基于石墨烯特征制备新型柔性石墨膜的研究进展

马连茹，王延相，王瑶瑶，苏顺生

（山东大学 材料液固结构演变与加工教育部重点实验室，济南 250061）

摘要：石墨材料具有密度低、热膨胀系数低和热导率较高等优点，是近年来最具有发展前景的导热材料。主要综述了聚酰亚胺薄膜制备高导热新型柔性石墨膜的研究进展，并结合笔者的研究对形成石墨膜过程中存在的问题进行了简要分析。在此基础上着重综述了碳化和石墨化过程中化学结构的变化，薄膜由无序堆积结构转变成类石墨结构，其导电和导热性显著提高。综述了温度变化导致结构变化，从而对薄膜导电导热型产生影响的研究进展。这种新型薄膜在电子封装和国防工业等诸多领域都有极大的应用前景，薄膜对于该领域的前景和发展都具有重要的科学意义和应用价值。

关键词：石墨片；聚酰亚胺薄膜；高导热；结构与性能

DOI：10.3969/j.issn.1674-6457.2017.05.016

中图分类号：TB383 **文献标识码：**A **文章编号：**1674-6457(2017)05-0116-06

Preparation and Development of New Flexible Graphite Films Based on Graphene Characteristics

MA Lian-ru, *WANG Yan-xiang*, *WANG Yao-yao*, *SU Shun-sheng*

(Key Laboratory for Liquid-Solid Structural Evolution & Processing of Materials, Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250061, China)

ABSTRACT: Graphite material has the advantages of low density, low thermal expansion coefficient and high thermal conductivity. It is the most promising thermal conductive material in recent years. In this paper, the development of new flexible graphite film with high thermal conductivity prepared by polyimide film is reviewed, and the problems existing in the process of forming graphite film are briefly analyzed. On this basis, the change of chemical structure in the process of carbonization and graphitization is emphatically summarized. The film is changed from disordered structure to graphite structure, and its conductivity and thermal conductivity is improved remarkably. The research progress of the influence of temperature change on the structure of conductive and thermal conductivity is reviewed. This new type of film has great potential in many fields, such as electronic packaging and national defense industry. The film has important scientific significance and practical value for the future and development of this field.

KEY WORDS: graphite flake; polyimide film; high-thermal conductivity; structure and property

目前先进微电子及光电产品正朝着小型化、轻量化的方向发展，导致传统的微电子、光电子系统载体材料面临着严峻的挑战。电子元器件的发热问题越来越突出，传统金属（如铝、铜等）散热材料由于自身

收稿日期：2017-08-15

基金项目：国家自然科学基金（51573087）；山东省自然科学基金（ZR2014EZ001）

作者简介：马连茹（1991—），女，博士生，主要研究方向为石墨烯等碳功能复合材料。

通讯作者：王延相（1972—），男，教授，主要研究方向为高分子及碳功能复合材料。

密度较大、热膨胀系数高、使其热导率大幅下降等局限性，已很难满足散热需求。石墨材料具有低密度、低热膨胀系数和较高的热导率等优点，是近年来最具发展前景的导热材料。一般石墨材料的常温热导率仅为 70~150 W/(m·K)左右，而石墨(002)层面理论热导率高达 2500 W/(m·K)[1]，石墨烯更具有突出的理论导热性能(3080 ~ 5150 W/(m·K))[2]，这是因为石墨材料的高导热特性源于沿碳六角网状结构组成的石墨片层方向具有的高导热系数，而在垂直于石墨片层方向的热导率却较低[3]，因此在高导热石墨材料的制备过程中，应尽量使石墨片层沿同一方向排列，并在使用过程中扬长避短，通过适当的设计使热量沿该方向传递。由于具有高导热特性的石墨膜是以大尺寸的石墨微晶和石墨烯网面沿纤维轴的高度取向[4]为结构特征的，而芳香环在同一平面的平面型聚酰亚胺大分子更容易生成高结晶性石墨膜。根据传热机理以及碳材料结构特征，研究纳米碳材料特殊的热传导内在过程，分析纳米类石墨烯热界面材料的导热机理，查阅国内外的参考文献发现这方面的研究还处于建立模型和仿真阶段，涉及到的机理还没有搞清楚，缺乏实验论证，并且有关高导热石墨材料制备技术及生产设备的报道也很少，导致在我国对这种高导热功能材料研发就显得十分迫切。

基于石墨烯特征，提出了由聚酰亚胺前驱体制备高导热的新型柔性石墨膜器件，首先合成了易生成大尺寸石墨微晶的平面型聚酰亚胺前驱体高分子，并通过控制亚胺化技术获得高取向聚酰亚胺前驱体薄膜；然后，对其进行稳定化、碳化、石墨化处理。成功得到具有高导热特性柔性石墨膜的关键，是聚酰亚胺前驱体薄膜内平面型高分子的高度取向结构如何在后处理过程中固定、保持甚至提高，并最终转化为石墨膜内石墨烯网面沿平面拉伸方向的高度取向结构，包括纳米石墨片间、石墨层间界面是怎么相互关联的，因此石墨材料内部石墨晶体的各向异性及微晶尺寸和其取向不同，决定了其导热性能和柔韧性大相径庭，控制石墨膜器件内部石墨微晶尺寸、取向及其连续性，是提高其特定方向热导率的关键[5]。这种新型技术在我国的开发，可为计算机和国防工业等对其需求极为迫切的诸多领域提供高性能热材料。

1　国内外研究现状

目前国内外研究的散热石墨材料主要有金刚石薄膜、高定向热解石墨、石墨块、天然石墨、中间相沥青基带状碳纤维膜等，最近，比金属银、铜热导率还要高的人造石墨膜[6]倍受世人关注。

石墨烯薄膜因具有高的比表面积、突出的导热性能和力学性能及其非凡的电子传递性能等一系列优异的性质，在微电子、量子物理、材料、化学等领域都表现出许多令人振奋的性能和潜在的应用前景[7]，但是制备石墨烯的方法都比较复杂，整个工艺过程很难控制，且只能生产少量的石墨烯纳米薄膜[8]。迄今为止，利用化学气相沉积法和溶液化学法（氧化石墨）规模制备石墨烯已经成为可能[9]，然而石墨烯的电子结构以及晶体的完整性均受到强氧化剂严重的破坏，使其电子性质受到影响，限制了其在精密微电子领域的应用。

金刚石薄膜是理想的基板散热材料[10]。多年来人们一直想通过石墨来合成金刚石，但由于二者之间存在巨大能量势垒，人工合成金刚石必须使用高温高压技术，从而导致合成金刚石价格昂贵。目前人们采用化学气相沉积(CVD)[11]低压制备金刚石炭膜。金刚石薄膜应用开发还存在许多问题，金刚石薄膜异质外延生长的机理还不十分清楚。金刚石炭膜中存在的较大内应力，降低了薄膜和基体间的结合强度，导致薄膜在金属基体表面成膜困难。

石墨块是在石墨材料中加入一些具有催化作用的粒子，如 B, Si, Cr, Ti 等元素，促进炭材料基体向石墨结构的转变，提高基体的石墨化度，使材料具有较高的热导率[12]。山西煤炭化学研究所邱海鹏等[13]采用石油焦、煤沥青和 Ti 或 Ti-Si 二元粒子，在 8~10 MPa 压力和 2400~2600 ℃温度下，通过一次热压的方法，制备 Ti 掺杂和 Ti-Si 二元掺杂石墨材料，其中 Ti 掺杂石墨的热导率达 424 W/(m·K)，Ti-Si 二元掺杂石墨材料的热导率高达 494 W/(m·K)。含有石墨成分的陶瓷石墨，塑料石墨等复合材料，替代金属型材作为散热器材使用，掺杂石墨容易剥离和脱落，柔性比较差，不能弯折，易碎。

中间相沥青纤维膜具有较高的导热性能和较强的可设计性[14]，在航空、航天、军工、核能及民用高端电子工业等领域得到了广泛应用[15]。目前，虽然已经探索宽平面、高取向、高导热中间相沥青基带状碳纤维的制备[16]，但由于石墨微晶的择优取向继承于中间相沥青纤维内部液晶芳香大分子相对于纤维轴向的取向结构[17]。带状中间相沥青纤维的熔纺工艺（纺丝温度、纺丝压力、收丝速度等）的调控和氧化稳定化条件（氧化温度、氧化时间、氧气量等）的控制，是制备高度晶体取向碳纤维的关键，否则其石墨微晶和取向就会发生紊乱[18]，导致传导性能急剧下降。

人造石墨膜是指利用含碳的高分子膜经过炭化、石墨化工艺制得的石墨膜，日本目前在人造石墨膜的研究、生产领域处于比较领先的地位，但是众多的人造石墨膜制造文献均未公开完整的人造石墨膜的制作方法，如公开号为 CN1826288A 的发明专利[19]公开了一种“薄膜状石墨及其制造方法”，其内容主要阐述的是为人们广泛知晓的人造石墨膜原料膜聚酰亚

胺的制造，没有公开制作石墨膜的具体工艺，再如文献[20]“高温炭化对聚酰亚胺薄膜结构与性能的影响”，也没有阐述石墨膜的制作工艺，只是讲述了原料在炭化、石墨化工程中的变化过程以及物理化学性质的变化。专利 CN102149633A[21]公开了一种碳质膜的制造方法，即由其制得的石墨膜，但实际制成石墨膜的导热性并不优越，其石墨的晶体结构不够发达，即使后期通过压延加工也不能改变这种制作方法带来的先天缺陷[22]。

2 研究基础

在固体材料中，热传导有 2 种方式：一种是通过自由电子流实现的，多数金属属于这一类；另一种是靠晶格振动，非金属主要属于晶格导热体。在一定温度下，晶体中原子的热振动有一定的振幅，一个原子振动会对邻近原子施加周期性作用力，如果邻近原子处在较低温度，振动振幅相应较小，相互作用的结果发生能量转移，这样就使热量由热端向冷端传递。石墨为六元环排列而成的平面维叠在一起形成的层状结构。层面之间热量的传递是通过声子传导进行的，而平行于层片方向形成离域大 π 键，电子可以自由移动，因此石墨材料的导热是由声子传导和电子传导的 2 条途径共同作用的结果。由于石墨层片面内碳原子间距较小（0.142 nm，化学键合），而层间距较大（>0.3354 nm，离域大 π 键相互作用，相当于分子间范德华力），声子的传导和电子的传导主要都是沿着片层方向的，因此石墨内热传导是各向异性的，即在片层方向具有极高的热导率，而在垂直于片层方向具有较低的热导率。对于一般碳材料而言，其内部结构是介于无序和理想结构之间的过渡结构，与理想石墨结构相比，石墨层片的取向度较低、尺寸小、缺陷多，因此声子传热与晶格的完整性、缺陷多少等密切相关。当石墨层片的尺寸减小、缺陷增多时，大 π 键的连续性也受到影响，电子导热也会受到很大程度的限制。碳材料的热导率与石墨化程度密切相关。石墨化程度愈高，内部微晶尺寸越大，晶格波的平均自由程也越大，导热率愈高，因此，可以通过调控碳材料内部石墨层片的理想程度达到控制其热导率的目的。当材料的微结构接近理想石墨时，就会具有超高热导率。

国外人造石墨膜的制备技术和实验工艺高度保密，而且对我国实行长期禁售政策，加上生产此类材料的工艺复杂、成本较高。又由于我国在该领域的基础研究不足，相关研究工作刚刚起步，因此尽快开发出可进入市场的高导热人造石墨膜具有重大的经济效益和社会意义。早在 20 世纪 60 年代，人们就以热解沉积法制备了高定向热解石墨，然而由于其制备工艺较为苛刻，造成材料十分昂贵[23]。

3 研究进展

近几年来，课题组对石墨薄膜的制备进行了前期的研究，取得了一系列有价值的研究成果[24]。石墨薄膜前驱体在预氧化过程中，其结构由线形高分子链的分子间和分子内进行环化交联，形成大分子梯形结构，并在高温环境下逐步进行演变重排，进行非碳元素的脱除，最终形成了石墨片层结构，其化学结构变化见图 1 和图 2。聚合物结构演变在低温热解膜的过程首先进行链段结构断裂和热交联反应，热交联反应实现聚酰亚胺结构重整。经过多次试验分析发现，聚酰亚胺结构重整发生在 550 ~ 700 ℃，此时聚酰亚胺结构中的亚胺环分解、醚键断裂，生成的自由基发生热交联反应形成稳定的立体结构。酰亚胺环的分解与醚键的断裂造成结构重排，形成交联结构，由线性结构逐步形成网络结构。逐渐形成六角碳环的多环芳环结构，进一步稠环化转化成平面网状结构，形成碳微晶，进而无序堆积成类石墨烯结构。

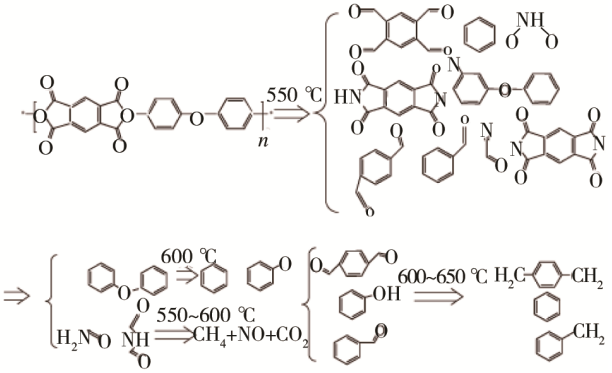


图 1 聚酰亚胺前驱体薄膜碳化过程中链段结构断裂

Fig.1 Sketch map of PI films segment fracture in carbonization process

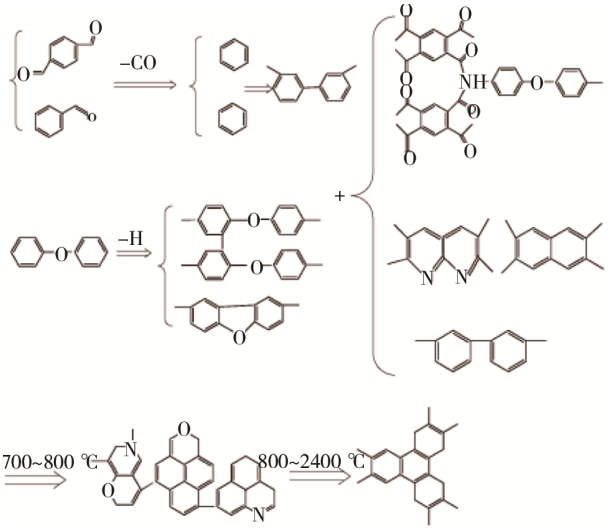
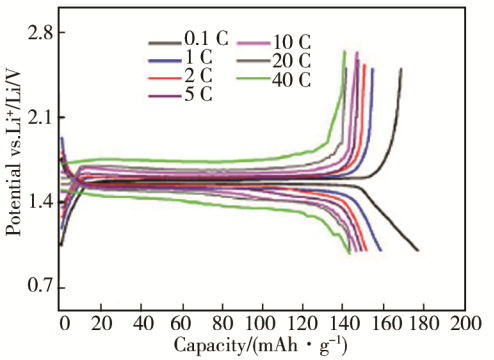


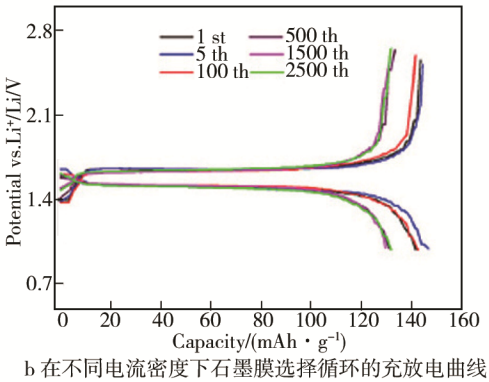
图 2 聚酰亚胺前驱体薄膜碳化和石墨化过程中化学结构变化

Fig.2 Sketch map of PI films chemical changes in carbonization process

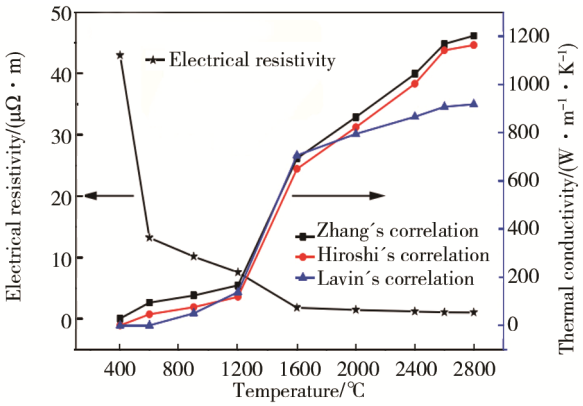
通过炭化、高温石墨化制备石墨薄膜的工艺，已经制得了电阻率小于 1.1 μΩ·m、热导率达到 1100 W/(m·K)的高定向石墨薄膜，但达到石墨烯的理论热导率还有很大的空间。在不同电流密度下制备石墨膜的第 1 次循环（见图 3a）和选择的循环（见图 3b）的充放电曲线及不同温度热处理石墨膜的电阻率和热导率见图 3，发现石墨膜具有良好的充放电性[25]，热导率高达 1100~1200 W/(m·K)。石墨膜局部形态见图 5，其中白色箭头方向为石墨烯薄膜拉伸平面方向，可以看出，在聚酰亚胺薄膜前驱体中，类似石墨烯片层结构似乎已经形成，而且通过预氧化和碳化后的组织结构具有一定遗传性，然而聚酰亚胺前驱体的超分子结构是一线性分子链结构，通过预氧化（环化和交联形成耐热梯形结构）和碳化（交联和芳构化）后才形成最终类石墨烯片层结构，并且类石墨烯片层与类石墨烯片层之间有一定的狭长针状空隙，这种结构演变规律是怎样的，空隙是怎样影响类石墨烯片层结构形成的，怎样控制类石墨烯薄膜的厚度和长度，涉及到各个阶段的工艺参数怎样优化，怎样建立相应各个阶段的原子排列结构模型，结构和导热性能的相关性是怎样的，要真正弄清这些微观结构的形成和演变机制，系统全面的研究工作尚须设计和实施。



a 在不同电流密度下石墨膜第1次循环的充放电曲线



b 在不同电流密度下石墨膜选择循环的充放电曲线



c 不同温度热处理石墨膜的电阻率和热导率

图 3　在不同电流密度下石墨膜的充放电曲线及不同温度热处理石墨膜的电阻率和热导率

Fig.3 The charge discharge curves of the graphite film under different current densities and the resistivity and thermal conductivity of the graphite film treated at different temperatures

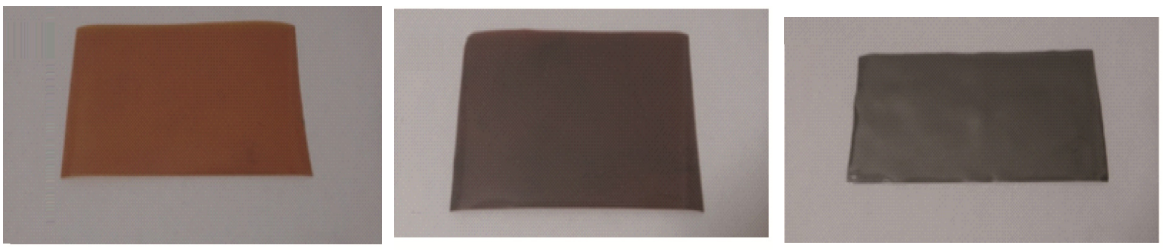
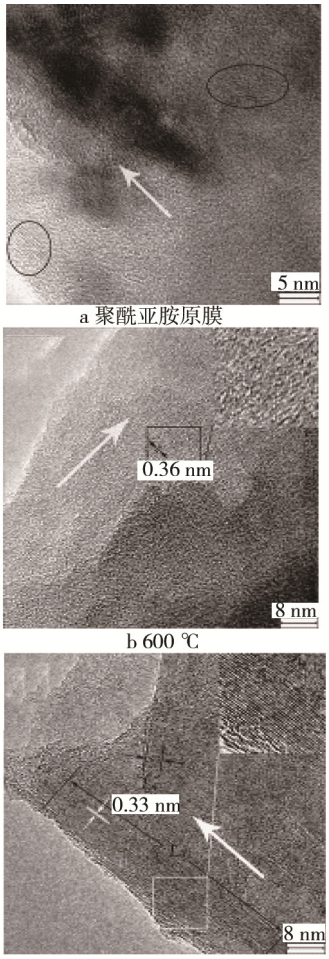

a 聚酰亚胺原膜　　b 600 ℃　　c 2800 ℃

图 4　不同温度处理后的聚酰亚胺薄膜

Fig.4 THE polyimide film and film treated at 600 ℃ and 2800 ℃ respectively



a 聚酰亚胺原膜
b 600 ℃
c 2800 ℃

图 5 不同温度处理后的聚酰亚胺薄膜的超薄切片 HRTEM

Fig.5 The HRTEM diagram of polyimide film and film treated at 600 ℃ and 2800 ℃

4 结论与展望

针对石墨薄膜目前的研究现状及存在的问题，基于已经开展的预研工作，将继续通过炭化、高温石墨化制备高导热柔性石墨薄膜器件的工艺，通过调整影响制备石墨薄膜的工艺参数如升温速率和保温时间等，并对取向态形成的动态过程进行观察，揭示石墨片晶的形成机理；基于石墨烯特征和现代测试表征有效地控制组成石墨薄膜的石墨片晶厚度和尺寸的影响因素，阐明高取向聚酰亚胺前驱体高分子向石墨烯网面沿薄膜拉伸方向高度取向的大尺寸石墨微晶的转变机理，明确结构及其性能的相关性，从而解决关键科学问题。总之，这种新型功能薄膜器件的成功开发和利用，将进一步缓解我国国防工业和电子封装器件等诸多领域对高导热材料极为急迫的需求，促进上述领域的科技进步和发展，具有重要的科学意义和现实应用价值。

参考文献：

[1] YUAN Guan-ming, LI Xuan-ke, DONG Zhi-jun, et al. Graphite Blocks with Preferred Orientation and High Thermal Conductivity[J]. Carbon, 2012, 50(1): 175—182.

[2] SOLDANO C, MAHMOOD A, DUJARDIN E. Production, Properties and Potential of Graphene[J]. Carbon, 2010, 48(8): 2127—2150.

[3] BALANDIN A A, GHOSH S, WEN Z B, et al. Superior Thermal Conductivity of Single-layer Graphene[J]. Nano Letters, 2008, 8(3): 902—907.

[4] WANG Yan-xiang, WANG Qiang. Evaluation of Carbonization Tar in Making High Performance Polyacrylonitrile-based Carbon Fibers[J]. JAPS, 2007, 104: 1255—1259.

[5] XU Zhong-yu, LIU Hong-bo, SU Yu-chang, et al. Using Hot Stretching in Graphitization to Prepare PAN Based of High Properties[J]. Carbon Techniques, 1997(3): 4—9.

[6] MATTHEW D, WALTON, YEON S K, et al. Deposition and Patterning of Conductive Carbon Black Thin Films[J]. Synthetic Metals, 2007, 157: 632—639.

[7] NOVOSELOV K S, GEIM A A, MOROZOV S V, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666—669.

[8] GENG Y, WANG S J, KIM J K. Preparation of Graphite Nanoplatelets and Graphene Sheets[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 336(2): 592—598.

[9] HUANG L, CHANG Q H, GUO G L, et a1. Synthesis of High-quality Graphene Films on Nickel Foils by Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition[J]. Carbon, 2012, 50(2): 551—556.

[10] QIU Hai-peng, LIU Lang. Carbon Matrix Function Materials of High Thermal Conductivity[J]. New Carbon Materials, 2002, 17(4): 80—84.

[11] WOLTER S D, BORCA-TASCIUC D A, CHEN G, et al. Thermal Conductivity of Epitaxially Textured Diamond Films[J]. Diamond and Related Materials, 2003, 12: 61—64.

[12] DONG Z J, LI X K, YUAN G M, et al. Fabrication and Oxidation Resistance of Titanium Carbide-Coated Carbon Fibres by Reacting Titanium Hydride with Carbon Fibres in Molten Salts[J]. Thin Solid Films, 2009, 517: 3248—3252.

[13] QIU H P, SONG Y Z, LIU L, et al. Thermal Conductivity and Microstructure of Ti-doped Graphite[J]. Carbon, 2003, 41(5): 973—978.

[14] MA Z K, LIU L, LIAN F, et al. Three-dimensional Thermal Conductive Behavior of Graphite Materials Sintered from Ribbon Mesophase Pitch-Based Fibers[J]. Materials Letters, 2012, 66(1): 99—101.

[15] LU S, BLANCO C, APPLEYARD S, et al. Texture Studies of Carbon and Graphite Tapes by XRD Texture Goniometry[J]. Journal of Materials Science, 2002, 37(24): 5283—5290.

[16] MA Z K, SHI J L, SONG Y, et al. Carbon with High Thermal Conductivity, Prepared from Ribbon-shaped Mesosphase Pitch-based Fibers[J]. Carbon, 2006, 44(7): 129—1352.

[17] GALLEGO N C, EDIE D D, NYSTEN B, et al. The Thermal Conductivity of Ribbon-shaped Carbon Fibers[J]. Carbon, 2000, 38(7): 1003—1010.

[18] YUAN G M, LI X K, DONG Z J, et al. Graphite Blocks with Preferred Orientation and High Thermal Conductivity[J]. Carbon, 2012, 50(1): 175—182.

[19] NISHIKAWA Yasushi, MURAKAMI Sweep, KOICHI Akahori. Thin Film Graphite and Process for Producing the Same: China, CN1826288[P]. 2006.

[20] QI Shu-ying, CHI Wei-dong, SHEN Zeng-min. Studies of the Structural Conversion and Property Change of Polyimide (PI) Film during the Carbonization[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2007, 25(1): 116—117.

[21] RICE Field, NISHIKAWA Yasushi. Method for Producing Carbon Film and Graphite Film Prepared by the Same: China, CN102149633A[P]. 2011.

[22] NYSTEN B, ISSI J P, BARTON R, D, et al. Determination of Lattice Defects in Carbon Fibers by Means of Thermal-conductivity Measurements[J]. Physical Review B, 1991, 44(5): 2142—2148.

[23] MURAKAMI M, NISHIKI N, KNAKAMURA K, et al. High-quality and Highly Oriented Graphite Block from Polycondensation Polymer Films[J]. Carbon, 1992, 30(2): 255—262.

[24] LIU Ren. Study on the Structural Evolutions and Properties of Carbon Films Prepared from Polyimide Precursor Films via Gradient Heating[D]. Jinan: Shandong University, 2014.

[25] BAI Xue, LI Tao, QI Yong-xin, et al. One-step Fabricating Nitrogen-doped TiO_2 Nanoparticles Coated with Carbon to Achieve Excellent High-rate Lithium Storage Performance[J]. Electrochimica Acta, 2016, 187: 389—396.