



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106185899 A

(43)申请公布日 2016.12.07

(21)申请号 201610540487.1

(22)申请日 2016.07.11

(71)申请人 中国科学院山西煤炭化学研究所
地址 030001 山西省太原市迎泽区桃园南路27号

(72)发明人 魏兴海 闫曦 刘占军 李国栋

(74)专利代理机构 太原市科瑞达专利代理有限公司 14101

代理人 刘宝贤

(51)Int.Cl.

C01B 31/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种轴向高导热柔性石墨板的制备方法

(57)摘要

一种轴向高导热柔性石墨板的制备方法是可将膨胀石墨,经热处理制膨胀石墨,采用板状预制品成型或块状预制品成型两种预成型的方法将膨胀石墨预制品,将制备好的预制品放入另一模具中,沿着垂直于预制品成型时的压力方向加压制备出产品。本发明具有轴向热导率高,制备成本低,可实现规模化制备的优点。

1. 一种轴向高导热柔性石墨板的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

(1)膨胀石墨制备

将工业品可膨胀石墨,经900-1200℃热处理制膨胀石墨,其表观密度控制为 3.0×10^{-3} - 1.0×10^{-2} g/cm³;

(2)高纯膨胀石墨预成型

采用板状预制品成型或块状预制品成型两种预成型的方法:

采用板状预制品成型时,预成型模具的狭缝宽度应不小于4mm,成型压力为38-62MPa,预制品密度为0.3-0.5g/cm³;

采用块状预制品成型时,成型压力均为38-100MPa,预制品密度为0.3-0.8g/cm³;

(3)柔性石墨板材制备

将制备好的预制品放入另一模具中,沿着垂直于预制品成型时的压力方向加压,成型压力为100-150Mpa。

2. 如权利要求1所述的一种轴向高导热柔性石墨板的制备方法制备的产品,其特征在于密度为0.8-1.2g/cm³,轴向导热率为43-120W/mK,面向导热率为208-238W/mK。

一种轴向高导热柔性石墨板的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及热管理材料制备技术领域,具体涉及一种轴向高导热柔性石墨板的制备方法。

背景技术

[0002] 石墨是一种典型的层状结构炭材料,其各层面间由较弱的范德华力连接,所以人们可以用化学或电化学方法将其它异类粒子如原子、分子、离子插入到晶体石墨的层间,生成一种新的层状纳米复合物,这种材料通常被称为石墨层间化合物(Graphite Intercalation Compounds, 简称GIC)。其中,受体型-GIC是一类制备膨胀石墨的重要的前躯体,这是利用了石墨的各向异性结构特征:石墨晶体层面间由弱的分子键力即范得华力结合,而层面内是由强的化学键共价键力连结;弱连结的层间结构特征有利于插入异类粒子,同时利于插入物在高温的作用下撑开石墨层面,形成一种具有类手风琴结构特征的膨胀石墨,而强的层面内的共价键合力保证了高温膨化时只沿着石墨晶体的c轴方向进行,而面向仍完全保留着原始石墨晶体的特征。这种膨胀石墨颗粒的表观体积密度大约为0.003-0.01g/cm³,除保留鳞片石墨的一些性质(如高的化学稳定性,耐高低温,耐腐蚀,导电、导热,低膨胀系数,安全无毒等)外,还具有较大的比表面积和较高的表面活性,不需要任何粘结剂,也不必烧结,就可压缩成型制备各种形状的柔性石墨制品。膨胀石墨的孔结构特征主要以中、大孔为主,经适度压制形成的低密度柔性石墨可用做吸附材料。由于没有粘结剂,柔性石墨实质上是纯的石墨材料,因此具有石墨的所有优异性能,但由于天然石墨经过特殊工艺处理,又衍生出天然石墨所不具有的压缩和回弹性。由于其微观石墨片层择优垂直于压缩方向,因此,柔性石墨片沿平面方向具有较好的导电、导热性。由于膨胀石墨的蜂窝网络结构,在石墨片层的垂直方向或多或少有些联结构成一定的导电导热链,因此,虽然没有面向的高,但在轴向也具有一定的导电导热性能。由于在成型过程中形成了许多闭孔,因此,柔性石墨具有良好的压缩和回弹性。加上它的耐化学腐蚀性、耐高温性和良好的导热性,因此柔性石墨特别适合做苛刻环境下的密封、散热或夹层材料。

[0003] 随着电子设备向高速、小型、高功率、高可靠性,半导体器件向高集成、大规模、多片状、高功率,电路配线向微细、短线、低电阻等方向迅速发展,高功率密度电子器件和逻辑电路的体积成千上万倍地缩小,在运行过程中会产生大量的热。在一些特殊的应用领域,对散热材料有着特殊而苛刻的要求,如通讯卫星用高功率密度器件,核聚变装置用面对等离子体材料,航天、航空发动机燃料燃烧后产生的高温废气排放通道等,均面临如何高效快速地排出运行过程中产生和积累的大量热量,从而保证设备的稳定运行,因而对材料的热传导性能提出了很高的要求。因此,高效导热和散热问题已成为制约高功率密度电子器件快速发展的一个瓶颈。柔性石墨的多种优异性能,特别是耐高温性、耐化学腐蚀性、良好的压缩回弹性、低的热膨胀系数、良好的导热性等,为各种热控制问题的解决方案提供了一个可能和备选。目前可供选择的热管理材料主要有:高导热组元增强的树脂基复合材料、金属材料、陶瓷材料、炭材料以及各种复合材料,如炭-陶、炭-炭、炭-金属等复合材料。纯碳组分的

高导热炭材料有人造金刚石或类金刚石膜,高定向热解石墨、中间相沥青基炭-炭复合材料和柔性石墨等。其中高导热树脂基复合材料的特点是质轻但不耐高温,金属材料的缺点是比重大、易腐蚀,金刚石、热解石墨、炭-炭复合材料的缺点是制备工艺复杂,价格昂贵,陶瓷材料的特点是耐高温但性脆,耐高温的金属、陶瓷、炭及炭-炭复合材料与柔性石墨相比,一是硬度比较高,二是压缩-回弹性较差。柔性石墨质地较软,加上良好的压缩-回弹性,特别有利于减小界面间的热阻。因为一个有效的散热结构不是由单一的材料所构成,比如高温环境下的散热问题的解决,内部衬里可以采用抗冲刷、耐高温的炭-炭复合材料,外部可以采用金属结构件,由于硬-硬对接,界面存在较大的间隙,有效接触面积较小,会造成较大的热阻,中间如果夹一层柔性石墨,变硬-硬对接为硬-软-硬联结方式。这种联结方式虽然解决了界面热阻问题,但要求柔性石墨的轴向也应具有较好的热传导性能。目前工业上通过辊压的方式制备的密度为 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 左右的柔性石墨的轴向热导率一般在 $5\text{W}/\text{mK}$ 以下,远低于柔性石墨纸或板的面向热导率($150\text{--}210\text{W}/\text{mK}$),这是由石墨材料固有的结构高度异性所决定。实际上柔性石墨材料作为热管理材料应用,其面向主要起扩热的作用,可以使热斑区域的热向四周扩散,从而避免了局部区域温度过高,使得整个面向的温度分布比较均匀。实际应用场合更多的是要求从柔性石墨板的轴向散热,换句话说,柔性石墨的散热性能主要体现在轴向热传导性能上。本专利所涉内容就是有关提高柔性石墨板轴向热传导性能的方法,目的使柔性石墨作为热管理材料应用有更大的设计选择余地。

[0004] 根据非金属固体热传导理论,非金属固体热传导主要以晶格波的形式进行,晶格导热系数受引起格波之间能量交换的若干过程的限制,例如:不同类型的晶格的不完整性散射过程,特定情况下边界对声子的散射等,导致格波之间的能量交换都反映在平均自由程以及平均自由程与频率的关系中,而导热系数最终由声子平均自由程制约。由于柔性石墨是一近乎纯碳材料,影响轴向的平均自由程主要是密度和石墨片层的取向性,而实际应用的密度一般大致是 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 左右。柔性石墨的面向热传导率随密度的增加而提高,而轴向热传导率在临界密度以上同密度的关系恰好与面向的规律相反,也就是说轴向、面向热导率存在此消彼长的关系。

[0005] 目前柔性石墨作为热管理材料应用,主要是利用其面向的高热导性,起扩热的作用;而更多的散热场合希望利用其轴向的热导性,由于柔性石墨的高度各向异性,特别是 2mm 以上的柔性石墨板材,用现有的连续辊压方式很难获得轴向较高的热导性能。为此,人们尝试了各种方法提高其轴向导热性能,如与中间相沥青碳纤维、碳纳米管、气相生长碳纤维、石墨烯等高导热组元通过不添加粘结剂来复合,由于膨胀石墨固有的脆性以及表观密度低的特点,很难与其它材料均匀混合和紧密结合,同时又不丢失其优异的压缩回弹性。我们的实验结果表明,外来材料的加入,仅在强度提高方面有益,而无益于提高轴向导热性能,这是由于界面增加的缘故所致。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种轴向热导率高,制备成本低,可实现规模化制备的轴向高导热柔性石墨板的制备方法。

[0007] 本发明使用的膨胀石墨的表观密度为 $3.0 \times 10^{-3}\text{--}1.0 \times 10^{-2}\text{g}/\text{cm}^3$,表观密度低的膨胀石墨蠕虫压缩性大,制备出的板材抗拉强度较高;表观密度高的膨胀石墨蠕虫压缩性

小,制备出的板材的抗拉强度较低,但在制备预制品时易于装填料,在拉强要求不太高的应用场合或最终制品的密度要求在 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 的情况下,推荐使用高密度的膨胀石墨蠕虫。就蠕虫的表观密度对最终制品的导热性能而言,颗粒小的石墨蠕虫间接触概率增大,容易形成导热链,而颗粒较大的蠕虫表面均一性不好,颗粒间空隙大,易被残留的空气吸附,材料的导热率不高。但过小的颗粒也不利于增加材料的导热率。在形成相同长度的导热链时所需要细小颗粒数目增加,即增加了颗粒间的接触点。当热流流经材料时,材料内部接触点散射程度增加,反而降低了材料的导热率。

[0008] 本发明的制备方法包括如下步骤:

(1)膨胀石墨制备

将外购的工业品可膨胀石墨,经 $900\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理制膨胀石墨,其表观密度控制为 $3.0\times 10^{-3}\text{--}1.0\times 10^{-2}\text{g}/\text{cm}^3$;

(2)高纯膨胀石墨预成型

本发明为了提高柔性石墨的轴向热导率,思路就是牺牲一部分面向导热性能而换取轴向的导热性能的提高。为了提高膨胀石墨压制品即柔性石墨板材的平行于压制方向即轴向的热导率,本发明的技术方案采用了两种预成型的方法,即板状预制品成型和块状预制品成型。这两种方法各有特点,板状预制品的成型模具重量轻、体积小,装料少,适合于制备少量的制品,而且受石墨蠕虫不易装料的限制,预成型模具的狭缝宽度应不小于 4mm 。这种方法主要是针对制备厚度 2mm 以上的柔性石墨板材。鉴于膨胀石墨表观密度小的特性,为了便于装料,在装料量和预制品长、宽尺寸一定的条件下,狭缝的宽度越大,预制品的密度越小;相反,在狭缝宽度和预制品长、宽尺寸一定的条件下,装料量越多,预制品的密度越高。往往实际应用中,柔性石墨板材的密度和尺寸要求是一定的,也就是说,装料量是一定的,在这种情况下,只能通过减小狭缝的宽度来提高预制品的密度。成型压力为 $38\text{--}62\text{MPa}$,预制品密度为 $0.3\text{--}0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0009] 而块状预制品的方法的优点是装填石墨蠕虫容易,适合大量制备柔性石墨板,因为一块块状预制品可以裁切出许多块板状的,缺点是预制品的成型模具体积庞大,重量重,需要工作台面比较大的压机。成型压力均为 $38\text{--}100\text{MPa}$,预制品密度为 $0.3\text{--}0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0010] (3)柔性石墨板材制备

将制备好的预制品放入另一模具中,沿着垂直于预制品成型时的压力方向加压,成型压力为 $100\text{--}150\text{MPa}$ 。相应的。在二次压制过程中,原先在预制品中石墨微晶的片层主要沿垂直于预压力方向取向,二次成型时,当沿着垂直于预压力方向施压后,尽管相当一部分石墨微晶片层沿受压垂直方向重新择优取向,但仍有一部分保留着沿轴向取向,这是提高柔性石墨板材轴向导热性能的关键所在。

[0011] 本发明轴向高导热柔性石墨板的密度为 $0.8\text{--}1.2\text{g}/\text{cm}^3$,轴向导热率为 $43\text{--}120\text{W}/\text{mK}$,面向导热率为 $208\text{--}238\text{W}/\text{mK}$ 。

[0012] 本发明与现有技术相比具有如下优点:

- 1、本发明制备的柔性石墨板的轴向热导率高于目前市售的各种规格的柔性石墨板的轴向热导率;
- 2、本发明可以为实际的热管理材料设计提供更好的选择余地;
- 3、本发明可以方便地调控柔性石墨板材面向、轴向两个方向的热导率;

4、本发明制备的柔性石墨板材不仅可以作为散热板沿面向扩热,也可以作为散热板沿轴向散热。

具体实施方式

[0013] 实施例1

可膨胀石墨在1200℃下热膨化处理,制备的膨胀石墨的表观密度为 $3.0 \times 10^{-3} \text{g/cm}^3$;利用300mm×300mm×1200mm立方模具,模具的压制面为300mm×300mm面,在成型压力100MPa下,通过块状预制品预成型法,制备出预制品尺寸为300mm×300mm×300mm、表观密度为 0.8g/cm^3 的预制品,然后沿预制品压面裁切出300mm×300mm×3mm板材,放入300mm×300mm×40mm模具中,沿垂直于300mm×300mm平面施压,成型压力150Mpa,压制厚度为2mm、密度为 1.2g/cm^3 的柔性石墨板材,其轴向导热率为120W/mK,面向导热率为230W/mK。

[0014] 实施例2

可膨胀石墨在1000℃下热膨化处理,制备的膨胀石墨的表观密度为 $4.0 \times 10^{-3} \text{g/cm}^3$;利用300mm×300mm×1200mm立方模具,模具的压制面为300mm×300mm面,在成型压力62MPa下,通过块状预制品预成型法,制备出预制品尺寸为300mm×300mm×300mm、表观密度为 0.5g/cm^3 的预制品,然后沿预制品压面裁切出300mm×300mm×3mm板材,放入300mm×300mm×40mm模具中,沿垂直于300mm×300mm平面施压,成型压力125MPa,压制厚度为1.5mm、密度为 1.0g/cm^3 的柔性石墨板材,其轴向导热率为75W/mK,面向导热率为215W/mK。

[0015] 实施例3

可膨胀石墨在900℃下热膨化处理,制备的膨胀石墨的表观密度为 $4.3 \times 10^{-3} \text{g/cm}^3$;利用300mm×300mm×1200mm立方模具,模具的压制面为300mm×300mm面,在成型压力38 MPa下,通过块状预制品预成型法,制备出预制品尺寸为300mm×300mm×300mm、表观密度为 0.3g/cm^3 的预制品,然后沿预制品压面裁切出300mm×300mm×2.7mm板材,放入300mm×300mm×40mm模具中,沿垂直于300mm×300mm平面施压,成型压力100MPa,压制厚度为1.0mm、密度为 0.8g/cm^3 的柔性石墨板材,其轴向导热率为43W/mK,面向导热率为208W/mK。

[0016] 实施例4

可膨胀石墨在1200℃下热膨化处理,制备的膨胀石墨的表观密度为 $3.0 \times 10^{-3} \text{g/cm}^3$;利用300mm×6mm×1700mm立方模具,模具狭缝宽度为6mm,压制面为300mm×6mm面,在成型压力62MPa下,通过板状预制品预成型法,制备出预制品尺寸为300mm×300mm×6mm、表观密度为 0.5g/cm^3 的预制品,然后放入300mm×300mm×40mm模具中,沿垂直于300mm×300mm平面施压,成型压力150Mpa,压制厚度为2.5mm、密度为 1.2g/cm^3 的柔性石墨板材,其轴向导热率为68W/mK,面向导热率为238W/mK。

[0017] 实施例5

可膨胀石墨在1000℃下热膨化处理,制备的膨胀石墨的表观密度为 $4.0 \times 10^{-3} \text{g/cm}^3$;利用300mm×6mm×1200mm立方模具,模具狭缝宽度为6mm,压制面为300mm×6mm面,在成型压力50 MPa下,制备出预制品尺寸为300mm×300mm×6mm、表观密度为 0.4g/cm^3 的预制品,然后放入300mm×300mm×40mm模具中,沿垂直于300mm×300mm平面施压,成型压力125MPa,压制厚度为2.4mm、密度为 1.0g/cm^3 的柔性石墨板材,其轴向导热率为66W/mK,面向导热率为220W/mK。

[0018] 实施例6

可膨胀石墨在900℃下热膨化处理,制备的膨胀石墨的表观密度为 $4.3 \times 10^{-3} \text{g/cm}^3$;利用 $300\text{mm} \times 6\text{mm} \times 1700\text{mm}$ 立方模具,模具狭缝宽度为6mm,压制面为 $300\text{mm} \times 6\text{mm}$ 面,在成型压力38 MPa下,制备出预制品尺寸为 $300\text{mm} \times 300\text{mm} \times 6\text{mm}$ 、表观密度为 0.3g/cm^3 的预制品,然后沿预制品压面裁切出 $300\text{mm} \times 300\text{mm} \times 2.2\text{mm}$ 板材,放入 $300\text{mm} \times 300\text{mm} \times 40\text{mm}$ 模具中,沿垂直于 $300\text{mm} \times 300\text{mm}$ 平面施压,成型压力100MPa,压制厚度为1.0mm、密度为 0.8g/cm^3 的柔性石墨板材,其轴向导热率为43W/mK,面向导热率为208W/mK。