

聚酰亚胺基石墨膜的制备、高温结构演变 及其导热性能研究

陈子豪, 蔡云飞, 张腾飞, 王启民

(广东工业大学 机电工程学院, 广州 510006)

摘要: **目的** 系统研究聚酰亚胺 (PI) 膜在高温碳化、石墨化过程中的微观结构演变, 以及 PI 膜厚对石墨膜结构和导热性能的影响机制。**方法** 采用二步法制备 2 种不同厚度的 PI 薄膜, 对其进行高温碳化、石墨化和压延处理, 并系统研究薄膜高温结构演变规律和及其导热性能。**结果** 涂布法制备出的 PI 膜膜厚分别为 32、67.5 μm , 经 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 碳化后, 薄膜从无序结构转变无定形碳, 并在 2 800 $^{\circ}\text{C}$ 高温石墨化过程中转变为高度有序的层状石墨结构, 经压延工艺处理后, 其石墨膜厚度分别为 17、40 μm , 压延工艺减少了石墨膜疏松孔洞和片层间间距, 显著提高了石墨膜面内导热系数。**结论** 在一定范围内, 薄膜越薄, 越有利于杂质元素脱除和提升石墨化程度。所制得的 17 μm 石墨膜面内热导率可达 1 465 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

关键词: 聚酰亚胺; 石墨膜; 碳化; 石墨化; 热导率

中图分类号: TG174

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2022)07-0108-07

DOI: 10.7643/ issn.1672-9242.2022.07.014

Preparation, High-temperature Structural Evolution and Thermal Conductivity of Polyimide Films

CHEN Zi-hao, CAI Yun-fei, ZHANG Teng-fei, WANG Qi-min

(School of Electro-mechanical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

ABSTRACT: The paper aims to systematically study the microstructure evolution of polyimide (PI) films during carbonization and graphitization at high temperature and the influence mechanism of PI film thickness on the structure and thermal conductivity of the graphene films. Two kinds of polyimide (PI) films with different thickness were prepared by two-step method, and were further processed by high temperature carbonization, graphitization and calender to obtain graphite films with high thermal conductivity. The high temperature structure evolution and thermal conductivity of the films were systematically studied. The

收稿日期: 2021-04-16; 修订日期: 2021-04-28

Received: 2021-04-16; Revised: 2021-04-28

基金项目: 装备预研领域基金 (61409220407)

Fund: Equipment Pre-research Foundation of China (61409220407)

作者简介: 陈子豪 (1996—), 男, 硕士, 主要研究方向为高导热石墨膜。

Biography: CHEN Zi-hao (1996-), Male, Master, Research focus: high thermal conductivity graphite film.

通讯作者: 张腾飞 (1986—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为材料科学与表面工程。

Corresponding author: ZHANG Teng-fei (1986-), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: materials science and surface engineering.

通讯作者: 王启民 (1977—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为材料科学与表面工程。

Corresponding author: WANG Qi-min (1977-), Male, Doctor, Professor, Research focus: materials science and surface engineering.

引文格式: 陈子豪, 蔡云飞, 张腾飞, 等. 聚酰亚胺基石墨膜的制备、高温结构演变及其导热性能研究[J]. 装备环境工程, 2022, 19(7): 108-114.

CHEN Zi-hao, CAI Yun-fei, ZHANG Teng-fei, et al. Preparation, High-temperature Structural Evolution and Thermal Conductivity of Polyimide Films[J]. Equipment Environmental Engineering, 2022, 19(7): 108-104.

results showed that the thicknesses of PI films prepared by plate-coating method were 32 and 67.5 μm , respectively. After carbonization at 1 000 $^{\circ}\text{C}$, the film transformed from disordered structure to amorphous carbon, and turned into highly ordered graphite structure during graphitization at 2 800 $^{\circ}\text{C}$. After calender, the thicknesses of graphite film were 17 and 40 μm , respectively. It reduced the porosity and interlaminar spacing of graphite layers. In a certain range, thinner film led to easier removal of impurity elements and enhancement of graphitization, resulting in significantly improved in-plane thermal conductivity of the graphite film. The in-plane thermal conductivity of 17 μm graphite film can reach to 1 465 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$.

KEY WORDS: polyimide; graphite film; carbonization; graphitization; thermal conductivity

随着 5G 通讯、超级计算机、现代军事技术迅猛发展, 先进电子及光电产品向着高速、高功率密度、高频率、小型化发展, 对微电子器件和功率器件集成度要求越来越高, 同时电子器件电流密度和热流密度大幅提高, 其发热问题也日渐严重, 因此散热材料成为电子封装和集成电路产业的关键材料^[1-2]。电子产品中常用的导热硅胶热导率约为 0.8~2 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[3], 传统导热系数较高的金属基散热材料(如铜、铝、金、银等), 热导率约为 50~400 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 难以满足现代电子器件高散热需求^[4]。与传统散热材料相比, 金刚石、石墨和石墨烯等碳基材料, 拥有更高的理论热导率, 特别是石墨材料还具有密度低、热膨胀系数低、生产成本低等优点, 是目前最具有应用前景的散热材料^[5-7], 如图 1 所示。

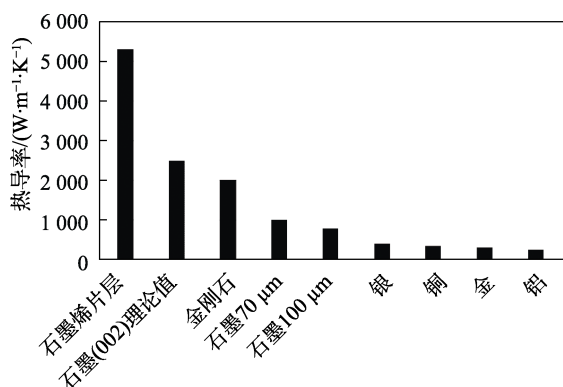


图 1 各种散热材料的热导率

Fig.1 Thermal conductivity of various radiating materials

单层石墨烯的导热系数理论上可以达到 5 300 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[8], 但现今单层石墨烯材料无论从成本还是技术成熟度上, 都无法成为大规模工业化应用的导热材料^[9]。采用聚酰亚胺(PI)薄膜作为前驱体, 经过高温碳化、石墨化处理, 可制备具有高导热性能的石墨膜材料, 且工艺成本较低, 易实现工业化生产^[10-11]。图 1 中 70 μm 的高定向石墨膜热导率可达 1 000 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 但随着石墨膜厚度的增加, 热导率显著降低。这是由于前驱体 PI 膜厚度对高温热处理过程中的脱胶、排气及石墨片层的生长取向和缺陷密度有着显著影响。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^[12-13], 还

将 PI 膜进行剪裁叠层、加压热处理制成块体石墨材料^[9], 以扩大其应用领域。国内科研工作者^[14-18]对 PI 膜的结构和性能也做了相关研究。从热解石墨膜物理性能来看^[19-21], 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也有待进一步研究。

鉴于此, 本文以含碳单体均苯四甲酸酐(PMDA)和 4,4'-二氨基二苯醚(ODA)作为原料, 通过热法制备 2 种不同厚度的 PI 膜, 并对其分段高温处理, 系统研究 PI 膜在高温碳化、石墨化过程中的微观结构演变以及 PI 膜厚对石墨膜结构和导热性能的影响机制。

1 试验

1.1 聚酰亚胺薄膜制备

冰水浴条件下, 在三口烧瓶中加入 50 mL 的二甲基乙酰胺(Dimethylacetamide, DMAc), 通入氮气作为保护气体, 按 1:1 摩尔配比称量 PMDA 和 ODA, 将称量好的 ODA 粉末按一定速率倒入 DMAc 溶剂中, 通过搅拌直至完全溶解。将 PMDA 粉末分 3 次匀速加入 ODA/DMAc 溶液中, 均匀搅拌 2 h 至完全溶解后, 将溶液放入真空室中 10 min 消除气泡。将溶液放置在 -10 $^{\circ}\text{C}$ 环境中储存 12 h, 进行低温缩聚反应, 形成高相对分子质量聚酰胺酸(PAA)中间体溶液。取出 PAA 溶液后, 置于室温环境下 2 h 降低黏度。随后将 PAA 溶液滴加在预处理过的玻璃板上, 并用可调节涂布器对 PAA 溶液进行刮涂制膜。将所得薄膜放置在鼓风干燥机中按 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率进行阶梯升温, 在 100、200、300 $^{\circ}\text{C}$ 温度下各保温 1 h, 进行热亚胺化反应, 脱水环化生成聚酰亚胺, 获得厚度约为 32、67.5 μm 的 PI 薄膜。

1.2 石墨膜制备

首先进行高温碳化处理, 将制备的 PI 薄膜品用石墨片夹持放入高温热解炉中, 在高纯氮气气氛中加热至 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 保温 4 h, 随炉冷却, 获得碳化薄膜。然后进行高温石墨化处理, 将碳化薄膜放置在高温石

墨化炉内,在高纯氮气气氛中加热至 2 800 ℃后保温 6 h,随炉冷却,获得石墨化薄膜。最后,对石墨化薄膜进行压延处理,得到石墨膜。对后续文中所提及样品进行编号,其中 32 μm PI 膜及其碳化膜、石墨化膜、压延石墨膜编号为 A₁、A₂、A₃、A₄; 67.5 μm PI 膜及其碳化膜、石墨化膜、压延石墨膜编号为 B₁、B₂、B₃、B₄。

1.3 薄膜表征与分析

采用有机元素分析仪(Eurovector EA 3000)对薄膜进行元素成分分析。采用扫描电子显微镜(SEM, FEI Nova NanoSEM 430)观察薄膜表面和截面形貌。采用傅里叶变换红外光谱仪(Thermo Fisher Nicolet IS50)测定薄膜的分子结构。采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 ADVANCE, Cu K α , 加速电压为 40 kV, 电流为 40 mA)分析薄膜物相结构。采用拉曼光谱(HORIBA Jobin Yvon LabRAM HR Evolution)测定薄膜碳原子价键和碳原子有序程度的改变。采用激光闪射型热导仪(LFA 447)测定薄膜热扩散系数。

2 结果及分析

2.1 元素组成

聚酰亚胺膜及其碳化、石墨化和压延后薄膜的元素成分见表 1。可以看出,制备的聚酰亚胺薄膜中存在 C、O、N 和 H 元素。在 1 000 ℃碳化阶段,含氧、含氮官能团发生裂解反应,即 C—O 和 C—N 键发生断裂,氧以 CO 和 CO₂ 等小分子气体的形式释放,氮以 N₂ 及 HCN 的形式释放,使得体系的 C 元素相对原子分数迅速增加至 96%以上,而 N/C、O/C 的原子比急剧下降。在 2 800 ℃石墨化后,薄膜中残留的 N 和 O 基本上被完全脱除掉。此时 C 原子的热震动频

率增加,振幅增大,碳平面分子内部或分子间的碳原子移动,进行晶格的完善化和三维排列,最终形成石墨六角碳网层面结构。对比 A₁—A₄、B₁—B₄ 样品,在高温热处理过程后,杂质含量更低,说明较小的膜厚有利于杂质元素的脱除。

表 1 薄膜元素成分
Tab.1 Thin film element composition

样品	原子分数/%			
	C	O	N	H
A ₁	72.1	12.3	3.4	12.2
A ₂	96.7	1.3	0.0	2.0
A ₃	99.7	0.0	0.0	0.3
A ₄	99.7	0.0	0.0	0.3
B ₁	73.4	12.4	2.9	11.3
B ₂	96.4	1.5	0.0	2.1
B ₃	99.5	0.0	0.0	0.5
B ₄	99.5	0.0	0.0	0.5

2.2 微观结构演变

2.2.1 薄膜光学形貌

2 种不同厚度 PI 薄膜及其碳化后、石墨化后和压延后薄膜的光学形貌如图 2 所示。制备的 PI 薄膜呈均匀透明棕黄色薄膜,表面光滑。由于 B₁ 相对 A₁ 薄膜厚度更大,含有更多的生色基团,因此颜色较深。对比 2 种不同厚度 PI 薄膜碳化、石墨化和压延后各阶段形貌,无显著差异。经 1 000 ℃热解碳化后,2 种薄膜均变为亮黑色,且质地变脆。经过 2 800 ℃石墨化后,薄膜的颜色由亮黑色变为深灰色,质地变软,具有一定的柔韧性,可以弯曲一定角度(>90°)。经压延后,石墨膜表面变得更平整致密,具有典型石墨色泽。在制备高定向石墨材料的过

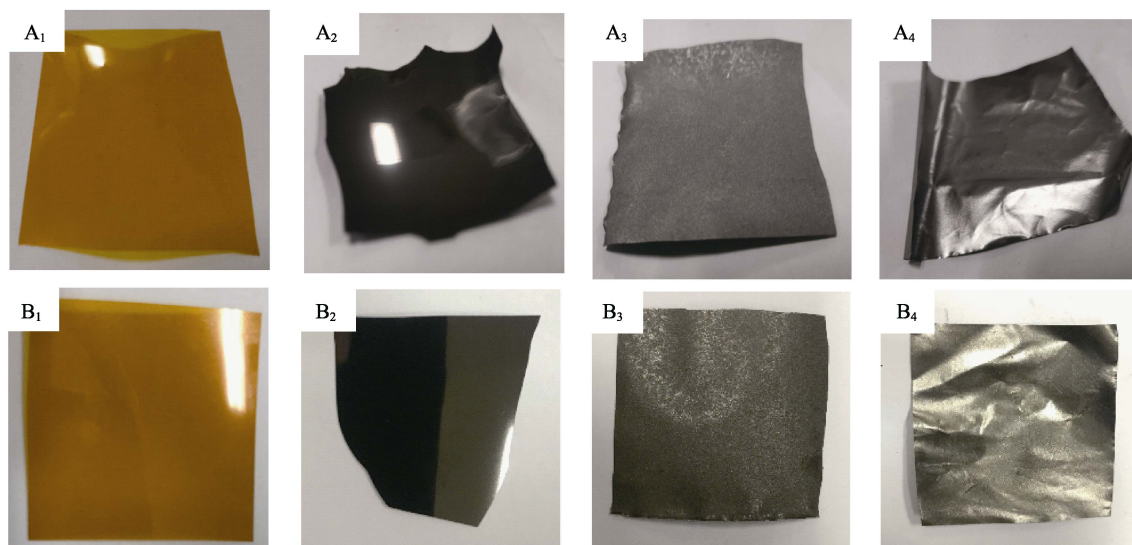


图 2 2 种不同厚度 PI 薄膜 4 个阶段的光学形貌

Fig.2 Four phase optical morphologies of two kinds of PI films with different thickness

程中, 由于聚酰亚胺前驱体薄膜含有 O、N、H 等杂质原子, 颜色呈现为透明棕黄色, 薄膜的碳化过程是这些杂质原子脱离, 扩大构成芳香族分子的共轭系, 进行高密度化的过程, 样品含碳量迅速增加, 因此颜色逐渐转变为黑色。在石墨化阶段, 样品完全排除碳以外的元素, 石墨微晶参数迅速长大, 石墨化度大幅提高, 最终剩下以六角网层面为主的碳骨架, 形成具有石墨色泽的薄膜材料。

2.2.2 薄膜表面截面微观形貌

2 种不同厚度 PI 薄膜及其碳化、石墨化和压延后薄膜的 SEM 表面及截面形貌如图 3 所示。可以看出, 对比 2 种不同膜厚的 PI 膜, 在 4 个阶段薄膜表面形貌上并无显著区别。1 000 °C 碳化处理后, A₁ 和 B₁ 聚酰亚胺薄膜表面光洁平整, 为玻璃态非晶形貌, 薄膜内部以无定型碳结构为主。2 800 °C 石墨化后, 薄膜有石墨晶体出现, 结构致密, 且表面出现较多褶皱,

这主要是由于酰亚胺薄膜受热后收缩不均导致。通过压延处理后, 材料成形较好, 无明显裂纹和破损, 薄膜表面变得光滑, 褶皱密度明显降低。PI 膜 1 000 °C 碳化后, 截面初显有序结构, 薄膜厚度显著减小。2 800 °C 石墨化后, 薄膜截面呈现定向性的层状结构, 类石墨晶体结构较为完整, 鳞片石墨层层有序堆积、层叠排布, 但较为疏松, 含有较多孔洞。这说明在高石墨化温度下, 分子互相扩散, 碳膜中的非碳元素进一步脱除, PI 碳膜平面芳香族环尺寸长大, 逐渐形成三维有序的石墨结构。薄膜压延后, 在维持原有的层状结构的情况下, 片层与片层间更加紧密, 层状结构平整有序, 切口像整齐的累积书页, 孔洞也显著减少, 达到高度有序。B₄ 薄膜截面有少量石墨片覆盖, 这可能是制样时这部分石墨片因机械剪切发生偏转所致。2 种不同厚度聚酰亚胺膜经碳化、石墨化和压延后, 获得的石墨薄膜厚度分别为 17 μm (A₄) 和 40 μm (B₄)。

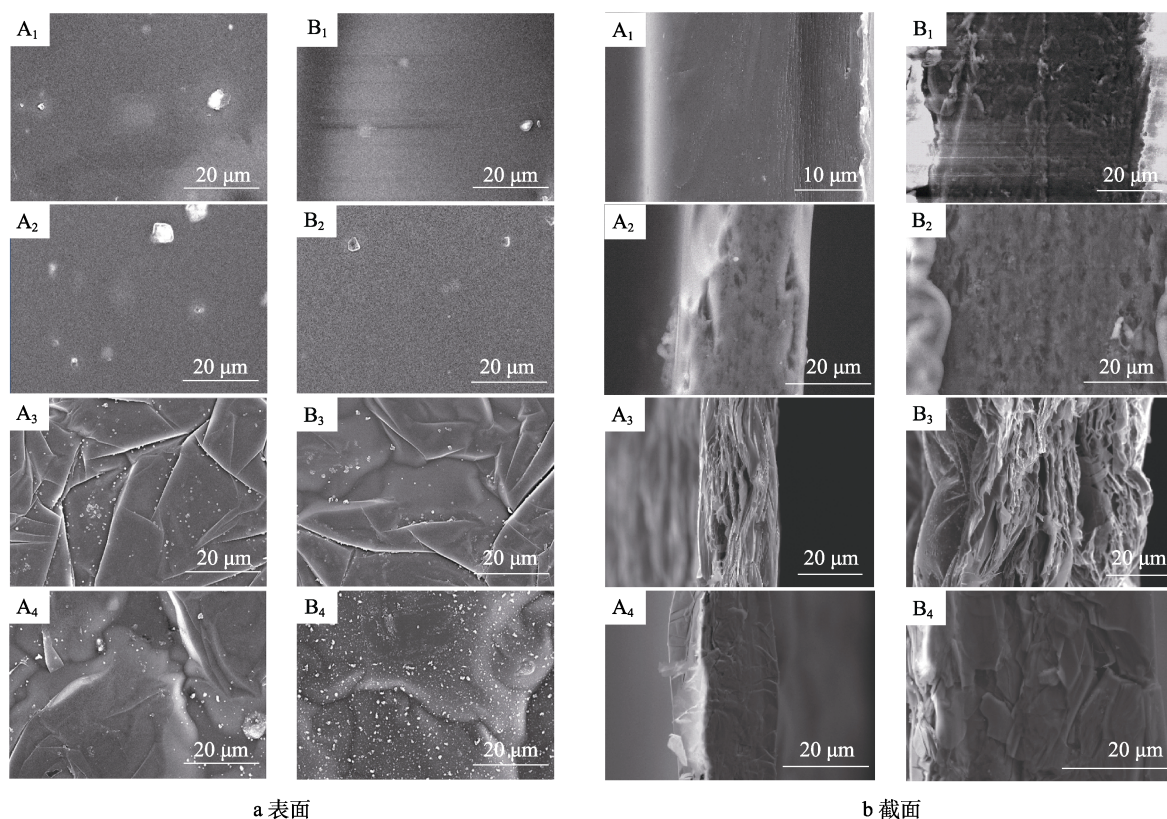


图 3 2 种不同厚度 PI 薄膜 4 个阶段的 SEM 形貌

Fig.3 SEM surface (a) and section (b) morphology of two kinds of PI films with different thickness at four stages

2.3 FTIR 分析

2 种不同厚度 PI 薄膜及其碳化、石墨化和压延后薄膜的 FTIR 红外谱图见图 4。A₁ 和 B₁ PI 薄膜红外谱图基本一致, 说明其内部官能团大致相同, 在 1 780、725 cm⁻¹ 处均出现酰亚胺基团特征吸收峰, 表明其亚胺化反应已经完成^[9-10]。由 1 500.94、1 600.48 cm⁻¹ 处的吸收峰可确定薄膜中含有苯环结

构; 由 1 716.53、1 774.74 cm⁻¹ 处的吸收峰可推测出薄膜中存在较多羰基结构; 1 378.66 cm⁻¹ 处为 C—N 键吸收峰; 725.17、1 780 cm⁻¹ 处为酰胺环结构吸收峰。经碳化、石墨化及压延工艺后, PI 薄膜内大多数官能团均消失, 仅存在微弱 2 359.46 cm⁻¹ 峰, 推断该位置为 C≡C 键或 C≡N 键吸收峰。B₁ PI 薄膜热处理后, 2359.46 cm⁻¹ 峰强更明显, 说明热处理时较厚薄膜内部的官能团更难被烧除。因此, PI 膜厚度对碳

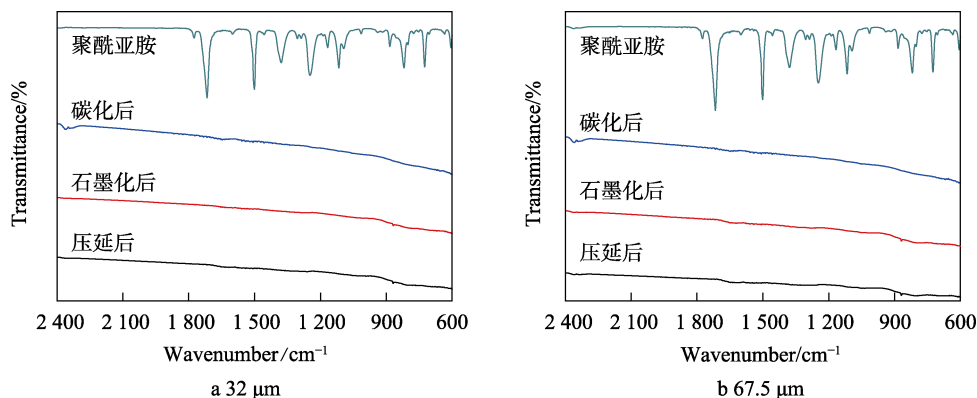


图4 2种不同厚度PI薄膜4个阶段的FTIR红外谱图

Fig.4 FTIR spectra of four phases of two kinds of PI films with different thickness

化和石墨化处理过程中内部官能团的去除具有显著影响。

2.4 拉曼光谱分析

2种不同厚度PI薄膜及其碳化、石墨化和压延后薄膜的拉曼光谱见图5。不同厚度PI膜的拉曼光谱呈现相似变化规律,聚酰亚胺薄膜无明显峰,碳化后薄膜出现较宽馒头峰状的D峰和G峰,且D峰和G峰有部分重合,说明此时PI基碳膜中的C元素仍以无定型C的形式存在。经过石墨化及压延处理后,D峰

消失,而G峰变窄且尖锐,说明石墨化和压延后,薄膜的石墨化程度很高。薄膜在平面方向上呈有序排列的三维堆积结构,晶体缺陷非常少,且具有完整的结构,也可以推断出这2种薄膜中的石墨晶体具有较大尺寸。

2.5 XRD 分析

2种不同厚度PI薄膜及其碳化、石墨化和压延后薄膜的XRD谱图见图6。可以看出,在 2θ 为 $14^\circ\sim 27^\circ$ 内出现了PI薄膜的特征峰,且PI膜中碳的(002)衍

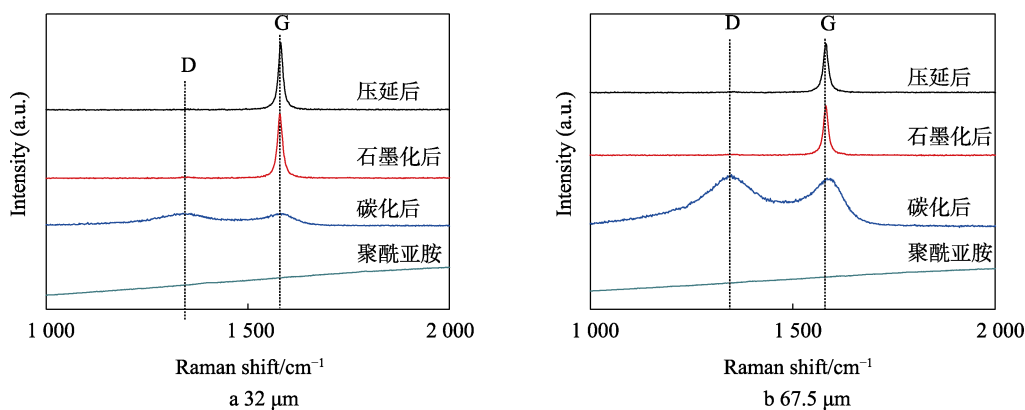


图5 2种不同厚度PI薄膜4个阶段的Raman图谱

Fig.5 Raman profiles of four phases of two kinds of PI films with different thickness

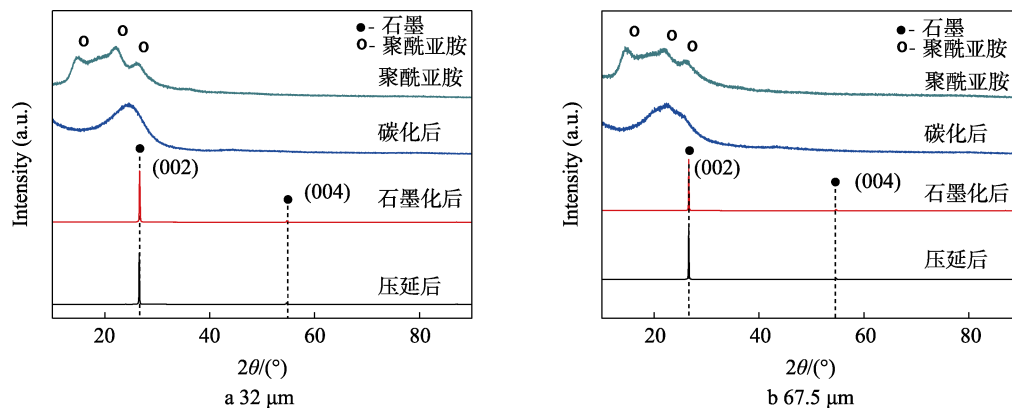


图6 2种不同厚度PI薄膜4个阶段的XRD图谱

Fig.6 XRD patterns of four phases of two kinds of PI films with different thickness

射峰出现在 $2\theta=26.54^\circ$, 接近理论单晶石墨的(002)衍射峰位 ($2\theta=26.58^\circ$), 这表明原膜具有较高的分子定向度。经过碳化处理后, (002)峰向小角度偏移, 且为峰强较弱的馒头峰, 这可能是由于碳化过程中非碳元素的脱除及所带走部分碳原子造成薄膜内部结构的有序性变低。在石墨化和压延处理后, (002)峰向大角度偏移 ($2\theta=26.57^\circ$), 与理论单晶石墨的(002)衍射峰位非常接近, 表明薄膜(002)晶面层间距 d_{002} 越来越小, 且衍射峰很强, 说明薄膜石墨化程度和择优取向结构显著增强。综上所述, 热处理过程中, PI 薄膜内结构发生了高分子-无定型碳-高有序石墨结构的转变。

综合上述试验结果, 可以推测 PI 薄膜碳化热解的大致反应过程为: 薄膜高分子链单元受热断裂, 生成具有不对称电子的中间体, 同时释放大分子小分子气体; 中间体很快再进行结合, 形成含氮杂环等多芳核聚合物; 随热处理温度升高, 生成的杂环聚合物继续热分解, 所产生的中间体再进行重排, 形成连续六元环芳碳网平面。在整个反应过程中, 所生成的物质继承了原薄膜分子的取向性, 因此随着碳微晶的成长及微晶之间进行交联结合, 所得碳薄膜也具有较高的平面取向性。随着进一步高温石墨化处理, 晶体排列进一步有序化得到高定向度和高石墨化度的石墨薄膜材料。

2.6 热性能对比

2 种不同厚度 PI 薄膜及其石墨化和压延后薄膜的导热性能见表 2。 A_1 和 B_1 PI 原膜导热系数均很低, 分别为 0.11、0.14 W/(m·K)。由于碳化后薄膜变脆, 热导率并未测出。2 种薄膜经过石墨化处理, 导热系数显著提升, 分别为 851.49、697.81 W/(m·K)。这是由于高定向的石墨片层结构使导热载体声子在沿晶面传导过程中能量损失减少, 热导率提高。经压延处理后, 2 种薄膜热系数进一步提高, 分别达到 1 465.33、1 208.36 W/(m·K)。这是由于石墨片层受机械压力作用, 发生了相对滑移, 填充了膨胀的气孔, 减少了石墨膜内部的褶皱和疏松孔洞, 石墨片层之间接触得更加紧密, 减小了石墨片层间空隙导致的热传导阻力, 提高了石墨片层沿平面方向的取向性, 从而

降低了导热载体声子的散射作用, 获得了更高的热导率。17 μm 的石墨膜相对 40 μm 的石墨膜热导率更高, 是因为厚度较小的薄膜在热处理过程中更易排出杂质气体, 提高沿平面方向的取向性, 产生缺陷少的石墨片层结构和弥散分布、弥合缺陷的石墨烯网状结构, 最终获得更高的热导率。

3 结论

1) 在聚酰亚胺薄膜碳化及石墨化过程中, 前驱体聚酰亚胺薄膜内的氮、氢、氧等杂质元素均脱除, 且其脱除率越高, 石墨膜的石墨化程度也就越高, 在片层方向上的导热系数就越高。

2) 在聚酰亚胺薄膜高温碳化和石墨化处理阶段, 薄膜从最开始无序结构转变无定形碳, 并在高温石墨化过程中逐渐转变为高度有序的层状石墨结构, 片层间越来越致密, 致密的层状结构有助于提高石墨膜在面内的导热能力。压延工艺能将已经高度石墨化的石墨膜微观表面上的褶皱压平, 同时减小层间间距, 减少疏松孔洞, 这也有利于提高导热膜在面内方向上的导热系数。

3) 结合热导率对比, 在一定范围内, 聚酰亚胺薄膜越薄, 则越有利于高温杂质气体排出和类石墨晶体的长大, 石墨晶体的结晶度和沿层片方向的取向程度则更高, 最终表现出更高的热导率。

参考文献:

[1] 王凤辉, 孙元, 李楚桥, 等. 电子元件散热问题的实验研究[J]. 汽车实用技术, 2017(15): 109-110.
WANG Feng-hui, SUN Yuan, LI Chu-qiao, et al. Experimental Research on Heat Dissipation of Electronic Components[J]. Automobile Applied Technology, 2017(15): 109-110.

[2] 樊春雷. 石墨烯基柔性导热材料的制备及导热性能的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
FAN Chun-lei. Study on the Preparation and Thermal Properties of Graphene-Based Flexible Thermally Conductive Material[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.

[3] 申佳欣. 石墨烯薄膜的制备工艺及其应用[D]. 南京: 南京邮电大学, 2017.
SHEN Jia-xin. Study on Preparation and Application of Graphene Film[D]. Nanjing: Nanjing University of Posts and Telecommunications, 2017.

[4] 李宣. 聚酰亚胺基碳膜的制备及其性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2016.
LI Xuan. The Preparation and Research of Polyimide-Based Carbon Films[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2016.

[5] 张天雨. 石墨烯电热执行器的基础研究[D]. 北京: 清华大学, 2017.
ZHANG Tian-yu. Basic Study on Graphene Electrother-

表 2 薄膜导热性能 Tab.2 Thermal conductivity of film			
样品编号	薄膜 厚度/ μm	热扩散系数 $\alpha/(\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	导热系数 $K/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
A_1	32.0	0.074	0.11
A_3	29.0	841.812	851.49
A_4	17.0	813.166	1 465.33
B_1	67.5	0.091	0.14
B_3	51.0	892.341	697.81
B_4	40.0	836.234	1 208.36

- mal Actuator[D]. Beijing: Tsinghua University, 2017.
- [6] 常西苑. 石墨烯基复合材料的制备及其热性能的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
CHANG Xi-yuan. The Preparation of Graphene-Based Composites and Their Thermal Performances[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.
- [7] 张泽明. 碳基柔性散热纳米材料制备及其热管理应用研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2019.
ZHANG Ze-ming. The Fabrication and Thermal Management Application of Flexible Carbon-Based Nanomaterials[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2019.
- [8] DIMITRAKAKIS G K, TYLIANAKIS E, FROUDAKIS G E, et al. A New 3-D Network Nanostructure for Enhanced Hydrogen Storage[J]. Nano Letters, 2008, 8(10): 3166-3170.
- [9] 刘正. 多孔碳非贵金属复合材料在电催化氧还原和锂硫电池中的应用研究[D]. 温州: 温州大学, 2013.
LIU Zheng. The Research on Porous Carbon Nonprecious Metal Composite Applied in Oxygen Reduction Reaction Catalyst and Li-s Battery[D]. Wenzhou: Wenzhou University, 2013.
- [10] 安飞. 三维石墨烯导热网络的构筑及其导热复合材料的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
AN Fei. The Preparation of Three-Dimensional Graphene Networks for Thermally Conductive Composites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2018.
- [11] 冯林敏. 氧化石墨烯制备石墨膜及其导热性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
FENG Lin-min. Preparation and Thermal Conductance Research of Graphite Film by Graphene Oxide[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.
- [12] 尹宗杰, 何立粮, 高敬民, 等. 高导热石墨膜用 PI 基膜的研究[J]. 广东化工, 2018, 45(17): 48-50.
YIN Zong-jie, HE Li-liang, GAO Jing-min, et al. Study on PI-Based Film for High Thermal Conductivity Graphite Film[J]. Guangdong Chemical Industry, 2018, 45(17): 48-50.
- [13] 袁观明, 李轩科, 董志军, 等. 高导热石墨膜的制备及表征[J]. 功能材料, 2015, 46(17): 17097-17101.
YUAN Guan-ming, LI Xuan-ke, DONG Zhi-jun, et al. Preparation and Characterization of Graphite Films with High Thermal Conductivity[J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46(17): 17097-17101.
- [14] 鲁云华, 王永飞, 肖国勇, 等. 无色透明耐高温聚酰亚胺膜材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2009, 37(8): 1-3.
- LU Yun-hua, WANG Yong-fei, XIAO Guo-yong, et al. Progress of Colorless, transparent and Thermal Resistant Polyimide Films[J]. New Chemical Materials, 2009, 37(8): 1-3.
- [15] 李亮荣, 钟永红, 曾晶晶, 等. 基于不同粒子改性聚酰亚胺膜的研究进展[J]. 化工新型材料, 2015, 43(12): 9-11.
LI Liang-rong, ZHONG Yong-hong, ZENG Jing-jing, et al. Research Progress of Modified Polyimide Films Based on Different Particles[J]. New Chemical Materials, 2015, 43(12): 9-11.
- [16] 翁梦蔓, 余文涛, 卢小闯, 等. 基于聚酰亚胺的高导热石墨膜材料的研究进展[J]. 绝缘材料, 2021, 54(2): 1-8.
WENG Meng-man, YU Wen-tao, LU Xiao-chuang, et al. Research Progress of High Thermal Conductivity Graphite Film Based on Polyimide[J]. Insulating Materials, 2021, 54(2): 1-8.
- [17] 赵根祥, 朱传凤. 高结晶度石墨膜前驱体“Kapton”薄膜热解行为的研究[J]. 炭素技术, 2003, 22(6): 13-16.
ZHAO Gen-xiang, ZHU Chuan-feng. Study on Pyrolysis Behavior of Precursor of Kapton Film Used for Graphite Film with High Crystallinity[J]. Carbon Techniques, 2003, 22(6): 13-16.
- [18] 亓淑英, 迟伟东, 沈曾民. 聚酰亚胺(PI)膜碳化过程中结构和性能变化研究[J]. 材料科学与工程学报, 2007, 25(1): 115-117.
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): 115-117.
- [19] 丁孟贤, 何天白. 聚酰亚胺新型材料[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
DING Meng-xian, HE Tian-bai. Polyimide: A New Type of Material[M]. Beijing: Science Press, 1998.
- [20] 王少峰, 朱梦冰, 蒋远媛, 等. 聚酰胺酸薄膜表面热亚胺化动力学研究[J]. 高校化学工程学报, 2009, 23(5): 796-800.
WANG Shao-feng, ZHU Meng-bing, JIANG Yuan-yuan, et al. Kinetic Study of the Thermal Imidization for Poly(amic acid) Film[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2009, 23(5): 796-800.
- [21] 孙嘉豪, 李博, 王宣. 石墨烯薄膜及导热膜的研究进展[J]. 中国金属通报, 2019(12): 186-187.
SUN Jia-hao, LI Bo, WANG Xuan. Advances in Graphene Film and Thermal Conductivity Films[J]. China Metal Bulletin, 2019(12): 186-187.

责任编辑: 刘世忠