



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115959657 A

(43) 申请公布日 2023.04.14

(21) 申请号 202310254883.8

(22) 申请日 2023.03.16

(71) 申请人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区清华园1号

申请人 北京蒙京石墨新材料科技研究院有
限公司

(72) 发明人 展长振 黄正宏 赵立川 姜建辉
康飞宇 吕瑞涛 侯诗宇

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240

专利代理师 白雪

(51) Int. Cl.

C01B 32/21 (2017.01)

C01B 32/225 (2017.01)

C09K 5/14 (2006.01)

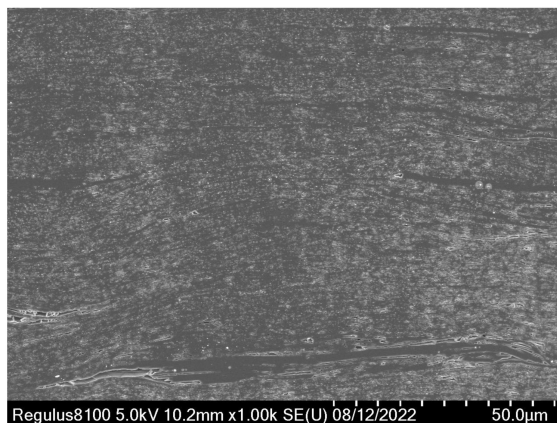
权利要求书2页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

一种天然石墨基散热膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种天然石墨基散热膜及其制备方法。该方法包括：(1) 膨化：将双氧水加入浓硫酸溶液；将第一部分石墨返料与天然鳞片石墨混合后与第一部分混合酸液混合；进行第一热处理；然后洗涤至 $\text{pH} \geq 5$ ，干燥；将第一部分干燥石墨坯打散，洗涤至中性，干燥；(2) 成膜：将第二部分石墨返料与第二部分混合酸液混合后进行第二热处理；其次分散于油系溶剂中；其次将第二部分干燥石墨坯浸入油系浆料中，干燥；其次将复合石墨坯压制得到天然石墨基散热膜；在压制过程中还得到了废料，将其打碎；将膨胀石墨碎和石墨膜边角料混合得到石墨返料。本发明的天然石墨基散热膜密度高、热导率高、制备工艺温和、产品价格低廉、性能稳定。



1. 一种天然石墨基散热膜的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括依次进行的膨化过程和成膜过程;其中,

所述膨化过程包括:

将双氧水加入到浓硫酸溶液中,得到混合酸液,将所述混合酸液分为第一部分和第二部分;将第一部分石墨返料与天然鳞片石墨进行混合,得到混合料;

将所述混合料与第一部分所述混合酸液混合,得到第一混合浆料;

将所述第一混合浆料进行第一热处理,得到膨胀石墨坯;

将所述膨胀石墨坯洗涤至 $\text{pH} \geq 5$,干燥,得到干燥石墨坯;

将所述干燥石墨坯分为第一部分和第二部分,将第一部分所述干燥石墨坯打散,然后洗涤至中性,干燥,得到膨胀石墨碎;

所述成膜过程包括:

将第二部分石墨返料与第二部分所述混合酸液混合,得到第二混合浆料;

将所述第二混合浆料进行第二热处理,得到中间产物;

将所述中间产物分散于油系溶剂中,得到油系浆料;

将第二部分所述干燥石墨坯浸入所述油系浆料中,干燥,得到复合石墨坯;

将所述复合石墨坯进行压制处理,得到所述天然石墨基散热膜;

其中,在所述压制过程中还得到了天然石墨基散热膜的废料,所述方法还包括:将所述废料打碎,得到石墨膜边角料;将所述膨胀石墨碎和所述石墨膜边角料混合,得到所述石墨返料,所述石墨返料以任意比例混合,分为所述第一部分石墨返料和所述第二部分石墨返料。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在得到所述复合石墨坯之后,所述成膜过程还包括:将所述复合石墨坯进行第三热处理,得到石墨膜中间体;然后,将所述石墨膜中间体进行所述压制处理,得到所述天然石墨基散热膜;

其中,所述第三热处理在空气气氛下进行,处理温度为 $350 \sim 450^\circ\text{C}$;或,所述第三热处理在惰性气氛下进行,处理温度 $> 450^\circ\text{C}$ 。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述第一热处理的处理温度为 $25 \sim 90^\circ\text{C}$,处理时间为 $5\text{min} \sim 10\text{h}$;所述第二热处理的处理温度为 $25 \sim 90^\circ\text{C}$,处理时间为 $5\text{min} \sim 10\text{h}$ 。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述混合酸液中,所述双氧水的质量浓度 $\geq 20\%$,所述浓硫酸溶液的质量浓度 $\geq 90\%$;

在将所述双氧水加入到所述浓硫酸溶液中时,混合的温度为 $0 \sim 15^\circ\text{C}$;所述双氧水中 H_2O_2 与所述浓硫酸溶液中 H_2SO_4 的摩尔比为 $(14:1) \sim (1:1)$;

所述混合酸液中还包括磷酸;且所述磷酸的质量浓度 $\geq 75\%$,所述磷酸与所述双氧水、所述浓硫酸溶液的混合温度为 $0 \sim 15^\circ\text{C}$,所述磷酸中 H_3PO_4 与所述浓硫酸溶液中 H_2SO_4 的摩尔比 $\geq 1:10$ 。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的制备方法,其特征在于,第一部分所述混合酸液与第二部分所述混合酸液的体积比例为 $(1:1) \sim (1:3)$ 。

6. 根据权利要求1至4中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述混合料与第一部分所述混合酸液的质量比为 $(1:3) \sim (1:100)$ 。

7. 根据权利要求1至4中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述混合料中,所述第一

部分石墨返料与所述天然鳞片石墨的质量比例为(1:0.05)~(1:0.15);所述第二部分石墨返料与第二部分所述混合酸液的质量比例为(1:8)~(1:100);所述石墨返料为所述膨胀石墨碎与所述石墨膜边角料以任意比例组成的混合物。

8. 根据权利要求1至4中任一项所述的制备方法,其特征在于,第一部分所述干燥石墨坯与第二部分所述干燥石墨坯的质量比例为(0.1:1)~(0.5:1)。

9. 根据权利要求1至4中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述油系溶剂为PVP、NMP、环氧树脂中的一种或多种;所述油系浆料中,所述中间产物的质量浓度为0.1~5%;第二部分所述干燥石墨坯与所述油系浆料的比例为1g:(10~60)ml。

10. 一种天然石墨基散热膜,其特征在于,由权利要求1至9中任一项所述的制备方法制备得到;所述天然石墨基散热膜的密度为 $0.8\sim 2.1\text{g}/\text{cm}^3$,导热率为 $400\sim 720\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,含硫量 $<1500\text{ppm}$ 。

一种天然石墨基散热膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及石墨膜材料领域,具体而言,涉及一种天然石墨基散热膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 近年来高端散热材料需求越来越大,各种散热材料也层出不穷。尤其是近些年5G等新技术不断推进,电子设备的功耗不断上升,对高导热材料的需求急剧上升,仅电子领域市场就达到上百亿级别,而传统的金属导热材料,如纯铝和纯铜热导率为 $237\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $401\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,越来越难以满足电子器件的散热需求。

[0003] 石墨散热材料作为新兴的导热材料,具有耐高温、质量轻、热导率高、化学稳定性强等特性,有利于电子仪器设备的小型化、微型化和高功率化。

[0004] 但传统的天然石墨纸热导率最高仅能达到 $250\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 左右,热导率过低,不能满足高端电子产品的使用需求;而由具有良好导热性能的材料如PI膜(聚酰亚胺)制备的人造石墨膜,其PI原料被美国、日本垄断,制约相关行业发展,严重影响国家安全。

[0005] 另外,受限于PI膜在石墨化过程中的收缩破裂特性,其可实现的厚度范围较窄,这也限制了PI人造石墨膜的发展,同时由于原材料及石墨化工艺的影响,该人造石墨膜的成本较高。而石墨烯散热膜的制备过程复杂,也导致了石墨烯散热膜价格昂贵,且其生产过程中产生大量硫、氮或氯等废气,以及大量废水,污染环境。

[0006] 本发明采用天然鳞片石墨为原料,采用独特的温和膨胀法制备多层石墨烯/石墨复合材料,降低能源消耗的同时能够对石墨晶体微结构起到保护作用。且本发明的生产过程中不产生废气,废水中杂质较少,方便回收利用,产品产生的边角料、废料等可以循环利用。利用该方案制备的产品散热性能优异,但价格低廉,且硫含量低。

发明内容

[0007] 本发明的主要目的在于提供一种高密度天然石墨基散热膜的制备方法,以解决现有技术中石墨膜热导率不高、密度不大、环境不友好的问题。

[0008] 为了实现上述目的,根据本发明的一个方面,提供了一种天然石墨基散热膜的制备方法,其特征在于,制备方法包括依次进行的膨化过程和成膜过程;其中,膨化过程包括:将双氧水加入到浓硫酸溶液中,得到混合酸液,将混合酸液分为第一部分和第二部分;将第一部分石墨返料与天然鳞片石墨进行混合,得到混合料;将混合料与第一部分混合酸液混合,得到第一混合浆料;将第一混合浆料进行第一热处理,得到膨胀石墨坯;将膨胀石墨坯洗涤至 $\text{pH}\geq 5$,干燥,得到干燥石墨坯;将干燥石墨坯分为第一部分和第二部分,将第一部分干燥石墨坯打散,然后洗涤至中性,干燥,得到膨胀石墨碎;成膜过程包括:将第二部分石墨返料与第二部分混合酸液混合,得到第二混合浆料;将第二混合浆料进行第二热处理,得到中间产物;将中间产物分散于油系溶剂中,得到油系浆料;将第二部分干燥石墨坯浸入油系浆料中,干燥,得到复合石墨坯;将复合石墨坯进行压制处理,得到天然石墨基散热膜;其

中,在压制过程中还得到了天然石墨基散热膜的废料,方法还包括:将废料打碎,得到石墨膜边角料;将膨胀石墨碎和石墨膜边角料混合,得到石墨返料,石墨返料以任意比例混合,分为第一部分石墨返料和第二部分石墨返料。

[0009] 进一步地,在得到复合石墨坯之后,成膜过程还包括:将复合石墨坯进行第三热处理,得到石墨膜中间体;然后,将石墨膜中间体进行压制处理,得到天然石墨基散热膜;优选地,第三热处理在空气气氛下进行,处理温度为350~450℃;或,第三热处理在惰性气氛下进行,处理温度>450℃。

[0010] 进一步地,第一热处理的处理温度为25~90℃,处理时间为5min~10h;优选地,膨胀石墨坯为黑色海绵状。

[0011] 进一步地,天然石墨基散热膜的厚度为50μm~3mm。

[0012] 进一步地,混合酸液中,双氧水的质量浓度≥20%,浓硫酸溶液的质量浓度≥90%;优选地,在将双氧水加入到浓硫酸溶液中时,混合的温度为0~15℃,更优选双氧水中H₂O₂与浓硫酸溶液中H₂SO₄的摩尔比为(14:1)~(1:1)。

[0013] 进一步地,混合酸液中还包含磷酸;磷酸的质量浓度≥75%,磷酸与双氧水、浓硫酸溶液的混合温度为0~15℃,磷酸中H₃PO₄与浓硫酸溶液中H₂SO₄的摩尔比≥1:10。

[0014] 进一步地,第一部分混合酸液与第二部分混合酸液的体积比例为(1:1)~(1:3)。

[0015] 进一步地,混合料与第一部分混合酸液的质量比为(1:3)~(1:100)。

[0016] 进一步地,混合料中,第一部分石墨返料与天然鳞片石墨的质量比例为(1:0.05)~(1:0.15)。

[0017] 进一步地,石墨返料为膨胀石墨碎与石墨膜边角料以任意比例组成的混合物。

[0018] 进一步地,第一部分干燥石墨坯与第二部分干燥石墨坯的质量比例为(0.1:1)~(0.5:1)。

[0019] 进一步地,第二部分石墨返料与第二部分混合酸液的质量比例为(1:8)~(1:100)。

[0020] 进一步地,第二热处理过程的处理温度为25~90℃,处理时间为5min~10h。

[0021] 进一步地,油系溶剂为PVP、NMP、环氧树脂中的一种或多种。

[0022] 进一步地,油系浆料中,中间产物的质量浓度为0.1~5%。

[0023] 进一步地,第二部分干燥石墨坯与油系浆料的比例为1g:(10~60)ml。

[0024] 根据本发明的另一方面,提供了一种天然石墨基散热膜,由上述的制备方法制备得到;优选地,天然石墨基散热膜的密度为0.8~2.1g/cm³,导热率为400~720W/(m·K),含硫量<1500ppm。

[0025] 应用本发明的技术方案,制备得到了一种高密度天然石墨基散热膜。该制备方法最大化地利用了天然石墨晶粒尺寸大,缺陷少的优点,制备的多层类石墨烯结构单元完整,因此制备得到的柔性石墨膜,导热性能优异,远优于传统方法制备的石墨纸。本发明选取特定的引导石墨片层膨胀再压制的方式,因此石墨片层择优取向程度高。通过本发明中技术方案制备得到的石墨膜产品厚度可以达到50μm~3mm,有效解决了PI人造石墨膜可实现的厚度范围较窄的问题。与此同时,本发明中制备得到的石墨膜产品密度可以达到0.8~2.1g/cm³,热导率最高可以达到600W/(m·K)以上,远远高于传统材料;尤其是,根据本发明制备的石墨膜,其热导率不会随着产品厚度的增加而大幅下降,能够充分满足对石墨膜的使用需求。总之,本发明制备得到的高密度天然石墨基散热膜密度高、热导率高、其制备工

艺温和、产品价格低廉、性能稳定,具有良好的市场化前景。

附图说明

[0026] 构成本申请的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解,本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明,并不构成对本发明的不当限定。在附图中:

[0027] 图1示出了根据本发明的实施例1制备得到的膨胀石墨坯的光学照片。

[0028] 图2示出了根据本发明的实施例1制备得到的膨胀石墨膜切面的扫描电镜照片。

[0029] 图3示出了对比例2中某市售高温膨胀石墨膜切面的扫描电镜照片。

具体实施方式

[0030] 需要说明的是,在不冲突的情况下,本申请中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。下面将参考附图并结合实施例来详细说明本发明。

[0031] 为了解决如前所述的现有技术中的问题,本发明提供了一种天然石墨基散热膜的制备方法,该制备方法包括依次进行的膨化过程和成膜过程;其中,膨化过程包括:将双氧水加入到浓硫酸溶液中,得到混合酸液,将混合酸液分为第一部分和第二部分;将第一部分石墨返料与天然鳞片石墨进行混合,得到混合料;将混合料与第一部分混合酸液混合,得到第一混合浆料;将第一混合浆料进行第一热处理,得到膨胀石墨坯;将膨胀石墨坯洗涤至 $\text{pH} \geq 5$,干燥,得到干燥石墨坯;将干燥石墨坯分为第一部分和第二部分,将第一部分干燥石墨坯打散,然后洗涤至中性,干燥,得到膨胀石墨碎;成膜过程包括:将第二部分石墨返料与第二部分混合酸液混合,得到第二混合浆料;将第二混合浆料进行第二热处理,得到中间产物;将中间产物分散于油系溶剂中,得到油系浆料;将第二部分干燥石墨坯浸入油系浆料中,干燥,得到复合石墨坯;将复合石墨坯进行压制处理,得到天然石墨基散热膜;其中,在压制过程中还得到了天然石墨基散热膜的废料,方法还包括:将废料打碎,得到石墨膜边角料;将膨胀石墨碎和石墨膜边角料混合,得到石墨返料,石墨返料以任意比例分为第一部分石墨返料和第二部分石墨返料。本发明技术方案中的制备方法最大化地利用了天然石墨晶粒尺寸大,缺陷少的优点,制备的多层类石墨烯结构单元完整,因此制备得到的柔性石墨膜,导热性能优异,远优于传统方法制备的石墨纸。本发明选取特定的引导石墨片层膨胀再压制的方式,因此石墨片层择优取向程度高。通过本发明中技术方案制备得到的石墨膜产品厚度可以达到 $50\mu\text{m} \sim 3\text{mm}$,有效解决了PI人造石墨膜可实现的厚度范围较窄的问题。与此同时,本发明中制备得到的石墨膜产品密度可以达到 $0.8 \sim 2.1\text{g}/\text{cm}^3$,热导率最高可以达到 $600\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以上,远远高于传统材料;尤其是,根据本发明制备的石墨膜,其热导率不会随着产品厚度的增加而大幅下降,能够充分满足对石墨膜的使用需求。总之,本发明制备得到的高密度天然石墨基散热膜密度高、热导率高、其制备工艺温和、产品价格低廉、性能稳定,具有良好的市场化前景。

[0032] 为了进一步提升石墨膜的热导率性能,优选地,天然鳞片石墨的粒径为50目和/或32目。

[0033] 在实际的操作中,优选地,在第一热处理后,膨胀石墨坯通过水浮法整体去除。更优选地,将膨胀石墨坯洗涤至 $\text{pH} \geq 5$ 的过程通过喷淋和抽滤的方式实现。

[0034] 为了进一步提高石墨膜的密度,同时降低石墨膜中S、H、O等杂质的含量,在一种优

选的实施例中,在得到复合石墨坯之后,成膜过程还包括:将复合石墨坯进行第三热处理,得到石墨膜中间体;然后,将石墨膜中间体进行压制处理,得到天然石墨基散热膜;优选地,第三热处理在空气气氛下进行,处理温度为350~450℃;或,第三热处理在惰性气氛下进行,处理温度>450℃。

[0035] 为了进一步提升热导率和密度,在一种优选的实施例中,第一热处理的处理温度为25~90℃,处理时间为5min~10h;优选地,膨胀石墨坯为黑色海绵状。优选上述较为温和(低于90℃)的膨胀技术,有利于更好地保护鳞片石墨的晶体结构,从而得到更高的热导率和更高的密度。

[0036] 在实际操作中,优选地,上述第一热处理过程在烘箱中进行。在进行第一热处理前,将第一混合浆料置于模具中,并用盖子封口。然后将其置于烘箱中,静置,至石墨膨胀成互相交缠的蠕虫状(如图1所示)。根据本发明中技术方案制备得到的膨胀石墨状态为互相交缠的海绵状,突破了传统工艺中膨胀石墨为低密度粉料状态的局限性,同时减少了粉尘污染。

[0037] 在实际操作中,先对复合石墨坯进行预压,随后逐渐减小对辊延压机的间距,或者经过多级延压机,最终制得天然石墨基散热膜的厚度为50μm~3mm。

[0038] 出于使石墨能够进一步充分膨化的目的,在一种优选的实施例中,混合酸液中,双氧水的质量浓度≥20%,浓硫酸溶液的质量浓度≥90%;优选地,在将双氧水加入到浓硫酸溶液中时,混合的温度为0~15℃,更优选双氧水中H₂O₂与浓硫酸溶液中H₂SO₄的摩尔比为(14:1)~(1:1)。

[0039] 出于使石墨能够进一步充分膨化的目的,在一种优选的实施例中,混合酸液中还包括磷酸;磷酸的质量浓度≥75%,磷酸与双氧水、浓硫酸溶液的混合温度为0~15℃,磷酸中H₃PO₄与浓硫酸溶液中H₂SO₄的摩尔比≥1:10。在混合酸液中加入磷酸,能够更好地使鳞片石墨在被剥离的过程中不被过氧化成小片层结构,并且,由于石墨膜压制密度过高,柔性小而刚性强,磷酸还可供部分柔性。

[0040] 在实际的操作中,优选地,将上述的双氧水滴入搅拌中的浓硫酸溶液中,然后再滴入磷酸溶液。

[0041] 优选地,第一部分混合酸液与第二部分混合酸液的质量比例为(1:1)~(1:3)。

[0042] 为了使混合料能够更加充分地膨化,混合料与第一部分混合酸液的质量比为(1:3)~(1:100)。

[0043] 为了进一步提高石墨膜的密度,优选地,混合料中,第一部分石墨返料与天然鳞片石墨的质量比例为(1:0.05)~(1:0.15)。优选上述比例有利于合理地构建石墨膜中一次膨化石墨与二次膨化石墨的比例。

[0044] 在实际的操作中,优选地,石墨返料为膨胀石墨碎与石墨膜边角料以任意比例组成的混合物。更优选地,上述边角料的粒径为20μm~2cm,采用破碎机进行破碎。制取膨胀石墨碎料的手段可以为本领域常规,例如,用搅拌浆打散。

[0045] 在实际的操作中,优选地,第一部分干燥石墨坯与第二部分干燥石墨坯的质量比例为(0.1:1)~(0.5:1)。第一部分干燥石墨坯用于打碎得到膨胀石墨碎,第二部分干燥石墨坯用于与油系浆料制备得到复合石墨坯。

[0046] 为了使二次膨化的石墨膨化更加充分,在一种优选的实施例中,第二部分石墨返

料与第二部分混合酸液的质量比例为(1:8)~(1:100)。

[0047] 为了使二次膨化的石墨膨化更加充分,在一种优选的实施例中,第二热处理过程的处理温度为25~90℃,处理时间为5min~10h。

[0048] 油系溶剂的选择可以为本领域常规,例如,油系溶剂为NMP、PVP、环氧树脂中的一种或多种。

[0049] 为了复合石墨坯中二次膨化石墨的比例更加合理,优选地,油系浆料中中间产物的质量浓度为0.1~5%。

[0050] 为了使油系浆料能够被更充分地吸收,优选地,第二部分干燥石墨坯与油系浆料的比例为1g:(10~60)ml。

[0051] 根据本发明的另一方面,提供了一种天然石墨基散热膜,由如上所述的制备方法制备得到;优选地,天然石墨基散热膜的密度为0.8~2.1g/cm³,导热率为400~720W/(m·K),含硫量<1500ppm。

[0052] 以下结合具体实施例对本申请作进一步详细描述,这些实施例不能理解为限制本申请所要求保护的范围。

[0053] 实施例1:

[0054] 一、膨化过程

[0055] (1) 将4.5ml质量浓度30%的双氧水滴入到搅拌中的20ml质量浓度98%的浓硫酸溶液中,然后滴加0.6ml浓度85%的磷酸以上溶液,混合的温度控制在1℃;

[0056] (2) 将0.8g30目的天然鳞片石墨与0.2g的第一部分石墨返料(0.1g膨胀石墨碎、0.1g石墨膜的边角料)混合均匀,得到混合料;

[0057] (3) 将混合料置于19ml的混合酸液中,充分混合均匀,转移置于模具中封好口,置于35℃烘箱中静置5h,得到膨胀石墨坯;

[0058] (4) 用水浮法将膨胀石墨坯整体取出,通过喷淋+抽滤的方式将膨胀石墨胚洗涤至pH值至6.0,然后于烘箱中干燥,膨胀石墨坯的密度为0.0115g/cm³;

[0059] 二、石墨膜的制备:

[0060] (1) 将第二部分石墨返料与30ml混合酸液混合,然后转移置于模具中封好口,置于35℃烘箱中静置5h,搅拌后进行超声分散,得到中间产物;

[0061] (2) 将中间产物按照质量浓度5%分散在NMP溶剂中,通过超声法使其分散均匀,得到油系浆料;

[0062] (3) 将膨胀石墨坯浸入到60ml油系浆料中(浓度0.5%),直至浆料全部被吸收,随后放置于烘箱中充分干燥,得到复合石墨坯;

[0063] (4) 将复合石墨坯放置于900℃、氮气气氛炉中热处理20min,然后先预压至到3mm,随后经过间距为1mm、600um、400um、200um、190um的对辊延压机,将膨胀石墨坯压制成5.6×5.8cm,厚度约为150um的石墨膜。

[0064] 经过测量:最终该石墨膜材料质量为1.071g,大小为5.6×5.8cm,厚度为160um,密度为2.06g/cm³。

[0065] 经过耐驰LFA 467导热系数测量仪测试:该材料产品的热扩散系数为365.08mm²/S,通过计算得出热导率为639W/(m·K)。

[0066] 经过碳硫元素分析仪测试后得出:该石墨膜材料产品的含硫量为503ppm。

- [0067] 由实施例1制备得到的膨胀石墨膜,其切面的扫描电镜照片如图2所示。
- [0068] 实施例2:
- [0069] 与实施例1的区别仅在于混合酸液中无磷酸,余量由浓硫酸补足。
- [0070] 经过测量:最终该石墨膜材料密度为 $1.95\text{g}/\text{cm}^3$ 。
- [0071] 经过耐驰LFA 467导热系数测量仪测试:该材料产品的热扩散系数为 $357.12\text{mm}^2/\text{S}$,通过计算得出热导率 $592\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。
- [0072] 经过碳硫元素分析仪测试后得出:该石墨膜材料产品的含硫量为631ppm。
- [0073] 实施例3:
- [0074] 与实施例1的区别仅在于第三热处理的温度为 400°C ,在空气气氛下进行。
- [0075] 经过测量:最终该石墨膜材料密度为 $2.02\text{g}/\text{cm}^3$ 。
- [0076] 经过耐驰LFA 467热导率测试:该材料产品的热扩散系数为 $360.61\text{mm}^2/\text{S}$,通过计算得出热导率 $619\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。
- [0077] 经过碳硫元素分析仪测试后得出:该石墨膜材料产品的含硫量为476ppm。
- [0078] 对比例1:
- [0079] 一、膨化过程
- [0080] (1) 将4.5ml质量浓度30%的双氧水滴入到搅拌中的20ml质量浓度98%的浓硫酸溶液中,然后滴加0.6ml浓度85%的磷酸以上溶液,混合的温度控制在 1°C ;
- [0081] (2) 将1.0g30目的天然鳞片石墨置于23.75ml的混合酸液中,充分混合均匀,转移置于模具中封好口,置于 35°C 烘箱中静置5h,得到膨胀石墨坯;
- [0082] (3) 用水浮法将膨胀石墨坯整体取出,通过喷淋+抽滤的方式将膨胀石墨胚洗涤至pH值至6.0,然后于烘箱中干燥,膨胀石墨坯的密度为 $0.0095\text{g}/\text{cm}^3$;
- [0083] 二、石墨膜的制备:
- [0084] (5) 将膨胀石墨坯浸入到60mlNMP溶剂中,随后放置于烘箱中充分干燥;
- [0085] (6) 将上一步的产物放置于 900°C 、氮气气氛炉中热处理20min,然后先预压至到3mm,随后经过间距为1mm、600um、400um、200um、190um的对辊延压机,将膨胀石墨坯压制成 $5.6\times 5.8\text{cm}$,厚度约为150um的石墨膜。
- [0086] 经过测量:最终该石墨膜材料质量为0.998g,大小为 $5.6\times 5.8\text{cm}$,厚度为160um,密度为 $1.92\text{g}/\text{cm}^3$ 。
- [0087] 经过耐驰LFA 467热导率测试:该材料产品的热扩散系数为 $350.21\text{mm}^2/\text{S}$,通过计算得出热导率为 $572\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。
- [0088] 经过碳硫元素分析仪测试后得出:该石墨膜材料产品的含硫量为821ppm。
- [0089] 对比例2:
- [0090] 提供某市售高温膨胀石墨膜,其切面的扫描电镜照片见图3。图中可知,相对于根据本发明技术方案制备得到的致密的石墨膜,市售石墨膜中存在较多的孔隙,其密度也较低,进而影响其热导率性能。
- [0091] 从以上的描述中,可以看出,本发明上述的实施例实现了如下技术效果:
- [0092] 应用本发明的技术方案,制备得到了一种高密度天然石墨基散热膜。该制备方法最大化地利用了天然石墨晶粒尺寸大,缺陷少的优点,制备的多层类石墨烯结构单元完整,因此制备得到的柔性石墨膜,导热性能优异,远优于传统方法制备的石墨纸。本发明选

取特定的引导石墨片层膨胀再压制的方式,因此石墨片层择优取向程度高。通过本发明中技术方案制备得到的石墨膜产品厚度可以达到 $50\mu\text{m}\sim 3\text{mm}$,有效解决了PI人造石墨膜可实现的厚度范围较窄的问题。与此同时,本发明中制备得到的石墨膜产品密度可以达到 $0.8\sim 2.1\text{g}/\text{cm}^3$,热导率最高可以达到 $600\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上,远远高于传统材料;尤其是,根据本发明制备的石墨膜,其热导率不会随着产品厚度的增加而大幅下降,能够充分满足对石墨膜的使用需求。总之,本发明制备得到的高密度天然石墨基散热膜密度高、热导率高、其制备工艺温和、产品价格低廉、性能稳定,具有良好的市场化前景。

[0093] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。



图 1

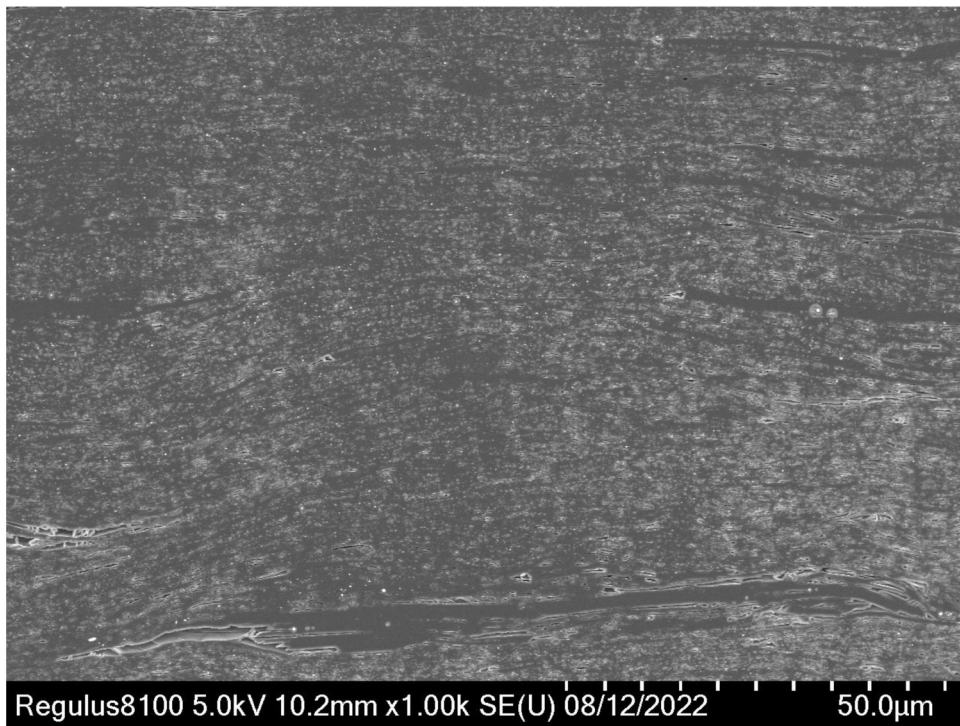


图 2

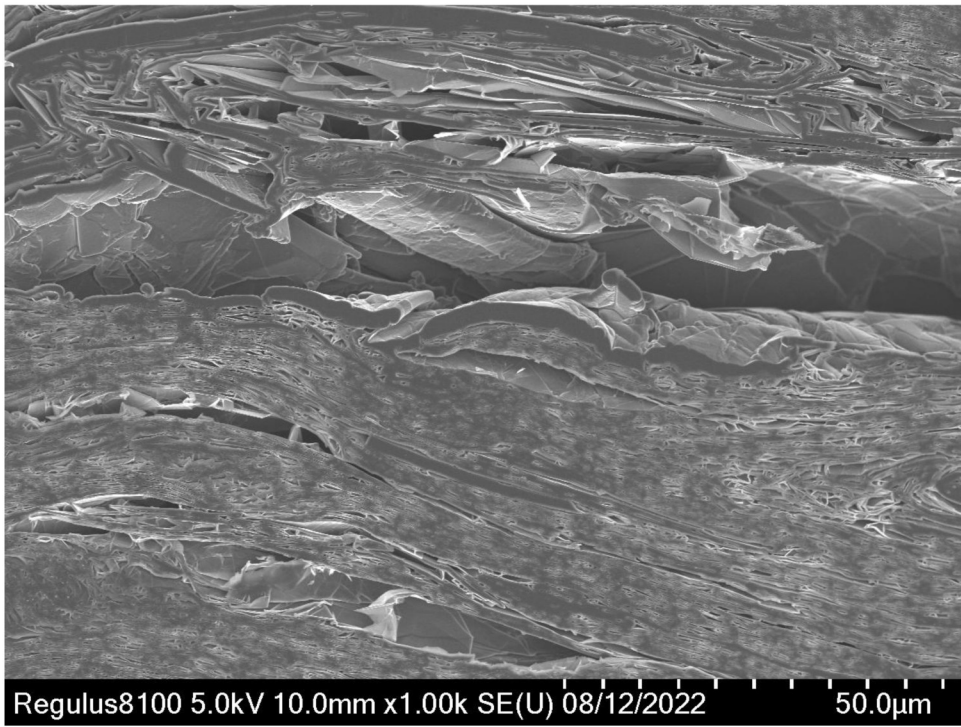


图 3