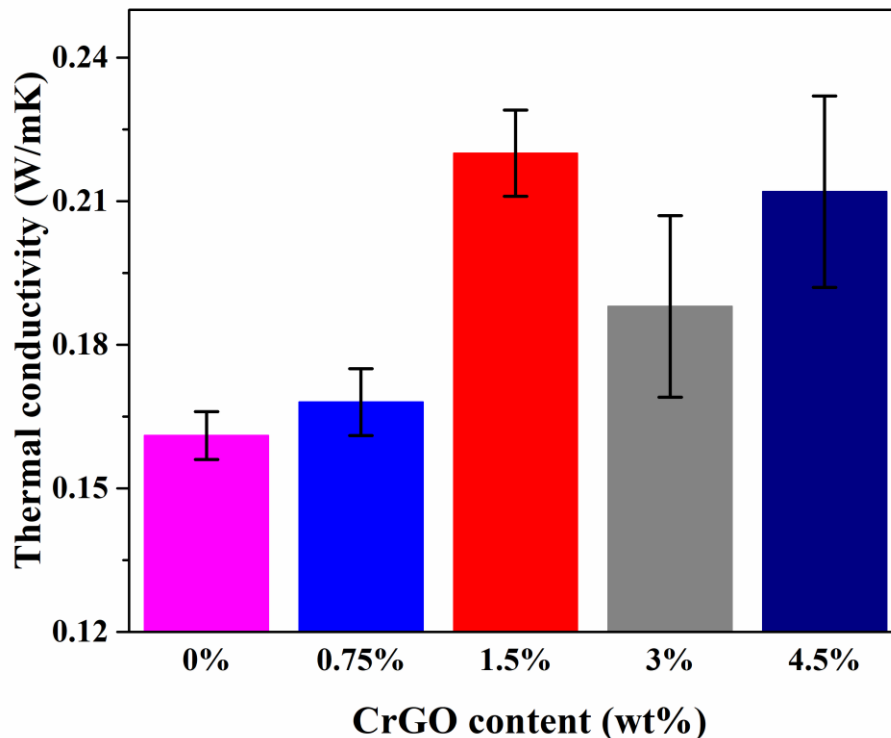
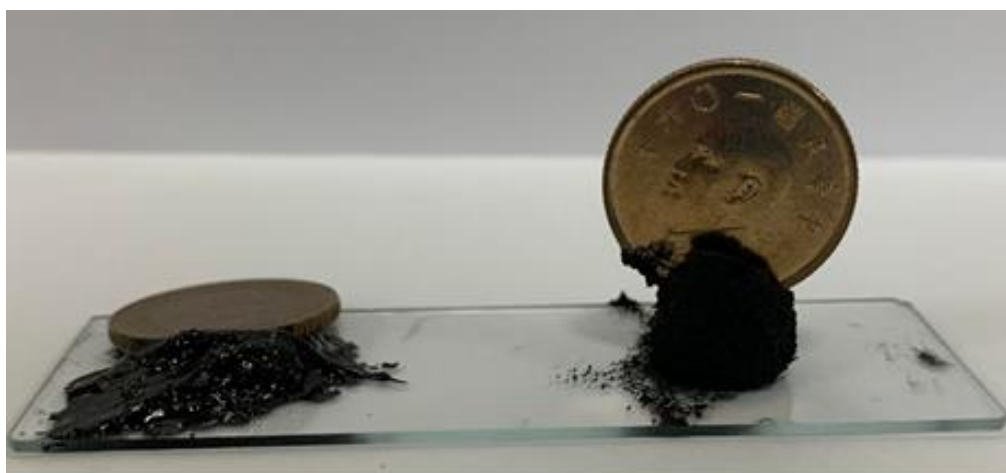


圖 3-14. 不同含量皺褶石墨烯熱傳導式片之熱傳導係數。



1.5 wt% CrGO 3.0 wt% CrGO

圖 3-15. 不同含量皺褶石墨烯膠體放置一元銅幣示意圖。

3.3.4 額外添加溶劑之不同含量皺褶石墨烯熱傳導測試

為了解決章節 3.3.3 中因黏度過高所產生的熱傳導係數無法公平比較之問題，在此將額外添加溶劑使黏稠度調整至可比較範圍。結果如圖 3-16，膠體額外添加溶劑，當皺褶石墨烯含量提升時，熱傳導係數也會隨之提升。樹脂空白樣品的熱傳導係數為 0.161 W/mK，而 0.75 wt%皺褶石墨烯添加樣品的熱傳導係數為 0.186 W/mK，當含量提升至 1.5 wt% 熱傳導係數可以再提升至 0.191 W/mK，將含量提升至 3.0 wt% 則為 0.206 W/mK，最後將含量添加至 4.5 wt% 熱傳導係數可以達到 0.222 W/mK。經由此實驗發現，如要作出可以比較的熱傳導試片，膠體黏稠度是一個非常重要的因素。

同時此章節也觀察到在 1.5 wt% 含量下，無額外添加溶劑之熱傳導係數為 0.220 W/mK，添加溶劑則僅有 0.191 W/mK。根據文獻指出，如添加溶劑於環氧樹脂中會導致其在除泡及固化的過程，會受到重力而讓內部的填充物沉降或團聚，因此就會導致熱傳導係數下降^{66, 67}。

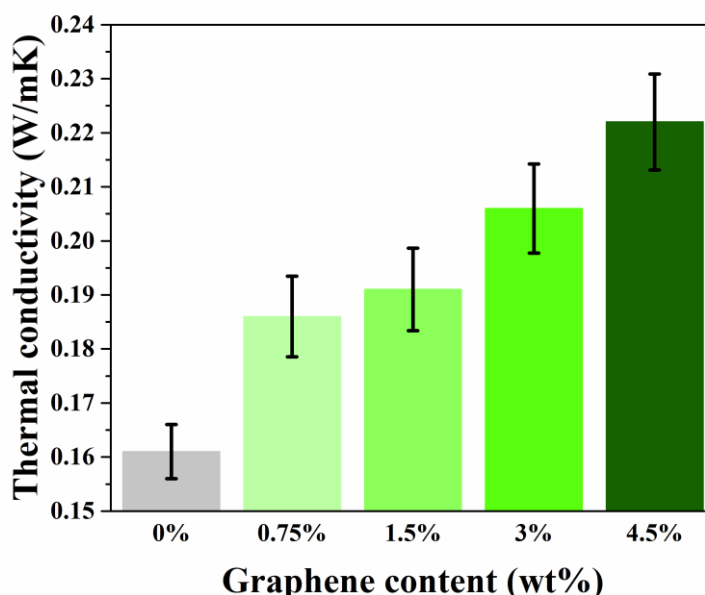


圖 3-16. 不同含量皺褶石墨烯之熱傳導係數圖(額外添加溶劑)。

3.3.5 高濃度皺褶石墨烯熱傳導比較

在本章節中，想在不額外添加溶劑的情形下去解決流動性的問題，因此使用商業的大型攪拌儀器-行星式攪拌機，使樣品均勻化並具有流動性質。3% 皺褶石墨烯添加進膠體攪拌結果如圖 3-17，攪拌時間在 210 分鐘之前，樹脂樣品皆呈現黏土狀。當攪拌時間到了 240 分，其表面皺褶石墨烯的粗糙感消失，但仍然呈現無法流動的狀態。當攪拌時間到達 480 分鐘可自行流動，達到可除泡的狀態。此結果是因為當材料分散時間較短，材料不均勻時黏度會較高。反之，較強力的攪拌將其均勻分散於樹脂基材中，可使黏度下降 (如圖 3-18)⁶⁸。

不同混合石墨烯膠體方式的熱傳導係數結果如圖 3-19，樹脂空白樣品熱傳導係數為 0.161 ± 0.005 W/mK 商業儀器攪拌樣品則為 0.257 ± 0.018 W/mK。在均勻攪拌的情形下，熱傳導係數較手動攪拌的數值更高，表明其分散較佳。因此製作熱傳導式片時，是否均勻混和為需要注意之重點。

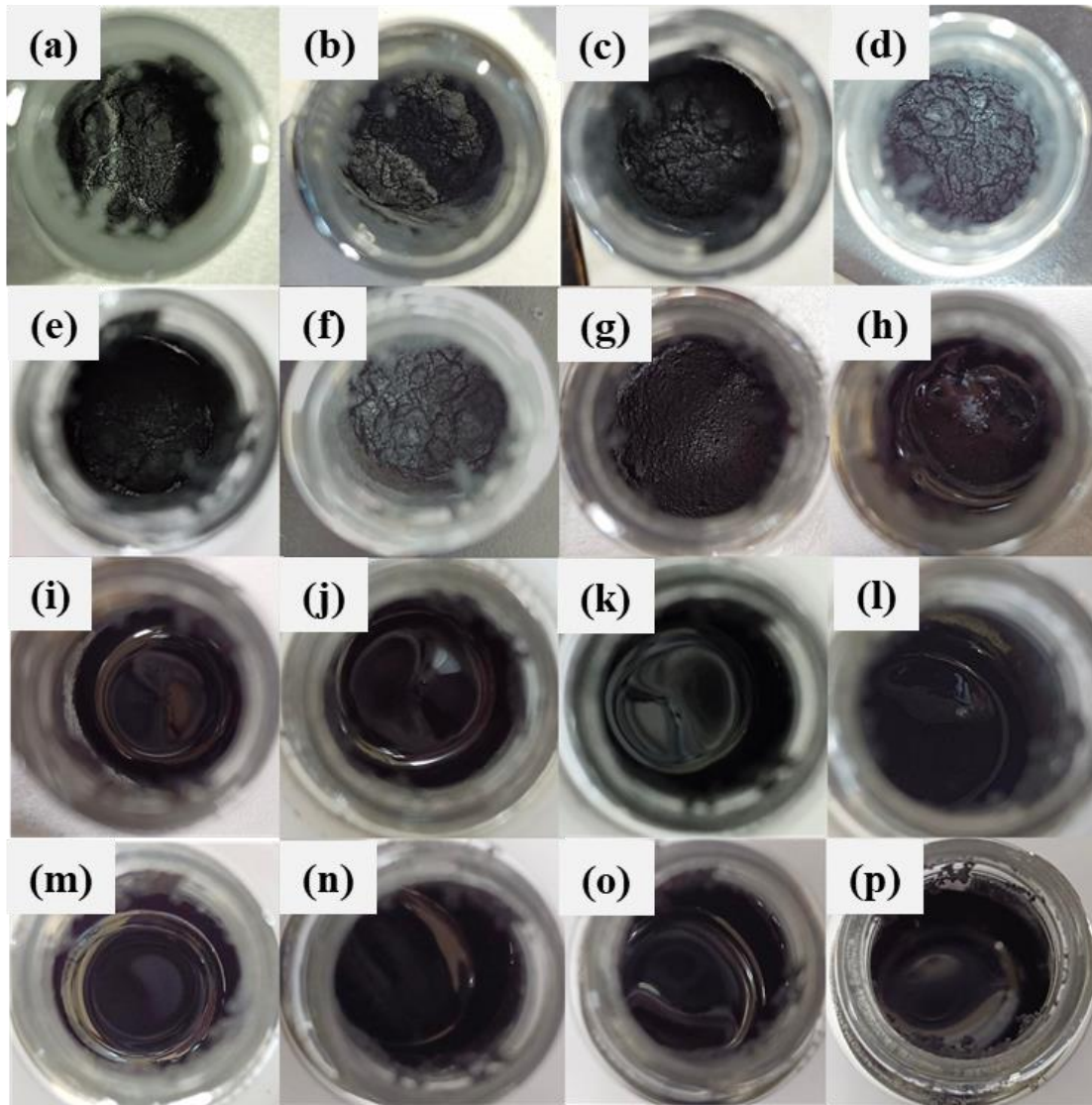


圖 3-17. 行星式攪拌機混和之 3 wt% 樹脂樣品不同攪拌時間下之光學照片。攪拌 (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 90 min, (d) 120 min, (e) 150 min, (f) 180 min, (g) 210 min, (h) 240 min, (i) 270 min, (j) 300 min, (k) 330 min, (l) 360 min, (m) 390 min, (n) 420 min, (o) 450 min, (p) 480 min。

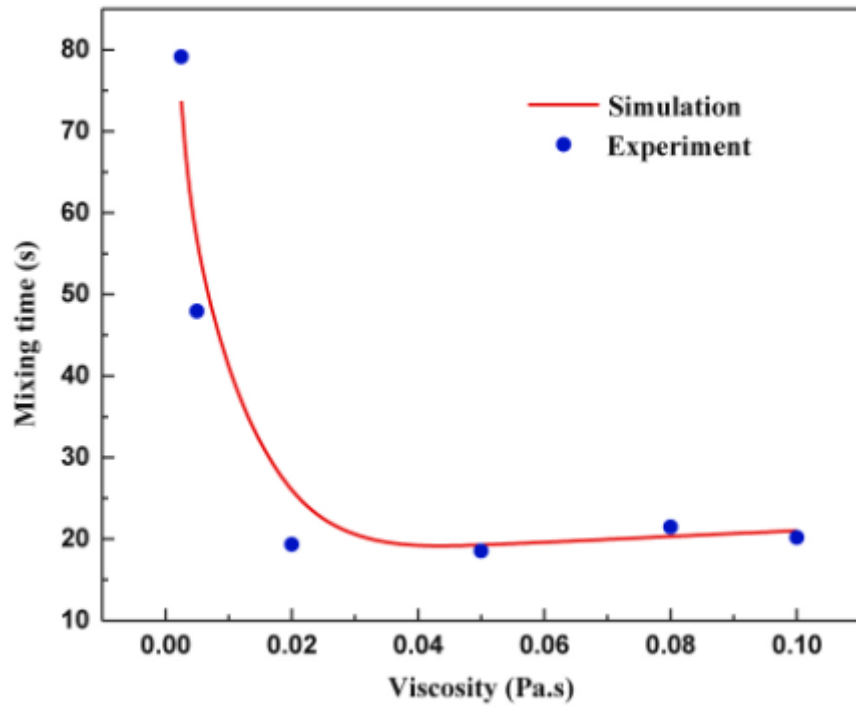


圖 3-18. 不同攪拌時間與黏度關係圖⁶⁸。

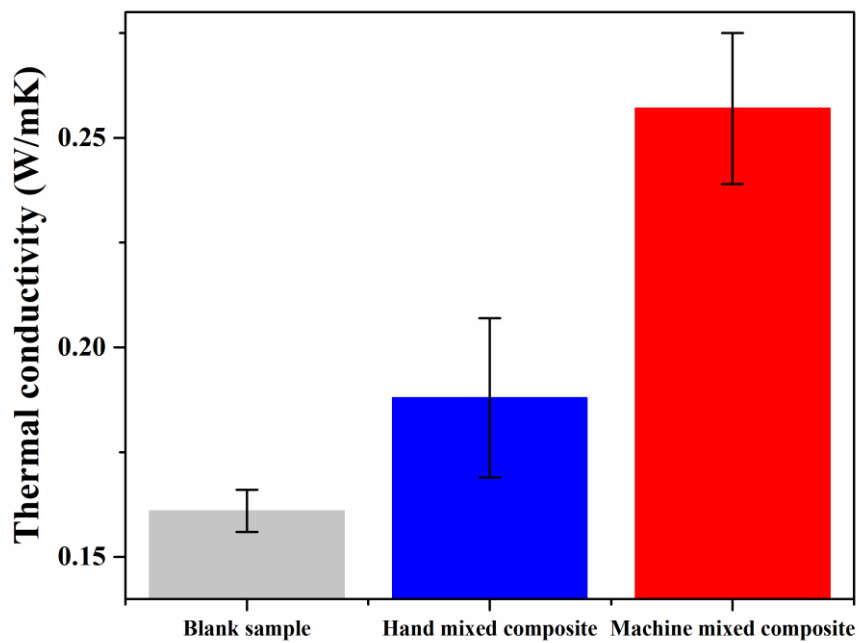


圖 3-19. 無添加溶劑下僅使用行星式攪拌機均勻化之熱傳導係數柱狀圖。

3.4 導熱材料應用

3.4.1 導熱膏溫度測試儀器架設及原理

圖 3-20 為散熱膏導熱裝置的設置。最下層為熱源連接電源供應器 (1.6 A, 4 V, 6.4 W)，用於模擬科技產品中產生熱之元件。並且樣品由兩銅片夾合組成，在此銅片的目的是因為散熱膏塗佈後會無法清除乾淨，因此以銅箔夾住使散熱鰭片及熱源晶片不被汙染。並且最上方放上散熱鰭片。熱源所產生之熱流會經由樣品以接觸熱傳導的方式，向上傳遞至散熱鰭片。並藉由散熱鰭片之高表面積以熱輻射方式將熱散發至空氣中。溫度量測點為熱源與下方銅箔之中心點。此處溫度在系統穩定後越低也就表示散熱膏樣品可以越有效的將熱源的熱流向上傳遞，由此說明材料的熱傳導性能越好。反之如果溫度在穩定後越高，也就表示散熱膏樣品的熱傳導越差，無法有效將熱源熱流向上傳遞。

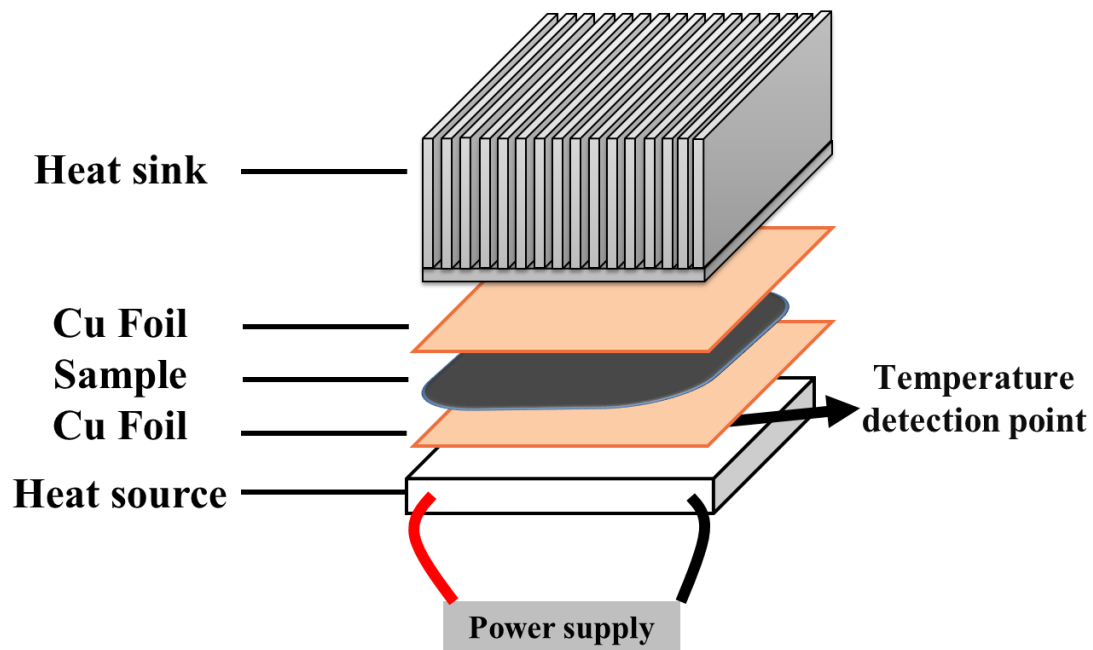


圖 3-20. 熱介面材料測試裝置示意圖。

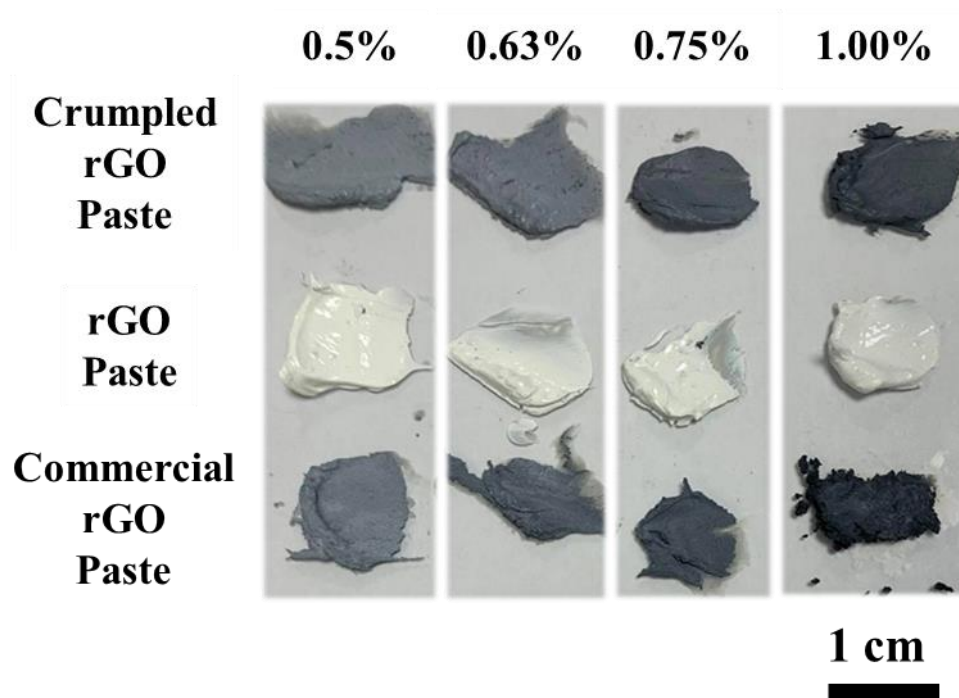
3.4.2 導熱膏熱傳鑑定儀器結果

圖 3-21(a) 為不同比例以及不同散熱填充料做出之散熱膏樣品。可以看出最上排添加入皺褶還原氧化石墨烯之散熱膏隨著添加比例提升，其顏色由淺灰逐漸變成深灰，表示其巨觀上為分佈均勻，並且呈現膏狀。而中排則是添加入無經過處理之還原氧化石墨烯，結果表明分散效果不佳，因此膏體呈現白色，並且有分布不均勻的黑色還原氧化石墨烯顆粒在其中。而下排則是添加入市售還原氧化石墨烯，可以觀察到其顏色也隨著添加比例的提升而變深，其巨觀分布為均勻的狀態，但是可以發現當比例提升到 1% 時，會看到如黏土狀的材質，此黏土材質造成在塗佈上產生困難使後續熱源溫度測試無法降低。

圖 3-21(b) 則為使用章節 3.4.1 之散熱裝置，測試圖 3-21(a) 之樣品。圖上之虛線是空白樣品散熱膏測試 (Blank thermal paste)，溫度為 102.1°C 。接著看到 rGO 做出之散熱膏 (rGO Paste) 的測試結果，可以發現由於還原氧化石墨烯本身為高導熱性材料，因此其溫度有些微的下降至約 101.2°C ，並且不會因為添加量的提升而讓熱傳導效果有明顯的上升。再來是添加皺褶石墨烯的散熱膏 (Crumpled rGO Paste)，當添加量僅需 0.5 wt% 時，其溫度下降到了 99.3°C 。這個結果證實了皺褶石墨烯確實可以有效提升熱傳導性質，並且隨著添加量提升到了 0.63、0.75、1 wt% 時，熱源的溫度最低可以降到 96.4°C ，相較於空白的樣品測試低了 5.7°C 。與市售的石墨烯添加的散熱膏 (Commercial rGO Paste) 相比較，雖然市售的還原氧化石墨烯也可以隨著添加量的提升而讓溫度下降，但是其在 1 wt% 添加時，溫度會劇烈的提升。這與添加入 1 wt% 後的材料性質有關，當市售的還原氧化石墨烯添加量過高時會變成黏土的質地。造成在塗佈時無法均勻的分布，並會有空氣在膠體中，而空氣本身是熱的不良導體，因此造成了溫度大幅上升的結果。

最後我們也將市售的國際大廠散熱膏 (Benchmark paste, TC-5888) 拿來進行熱傳導降溫測試，發現其溫度為 99.3°C ，與基質材料中添加 0.5% 皺褶還原氧化石墨烯之熱傳導效果相當。

(a)



(b)

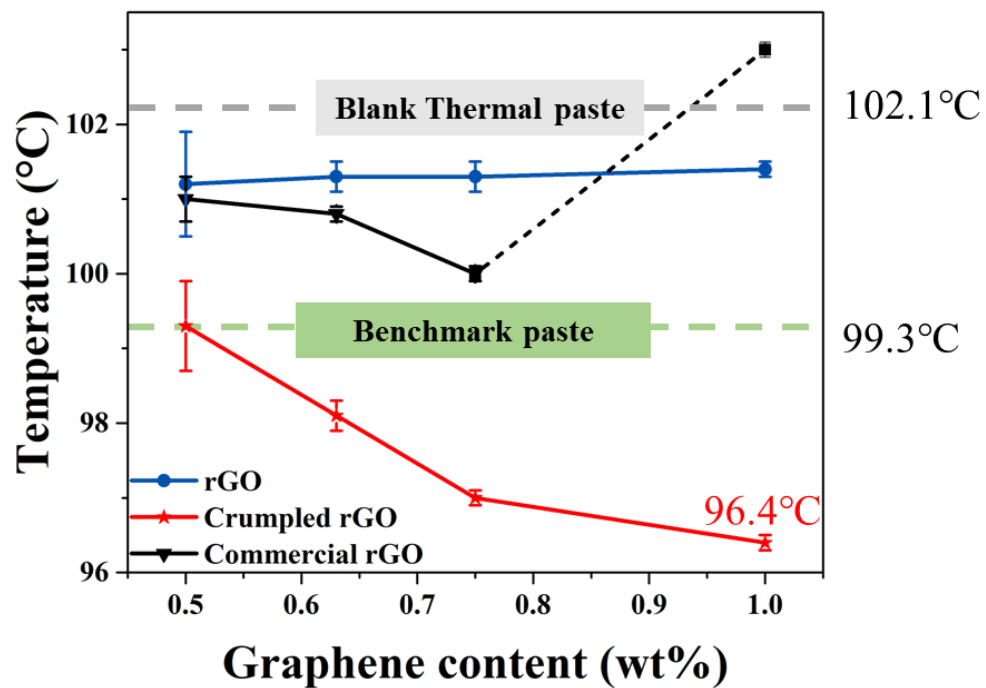


圖 3-21. (a) 不同種類碳材料製作之熱介面材料照片 (b) 使用裝置測試出之熱傳導溫度結果。

3.5 皺褶石墨烯材料的限制

材料如具有高表面積會吸附較多的膠體，當高表面積填料添加量到達臨界後會讓膠體的黏度快速的提升，使後續的應用上會遇到無法除氣或是無法輕易塗佈的問題。

3.5.1 皺褶石墨烯比表面積

表 3-4 為還原氧化石墨烯以及皺褶還原氧化石墨烯之 BET 比表面積測定結果。由結果得知當經過我們實驗室所發明的低溫皺褶法後，石墨烯的比表面積大幅度的由 rGO 的 $42.9089 \text{ m}^2/\text{g}$ 提升到了 Crumpled rGO 的 $226.3322 \text{ m}^2/\text{g}$ ，為原本的 5.3 倍。比表面積的提升表示在製做成樣品時，需要添加更多的膠體或是液體才有辦法將其形成一個均勻的複合材料，這也讓皺褶石墨烯的應用上在添加量的部分受到了限制。

表 3-4. 還原氧化石墨烯及皺褶還原氧化石墨烯之比表面積結果。

Sample name	Surface area (m^2/g)
rGO	42.9089
Crumpled rGO	226.3322

3.6 多壁奈米碳管混摻

在先前的研究中有發現不同維度的碳材料混摻^{45, 69, 70}，可以藉由多壁奈米碳管(Multi-Wall Carbon nanotube, MWCNT)的一維線性型態，做為橋樑，將片狀的石墨烯連接起來，藉此提升熱傳導係數。因此在此研究中也嘗試將三維皺褶石墨烯球與一維線性多壁奈米碳管混摻，希望以奈米碳管將本身具有良好分散性的皺褶石墨烯連接，並進一步提升熱傳導係數。

3.6.1 多壁奈米碳管分散性

奈米碳管因為線性特徵，很容易自行纏繞成巨大體^{71, 72}，使其分散性不佳。在先前的研究中有發現石墨烯可以藉由凡德瓦力吸附奈米碳管^{73, 74}，幫助碳管分散於石墨烯上，就不會自行纏繞在一起。因此一開始先進行了分散性的測試。

由下圖 3-22 可以觀察到皺褶還原氧化石墨烯 (CrGO) 在超音波震盪 40 分鐘後，可均勻分散於酒精溶劑中，並且在經過一小時後無明顯沉降情形，到了兩個小時會觀察到上層有部分澄清溶液。說明在長時間仍然會有沉降情形發生。而多壁奈米碳管分散在酒精溶劑中，超音波震盪完後為黑色溶液，但是當時間經過一個小時後，有非常明顯的沉降發生在最底部。這是由於在沒有經過任何處理的多壁奈米碳管的自身纏繞。使樣品在放置一段時間後會快速的沉降到底部，並且也可以發現上層溶液並非完全澄清，表示仍有部分碳管懸浮在上層液中。

在不同比例混摻的溶劑分散測試結果中，如果皺褶石墨烯與多壁奈米碳管重量比例為 9:1 或是 5:5 時，可以得知在經過三小時的放置，溶液皆保持在與剛超音波震盪完時相同的均勻黑色，並且不會隨著時間到三個小時而有沉降。而皺褶還原氧化石墨烯與多壁奈米碳管的重量比例為 1:9 時，可以發現他在一個小時後上層有澄清溶液出現。相較於單純加入奈米碳管的分散測試上層並非澄清溶液結果，可證實奈米碳管會附著到皺褶石墨烯上。

由圖 3-23(d) 得知多壁奈米碳管在無任何處理之狀況下會自行纏繞在一起，

無法均勻的分散。圖 3-23(e) 為皺褶石墨烯之表面 SEM 圖，作為對照組。而由圖 3-23(a) 可以觀察到當皺褶石墨烯與多壁奈米碳管之比例為 1:9 時發現多壁奈米碳管依舊會自行纏繞在一起。而由圖 3-23(b) 可以發現當皺褶石墨烯與多壁奈米碳管比例為 5:5 時，仍然觀察到碳管團聚的現象。接著再看圖 3-23(c)，當皺褶石墨烯與多壁奈米碳管比例為 9:1 時，可以發現碳管的團聚現象不易觀察到。由圖 3-23(f) 穿透式電子顯微鏡可以更清晰的圖譜發現碳管無團聚並分布於皺褶石墨烯的表面。藉由此結果可以得知，皺褶石墨烯可以作為分散劑幫助奈米碳管分散在溶劑中或是粉體的狀態。

此結果與其他研究比較，奈米碳管在無其他添加劑的情形下皆會自行纏繞，而不易分散於溶劑中。但如果有額外添加石墨烯，不論是文獻的二維石墨烯片⁴⁵或是我們的三維皺褶球石墨烯，都可以幫助碳管分散於溶劑中。

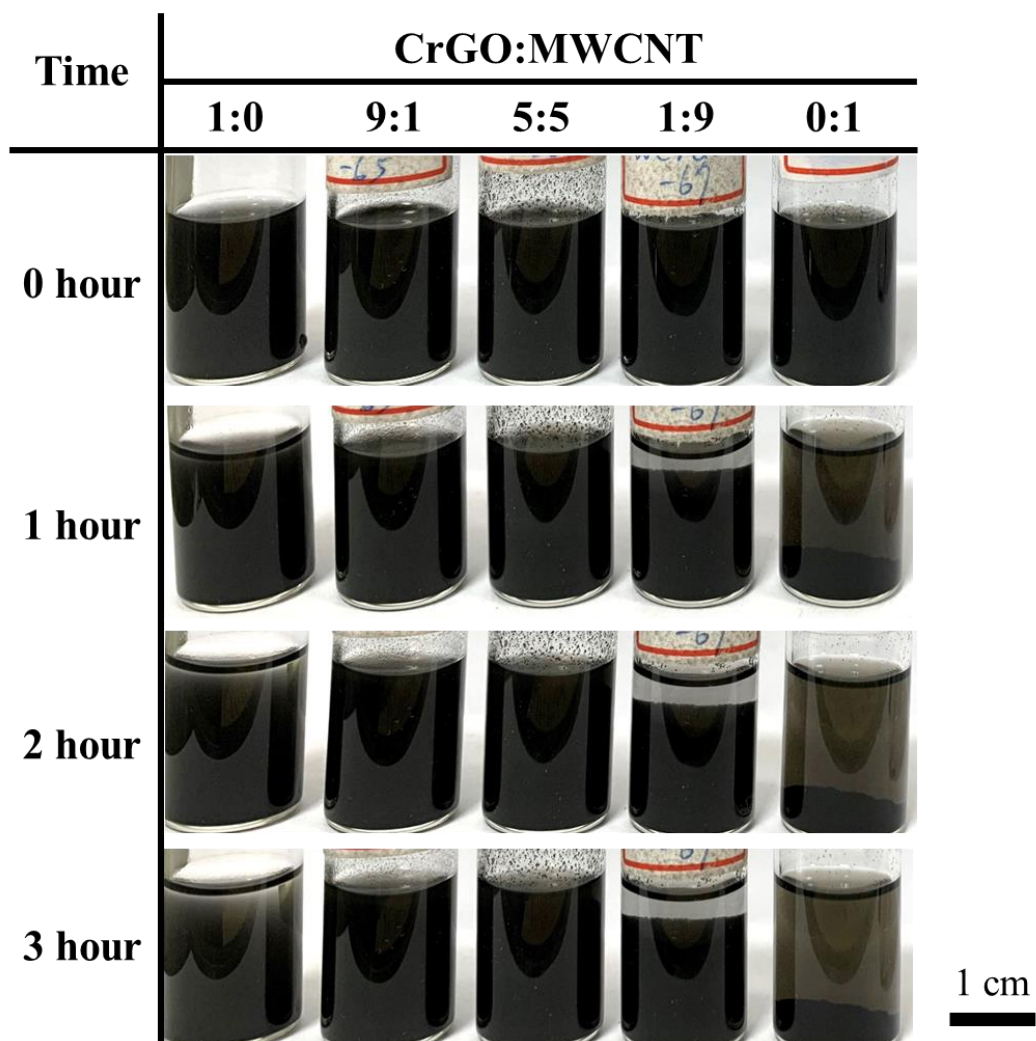


圖 3-22. 皺褶還原氧化石墨烯及多壁奈米碳管以不同比例混摻後加入酒精中分散性測試照片。由左而右 CrGO : MWCNT 之重量比例分別為 1:0、9:1、5:5、1:9、0:1。(所有測試皆在 3 mL 酒精添加共 1 mg 碳材料)

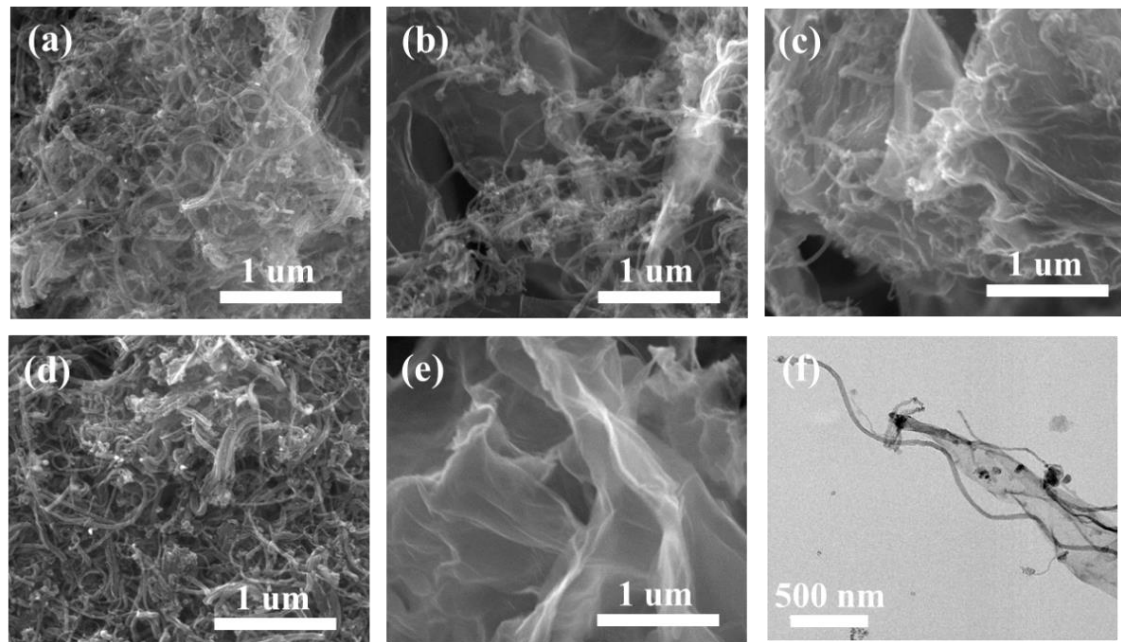


圖 3-23. MWCNT : Crumpled rGO 重量比例 = (a) 9:1 (b) 5:5 (c) 1:9 (d) 1:0 (e) 0:1 之 SEM 圖 (f)

MWCNT : Crumpled rGO 之重量比為 1:9 之穿透式電子顯微鏡圖譜，結果顯示在適當比例下，皺褶石墨烯對多壁奈米碳管具有良好分散性。

3.6.2 皺褶石墨烯混摻多壁奈米碳管之熱傳導係數

於此我們將添加進樹脂中的 1.5 wt% 皺褶石墨烯，當中的 1/10 替換成多壁奈米碳管，藉由此方法將三維皺褶石墨烯之間連結起來，更進一步提升熱傳導。圖 3-24 中樹脂空白樣品 (Epoxy blank) 之熱傳導係數 0.161 ± 0.005 W/mK，而添加皺褶石墨烯 (Crumpled rGO) 之熱傳導係數為 0.220 ± 0.009 W/mK。藉由部分替代成一維線性材料 (Crumpled rGO + MWCNT) 我們發現熱傳導可以提升至 0.280 ± 0.010 W/mK。並且如果僅添加多壁奈米碳管 (MWCNT) 熱傳導係數為 0.169 ± 0.005 W/mK，並無明顯提升。

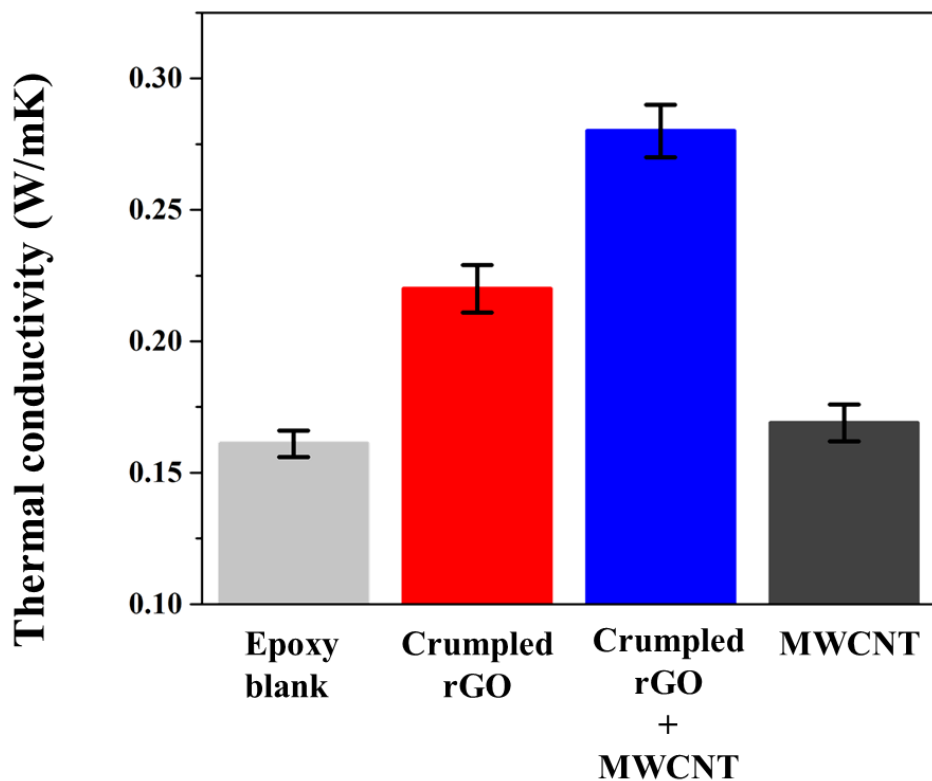


圖 3-24 不同碳材料添加入樹脂後之熱傳導係數柱狀圖。

3.7 皺褶石墨烯量產測試

實驗室手工合成皺褶石墨烯的產量較低，一日產能約為 100 mg，嘗試以大型設備 (圖 3-25) 將產量放大，目前已經可以達到一日 2000 mg，為先前的 20 倍。目前試量產做出之石墨烯已經由 SEM 確認其仍然具有皺褶球狀的性質 (如圖 3-26(a)) 同時表面也具有皺褶型態 (如圖 3-26(b))。接著也以 XRD 對量產機台製作出之皺褶還原氧化石墨烯進行鑑定，如圖 3-27 與先前實驗室產出之皺褶石墨烯相比較，兩者皆無堆疊訊號峰被觀察到。由以上結果證實，皺褶石墨烯可以藉由市售的兩公斤級棚板式冷凍乾燥機大量生產，並且產能為實驗室手做等級的 20 倍。



圖 3-25. 棚板式冷凍乾燥設備機台照片。

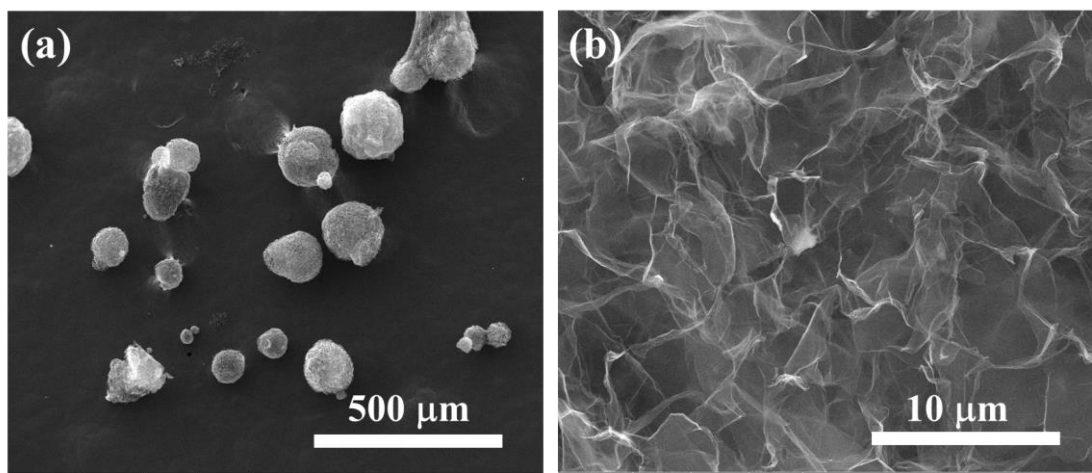


圖 3-26. 量產皺褶石墨烯 SEM 圖 (a) 為成功量產之皺褶球石墨烯 (b) 為其放大圖。

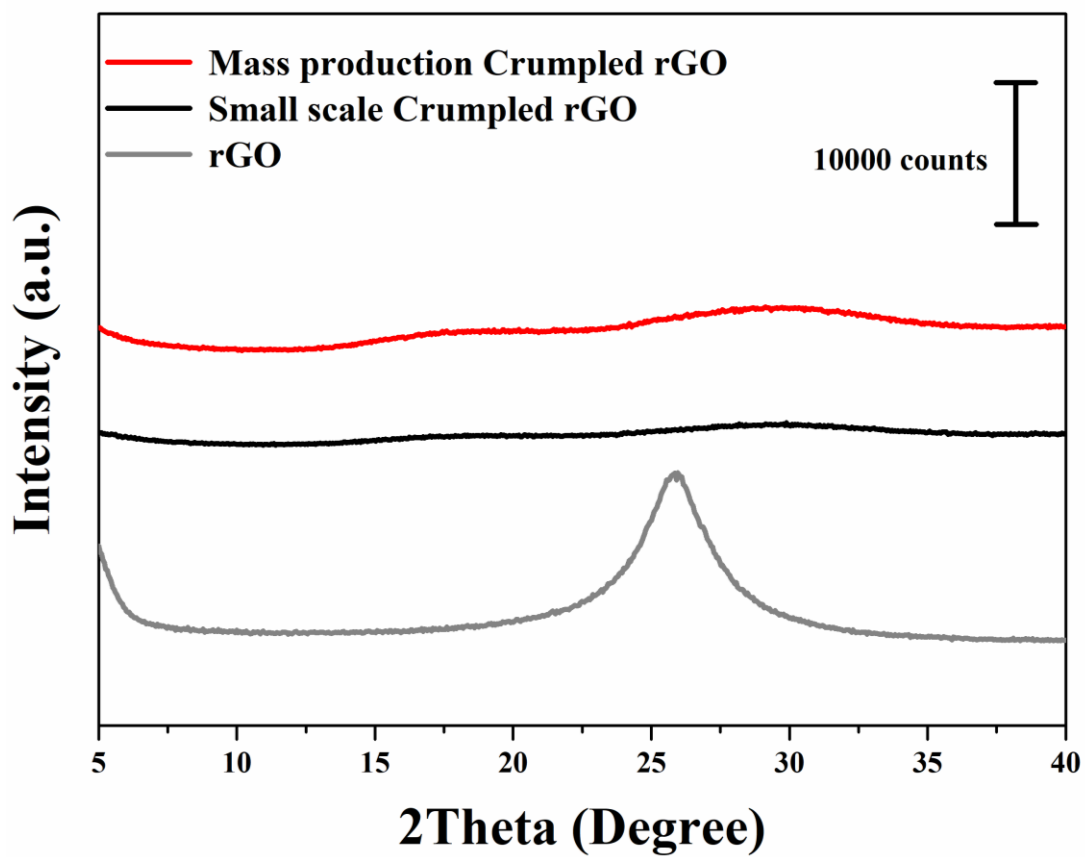


圖 3-27. 機台量產及實驗室手作皺褶還原氧化石墨烯 XRD 圖譜。

第四章、研究結果討論

4.1 石墨烯熱傳導探討

在先前 Yongmei Ma 的研究中在添加了 10 wt% 的石墨烯後將 PVA 基質的 Z 軸熱傳導提升約兩倍至 0.60 W/mK ⁴³。文獻中所使用的材料仍然有片狀堆疊的情形，分散性不佳。而想要提高熱傳導可藉由提升碳材料的含量來達成，但在 Qiuyu Zhang³⁸ 及 Qiang Fu⁴⁴ 的研究中有發現，前者在聚乙烯內加入 40 wt% 石墨烯將垂直熱傳導係數約從 0.5 W/mK 提升至 4.6 W/mK ，而後者則在纖維素中加入了 50 wt% 石墨烯，但垂直熱傳導係數從 0.28 W/mK 降低為 0.13 W/mK 。大含量的堆疊石墨烯添加不僅會造成材料的浪費，也可能會造成熱傳導係數下降。這些結果顯示如果沒有讓石墨烯的分散性問題得到解決，仍然無法建立 Z 軸熱傳導路徑。

實驗室先前的研究中，藉由正負電荷吸引力的方式，將 1.55 wt% 石墨烯片包裹上片狀銀³。提升石墨烯的分散性，並建立 Z 軸熱傳導路徑，進而讓熱擴散係數提升 2.6 倍。在 Xian-Zhu Fu²⁴ 團隊的研究中，也是藉由相同的方法將 1.47 wt% 氧化石墨烯片包裹上矽氧烷基化粒子，進而讓石墨烯分散並熱傳導提升 2.0 倍。此類方法可以在低重量含量的石墨烯，提升材料的熱傳導係數，使用這種方法分散石墨烯確實可以建立 Z 軸垂直熱傳導路徑，但卻有分層的問題 (如圖 4-1)。



圖 4-1. 石墨烯包裹銀片製成之銀膠不均勻圖⁴⁶。

相較於上述文獻，我們的研究中使用 1.5 wt% 的皺褶石墨烯，可以將熱導係數提升至 1.4 倍。將石墨烯由片狀經低溫製程變成球狀，可以藉由將凡德瓦作用力的接觸面積降到最低，進而達成抗堆疊並提升分散性的效果（如圖 4-2）。在分散性可以被提升的情形下就可以建立 Z 軸垂直熱傳導路徑，使各種基質熱傳導係數得到提升。並製作成散熱膏可以讓熱源溫度下降 28.2°C。



圖 4-2. 石墨烯凡德瓦作用力面積示意圖。

4.2 石墨烯混摻奈米碳管熱傳導探討

Chen-Chi M. Ma 團隊的研究中，使用二維平面石墨烯 (multi-graphene platelets (MGPs)) 及一維線性多壁奈米碳管 (Multi-wall carbon nanotube, MWCNT) 將聚氧丙烯二胺作為分散劑，以 9:1 重量比例混摻與本研究的概念相似⁴⁵。如圖 4-3 在文獻的研究中作者所使用的是片狀石墨烯，藉由奈米碳管協助片狀石墨烯支撐避免再次團聚，同時幫助二維片狀石墨烯分散。但其加入分散添加劑，複雜化了材料的體系。並且如圖 4-3 可見使用二維片狀石墨烯仍然會有堆疊的問題產生，在沉降實驗後粉體依然會下沉。並在此研究中使用 1 wt% 碳材料將熱傳導係數提升了 2.4 倍。

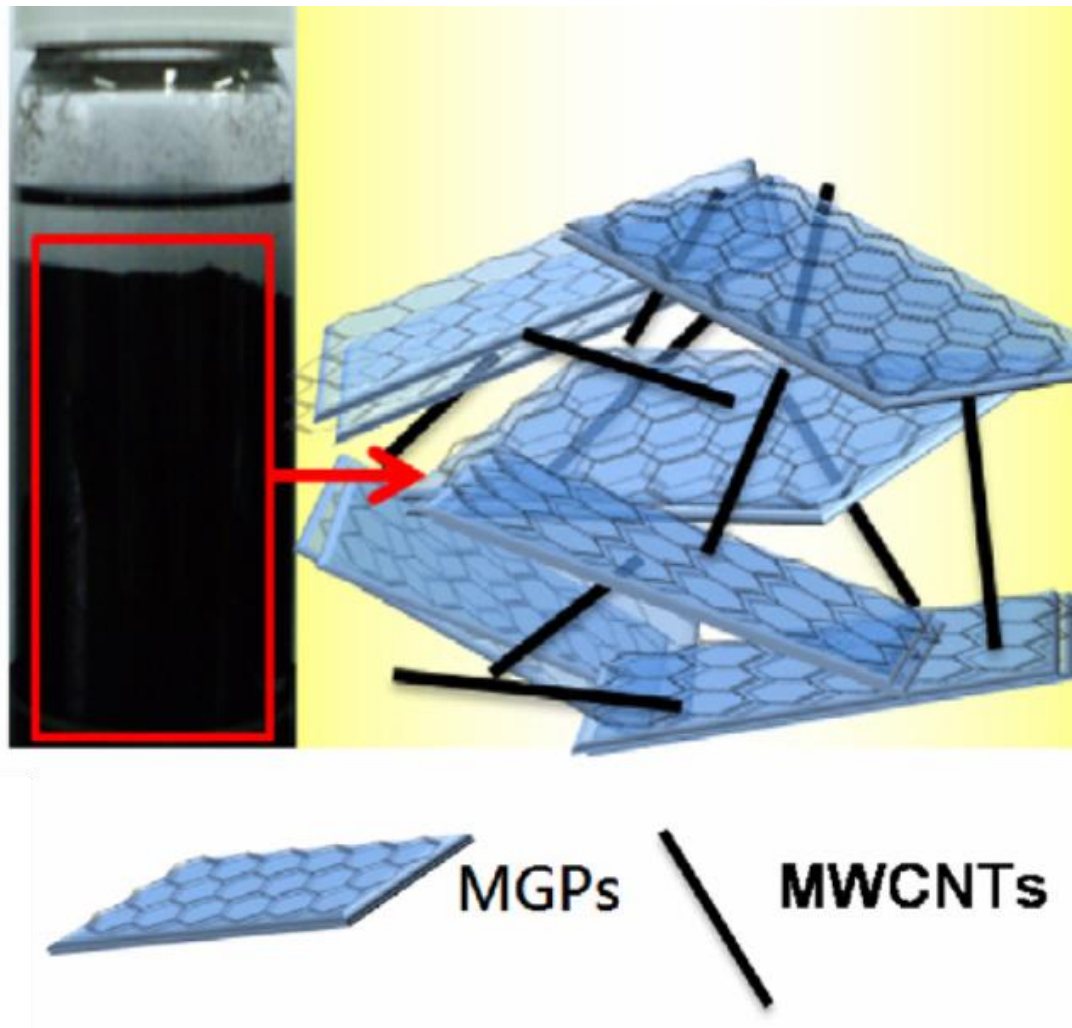


圖 4-3. 二維奈米片石墨烯混摻多壁奈米碳管分散圖及內部組成示意圖⁴⁵。

本研究以皺褶石墨烯作為分散劑幫助碳管分散，因為三維皺褶石墨烯之高表面積的特性，可以增加石墨烯與奈米碳管之間的 π - π 凡德瓦作用面積，使碳管可以吸附到皺褶石墨烯的表面。根據章節 3.6.1，皺褶石墨烯確實可以在不需添加劑，就提升奈米碳管分散性。在我們的研究中為了模擬前述期刊的情形也添加 0.1 wt% 碳含量經過 24 小時的測試後，仍然可以使溶液保持均勻的黑色，並無任何沉降的情形發生。(如圖 4-4)我認為是因為皺褶球本身具有抗聚集的效果，因此本身分散性就很好，再加上表面分散的碳管幫助乳化現象，使其不易堆疊後沉降。在此測試中以 1.5 wt% 碳含量建立起 Z 軸垂直熱傳導路徑，並提升熱傳導係數至 1.8 倍。於本研究使用零維與一維碳材料混摻，可在接近的總碳含量下就達到一維與二維碳材料混摻的熱傳導效果。

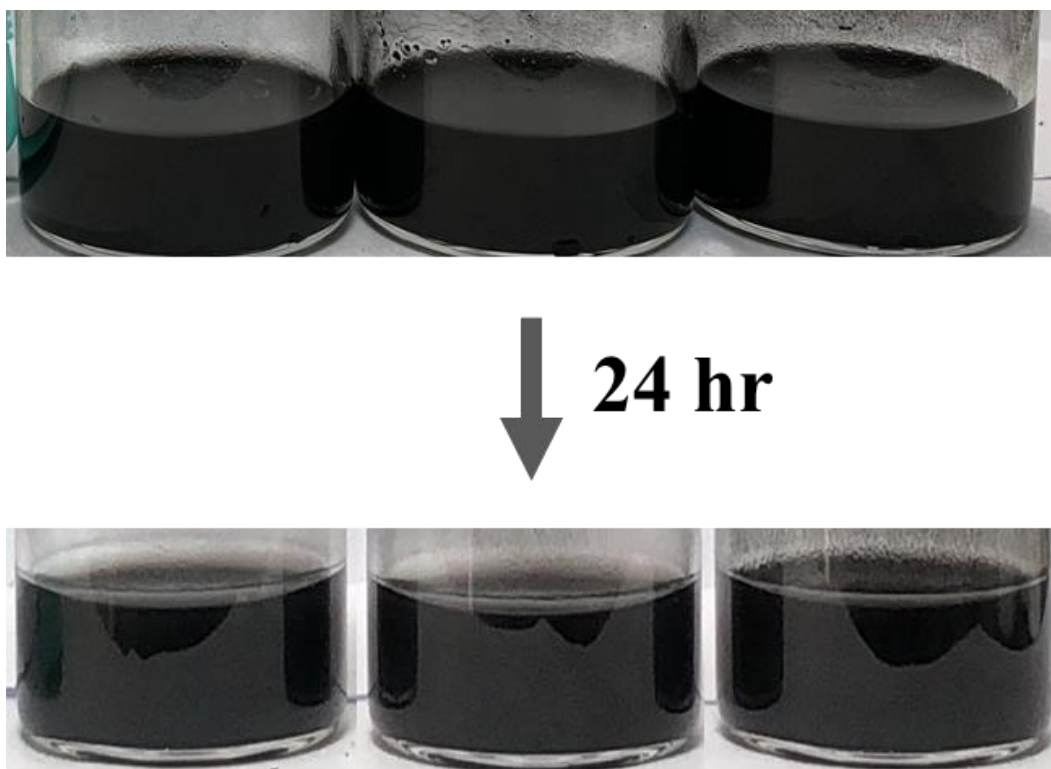


圖 4-4. 0.1 wt% CrGO 分散於甲苯中沉降實驗照片。

4-3 超音波震盪對皺褶石墨烯影響

在章節 4.2 討論中發現，在本研究中添加的碳材料含量相較先前的研究多了 0.5 wt%，但是熱傳導係數卻低於先前研究的 2.4 倍。在此為了確認是甚麼原因造成這個熱傳導的差異，進行了更嚴苛的分散測試。碳材料可以均勻的分佈於基質中，使材料為均勻物質，在經過旋轉塗佈後應該呈現均勻的黑色膜。但在旋轉塗佈 (3000 rpm, 60 s) 結果 (如圖 4-5(a)) 觀察到碳材料以放射狀分布在基板上，表示材料並非均勻材質。也發現將 15.5 mg 皺褶石墨烯放入 50 mL 水中，超音波震盪 40 min 後有分成上下兩層 (如圖 4-5(b))。乾燥後進行 SEM 測試 (圖 4-6)，發現樣品中含有被瓦解的石墨烯及仍然具有立體皺褶結構的石墨烯兩種型態。

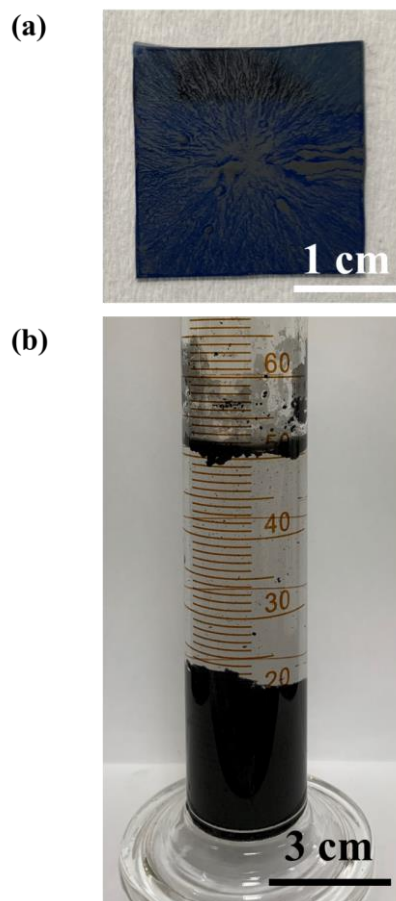


圖 4-5. (a) 將皺褶石墨烯分散於酒精溶劑中超音波震盪 40 min 後旋轉塗佈之照片 (b) 將皺褶石墨烯添加入水中超音波震盪 40 min 後靜置 3 hr 照片。

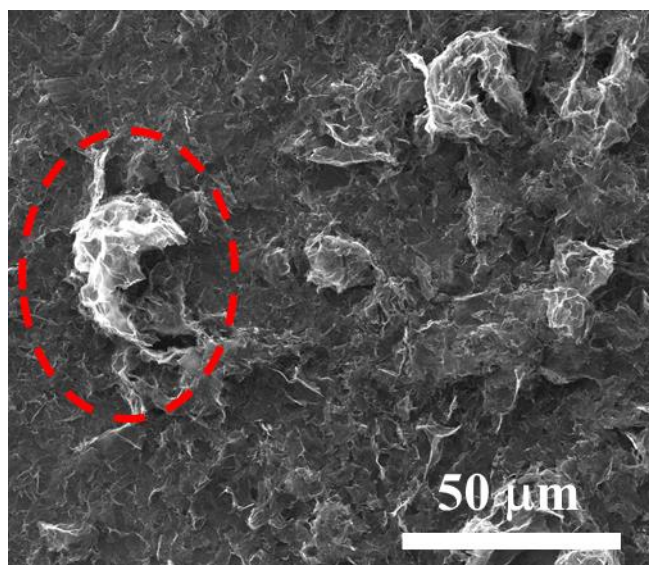


圖 4-6. 皺褶石墨烯加入水中超音波震盪 40 min 後在乾燥之 SEM 圖，紅圈處仍具有皺褶結構。

4-4 不同型態皺褶石墨烯熱傳導探討

在此探討不同型態皺褶石墨烯對熱傳導的影響。首先將其分散於醇醚類溶劑中，並且超音波震盪不同時間 (1/5/10/40/120 min)。以 SEM 觀察其外觀，如圖 4-7(a) 未經超音波震盪之皺褶石墨烯皆呈現球狀，並且隨著超音波震盪時間上升至 1 分鐘，由圖 4-7(b) 發現被瓦解的石墨烯。隨著超音波震盪時間上升至 40 分鐘，球狀結構的型態逐步消失。超音波震盪至 120 分鐘已經觀察不到任何皺褶石墨烯球，僅出現被瓦解的石墨烯。

將不同超音波震盪時間的石墨烯添加進環氧樹脂中，探討在不同形態下的石墨烯對熱傳導的影響。如圖 4-8 當皺褶石墨烯未經超音波震盪，皆以球的型態存在於樹脂中，熱傳導係數可達到 0.220 W/mK。隨著超音波震盪的時間拉長使皺褶球的結構瓦解開來，熱傳導係數會逐步下降，當超音波震盪時間為 120 分鐘，所有球皆被瓦解開的情形下，熱傳導係數為 0.177 W/mK 與 rGO 式片的熱傳導係數 (0.172 W/mK) 接近。我認為是結構瓦解後會生成皺摺片狀的型態，雖然在此可以均勻的分散在膠體中，但是其皺摺片狀的結構沒有辦法建立熱傳導路徑，造成熱傳導係數隨著皺褶石墨烯的超音波震盪時間上升而下降。在此結果發現，僅僅提升

石墨烯的分散性，是無法真正的讓熱傳導係數提升。在分散性良好的基礎下，還需要具有球狀立體結構，才可讓熱傳導係數提升。

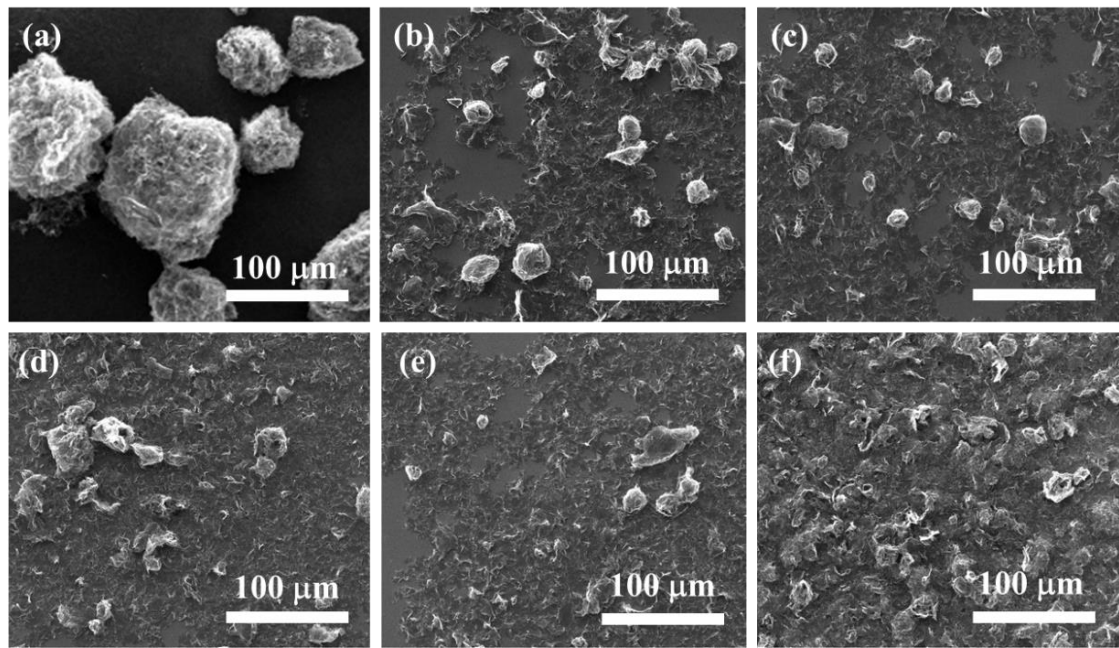


圖 4-7. 皺褶石墨烯分散於溶劑中超音波震盪不同時間之 SEM 圖 (a) 0 min (b) 1 min (c) 5 min (d) 10 min (e) 40 min (f) 120 min。

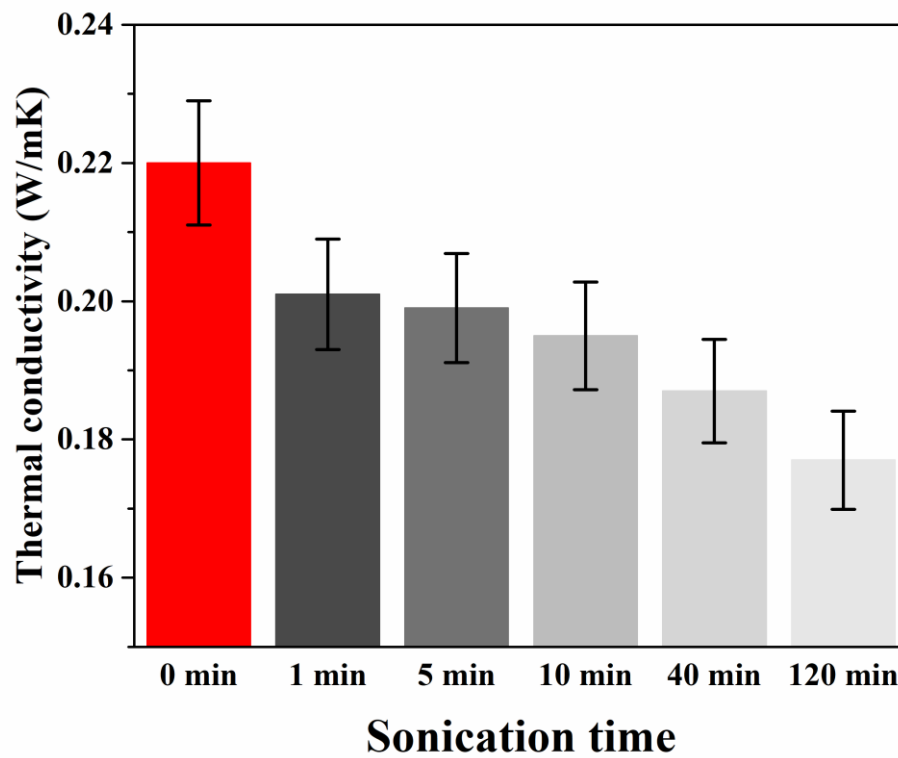


圖 4-8. 不同超音波震盪時間石墨烯樹脂樣品熱傳導係數柱狀圖。(樣品之石墨烯含量皆為 1.5 wt%)

接著想要了解不同粒徑皺褶石墨烯對熱傳導是否有影響，因此使用篩網將皺褶石墨烯分為大顆粒及小顆粒。大粒徑尺寸為 $798\pm388\text{ }\mu\text{m}$ 而小粒徑為 $162\pm64\text{ }\mu\text{m}$ 。小粒徑及大粒徑的皺褶石墨烯製作之熱傳導樹脂試片熱傳導係數分別為 0.181 W/mK 及 0.189 W/mK ，不同尺寸的狀況下熱傳導係數並無太顯著的差異。但是大小顆粒混摻之樹脂試片，熱傳導係數為 0.220 W/mK (如圖 4-9)。由此結果可以得知不同粒徑混摻之熱傳導效果為最佳。

藉由上述結果發現，皺褶石墨烯球之所以可以提升熱傳導效果。首先是因其球狀結構，可以有效幫助分散性上升。第二，在分散性良好的基礎上，因為三維立體結構使其建立起有效的熱傳導路徑。如僅為分散良好的片狀石墨烯，就無法建立熱傳導路徑。提升樹脂熱傳導係數之機制尚待發現。

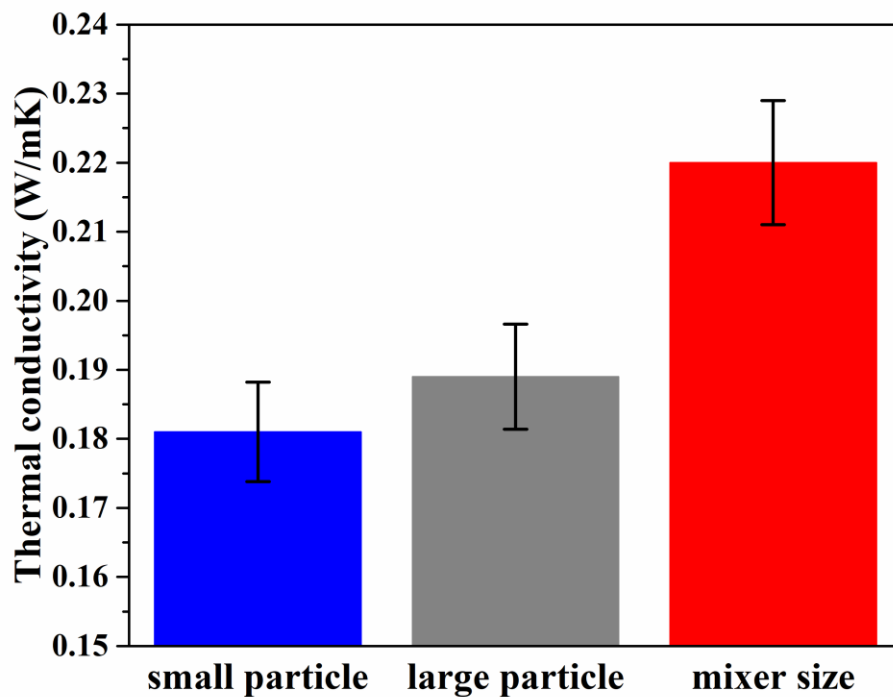


圖 4-9. 不同粒徑大小及混摻粒徑大小之熱傳導係數柱狀圖。

在章節 3.3.3 發現濃度提高，會因為皺褶石墨烯的高表面積，導致膠體生成黏土狀，使熱傳導係數無法公平比較。在此探討將噴灑溶液石墨烯含量提升，使相同體積皺褶球內的石墨烯含量提升，是否能在無提升表面積的情形，解決因表面積提升所導致黏度過高的問題。

使用 5 mg/mL / 10 mg/mL / 15 mg/mL 之 GO 溶液去製作皺褶球狀石墨烯。圖 4-10 為製作成導熱試片後之熱傳導係數，當氧化石墨烯溶液濃度上升，熱傳導係數會下降。10 mg/mL / 15 mg/mL 之 GO 溶液做出之皺褶石墨烯樹脂樣品，熱傳導係數分別為 0.184 ± 0.002 W/mK / 0.176 ± 0.001 W/mK。推測是因為球內石墨烯含量過高的情形，可能會產生堆疊，因此導致熱傳導係數下降。使用此概念需要後續的技術提升，在探討其是否可行。

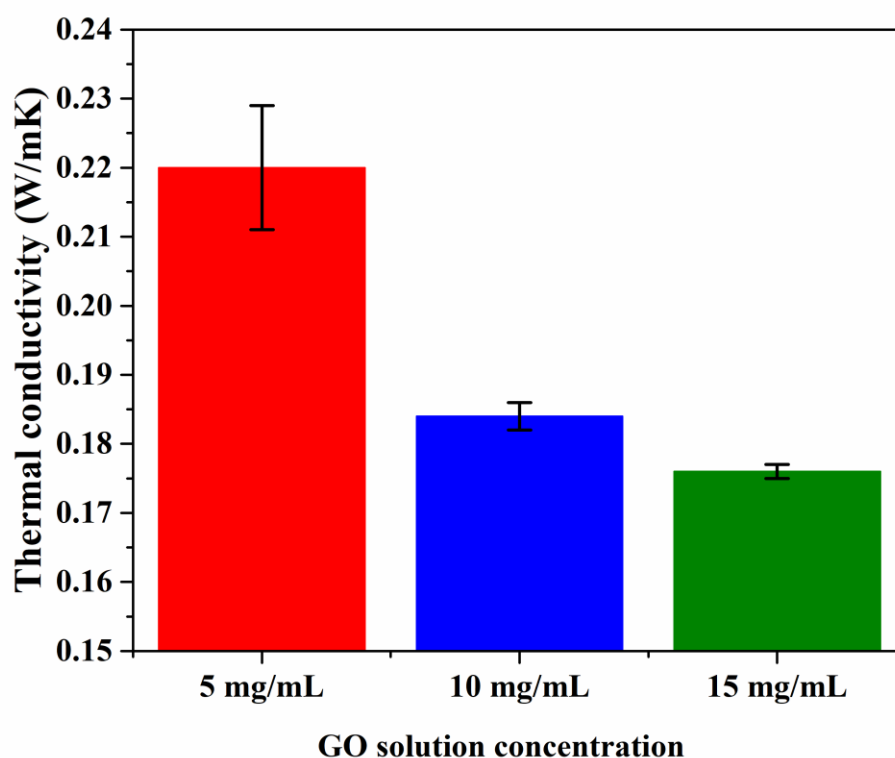


圖 4-10. 不同濃度氧化石墨烯溶液做出之皺褶石墨烯樹脂熱傳導係數測試結果。

4-5 富勒烯 (C60) 與皺褶石墨烯球比較

富勒烯又名巴克球 (C60)，為一種純碳原子組成的中空球狀材料。其尺寸僅為 0.6 nm^{75} (如圖 4-11)。將富勒烯與本研究的皺褶石墨烯進行比較，兩者皆為球狀結構，但是在尺寸上有非常大的差異。富勒烯為原子尺度的碳材料，而皺褶石墨烯則達到數百微米的尺寸。兩者在結構上具有非常大的差異，富勒烯之彎折為原子尺度的曲折⁷⁶，而皺褶石墨烯之彎折則是微米尺度的曲折。

在奈米碳管分散實驗中，如果以富勒烯取代皺褶石墨烯，富勒烯會分散到奈米碳管的表面，並因其表面變得粗糙使其分散性提升⁷⁷，與此次研究的奈米碳管分散到皺褶石墨烯表面方式不同。如果以富勒烯取代皺褶石墨烯，模擬極小化皺褶石墨烯我認為確實可以提升碳材料分散性。但是在熱傳導特性上，因為富勒烯奈米尺度的特徵，會造成聲子散射 (Phonon Scattering) 的效應使熱傳導效果下降，熱傳導係數僅為 0.16 W/mK ，反而會形成熱阻隔層，導致熱傳導下降⁷⁸。

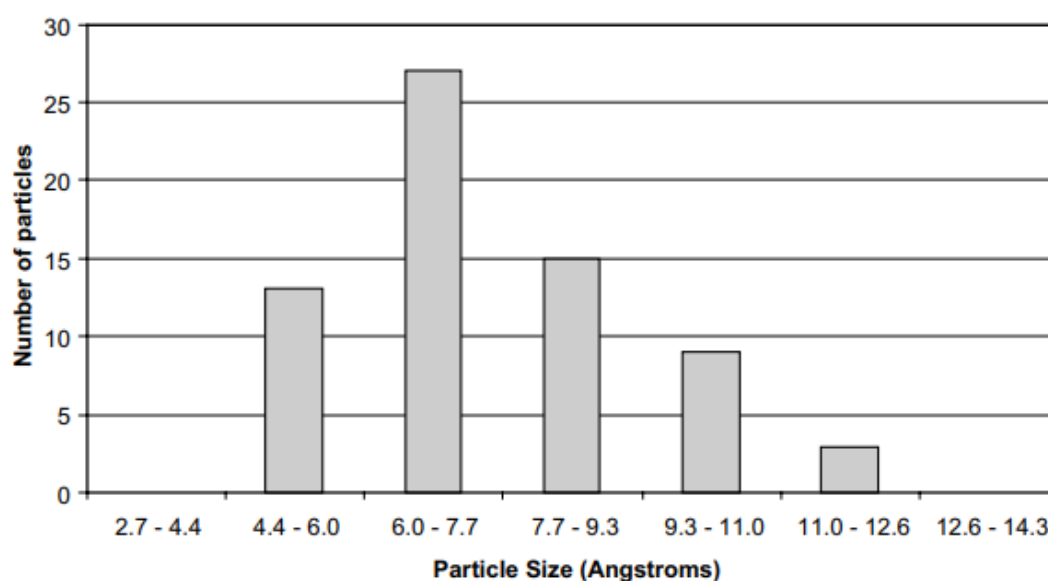


圖 4-11. 富勒烯之粒徑分析結果⁷⁵。

4-6 奈米碳棒與奈米碳管比較

奈米碳管長度達到數十微米，極易像毛線球般纏繞。而奈米碳棒長度落在數十到數百個奈米⁷⁹，可以避免其自行纏繞。同時奈米碳棒本身的熱傳導係數也可與奈米碳管匹敵⁷⁹。但因其網狀碳的化學結構，如圖 4-12 使奈米碳棒仍然容易自身團聚再一起^{80, 81}。因此以奈米碳棒取代奈米碳管學理上不能解決一維碳材料難以分散的問題。同時先前的研究中有提及到將不同長度的碳管製作成複合熱導材料時，長度越長的複合材料導熱效果會因為其熱傳遞路徑較長因此越佳^{79, 82}。所以在此選用奈米碳棒取代奈米碳管，學理上推測難以解決分散問題，同時也會使複合材料熱傳導效果下降。

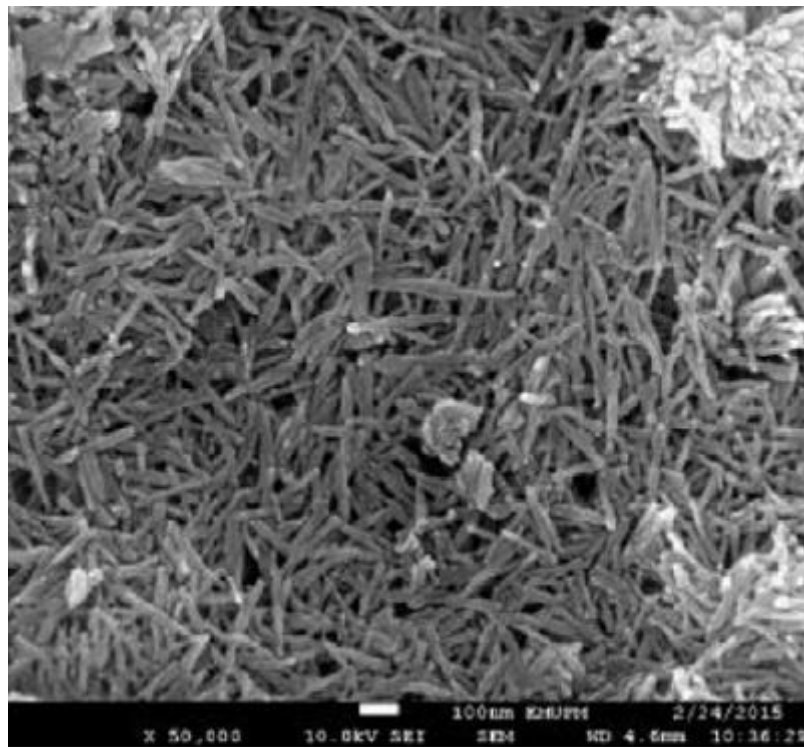


圖 4-12. 奈米碳棒之掃描電子顯微鏡圖⁸⁰。

第五章、結論

在本研究中，使用了各向同性的三維皺褶還原氧化石墨烯探討對於熱傳導的性質，實驗結果表明無論是在固體或是液體基質中，分散性皆優於一般 rGO。因此僅使用 1.5 wt% 皺褶石墨烯加入到環氧樹脂時，發現可以將熱傳導係數由純樹脂樣品的 0.161 ± 0.005 W/mK 提升至 0.220 ± 0.009 W/mK。當含量上升至 3.0 wt%，因皺褶石墨烯的高表面積，導致其需要使用行星攪拌機攪拌 8 小時，才可製成均勻的複合材料，並可將熱傳導係數進一步提升至 0.257 ± 0.018 W/mK。同時也發現將 1 wt% 皺褶石墨烯摻入市售的熱介面材料中，可以成功的讓熱源溫度由 124.6°C 降低至 96.4°C ，共下降了 28.2°C ，低於 Benchmark(TC-5888) 熱介面材料結果。最後在與多壁奈米碳管混摻的結果中發現，皺褶石墨烯可以在 CrGO : MWCNT 的重量比例為 9:1 時，幫助碳管表現出良好的分散效果，並且進一步提升熱傳導係數至 0.280 ± 0.010 W/mK。同時在此研究中也嘗試將皺褶石墨烯初步進行量產。結果顯示在適當的條件下，將製程轉移至兩公斤級的棚板式冷凍乾燥機，相比於實驗室原先的手做真空系統冷凍乾燥機，除了可以將產量放大 20 倍之外，在微觀的結構上也不會有堆疊性質出現。此研究可作為一種新興碳材料分散劑，解決碳管團團纏繞的問題。並在科技產業的熱管理領域中，無法以金屬作為熱傳導填料，提供一種全新的選擇。

第六章、參考文獻

1. Liu, P.; Li, X.; Min, P.; Chang, X.; Shu, C.; Ding, Y.; Yu, Z. Z., 3D Lamellar-Structured Graphene Aerogels for Thermal Interface Composites with High Through-Plane Thermal Conductivity and Fracture Toughness. *Nano-Micro Lett.* **2020**, *13*, 22.
2. Tian, Z.; Sun, J.; Wang, S.; Zeng, X.; Zhou, S.; Bai, S.; Zhao, N.; Wong, C. P., A Thermal Interface Material Based on Foam-Templated Three-Dimensional Hierarchical Porous Boron Nitride. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 17540-17547.
3. Lin, C. X.; Tang, W. R.; Tseng, L. T.; Valinton, J. A. A.; Tsai, C. H.; Kurniawan, A.; Chiou, K.; Chen, C. H., Enhanced Thermal Conducting Behavior of Pressurized Graphene-Silver Flake Composites. *Langmuir* **2022**, *38*, 727-734.
4. 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.
5. Chung, D. D. L., Performance of Thermal Interface Materials. *Small* **2022**, *18*, e2200693.
6. Dai, W.; Lv, L.; Lu, J.; Hou, H.; Yan, Q.; Alam, F. E.; Li, Y.; Zeng, X.; Yu, J.; Wei, Q.; Xu, X.; Wu, J.; Jiang, N.; Du, S.; Sun, R.; Xu, J.; Wong, C. P.; Lin, C. T., A Paper-Like Inorganic Thermal Interface Material Composed of Hierarchically Structured Graphene/Silicon Carbide Nanorods. *ACS Nano* **2019**, *13*, 1547-1554.
7. 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.
8. An, K.; Hong, S.; Han, S.; Lee, H.; Yeo, J.; Ko, S. H., Selective Sintering of Metal Nanoparticle Ink for Maskless Fabrication of an Electrode Micropattern Using a Spatially

Modulated Laser Beam by a Digital Micromirror Device. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2014**, *6*, 2786-90.

9. Wang, S.; Cheng, Y.; Wang, R.; Sun, J.; Gao, L., Highly Thermal Conductive Copper Nanowire Composites with Ultralow Loading: Toward Applications as Thermal Interface Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2014**, *6*, 6481-686.

10. Abeykoon, P. G.; Ward, S. P.; Chen, F.; Adamson, D. H., Chromatographic Approach to Isolate Exfoliated Graphene. *Langmuir* **2021**, *37*, 9378-9384.

11. Balandin, A. A., Phononics of Graphene and Related Materials. *ACS Nano* **2020**, *14*, 5170-5178.

12. 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.

13. Zou, R.; Liu, F.; Hu, N.; Ning, H.; Gong, Y.; Wang, S.; Huang, K.; Jiang, X.; Xu, C.; Fu, S.; Li, Y.; Yan, C., Graphene/Graphitized Polydopamine/Carbon Nanotube All-Carbon Ternary Composite Films with Improved Mechanical Properties and Through-Plane Thermal Conductivity. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2020**, *12*, 57391-57400.

14. Huang, J.; Yang, W.; Zhu, J.; Fu, L.; Li, D.; Zhou, L. P., Silver Nanoparticles Decorated 3D Reduced Graphene Oxides as Hybrid Filler for Enhancing Thermal Conductivity of Polystyrene Composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2019**, *123*, 79-85.

15. Kao, W. Y.; Chen, W. Q.; Chiu, Y. H.; Ho, Y. H.; Chen, C. H., General Solvent-dependent Strategy toward Enhanced Oxygen Reduction Reaction in Graphene/Metal Oxide Nanohybrids: Effects of Nitrogen-containing Solvent. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 37174.

16. Suter, J. L.; Sinclair, R. C.; Coveney, P. V., Principles Governing Control of Aggregation and Dispersion of Graphene and Graphene Oxide in Polymer Melts. *Adv.*

Mater. **2020**, *32*, e2003213.

17. Yang, L.; Sun, L.; Bai, W.; Li, L., Thermal conductivity of Cu-Ti/diamond composites via spark plasma sintering. *Diamond Relat. Mater.* **2019**, *94*, 37-42.
18. Wang, Y.; Zhang, X.; Ding, X.; Li, Y.; Wu, B.; Zhang, P.; Zeng, X.; Zhang, Q.; Du, Y.; Gong, Y.; Zheng, K.; Tian, X., Stitching Graphene Sheets with Graphitic Carbon Nitride: Constructing a Highly Thermally Conductive rGO/g-C₃N₄ Film with Excellent Heating Capability. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2021**, *13*, 6699-6709.
19. 劉昀佩(2021)。低溫法合成三維皺褶石墨烯。國立中山大學化學系研究所碩士論文，高雄市。取自 <https://hdl.handle.net/11296/9ga98y>。
20. Luo, J.; Kim, J.; Huang, J. X., Material Processing of Chemically Modified Graphene: Some Challenges and Solutions. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2225-2234.
21. Liu, S.; 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.
22. 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.
23. 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*.
24. 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.
25. Shahil, K. M.; Balandin, A. A., Graphene-Multilayer Graphene Nanocomposites as Highly Efficient Thermal Interface Materials. *Nano. Lett.* **2012**, *12*, 861-867.

26. 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.
27. 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.
28. 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.
29. Eksik, O.; Bartolucci, S. F.; Gupta, T.; Fard, H.; T., B. T.; Koratkar, N., A Novel Approach to Enhance the Thermal Conductivity of Epoxy Nanocomposites Using Graphene Core-shell Additives. *Carbon* **2016**, *101*, 239-244.
30. Johnson, R. D.; Bethune, D. S.; Yannoni, C. S., Fullerene Structure and Dynamics: a Magnetic Resonance Potpourri. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 169-175.
31. Zhou, W.; Bai, X.; Wang, E.; Xie, S., Synthesis, Structure, and Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4565-4583.
32. Levshov, D.; Than, T. X.; Arenal, R.; Popov, V. N.; Parret, R.; Paillet, M.; Jourdain, V.; Zahab, A. A.; Michel, T.; Yuzyuk, Y. I.; Sauvajol, J. L., Experimental Evidence of a Mechanical Coupling Between Layers in an Individual Double-walled Carbon Nanotube. *Nano. Lett.* **2011**, *11*, 4800-4804.
33. Zou, J.; Liu, J.; Karakoti, A. S.; Kumar, A.; Joung, D.; Li, Q.; Khondaker, S. I.; Seal, S.; Zhai, L., Ultralight Multiwalled Carbon Nanotube Aerogel. *ACS Nano* **2010**, *4*, 7293-7302.
34. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306*, 666-669.

35. Luo, J.; Jang, H. D.; Sun, T.; Xiao, L.; He, Z. X.; Katsoulidis, A. P.; Kanatzidis, M. G.; Gibson, J. M.; Huang, J. X., Compression and Aggregation-Resistant Particles of Crumpled Soft Sheets. *ACS Nano* **2011**, *5*, 8943-8949.
36. Teng, N. Y.; Dallmeyer, I.; Kadla, J. F., Effect of Softwood Kraft Lignin Fractionation on the Dispersion of Multiwalled Carbon Nanotubes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 6311-6317.
37. Dai, W.; Ma, T.; Yan, Q.; Gao, J.; Tan, X.; Lv, L.; Hou, H.; Wei, Q.; Yu, J.; Wu, J.; Yao, Y.; Du, S.; Sun, R.; Jiang, N.; Wang, Y.; Kong, J.; Wong, C.; Maruyama, S.; Lin, C. T., Metal-Level Thermally Conductive yet Soft Graphene Thermal Interface Materials. *ACS Nano* **2019**, *13*, 11561-11571.
38. Gu, J.; Li, N.; Tian, L.; Lv, Z.; Zhang, Q., High Thermal Conductivity Graphite Nanoplatelet/UHMWPE Nanocomposites. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 36334-36339.
39. Dai, W.; Lv, L.; Ma, T.; Wang, X.; Ying, J.; Yan, Q.; Tan, X.; Gao, J.; Xue, C.; Yu, J.; Yao, Y.; Wei, Q.; Sun, R.; Wang, Y.; Liu, T. H.; Chen, T.; Xiang, R.; Jiang, N.; Xue, Q.; Wong, C. P.; Maruyama, S.; Lin, C. T., Multiscale Structural Modulation of Anisotropic Graphene Framework for Polymer Composites Achieving Highly Efficient Thermal Energy Management. *Adv. Sci.* **2021**, *8*, 2003734.
40. Hummers Jr, W. S.; Offeman, R. E., Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339-1339.
41. 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.
42. Balandin, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C. N., Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters* **2008**, *8*, 902-

907.

43. Zhuang, Y.; Zheng, K.; Cao, X.; Fan, Q.; Ye, G.; Lu, J.; Zhang, J.; Ma, Y., Flexible Graphene Nanocomposites with Simultaneous Highly Anisotropic Thermal and Electrical Conductivities Prepared by Engineered Graphene with Flat Morphology. *ACS Nano* **2020**, *14*, 11733-11742.
44. Yang, W.; Zhao, Z.; Wu, K.; Huang, R.; Liu, T.; Jiang, H.; Chen, F.; Fu, Q., Ultrathin flexible reduced graphene oxide/cellulose nanofiber composite films with strongly anisotropic thermal conductivity and efficient electromagnetic interference shielding. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 3748-3756.
45. Yang, S. Y.; Lin, W. N.; Huang, Y. L.; Tien, H. W.; Wang, J. Y.; Ma, C. C. M.; Li, S. M.; Wang, Y. S., Synergetic Effects of Graphene Platelets and Carbon Nanotubes on The Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Composites. *Carbon* **2011**, *49*, 793-803.
46. 林巧絃(2020)。 石墨烯包覆之片狀銀用來提升其熱導特性。國立中山大學化學系研究所碩士論文，高雄市。取自 <https://hdl.handle.net/11296/yvy528>。
47. Kudo, K.; Fuse, S.; Furutani, M.; Arimitsu, K., Imidazole-type Thermal Latent Curing Agents with High Miscibility for One-component Epoxy Thermosetting Resins. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2016**, *54*, 2680-2688.
48. 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.
49. Picheau, E.; Impellizzeri, A.; Rybkovskiy, D.; Bayle, M.; Mevellec, J. Y.; Hof, F.; Saadaoui, H.; Noe, L.; Torres Dias, A. C.; Duvail, J. L.; Monthieux, M.; Humbert, B.; Puech, P.; Ewels, C. P.; Penicaud, A., Intense Raman D Band without Disorder in Flattened Carbon Nanotubes. *ACS Nano* **2021**, *15*, 596-603.
50. Krishnamoorthy, K.; Veerapandian, M.; Yun, K.; Kim, S. J., The Chemical and

Structural Analysis of Graphene Oxide with Different Degrees of Oxidation. *Carbon* **2013**, *53*, 38-49.

51. Sakti, S. C. W.; Wijaya, R. A.; Indrasari, N.; Fahmi, M. Z.; Widati, A. A.; Abdulloh; Nuryono; Chen, C. H., Magnetic Hollow Buoyant Alginate Beads Achieving Rapid Remediation of Oil Contamination on Water. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9*.
52. Hao, W.; Chiou, K.; Qiao, Y.; Liu, Y.; Song, C.; Deng, T.; Huang, J., Crumpled Graphene Ball-Based Broadband Solar Absorbers. *Nanoscale* **2018**, *10*, 6306-6312.
53. 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.
54. Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D., Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th ed. Wiley: 2005; pp 72-76
55. Chen, Y.; Qiao, Z.; Huang, J.; Wu, H.; Xiao, J.; Xia, Q.; Xi, H.; Hu, J.; Zhou, J.; Li, Z., Unusual Moisture-Enhanced CO₂ Capture within Microporous PCN-250 Frameworks. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2018**, *10*, 38638-38647.
56. Ramezanzadeh, B.; Haeri, Z.; Ramezanzadeh, M., A Facile Route of Making Silica Nanoparticles-Covered Graphene Oxide Nanohybrids (SiO₂-GO); Fabrication of SiO₂-GO/epoxy Composite Coating with Superior Barrier and Corrosion Protection Performance. *Chem. Eng. J.* **2016**, *303*, 511-528.
57. Khoshnam, M.; Farahbakhsh, J.; Zargar, M.; Mohammad, A. W.; Benamor, A.; Ang, W. L.; Mahmoudi, E., Alpha-Fe₂O₃/Graphene Oxide Powder and Thin Film Nanocomposites as Peculiar Photocatalysts for Dye Removal from Wastewater. *Sci Rep* **2021**, *11*, 20378.
58. Nasr, M.; Balme, S.; Eid, C.; Habchi, R.; Miele, P.; Bechelany, M., Enhanced Visible-Light Photocatalytic Performance of Electrospun rGO/TiO₂ Composite

Nanofibers. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *121*, 261-269.

59. Miller, J. R.; Outlaw, R. A.; Holloway, B. C., Graphene Double-Layer Capacitor with ac Line-Filtering Performance. *Science* **2010**, *329*, 1637-1639.

60. Luo, J.; Jang, H. D.; Huang, J., Effect of Sheet Morphology on the Scalability of Graphene-Based Ultracapacitors. *ACS Nano* **2013**, *7*, 1464-1471.

61. An, F.; Li, X.; Min, P.; Li, H.; Dai, Z.; Yu, Z.-Z., Highly Anisotropic Graphene/boron Nitride Hybrid Aerogels with Long-range Ordered Architecture and Moderate Density for Highly Thermally Conductive Composites. *Carbon* **2018**, *126*, 119-127.

62. Lian, G.; Tuan, C. C.; Li, L.; Jiao, S.; Wang, Q.; Moon, K. S.; Cui, D.; Wong, C. P., Vertically Aligned and Interconnected Graphene Networks for High Thermal Conductivity of Epoxy Composites with Ultralow Loading. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 6096-6104.

63. Shin, B. Y.; Han, D. H., Compatibilization of PLA/Starch Composite with Electron Beam Irradiation in The Presence of a Reactive Compatibilizer. *Adv. Compos. Mater.* **2013**, *22*, 411-423.

64. Fredi, G.; Simon, F.; Sychev, D.; Melnyk, I.; Janke, A.; Scheffler, C.; Zimmerer, C., Bioinspired Polydopamine Coating as an Adhesion Enhancer Between Paraffin Microcapsules and an Epoxy Matrix. *ACS Omega* **2020**, *5*, 19639-19653.

65. Wang, C.; Cong, B.; Zhao, J.; Zhao, X.; Wang, D.; Zhou, H.; Chen, C., In Situ Synthesis of MWCNT-Graft-Polyimides: Thermal Stability, Mechanical Property and Thermal Conductivity. *RSC Adv* **2020**, *10*, 13517-13524.

66. 2018 IEEE 2nd international conference on dielectrics (ICD). Budapest, Hungary, pp 1-4.

67. Gonzalez-Dominguez, J. M.; Anson-Casaos, A.; Diez-Pascual, A. M.; Ashrafi, B.; Naffakh, M.; Backman, D.; Stadler, H.; Johnston, A.; Gomez, M.; Martinez, M. T.,

Solvent-Free Preparation of High-Toughness Epoxy-SWNT Composite Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2011**, *3*, 1441-1450.

68. Wang, L.; Wang, M.; Tian, Y.; Qi, Y.; Gao, Y., Experimental and Simulation Study on Mixing Time and Suspension Quality of Liquid-Solid Flow Field in Stirred Reactor with Draft Tube. *Int. J. Chem. React. Eng.* **2022**, *20*, 445-463.

69. Han, X.; Wang, T.; Owuor, P. S.; Hwang, S. H.; Wang, C.; Sha, J.; Shen, L.; Yoon, J.; Wang, W.; Salvatierra, R. V.; Ajayan, P. M.; Shahsavari, R.; Lou, J.; Zhao, Y.; Tour, J. M., Ultra-Stiff Graphene Foams as Three-Dimensional Conductive Fillers for Epoxy Resin. *ACS Nano* **2018**, *12*, 11219-11228.

70. Venkataramanaiah, P.; Aradhya, R.; Rajan J, S., Investigations on The Effect of Hybrid Carbon Fillers on The Thermal Conductivity of Glass Epoxy Composites. *Polym. Compos.* **2020**, *42*, 618-633.

71. Zaidi, B.; Smida, N.; Althobaiti, M. G.; Aldajani, A. G.; Almdhaibri, S. D., Polymer/Carbon Nanotube Based Nanocomposites for Photovoltaic Application: Functionalization, Structural, and Optical Properties. *Polymers* **2022**, *14*.

72. Han, Y.; Zhang, X.; Yu, X.; Zhao, J.; Li, S.; Liu, F.; Gao, P.; Zhang, Y.; Zhao, T.; Li, Q., Bio-Inspired Aggregation Control of Carbon Nanotubes for Ultra-Strong Composites. *Sci Rep* **2015**, *5*, 11533.

73. Menon, V.; Buldum, A., Mechanical Properties of Graphene-CNT Van der Waals Heterostructures: A Molecular Dynamics Study. *Nanotechnology* **2020**, *31*, 455707.

74. Oh, J. Y.; Jun, G. H.; Jin, S.; Ryu, H. J.; Hong, S. H., Enhanced Electrical Networks of Stretchable Conductors with Small Fraction of Carbon Nanotube/Graphene Hybrid Fillers. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2016**, *8*, 3319-3325.

75. Goel, A.; Howard, J. B.; Vander Sande, J. B., Size Analysis of Single Fullerene Molecules by Electron Microscopy. *Carbon* **2004**, *42*, 1907-1915.

76. Murry, R. L.; Strout, D. L.; Odom, G. K.; Scuseria, G. E., Role of sp^3 carbon and 7-membered rings in fullerene annealing and fragmentation. *Nature* **1993**, *366*, 665-667.
77. Baykal, B.; Ibrahimova, V.; Er, G.; Bengü, E.; Tuncel, D., Dispersion of Multi-Walled Carbon Nanotubes in an Aqueous Medium by Water-Dispersible Conjugated Polymer Nanoparticles. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6762-6764.
78. Zhang, K.; Zhang, Y.; Wang, S., Enhancing Thermoelectric Properties of Organic Composites Through Hierarchical Nanostructures. *Sci Rep* **2013**, *3*, 3448.
79. Padgett, C. W.; Shenderova, O.; Brenner, D. W., Thermal Conductivity of Diamond Nanorods: Molecular Simulation and Scaling Relations. *Nano Letters* **2006**, *6*, 1827-1831.
80. G, A.-A.; Islam, A.; Janaun, J.; Mastuli, M. S.; Taufiq-Yap, Y. H., Synthesis of Structured Carbon Nanorods for Efficient Hydrogen Storage. *Mater. Lett.* **2016**, *179*, 57-60.
81. Fang, X.; Olesik, S. V., Carbon Nanotube and Carbon Nanorod-Filled Polyacrylonitrile Electrospun Stationary Phase for Ultrathin Layer Chromatography. *Anal. Chim. Acta* **2014**, *830*, 1-10.
82. Xue, Q. Z., Model for The Effective Thermal Conductivity of Carbon Nanotube Composites. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 1655-60.