# 高导热石墨膜的合成及其性能分析

来源：网络 作者：烟雨蒙蒙 更新时间：2024-01-05

*高定向石墨膜具有优良的导电、导热性能，是现代科技发展不可缺少的理想材料，下面是小编是搜集的一篇相关论文范文，欢迎阅读查看。 1引言 早在20世纪60年代，科学家采用高温热解沉积技术制备了高定向热解石墨，但由于该材料需要在高温(3400...*

高定向石墨膜具有优良的导电、导热性能，是现代科技发展不可缺少的理想材料，下面是小编是搜集的一篇相关论文范文，欢迎阅读查看。

1引言

早在20世纪60年代，科学家采用高温热解沉积技术制备了高定向热解石墨，但由于该材料需要在高温(3400~3600℃)和高压(10MPa)下完成，生产周期长、成本高，因而应用受到一定限制[1].随后科学家们发现聚酰亚胺(PI)薄膜在炭化过程中不熔化、保持原膜形态，且经过高温(2800~3200℃)石墨化处理后，能获得接近于单晶石墨结构的高定向石墨薄膜[2].日本科学家对PI膜的原料组成、结构、性质和高温热处理工艺进行了广泛研究[3-5],还将PI膜进行剪裁叠层、加压热处理制成块体石墨材料[6],以扩大其应用领域。

国内科研工作者[7-9]对PI膜的结构和性能也作了相关研究。从热解石墨膜物理性能[8,10]来看，石墨膜面向热导率受热处理温度和膜厚度的影响较大，其内在原因有待探究。此外，PI高分子薄膜在高温热处理过程中的微观结构演变及其形成石墨取向结构的难易程度以及原膜厚度的影响等有待进一步研究，而且早期国内外同行对PI石墨膜导热性能的实测研究报道并不多见，多数利用其电阻率进行计算[8].本文鉴于此目的作了相关研究工作，以期加速这类高导热石墨膜作为高性能散热/导热材料在热管理领域广泛应用。

2实验

将杜邦公司生产的双向拉伸PI膜样品切割成10cm10cm的正方形样品，用石墨片分隔放入高温炉中并施加一定的压力，在高纯氮气气氛中从室温以一定的升温速度加热到预定的温度，保温一段时间后冷却即得产品。

采用TESCANVEGA3型扫描电子显微镜观察不同温度热处理PI膜的微观形貌和结构。采用Phil-ipsXPERTMPDPRO型转靶X射线衍射仪对不同PI膜进行物相分析，并根据Scherrer公式计算PI膜的平均微晶尺寸(Lc)。采用JYHR800型激光拉曼光谱仪分析不同温度热处理PI膜的结构。以四探针法利用BS407型精密毫/微欧姆表测量不同PI膜的室温面向电阻率。采用LFA447NanoflashTM激光热导仪测量PI石墨膜的室温面向热扩散系数，并计算其热导率。

3结果与讨论

3.1PI膜的光学结构

图1为杜邦50m厚度PI原料膜及其加压炭化和石墨化膜的光学照片。从图1(a)-(c)可以明显看出，PI原料膜为金黄色的均匀透明薄膜，在适当的压力作用下，经过1000℃炭化处理后的PI炭膜发生明显收缩，其平面方向的收缩率约为15%15%,薄膜的颜色由透明的黄色变为亮晶晶的黑色，且质地变脆。经过3000℃石墨化后的PI石墨膜平面方向的尺寸变化不大，但薄膜的颜色由黑色变为深灰色，质地变软，具有一定的柔韧性，可以弯曲一定角度()。

该PI膜经不同温度炭化和石墨化处理后在平面方向逐渐收缩，在厚度方向也明显减小，如图1所示。

1000℃炭化样品在厚度方向的收缩率不大，约为12%;石墨化样品在厚度方向的收缩程度较大，3000℃样品的收缩率高达50%.这是因为在更高温度下，PI炭膜平面芳香族环尺寸变大，分子互相扩散，逐渐形成三维有序石墨结构(其层间距不断减小)的结果。

3.2PI膜的微观结构

图2为50m厚PI膜不同温度热处理样品的截面SEM照片。从图2可以看出，PI膜经1000℃炭化处理后表面光洁平整，厚度较为均匀，薄膜内部以无定型炭结构为主;经过202\_℃石墨化处理后，在PI膜截面可以观察到局部区域有取向的乱层结构;当温度达到2400℃时，在PI膜截面呈现较为均匀的具有定向性的层状结构，且随着石墨化温度进一步升高(3000℃)，层状结构越平整有序，类石墨晶体结构较为完整，如图2(d)右上角放大照片所示。

图3为不同厚度PI膜3000℃石墨化后的截面SEM照片。从图3可以出，PI膜的厚度对其形成类石墨晶体结构的难易程度有显着影响，25m厚度PI膜以无定形炭结构为主，表皮层形成了较低结晶度的类石墨层状结构，这可能与原膜太薄，双向拉伸力度不够即预取向程度低有关;50m厚度PI膜完全形成了较高结晶度的类石墨层状结构，层片的择优取向程度较高;75m厚度PI膜约有1/2形成了较高结晶度的类石墨层状结构，但另1/2仍以低结晶度的无定形结构为主;100m厚度PI膜主要以低结晶度的无定形结构为主，而且截面上出现了小孔洞，这可能与其高温石墨化过程中非碳元素的脱除有关。这说明PI原膜的厚度对其石墨化难易程度的影响很大，选择适当厚度的PI膜进行石墨化处理才能得到较高导热性能的石墨膜。

3.3PI膜的晶体结构

图4为不同温度热处理PI膜样品的XRD谱图，由XRD谱图计算得出的微观晶体参数如表1所列。

从图4可看出，PI原料膜的特征峰出现在202\_=14.71，为聚合物层片分子的横向排列，有一定程度的取向，202\_=20.58处出现的衍射峰显示PI膜具有一定程度的无定形结构[11].随着热处理温度的提高，PI膜(002)晶面衍射峰的强度不断增强，202\_角在炭化阶段(如1000℃)向低角度方向飘移，在石墨化阶段(202\_~3000℃)向高角度方向飘移。

从表1可以看出，PI原料膜的碳的(002)晶面衍射峰出现在202\_=25.94，具有一定的分子定向度。

经过1000℃炭化后，炭膜的(002)晶面衍射峰出现左移现象(202\_=24.37)，峰形为馒头峰，且峰强很弱，这可能是由于炭化过程中非碳元素的脱除及所带走部分碳原子所造成材料内部规整程度变差的结果。但是随着石墨化温度的提高，石墨膜d002不断减小，其微晶堆积高度Lc和石墨化度则不断增大。经3000℃石墨化处理后，石墨膜的(002)晶面衍射峰出现在202\_=26.56，接近理论单晶石墨的衍射角峰位(202\_=26.58)，其层间距(0.336nm)也接近理论单晶石墨(0.3354nm)，且衍射峰非常尖锐，具有较高的石墨化程度(93%)。这一现象表明，PI膜在热处理过程中其内部结构会发生变化：从高分子定向膜到无定型炭，再到局部有序的乱层结构，最后到高度有序石墨结构，其转变的规律大致如图5高分子PI膜在热处理过程中的结构演变模型所示。

通过以上对PI膜不同温度热处理样品微观结构的变化规律的阐述及参考文献[12]对PI从原膜到石墨材料横截面的织态结构的变化的研究，将样品在热处理过程中微观结构的转化过程分为4个阶段：第1阶段(HTT1000℃);第2阶段(HTT=1000~202\_℃);第3阶段(HTT=202\_~2400℃)和第4阶段(HTT=2400~3000℃)，每个阶段PI膜截面厚度和微观结构的变化如图5所示，整个过程反映出随着热处理温度的升高，样品内部结构由杂乱无序的无定形结构逐渐向晶态的石墨结构转变。在制备高定向石墨膜的过程中，由于原料PI薄膜含有氧、氮、氢等杂原子，薄膜的炭化过程是这些杂原子脱离，扩大构成芳香族分子的共轭体系进行高密度化的过程。即随着热处理温度的升高，大量的小分子如CO、CO2、N2逸出，样品含碳量迅速增加，最终剩下以六角网层面为主的碳骨架，在XRD谱图上表现为(002)晶面衍射峰的锐化及层间距的缩小。在202\_~2400℃时，PI膜完全排除碳以外的元素，微晶明显生长发育，积层构造较发达，炭体向类石墨晶体方向发展。经3000℃石墨化处理的PI膜三维积层结构更发达、完善，择优取向程度和石墨化度大大提高，类石墨晶体进一步向理想石墨单晶无限趋近。但是PI膜的厚度对其微观结构的影响较大，薄膜厚度越大，其难石墨化程度越大，如图3所示。从表1也可以发现100m厚膜的微晶堆积高度和石墨化度明显减小，这可能与PI厚膜内杂原子的脱除速率和分子排列积层的难易程度等有关。根据文献[3]提出的获取石墨薄膜的条件可知原料膜的材质和工艺(均匀双向拉伸)是制备高导热膜的关键，而且从膜的厚度考虑，膜的厚度影响取向度，膜越薄，取向度越高;膜越厚，取向度越低，且非碳元素逸出的速率、阻力和对分子取向结构的影响越大。

图6为不同温度炭化和石墨化处理PI膜的Ra-man光谱。从图6可以看出，1000℃炭化PI膜的D峰和G峰为2个馒头形宽峰(原膜没有衍射峰)，随热处理温度的提高，PI膜的D峰和G峰的对称性变好，峰形由宽变窄，D峰的强度逐渐减弱，而G线逐渐增强，两峰的强度之比逐渐减小，尤其是2400℃以上高温石墨化样品的D峰完全消失，这表明所制备PI膜的石墨化度很高，其石墨层片三维堆积结构有序程度高，晶体结构完整，自身缺陷或无定形碳含量非常少，而且石墨晶体尺寸较大[13].这与XRD谱图中(002)晶面衍射峰的强度变化及其晶粒尺寸计算值的变化趋势是一致的。另外也说明PI膜在热处理过程中发生的结构演变模型和规律是合理的。

3.4PI膜的导电、导热性能图7为杜邦50m厚度PI膜经不同温度热处理样品的室温面向电阻率。

从图7可以看出，随着热处理温度的升高，PI膜的面向电阻率明显降低，表明其导电性随温度升高迅速增强。

PI原料膜为高分子绝缘材料，其常温体积电阻率(1016cm)可视为无穷大。

1000℃炭化处理后其电阻率降低了18个数量级，约为54.6m,因为此时PI膜已经发生结构变化，大部分杂原子被排除，碳含量显着提高，膜内部和表面芳香族大分子的共轭体系增多，即形成了局域的类六角碳层结构，其导电性得到提高;202\_℃石墨化样品的电阻率进一步降低，约为5.52800℃石墨化后其电阻率进一步降低至0.82m,但下降幅度不是很大，这可能与PI膜导电通路在202\_℃左右已经形成、进一步高温石墨化只是对其结构进行修饰或改善(即晶体的完善和取向)而已。

3000℃石墨化PI膜的面向电阻率为0.48m,与理论石墨单晶的面内电阻率(0.4m)[14]非常接近。随着热处理温度的升高，PI膜的石墨化程度不断提高，其内部择优取向的石墨层片结构(图2)有利于电子的传输。因此PI膜的电阻率会随着热处理温度的提高呈现下降的趋势。

采用四探针法测得经2800℃以上石墨化PI膜的室温面内电阻率低于0.82m,用相关经验公式(中间相沥青基炭纤维导电导热关联公式=440000/(100+258)-295[15]计算知其面向热导率高达970W/(mK)以上。这一优良的传导性能归因于此类材料所具有的高度有序三维石墨结构。采用激光热导仪测量3000℃石墨膜的室温面向热扩散系数约为700mm2/s,其相应热导率约为994W/(mK)(体积密度约为2.0g/cm3)，而采用经验公式计算的热导率高达1143W/(mK)。造成这种实际测试值与理论估算值之间差异的原因，可能是所得PI石墨膜样品尺寸较中间相沥青基炭纤维(约为10m)大，内部缺陷相对较多，没有高取向中间相沥青基炭纤维晶体排列规整有序。一般而言，炭材料电阻率对晶体的缺陷不太敏感，只要石墨化到一定程度，电阻率就可以降到很低，但是热导率对石墨晶体结构(缺陷多少、取向程度、完整性等)很敏感。

4结论

以50m厚度杜邦PI膜为原料，通过加压1000℃炭化、3000℃石墨化处理制备了高取向石墨膜，其石墨晶体层片间距为0.337nm,层片堆积高度达65.94nm,石墨化度达到93%.

3000℃石墨膜具有高的面向传导性能，其室温面向电阻率仅为0.48m,实测面向热导率达到了994W/(mK)，可用作高性能薄膜导热/散热材料。随着热处理温度的提高，PI膜微晶由无定型炭逐渐向有序类石墨结构转变，其结晶度和层片取向程度提高，石墨晶体逐渐完善，这一转变过程为调控PI膜的微观结构和最终热电性能提供了一定参考。

PI膜厚度越大，其类石墨晶体生长发育越困难，层片择优取向程度越低，结晶度和石墨化度越低。

参考文献：

[1]InagakiM.Newcarbonscontrolofstructureandfunc-tions[M].Japan:AichiInstituteofTechnologyDepart-mentofAppliedChemistry,202\_.36.

[2]BurgerA,FitzerE,HeymM,etal.Polyimidesaspre-cursorsforartificialcarbon[J].Carbon,1975,13(3)：149-157.

[3]HishiyamaY,YoshidaA,KaburagiY.Graphitefilmspreparedfromcarbonizedpolyimidefilms[J].Carbon,1992,30(3)：333-337.

本DOCX文档由 www.zciku.com/中词库网 生成，海量范文文档任你选，，为你的工作锦上添花,祝你一臂之力！