

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20150327.001

# 碳包钴纳米颗粒/聚二甲基硅氧烷 复合热界面材料的制备和性能

邢羽雄, 张海燕\*, 林锦, 张琇滨

(广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510006)

**摘要:** 为了制备具有良好的热导率、热稳定性、导电性和柔顺性的纳米颗粒填充硅树脂复合材料, 首先以乙基封端聚二甲基硅氧烷(PDMS)为基体材料, 以碳包钴纳米颗粒(C@Co)为填料, 采用研磨共混法制备了 C@Co/PDMS 复合热界面材料。然后, 运用 TEM、XRD、Raman 和 SEM 分别对 C@Co 的微观结构、物相、石墨化程度和分散性进行了研究。最后, 研究了 C@Co 含量对复合热界面材料的热导率、热稳定性、导电性和柔顺性的影响。结果表明: 该复合热界面材料的热导率随着 C@Co 含量的增加而增大, 当 C@Co 的含量为 24wt% 时, 复合材料的热导率达到最大值  $1.64 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ , 比纯 PDMS 的提高了 10.7 倍; TG 分析表明, 添加 24wt% 的 C@Co 后, 复合材料的起始分解温度和最终分解温度比纯 PDMS 的分别提高了约  $70^\circ\text{C}$  和  $80^\circ\text{C}$ , 说明 C@Co 能提高复合材料的热稳定性; 随着 C@Co 含量的增加, 复合热界面材料的电导率非线性增大, 拟合试差计算的逾渗阈值为 10wt%, 即 C@Co 含量小于 10wt% 时复合材料的绝缘性良好, 而填充 24wt% 的 C@Co 时复合材料的电导率为  $9.38 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ , 复合材料的硬度适中, 处于 17.6~26.8 HA 范围内, 表明该复合材料的柔顺性较好。因此, 24wt% C@Co/PDMS 复合材料不仅能满足热界面材料电性能的基本要求, 且具有良好的热导率、热稳定性和柔顺性。

**关键词:** 碳包钴; 纳米颗粒; 硅树脂; 热界面材料; 热导率; 电导率; 硬度

**中图分类号:** TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2015)06-1590-06

目前, 随着微电子行业迅猛发展, 电子元器件不断向高集成和高密度的方向发展, 产生的大量热量难于分散, 而电子元器件的使用寿命与工作温度有直接关系。据报道, LED 的温度每升高  $2^\circ\text{C}$ , 其可靠性就会下降 10%, 使用寿命会随着温度的上升而呈指数趋势下降<sup>[1]</sup>。因此, 导热成为亟待解决的任务, 而制备高导热的热界面材料则是解决导热问题的关键。

LED 中, 由于发热芯片和散热基板之间存在微小的空隙, 而空气的热导率只有  $0.023 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ , 不利于散热<sup>[2]</sup>。良好的贴合性是热界面的重要因素, 贴合性强即能保证排挤芯片和基板间的空气, 在两者间建立有效的导热通道, 使热量散发得更快。硅树脂可以通过改变配方调整柔顺性, 使贴合性更好。此外, 由于具有良好的加工性能、物理性能和耐候性, 硅树脂成为制备热界面材料的首选。

但纯硅树脂的热导率只有  $0.1 \sim 0.2 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ , 需要利用高导热填料改性硅树脂, 从而解决其低热导率的问题。

近 20 年来, 石墨烯和碳纳米管等纳米碳材料由于具有高导热性能而被应用于热界面材料中<sup>[3]</sup>。很多研究者利用碳材料改性聚合物, 提高其热导率。Lin 等<sup>[4]</sup>通过热固化和微波固化方法制备了热界面材料, 二者的热导率分别为  $0.88 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$  和  $1.40 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。金天鹏等<sup>[5]</sup>研究发现, 当碳化硅的填充量适当时, 制备的复合材料的热导率可达  $1.40 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。Chiu 等<sup>[6]</sup>将表面修饰的 AlN 添加到硅树脂中, 添加量为 30vol% 时, 制备的复合材料热导率为  $0.87 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

理想的热界面材料最核心的性能是应具备良好热导性能, 且兼顾其他性能, 如柔顺性和热稳定性; 而电导率方面, 制备应用于 LED 等的热界面材

收稿日期: 2014-12-16; 录用日期: 2015-03-14; 网络出版时间: 2015-03-27 16:50

网络出版地址: [www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150327.1650.001.html](http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150327.1650.001.html)

基金项目: 国家自然科学基金(51276044)

通讯作者: 张海燕, 博士, 教授, 研究方向为新型碳纳米功能材料与应用。 E-mail: hyzhang@gdut.edu.cn

**引用格式:** 邢羽雄, 张海燕, 林锦, 等. 碳包钴纳米颗粒/聚二甲基硅氧烷复合热界面材料的制备和性能[J]. 复合材料学报, 2015, 32(6): 1590-1595. Xing Y X, Zhang H Y, Lin J, et al. Preparation and properties of carbon coated cobalt nanoparticles/polydimethylsiloxane composite thermal interface materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(6): 1590-1595.

料不能为导电材料, 即电导率应小于  $10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。而填充碳纳米材料固然能提高材料的热导率, 但纳米碳材料的电导率高, 如石墨烯的电导率达  $3.51 \times 10^3 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ , 碳纳米管的电阻率低至  $6 \sim 120 \Omega \cdot \text{m}^{[7]}$ , 不利于应用。

Co 的密度为  $8.9 \text{ g/cm}^3$ , 室温下的电阻率为  $1.60 \times 10^7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ , 热导率为  $100 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})^{[8]}$ , 导热性能较好。但 Co 纳米颗粒容易被氧化和腐蚀而导致热导率降低, 因此必须改善 Co 纳米颗粒的抗氧化性能。利用 C 层对 Co 纳米颗粒进行完全包裹, 从而保证 Co 纳米颗粒不发生反应, 进而能实现纳米 Co 在 C 包围中的纳米态导热。应用 C 包覆纳米 Co 结构时, 在导热方面, 纳米 Co 由于受 C 层和不定型碳的修饰, 有利于基体和填料的相容<sup>[9]</sup>; 在导电方面, Co 外层石墨结构缺陷阻碍了碳包钴纳米颗粒 (Carbon Coated Cobalt Nanoparticles, C@Co) 导电网链的形成。因此, 笔者以 C@Co 为导热填料, 以乙基封端聚二甲基硅氧烷 (Polydimethylsiloxane, PDMS, 硅生胶) 为基体, 保证在基本满足电性能要求的条件下, 采用较低的 C@Co 含量 (体积分数小于 10%, 即质量分数小于 25.8%) 制备导热性能较好的复合热界面材料, 并从热导率、热稳定性、导电性和柔顺性等方面研究该复合热界面材料。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 实验材料

采用的实验原料为双组分 sylgard184 硅树脂, 其中 A 组分为 PDMS 和甲基含氢硅油 (固化剂) 的混合物, 呈透明液体状, 黏度为  $4\ 575 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ; B 组分为氯铂酸 (催化剂), 呈透明液体状; 两组分均为美国道康宁公司生产。采用的导热填料为 C@Co, 直径约为 30 nm, 用电弧法自制。

### 1.2 复合材料的制备方法

首先, 以直流电弧法制备 C@Co。以质量比为 1:4 的钴、碳混合物模压成柱状作阳极, 碳棒为阴极, Ar 为保护气体; 工作电压为 60 V, 电流为 80 A, 反应室气压为 50 kPa。随后, 用甲苯过滤除去富勒烯并烘干除杂。然后, 制备导热复合材料, 先将硅树脂 A 组分和 C@Co 导热填料球磨 0.5 h, 待两者混合均匀, 再滴加 5wt% 的 B 组分继续球磨 0.5 h, 将混合物置于模具中, 放入真空干燥箱中抽气至接近真空并保持 20 min。最后进行加热固化,

在  $(100 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$  下固化 10 min, 得到热界面材料。热界面材料中 C@Co 含量分别为 0、4wt%、8wt%、16wt%、20wt% 和 24wt%。

### 1.3 性能测试与表征

采用日本电子株式会社的 JEM-2100F 型 TEM 观察 C@Co 的颗粒形貌; 采用日本理学株式会社的 D/MAX-Ultima IV 型 XRD 对 C@Co 进行物相分析; 采用法国 HORIBA Jobin Yvon 公司的 LabRAM HR 800 型 Raman 光谱仪对 C@Co 进行光谱测试分析; 样品经液氮冷却后脆断喷金, 采用德国卡尔蔡司公司的 ZEISS SIGMA 型场发射 SEM 观察热界面材料断面微观形貌; 采用德国 Netzsch 公司的 LFA-440 型热导率仪测量热导率, 样品为圆片, 直径为 10 mm, 厚度为 2 mm, 热导率<sup>[10]</sup>为

$$\lambda = \alpha C_p \rho \quad (1)$$

式中:  $\alpha$  为热扩散系数;  $C_p$  为比热容;  $\rho$  为密度。

采用美国 TA 公司的 Q2000 型 DSC 分析材料的热稳定性。测试复合材料导电性时, 当电阻大于  $10^5 \Omega$  时, 采用北京北广精仪仪器有限公司的 BEST-121 型体积电阻率测试仪进行测试; 当电阻小于  $10^5 \Omega$  时, 采用苏州晶格电子有限公司的 ST-2722 型四探针测试仪进行测试。电导率为

$$\sigma = 1/\rho_e \quad (2)$$

式中:  $\rho_e$  为电阻率。

采用上海精密科学仪器有限公司 XHS 型邵氏硬度计测量材料的硬度。

## 2 结果与讨论

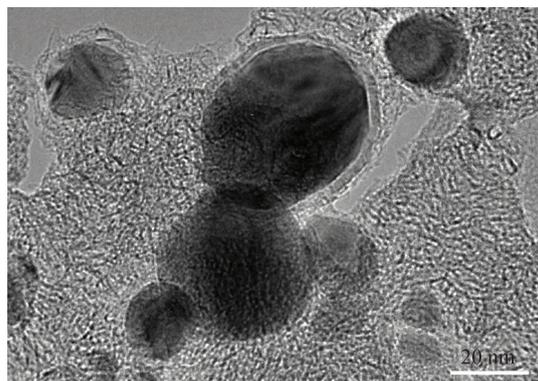
### 2.1 C@Co 的微观形貌

图 1 为 C@Co 的 TEM 照片。可以看出, C@Co 为壳-核结构, 纳米 Co 为内核, C 以石墨或非晶碳层的形式包覆在 Co 表面。

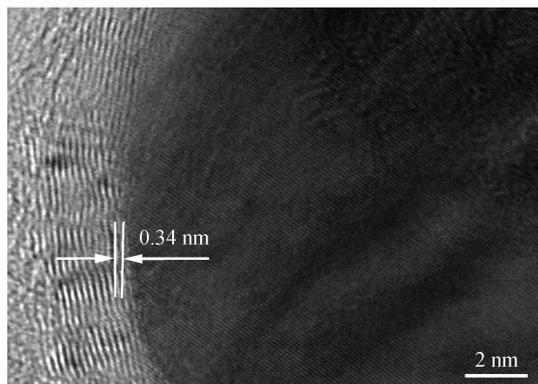
由图 1(a) 可看出, C@Co 的形状类似为球状, 颗粒大小为  $10 \sim 40 \text{ nm}$ , 没有明显的团聚现象。图 1(b) 为高分辨率的 TEM 照片, 可看出纳米颗粒具有类似于洋葱构造的壳-核结构, 内部深色部分为 Co 纳米颗粒, 有金属晶格; 外部多层浅色部分为碳包覆层, 总厚度为  $2 \sim 5 \text{ nm}$ , 经过晶面间距测试, 可得层间距约为  $0.34 \text{ nm}$ 。

### 2.2 C@Co 的物相

图 2 为 C@Co 的 XRD 谱图。可以看出, C@Co 的 3 个强衍射峰与单质 Co 的 3 个强衍射峰 ( $2\theta = 44.19^\circ, 51.71^\circ, 75.90^\circ$ ) 相吻合, 同时在



(a) Low magnification



(b) High magnification

图1 C@Co的TEM照片

Fig.1 TEM photographs of C@Co

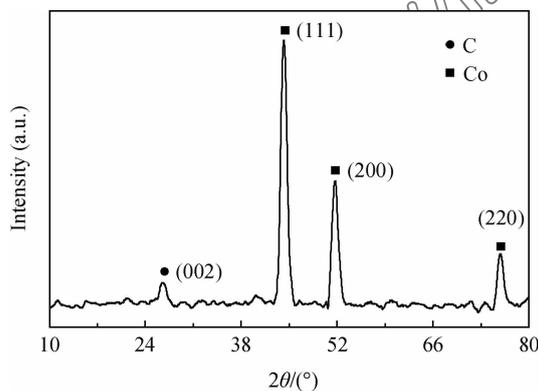


图2 C@Co的XRD谱图

Fig.2 XRD pattern of C@Co

$2\theta = 26.51^\circ$ 处出现比较弱的非晶碳衍射峰, 没有出现Co的氧化物, 进一步证明外层的C层对纳米Co核有保护作用。

C@Co的Raman谱图如图3所示。可见, 样品的D峰和G峰分别位于 $1316\text{ cm}^{-1}$ 和 $1583\text{ cm}^{-1}$ 处。D峰表示碳材料的缺陷性, G峰则表示碳材料的石墨化程度, D峰和G峰的强度比值可用来表示

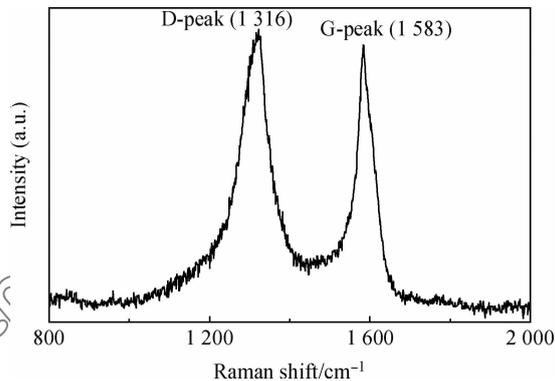


图3 C@Co的Raman谱图

Fig.3 Raman spectrum of C@Co

石墨结构的无序程度, C@Co中D峰和G峰的强度比值为1.03, 说明样品中存在一定量的无定形碳, 这与TEM照片和XRD的分析结果一致。此外, 在 $1316\text{ cm}^{-1}$ 处的D峰强度大且峰宽较宽, 表明石墨壳层中含有部分晶格缺陷, 这些结构的缺陷会阻碍导热网络的形成<sup>[11]</sup>。

### 2.3 C@Co在PDMS中的分散情况

图4为C@Co/PDMS复合材料的SEM照片。可以看出, C@Co在复合材料中分散较好, 样品中没有明显的气泡, 且C@Co和PDMS粘合较好, 说明C@Co和PDMS的相容性好。

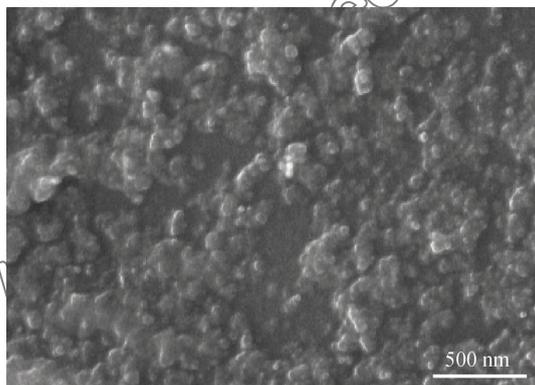


图4 C@Co/PDMS复合材料的SEM照片

Fig.4 SEM photograph of C@Co/PDMS composite

### 2.4 C@Co/PDMS复合材料的热导率

图5为C@Co/PDMS复合材料的热导率与C@Co含量的关系。可见, 随着C@Co含量的增加, 热导率曲线呈S型增长。当C@Co含量为8wt%时出现拐点, 热导率曲线的变化趋势由平缓变陡峭; 当C@Co含量为20wt%时又出现拐点, 热导率曲线的变化趋势由陡峭变平缓。在C@Co含

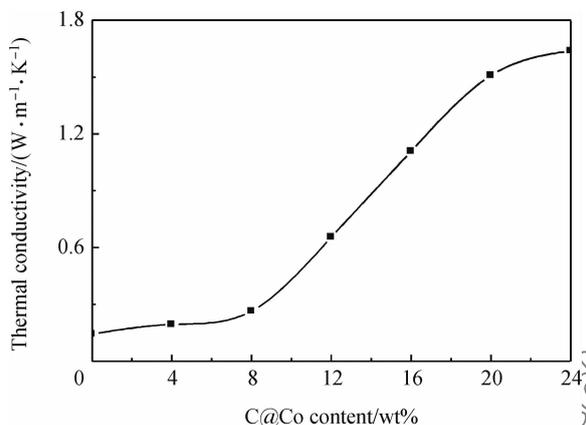


图5 C@Co/PDMS复合材料的热导率与C@Co含量的关系

Fig. 5 Relationship between thermal conductivity of C@Co/PDMS composites and C@Co content

量从0增加到24wt%的过程中,热导率由0.14 W/(m·K)提高到1.64 W/(m·K),比纯PDMS的热导率提高了10.7倍。

造成这一现象的原因是当C@Co含量较低(0~8wt%)时,大部分的C@Co仍然被PDMS包覆,C@Co间的接触几率很小,几乎没有形成导热网链,故在该区间复合材料的热导率增长缓慢。基于热流的垂直和平行传导机理的Agari导热模型<sup>[12]</sup>可知,高填充复合体系内粒子会发生团聚甚至形成导热链。当C@Co含量增加到一定程度(8wt%~20wt%)时,C@Co接触的几率增大,在基体间形成的导热网链密度增大,有利于热在复合材料内的传导,故在该区间内复合材料的热导率有显著提高,热导率随C@Co含量的增加呈线性增长关系。当C@Co继续增加到较高程度(20wt%~24wt%)时,由于此时C@Co间的导热网链已经大部分搭接连通,内部导热网链已达到饱和状态,增加的C@Co不会明显增加新导热网链,此时C@Co含量对热导率影响不明显。另外,由于C@Co有较大的比表面积,当C@Co含量大于24wt%时,复合材料的成型困难,且力学性能变差,因此继续增加C@Co含量意义不大。

## 2.5 C@Co/PDMS复合材料的热稳定性

图6为纯PDMS和24wt% C@Co/PDMS复合材料的TG曲线。可以看出,纯PDMS从260℃就开始分解失重,升温至710℃时停止分解失重,此时质量为初始状态质量的38.2%;添加24wt% C@Co的样品在330℃开始分解失重,升温至790℃时停止分解失重,此时质量为初始状态质量

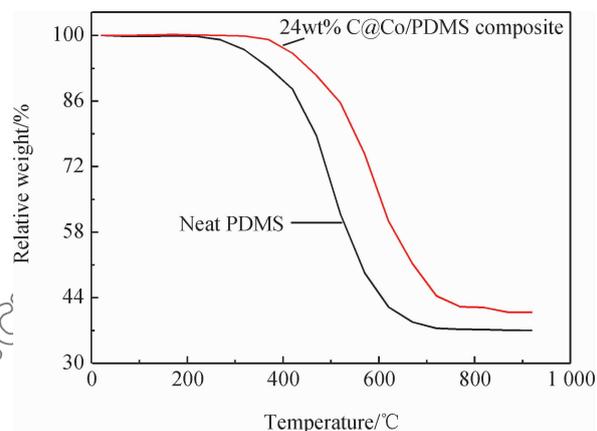


图6 纯PDMS和24wt% C@Co/PDMS复合材料的TG曲线

Fig. 6 TG curves of neat PDMS and 24wt% C@Co/PDMS composite

的43.4%。

由此可知,添加C@Co能提高PDMS的热稳定性,分析认为:① C@Co的比热容较大,C@Co/PDMS复合材料的比热容比纯PDMS的大,在提高相同温度的条件下能吸收更多热量,因此减缓了其起始分解温度和终止分解温度;② C@Co由于外层包覆碳层的修饰作用,形成物理交联点和化学交联点,增大了PDMS分子链段的刚性,阻碍了链段的热运动,因而提高了PDMS的热稳定性。

## 2.6 C@Co/PDMS复合材料的导电性

一般来讲,在复合材料中,当导电填料的含量在较低或较高范围内变化时,复合材料的电导率变化不大。然而当填料含量在一定的适当范围内变化时,电导率的提升幅度可达10个数量级。突变时对应的填料含量称为逾渗阈值<sup>[13]</sup>。逾渗理论<sup>[14]</sup>可描述为

$$\sigma = \sigma_0 (V - V_c) t \quad (3)$$

式中: $\sigma_0$ 为极限电导率; $V$ 为填料体积分数; $V_c$ 为临界体积分数,即逾渗阈值; $t$ 为电导率在临界体积分数上的增长指数。

图7为C@Co/PDMS复合材料电导率与C@Co含量的关系。可知,C@Co/PDMS复合材料的电导率随着C@Co含量的增加而非线性增大。在C@Co含量介于0~8wt%范围内时,复合材料的电导率增长得比较缓慢;当C@Co含量介于8wt%~20wt%范围内时,电导率突然变大,变化幅度达11个数量级,出现逾渗现象;随后,当C@Co含量从20wt%增加到24wt%时,复合材料的电导率增长幅度趋于平缓;当C@Co含量为24wt%时,复

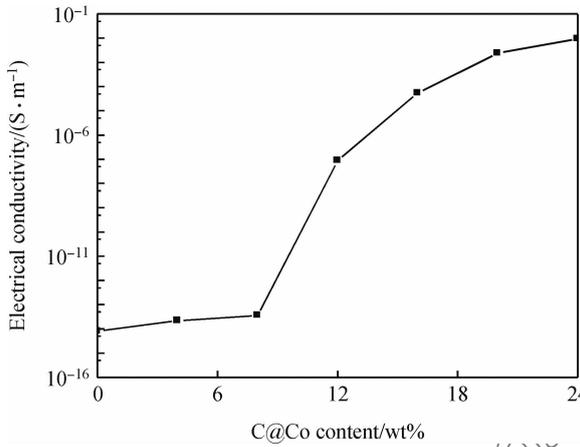


图7 C@Co/PDMS 复合材料电导率与 C@Co 含量的关系  
Fig. 7 Relationship between electrical conductivity of C@Co/PDMS composites and C@Co content

合材料电导率达到最大值  $9.38 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

采用 Benoit 等<sup>[14]</sup> 提出的质量分数代替体积分数的逾渗公式:

$$\sigma = \sigma_0 \left( \frac{m - m_c}{m_c} \right)^t \quad (4)$$

$$\lg \sigma = \lg \sigma_0 + t \lg(m - m_c) \quad (5)$$

式中:  $m$  为填料的质量分数;  $m_c$  为临界质量分数。

在拟合时对  $m_c$  进行试差, 即根据不同的  $m_c$  对式(5)进行拟合, 当拟合直线的相关系数最大时, 得到  $m_c$  值。计算得  $m_c = 10 \text{ wt}\%$ , 由此表明在 PDMS 中添加 C@Co 的含量在  $10 \text{ wt}\%$  以内时, 复合材料具备良好的绝缘性能, 而电导率最大值为  $9.38 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ , 表明填充 C@Co 能兼顾到这类热界面材料对导热性能和导电性能的需求, 这对于热界面材料产业化具有指导意义<sup>[15]</sup>。

### 2.7 C@Co/PDMS 复合材料的柔顺性

由于热界面材料会受到一定的安装压力, 当材料的柔顺性较强(即硬度较小)时, 其形变量较大, 从而能填充元件表面的空隙。因此, 柔顺性强的热界面材料更适用于实际应用。文献[16]指出热界面材料的硬度不应高于 40 HA。

当 C@Co 含量为 0、4wt%、8wt%、16wt%、20wt% 和 24wt% 时, C@Co/PDMS 复合材料的硬度分别为 17.6、19.3、21.0、23.6、25.5 和 26.8 HA。可见, 随着 C@Co 含量的增加, 材料的硬度逐渐增大, 但最大值仅为 26.8 HA, 仍然处于适用范围内。C@Co 含量提高至 24wt% 后, 复合材料的硬度适中, 柔顺性较好, 这证明 C@Co 在赋予复合材料良好的导热性及热稳定性的同时, 也保证了所制

备材料的柔顺性, 保证了材料贴合性的良好, 为 PDMS 复合材料应用于电子器件提供必要基础。

### 3 结论

(1) 以碳包钴纳米颗粒(Carbon Coated Cobalt Nanoparticles, C@Co)为导热填料可制备出高热导率的 C@Co/乙基封端聚二甲基硅氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)复合热界面材料。当 C@Co 含量为 10wt% 时, 复合材料的热导率为  $0.48 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ; 当 C@Co 含量为 24wt% 时, 复合材料的热导率达到最大值  $1.64 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

(2) C@Co 与 PDMS 相容性较好, C@Co 能提高复合材料的起始分解温度, 提高其热稳定性。

(3) C@Co 虽然会提高复合材料电导率, 但在 C@Co 含量小于 10wt% 的情况下复合材料的绝缘性良好, 而填充 24wt% 的 C@Co 时, 复合材料的电导率为  $9.38 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ , 基本满足热界面材料关于导电性能的要求。

(4) 填充 C@Co 使样品硬度变大, 但效果不明显。随着 C@Co 含量的增大, 复合材料的硬度由 17.6 HA 提升至 26.8 HA。复合材料的硬度适中, 柔顺性较好。

### 参考文献:

[1] Calderón A G, Fernández A N, Moreno L M C, et al. LED bulbs technical specification and testing procedure for solar home systems[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 41: 506-520.

[2] McNamara A J, Joshi Y, Zhang Z M. Characterization of nanostructured thermal interface materials—A review[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2012, 62: 2-11.

[3] Xu J, Fisher T S. Enhancement of thermal interface materials with carbon nanotube arrays[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2006, 49(9): 1658-1666.

[4] Lin W, Moon K S, Wong C P. A combined process of in situ functionalization and microwave treatment to achieve ultrasmall thermal expansion of aligned carbon nanotube-polymer nanocomposites: Toward applications as thermal interface materials[J]. Advanced Materials, 2009, 21(23): 2421-2424.

[5] Jin T P, Zhan X B, Zhang J Y, et al. Thermal conductivity of silicone rubber filled with alumina and silicon carbide[J]. China Rubber Industry, 2014, 61(9): 532-535 (in Chinese). 金天鹏, 展喜兵, 张军营, 等. 氧化铝和碳化硅填充硅橡胶的导热性能研究[J]. 橡胶工业, 2014, 61(9): 532-535.

[6] Chiu H T, Sukachonmakul T, Wang C H, et al. Effect of pyrolysis atmospheres on the morphology of polymer-derived

- silicon oxynitrocarbide ceramic films coated aluminum nitride surface and the thermal conductivity of silicone rubber composites[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 292: 319-327.
- [7] Dai H, Wong E W, Lieber C M. Probing electrical transport in nanomaterials: Conductivity of individual carbon nanotubes[J]. *Science*, 1996, 272(5261): 523-526.
- [8] Yue S G. Cobalt metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999: 244-247 (in Chinese).  
乐颂光. 钴冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999: 244-247.
- [9] Lin J, Zhang H Y, Hong H Q, et al. Heat dissipation composites prepared by carbon coated aluminum nanoparticles filled silicone rubber[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2011, 28(4): 46-51 (in Chinese).  
林锦, 张海燕, 洪浩群, 等. 碳包铝纳米粒子填充硅橡胶制备散热复合材料[J]. *复合材料学报*, 2011, 28(4): 46-51.
- [10] Tu W Y, Zhang H Y, Lin J, et al. Preparation and properties of multilayer graphite/silicon resin thermal conductive materials[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 30(2): 70-74 (in Chinese).  
涂文英, 张海燕, 林锦, 等. 多层石墨/硅树脂导热复合材料的制备与性能[J]. *复合材料学报*, 2013, 30(2): 70-74.
- [11] Liu X G, Ou Z Q, Geng D Y, et al. Influence of a graphite shell on the thermal and electromagnetic characteristics of Fe-Ni nanoparticles[J]. *Carbon*, 2010, 48(3): 891-897.
- [12] Agari Y, Ueda A, Nagai S. Thermal conductivities of composites in several types of dispersion systems[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, 42(6): 1665-1669.
- [13] Wang D, Zhang X, Zha J W, et al. Dielectric properties of reduced graphene oxide/polypropylene composites with ultralow percolation threshold[J]. *Polymer*, 2013, 54(7): 1916-1922.
- [14] Sadeghnejad S, Masihi M, Pishvaei M, et al. Rock type connectivity estimation using percolation theory[J]. *Mathematical Geosciences*, 2013, 45(3): 321-340.
- [15] Benoit J M, Corraze E B, Lefrant S, et al. Transport properties of PMMA 2 carbon nanotubes[J]. *Composites Synthetic Metals*, 2001, 121(123): 1215-1216.
- [16] He Q. Preparation and study on elastomeric thermal interface material[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2009 (in Chinese).  
何强. 弹性体热界面材料的制备及其结构性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2009.

## Preparation and properties of carbon coated cobalt nanoparticles/polydimethylsiloxane composite thermal interface materials

XING Yuxiong, ZHANG Haiyan\*, LIN Jin, ZHANG Xiubin

(Faculty of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** In order to prepare the nanoparticles filling silicone composites with favorable thermal conductivity, thermal stability, electrical conductivity and flexibility, vinyl terminated polydimethylsiloxane (PDMS) was used as matrix material and carbon coated cobalt nanoparticles (C@Co) was used as filler. C@Co/PDMS composite thermal interface materials were prepared by ground co-blend method firstly. Then, TEM, XRD, Raman, and SEM were employed to investigate the microstructure, phase, degree of graphitization and dispersibility of C@Co. Finally, the effects of C@Co content on thermal conductivity, thermal stability, electrical conductivity and flexibility of composite thermal interface materials were investigated. The results show that the thermal conductivity of the composite thermal interface materials increases with the C@Co content increasing, when the C@Co content is 24wt%, the thermal conductivity of the composite reaches the maximum 1.064 W/(m·K), which is 10.7 times higher than that of neat PDMS. TG analysis indicates that after the addition of 24wt% C@Co, the initial decomposition temperature and final decomposition temperature of composites increase about 70 °C and 80 °C comparing to that of the neat PDMS respectively, accounting for C@Co can enhance the thermal stability of the composites. With the C@Co content increasing, the electrical conductivity of the composite thermal interface materials increases nonlinearly, and the percolation threshold value of fitting trial and error calculation is 10wt%, which means that when the C@Co content is less than 10wt%, the insulativity of composite is favorable; but when filled with 24wt% C@Co, the electrical conductivity of composite is  $9.38 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ . The hardness of composites is moderate, which is in the range of 17.6-26.8 HA and indicates that the flexibility of the composite is preferable. Therefore, 24wt% C@Co/PDMS composite can not only meet the basic requirements of the electrical properties of thermal interface materials, but also have favorable thermal conductivity, thermal stability and flexibility.

**Keywords:** carbon coated cobalt; nanoparticle; silicone; thermal interface material; thermal conductivity; electrical conductivity; hardness