



(10) 授权公告号 CN 109923091 B

(45) 授权公告日 2022.08.23

(21) 申请号 201780065296.7

(22) 申请日 2017.10.20

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109923091 A

(43) 申请公布日 2019.06.21

(30) 优先权数据
10-2016-0137698 2016.10.21 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.04.22

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2017/011669 2017.10.20

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/074889 KO 2018.04.26

(73) 专利权人 SKC株式会社

地址 韩国京畿道

(72) 发明人 徐正斗 金政圭 白种甲

(74) 专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283
专利代理师 薛琦

(51) Int.Cl.
C01B 32/205 (2017.01)

(56) 对比文件
CN 104203817 A, 2014.12.10
WO 2016117856 A1, 2016.07.28
CN 104629051 A, 2015.05.20
KR 20160090608 A, 2016.08.01

审查员 罗碧云

权利要求书2页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称
制备石墨片的方法

(57) 摘要
本实施方案涉及一种在不使用昂贵的聚酰亚胺膜的情况下以低成本制备具有高导热率的石墨片的方法。



1. 一种制备石墨片的方法,其包含
 - (1) 提供包含天然纤维、合成纤维或纸的基材,并且在基材上设置保护膜;
 - (2) 在所述基材和所述保护膜之间注入涂覆液并在注入时挤压基材使涂覆液对所述基材的一面或两面进行第一涂覆;
 - (3) 用涂覆液对经第一涂覆的基材进行第二涂覆;和
 - (4) 对经第二涂覆的基材进行热处理以使其石墨化,其中所述第一涂覆通过在至少0.1MPa的压力下挤压进行,和石墨片的导热率为 $900\text{w/m}\cdot\text{K}$ 或更高;按重量计,所述涂覆液包含70至85%的液体树脂、2至10%的溶剂、10至20%的脱水剂和1至5%的催化剂;所述液体树脂包含重均分子量为200,000至300,000克/摩尔的聚酰胺酸。
2. 如权利要求1所述制备石墨片的方法,其中通过在所述基材的一面或两面上施加所述涂覆液,并使所述基材在至少0.1MPa的压力下从彼此相对的上挤压辊和下挤压辊之间通过来进行第一涂覆,和当所述基材从挤压辊之间通过时,所述基材中含有的气泡被除去。
3. 如权利要求2所述制备石墨片的方法,在所述第一涂覆中,所述基材的涂覆量为 0.1 至 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 。
4. 如权利要求2所述制备石墨片的方法,其中通过在经第一涂覆的基材的一面或两面上施加涂覆液,并使所述基材在彼此相对的上辊和下辊之间通过来进行第二涂覆,和其中在所述第二涂覆中,所述经第一涂覆的基材的涂覆量为 0.1 至 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。
5. 如权利要求3所述制备石墨片的方法,所述方法在步骤(3)后和步骤(4)前,进一步包含酰亚胺化的步骤,和其中所述酰亚胺化的步骤在 100 至 600°C 下进行。
6. 如权利要求1所述制备石墨片的方法,其中步骤(4)中的热处理在 900 至 $3,000^\circ\text{C}$ 下进行 1 至 20 小时。
7. 如权利要求1所述制备石墨片的方法,在步骤(4)后,进一步包含(5)轧制石墨化片材,和其中所述轧制在 20 至 $50\text{N}/\text{cm}^2$ 的压力下进行。
8. 一种制备石墨片的方法,其包含:
 - 在多孔基材上设置保护膜;
 - 在所述基材和所述保护膜之间注入涂覆液并在注入时挤压基材使多孔基材的内部或外部布置包含液态树脂的涂覆液;
 - 除去所述多孔基材和所述涂覆液中所含的气泡;和
 - 使所述多孔基材和所述涂覆液石墨化,其中,石墨片的导热率为 $900\text{w/m}\cdot\text{K}$ 或更高;在气泡除去步骤之后,进一步包含在所述多孔基材的一面或两面上形成涂层的步骤;并且所述涂层在石墨化步骤中被石墨化。
9. 如权利要求8所述制备石墨片的方法,其中所述涂层具有 30 至 $50\mu\text{m}$ 的厚度并且包含液体树脂。
10. 如权利要求8所述制备石墨片的方法,在气泡除去步骤中,对所述多孔基材和所述

涂覆液施加0.1MPa或更高的压力。

制备石墨片的方法

技术领域

[0001] 本实施方案涉及一种以方便和经济的方式制备具有高导热率的石墨片的方法。

背景技术

[0002] 随着电子设备技术的发展,电子设备近来变得更短、更小、更薄,因此必须有效地散发设备中产生的热量。为此目的,已经开发出各种散热材料,并以散热垫、散热片、散热涂料等形式销售。其中散热片以石墨片、聚合物-陶瓷复合片、多层薄金属片等形式制备。石墨片轻薄,并且具有与铜相当或甚至更高的导热率。因此,它们被用在电子电路板之间、等离子电视的PDP等中。

[0003] 制备膜状石墨的代表性实例是称为“石墨膨胀法”的方法。在该方法中,将天然石墨浸入浓硫酸和浓乙酸的混合物中,然后快速加热以使石墨膨胀。在通过洗涤膨胀的石墨除去酸之后,使用高压压制将由此获得的石墨形成膜状。然而通过该方法制备的膜状石墨强度弱,没有优异的物理性质,并且存在含有残留酸的问题。

[0004] 为了解决上述问题,已经开发了一种方法,其中将一特别的聚合物膜直接热处理以石墨化(下文中称为“聚合物石墨化法”)。用于该方法的聚合物膜包括,例如聚噁二唑、聚酰亚胺、聚亚苯基亚乙烯基、聚苯并咪唑、聚苯并噁唑、聚噻唑和聚酰胺薄膜。与常规石墨膨胀法相比,聚合物石墨化法非常简单。此外,它基本上不涉及掺入诸如酸的杂质,并且提供具有优异的导热率和优异的与单晶石墨接近的导电性的石墨片(参见日本特开专利公开号1995-109171和1987-275116)。

发明内容

[0005] 技术问题

[0006] 然而,与石墨膨胀法相比,聚合物石墨化法难以生产厚膜形式的石墨。并且聚合物石墨化法还存在制造成本高的问题。

[0007] 因此,本实施方案旨在提供一种方法,该方法能够以方便和经济的方式制备具有高导热率和相对大厚度的石墨片,而无需使用昂贵的聚酰亚胺膜。

[0008] 问题的解决方案

[0009] 为了实现上述目的,一实施方案提供了一种制备石墨片的方法,其包含:

[0010] (a) 提供包含天然纤维、合成纤维或纸的基材;

[0011] (b) 用涂覆液涂覆所述基材的一面或两面;和

[0012] (c) 对经涂覆的基材进行热处理以使其石墨化,

[0013] 其中所述涂覆液包含液体树脂、溶剂、脱水剂和催化剂。

[0014] 另一实施方案提供了一种制备石墨片的方法,其包含:

[0015] (1) 提供包含天然纤维、合成纤维或纸的基材;

[0016] (2) 用涂覆液对基材的一面或两面进行第一涂覆;

[0017] (3) 用所述涂覆液对经第一涂覆的基材进行第二涂覆;和

- [0018] (4) 对经第二涂覆的基材进行热处理以使其石墨化，
- [0019] 其中，所述第一涂覆在至少0.1MPa的压力下挤压进行。
- [0020] 又另一实施例方案提供一种制备石墨片的方法，其包含：
- [0021] 在多孔基材的内部或外部布置包含液态树脂的涂覆液；
- [0022] 除去所述多孔基材和所述涂覆液中所含的气泡；和
- [0023] 将所述多孔基材和所述涂覆液进行石墨化。
- [0024] 发明效果
- [0025] 根据本实施方案的制备石墨片的方法，可以以方便的方式生产具有高导热率和相对大的厚度的石墨片。另外，由于该方法使用相对便宜的纤维基材代替昂贵的聚酰亚胺膜，因此该方法可以以经济的方式生产石墨片。
- [0026] 此外，在根据本实施方案的制备石墨片的方法中，将涂覆液布置在诸如纤维基材的多孔基材的内部或外部，并且除去包含在所述多孔基材和所述涂覆液中的气泡。于是，在石墨化处理前，多孔基材和涂覆液的复合片材可以具有致密的结构。因此，可以最大限度地抑制石墨化处理后最终生成的石墨片中孔隙。
- [0027] 因此，根据该实施方案的石墨片具有高密度并且可以具有改善的导热率。

附图说明

- [0028] 图1和3分别是对比例2的石墨片的表面照片和横截面的放大照片。
- [0029] 图2和4分别是实施例2的石墨片的表面照片和横截面的放大照片。
- [0030] 图5是一实施例的第一涂覆的示意图，其是用挤压辊涂覆的示意图。
- [0031] 图6是一实施例的第二涂覆的示意图。
- [0032] 本发明的最佳实施方式
- [0033] 在整个实施方案的描述中，在提及每个膜、薄膜、嵌板或层形成在另一膜、薄膜、嵌板或层“上”或“下”的情况下，其不仅意味着一元件是直接形成在另一元件上或下，还意味着一元件间接地形成在另一元件上或下，其他元件插入它们之间。而且，关于每个元件的术语“上”或“下”可以参考附图。为了进行描述，附图中的各个元件的尺寸可能被夸大地描绘，其并不表示实际尺寸。
- [0034] 根据一实施方案制备石墨片的方法，其包含 (a) 提供包含天然纤维、合成纤维或纸的基材；
- [0035] (b) 用涂覆液涂覆所述基材的一面或两面；和
- [0036] (c) 对经涂覆的基材进行热处理以使其石墨化，
- [0037] 其中所述涂覆液包含液体树脂、溶剂、脱水剂和催化剂。
- [0038] 步骤(a)
- [0039] 在该步骤中，提供包含天然纤维、合成纤维或纸的基材。所述基材可以具有许多孔隙。也就是说，所述基材可以是多孔基材。
- [0040] 通常，所述天然纤维可主要分为纤维素纤维，蛋白质纤维和矿物纤维。所述纤维素纤维可包括 (i) 种子纤维，如棉花和木棉；(ii) 茎纤维，如亚麻、苧麻、大麻和黄麻；(iii) 水果纤维，如椰壳纤维；和 (iv) 叶纤维，如马尼拉麻、蕉麻和剑麻。此外，所述蛋白质纤维可包括 (i) 羊毛纤维、(ii) 丝纤维，和 (iii) 毛发纤维。在构成根据本实施方案的石墨片的基材由

天然纤维构成的情况下,所述天然纤维可以是选自棉、麻、毛和丝中的至少一种。

[0041] 通常,所述合成纤维可主要分为有机纤维和无机纤维。所述有机纤维可包括(i)再生纤维,其包括纤维素纤维如人造丝(rayon)、天丝(tencel)(或莱赛尔纤维(lyocell))和莫代尔(modale),以及蛋白质基纤维;(ii)半合成纤维,其包括纤维素基纤维如乙酸酯和三乙酸酯;和(iii)合成纤维,如聚酰胺纤维、聚酯纤维、聚氨酯纤维、聚乙烯纤维、聚氯乙烯纤维、聚氟乙烯纤维、聚乙烯醇纤维、丙烯酸纤维和聚丙烯纤维。在根据本实施方案的石墨片的基材由合成纤维构成的情况下,所述合成纤维可以是选自尼龙、聚酯、聚氨酯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚氟乙烯、聚乙烯醇、丙烯酸和聚丙烯中的至少一种;或选自人造丝、乙酸酯和三乙酸酯的纤维素基纤维中的至少一种。

[0042] 所述纸没有特别限制,通常只要其可以购买或制备即可。

[0043] 步骤(b)

[0044] 在该步骤中,所述基材的一面或两面涂有涂覆液。

[0045] 所述涂覆液包含液体树脂、溶剂、脱水剂和催化剂。具体地,所述涂覆液可包含70至85%重量的所述液体树脂、2至10%重量的所述溶剂、10至20%重量的所述脱水剂和1至5%重量的所述催化剂。

[0046] 所述液态树脂可以是包含选自聚酰亚胺、聚酰胺酸、聚氯乙烯、聚酯、聚氨酯、聚乙烯、聚氟乙烯、聚乙烯醇、丙烯酸和聚丙烯的树脂中的至少一种。具体地,所述液态树脂可包含选自聚酰亚胺、聚酰胺酸和聚氯乙烯的树脂中的至少一种。更具体地,所述液体树脂可包含重均分子量为200,000至300,000克/摩尔的聚酰胺酸。

[0047] 也就是说,所述液态树脂可诸如聚酰胺酸的树脂的固体组分,和诸如有机溶剂的液体组分。基于液体树脂的总重量,所述液体树脂的固体含量可以为15至25%重量。

[0048] 所述涂覆液可以包含70至85%重量,特别是70至80%重量的液体树脂。

[0049] 所述脱水剂可以是乙酸酐。

[0050] 所述涂覆液可包含10至20%重量,特别是12至16%重量的所述脱水剂。如果涂覆液包含的脱水剂的量在上述范围内,则由于优异的脱水效果和适当的酰亚胺化速度,可以改善可加工性。

[0051] 所述催化剂可包含选自3-甲基吡啶和异喹啉中的至少一种。具体地,所述催化剂可以是3-甲基吡啶或异喹啉。

[0052] 所述涂覆液可含有1至5%重量,特别是1至2.5%重量的所述催化剂。如果所述涂覆液包含的催化剂的量在上述范围内,则定向效果增加,使得由此制备的石墨片具有优异的热性能,并且由于适当的酰亚胺化速度,可以改善可加工性。

[0053] 所述溶剂可包含选自二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺和二甲基亚砷中的至少一种。具体地,所述溶剂可以是二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮,二甲基乙酰胺或二甲基亚砷。

[0054] 所述涂覆液可包含2至10%重量,特别是4至6%重量的所述溶剂。如果所述涂覆液包含的溶剂的量在上述范围内,则可以防止涂覆液由于其高粘度而难以充分消泡和难以控制涂覆厚度。

[0055] 所述涂覆没有特别限制,只要它是用于涂覆基材的方法即可。例如,所述涂覆可以通过轧制工艺、棒式工艺、浸涂工艺、喷涂工艺等进行。具体地,所述涂覆可以通过以下方法

进行,其中将涂覆液施加到基材的一面或两面,并且所述基材从彼此相对的上辊和下辊之间通过。在这种情况下,聚酯保护膜可以放置在基材的涂覆面,然后所述基材可以从辊之间通过,同时将所述涂覆液注入所述基材和所述保护膜之间。

[0056] 在涂覆时,所述基材可以涂覆 0.1 至 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 的所述涂覆液。具体地,在涂覆时,所述基材可以涂覆 0.2 至 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的所述涂覆液。

[0057] 如果需要,在上述步骤(b)中,用所述涂覆液对所述基材的一面或两面进行第一涂覆后,可以用所述涂覆液对经第一涂覆的基材进行第二涂覆。所述第一涂覆是将所述涂覆液填充在所述基材的纤维之间以使所述基材表面平整,并且所述第二涂覆是调整片材的厚度并增强密度。

[0058] 在所述第一涂覆中,所述基材可以涂覆有使其表面平整的量的涂覆液。

[0059] 所述第二涂覆可以进行一至三次。另外,在所述第二涂覆中,所述涂覆液可以以 0.1 至 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 的量施加在经第一涂覆的基材上。

[0060] 在所述涂覆液包含聚酰胺酸作为液体树脂的情况下,步骤(b)后和步骤(c)前可以进一步包含酰亚胺化的步骤。

[0061] 所述酰亚胺化可以在 100 至 600°C 下进行。具体地,所述酰亚胺化可以在 100 至 600°C 下进行 20 至 25 分钟。

[0062] 步骤(c)

[0063] 在该步骤中,对经涂覆的基材进行热处理以使其石墨化。

[0064] 所述热处理可以在 900 至 $3,000^\circ\text{C}$ 下进行 1 至 20 小时。具体地,所述热处理可包含在 $1,000$ 至 $1,600^\circ\text{C}$ 下进行 0.5 至 10 小时的第一热处理,然后在温度升至 $2,600$ 至 $2,900^\circ\text{C}$ 下进行 0.5 至 10 小时的第二热处理。在如上所述的二次热处理的情况下,在较低温度下对片材进行碳化处理,然后在较高温度下进行石墨化处理,从而提高由此制备的石墨片的石墨化程度。

[0065] 所述制备方法在步骤(c)后,可以进一步包含(d)轧制石墨化片材。所述轧制可以在 20 至 $50\text{N}/\text{cm}^2$ 的压力下进行。另外,所述轧制可以进行一至三次。第一次轧制是使石墨化片材的表面平整,第二次轧制是将石墨化片材的厚度调整到所需的厚度,第三次轧制可以是提高石墨化片材的密度。

[0066] 根据上述制备石墨片的方法,可以以方便和经济的方式制备具有高导热率和低电阻的石墨片,而无需使用昂贵的聚酰亚胺膜。

[0067] 通过上述制备方法制备的石墨片可以具有 $900\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上的高导热率和小于 $1,000\text{M}\Omega$ 的低电阻,以及可以具有 0.01 至 0.3mm 的厚度。

[0068] 根据一实施方案的制备石墨片的方法包含(1)提供包含天然纤维、合成纤维或纸的基材;

[0069] (2)用涂覆液对所述基材的一面或两面进行第一涂覆;

[0070] (3)用涂覆液对经第一涂覆的基材进行第二涂覆;和

[0071] (4)对经第二涂覆的基材进行热处理以使其石墨化,

[0072] 其中所述第一涂覆通过在至少 0.1MPa 的压力下挤压进行。

[0073] 步骤(1)

[0074] 在该步骤中,提供包含天然纤维、合成纤维或纸的基材。所述天然纤维、合成纤维

和纸如上述步骤(a)中所述。

[0075] 步骤(2)

[0076] 在该步骤中,用涂覆液在所述基材的一面或两面进行第一涂覆。

[0077] 所述第一涂覆的过程可以通过以下步骤进行。

[0078] 首先,将所述涂覆液喷涂在基材的一面或两面,并且所述涂覆液可以布置在基材的内部和/或外部。此外,所述涂覆液可以布置在基材的上侧和下侧,并且部分涂覆液可以渗透到基材中。

[0079] 然后,除去所述基材和所述涂覆液中含有的气泡。气泡除去过程可以被定义为挤压过程。

[0080] 所述气泡除去过程通过在至少0.1MPa的压力下挤压进行。具体地,可以通过将涂覆液施加在基材的一面或两面上,并使基材在0.1MPa或更高的压力下,从彼此相对的上挤压辊和下挤压辊之间进行所述第一涂覆。在这种情况下,聚酯保护膜可以放置在所述基材的涂层表面上,然后基材可以从挤压辊之间通过,同时将所述涂覆液注入基材和保护膜之间。更具体地,当涂有涂覆液的基材从挤压辊之间通过时,可以除去所述基材中含有的气泡。

[0081] 通过上述挤压工艺,所述基材外部的涂覆液可以更好地渗透到基材中。也就是说,当所述涂覆液仅部分浸渍或根本不浸渍到基材中时,所述涂覆液可通过挤压过程填充所述基材中的所有孔隙。

[0082] 参考图5,可以通过在基材(200)两面放置聚酯保护膜(400),然后使基材从挤压辊(510和520)之间通过,同时将涂覆液(300)注入基材和保护膜之间进行第一涂覆。

[0083] 另外,所述第一涂覆通过在至少0.1MPa的压力下进行挤压来进行,特别地,可以在0.1至0.3MPa的压力下进行挤压来进行。

[0084] 所述涂覆液可包含70至85%重量的液体树脂、2至10%重量的溶剂、10至20%重量的脱水剂和1至5%重量的催化剂。所述液态树脂、所述溶剂、所述脱水剂和所述催化剂如上所述。

[0085] 在所述第一涂覆中,所述基材的涂覆量可以为0.1至1g/cm³。特别地,在所述第一涂覆中,所述基材的涂覆量可以为0.2至0.5g/cm³。

[0086] 所述第一涂覆中的涂层厚度可以为30至50μm。

[0087] 在所述第一涂覆过程完成之后,所述基材和所述涂覆液的总厚度可以为80至250μm。

[0088] 步骤(3)

[0089] 在该步骤中,用涂覆液对经第一涂覆的基材进行第二涂覆。

[0090] 可以通过在经所述第一涂覆的基材的一面或两面上施加涂覆液,并使基材从彼此相对的上辊和下辊之间通过来进行所述第二涂覆。在这种情况下,聚酯保护膜可以放置在经第一涂覆的基材的涂层表面上,然后可以将基材从挤压辊之间通过,同时将涂覆液注入经第一涂覆的基材和保护膜之间。

[0091] 参考图6,可以通过将聚酯保护膜(400)放置在经第一涂覆的基材(210)的两面上,然后使基材从挤压辊(610和620)之间通过,同时将涂覆液(300)注入经第一涂覆的基材和保护膜之间进行所述第二涂覆。

[0092] 在所述第二涂覆中,经第一涂覆的基材的涂覆量可以为 0.1 至 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。具体地,在所述第二涂覆中,经第一涂覆的基材的涂覆量可以为 0.1 至 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0093] 因此,在基材的上侧和/或下侧形成涂层。用于形成涂层的涂覆液可以与用于第一涂覆过程的涂覆液基本相同。

[0094] 所述第二涂覆的涂层厚度可以为 30 至 $50\mu\text{m}$ 。如果在第二涂覆中在基材的上侧和下侧形成涂层,则涂层的总厚度(即第一涂层和第二涂层的厚度)可以为 60 至 $100\mu\text{m}$ 。

[0095] 另外,完成第二涂覆过程之后的基材和涂层的总厚度可以是 140 至 $350\mu\text{m}$ 。

[0096] 所述第二涂覆用于调节片材的厚度。如果在仅进行第二涂覆,而不进行如上所述的使用挤压辊的第一涂覆,则在基材的两面都进行涂覆时,基材(纤维)中包含的气泡不会被除去,从而片材中将包含气泡。如上所述,如果片材含有气泡,则气泡可能成为瑕疵,其可能导致片材导热性降低的问题。具体地,气泡会形成间隙(空气层),其作为阻碍热扩散的因素会导致片材的导热率降低。

[0097] 在涂覆液包含聚酰胺酸作为液体树脂的情况下,在步骤(3)后和步骤(4)前可以进一步包含酰亚胺化的步骤。

[0098] 所述酰亚胺化可以在 100 至 600°C 下进行。具体地,所述酰亚胺化可以在 100 至 600°C 下进行 20 至 25 分钟。

[0099] 步骤(4)

[0100] 在该步骤中,可以对经第二涂覆的基材进行热处理以使其石墨化。

[0101] 所述热处理可以在 900 至 $3,000^\circ\text{C}$ 下进行 1 至 20 小时。具体地,所述热处理可包含在 $1,000$ 至 $1,600^\circ\text{C}$ 下进行 0.5 至 10 小时的第一热处理,然后在温度升至 $2,600$ 至 $2,900^\circ\text{C}$ 下进行 0.5 至 10 小时的第二热处理。在如上所述的二次热处理的情况下,在较低温度下对片材进行碳化处理,然后在较高温度下进行石墨化处理,从而提高由此制备的石墨片的石墨化程度。

[0102] 所述制备方法在步骤(4)后,可以进一步包含(5)轧制石墨化片材。

[0103] 所述轧制可以在 20 至 $50\text{N}/\text{cm}^2$ 的压力下进行。另外,所述轧制可以进行一至三次。第一次轧制用于使石墨化板的表面平整,第二次轧制用于将石墨化板的厚度调整到所需的厚度,第三次轧制可以是用于提高石墨片的密度。

[0104] 根据一实施方案的制备石墨片的方法包含在多孔基材的内部或外部布置包含液态树脂的涂覆液;

[0105] 除去多孔基材和涂覆液中所含的气泡;和

[0106] 使所述多孔基材和所述涂覆液石墨化。

[0107] 所述多孔基材和所述涂覆液如上所述。

[0108] 在气泡除去步骤之后,可以进一步包含在多孔基材的一面或两面上形成涂层的步骤。所述涂层在石墨化步骤中可以被石墨化。具体地,所述涂层具有 30 至 $50\mu\text{m}$ 的厚度并且可以包含液体树脂。

[0109] 所述石墨化步骤的工艺条件如上所述。

[0110] 在气泡除去步骤中,可以对所述多孔基材和所述涂覆液施加 0.1MPa 或更高的压力。所述气泡除去步骤如上的气泡除去过程中所述。

[0111] 根据所述制备石墨片的方法,通过除去基材中含有的气泡以提高涂覆液的浸渍程

度,可以制备具有高导热率的石墨片。此外,根据制备石墨片的方法,可以以方便和经济的方式生产具有高导热率的石墨片,而无需使用昂贵的聚酰亚胺膜。

[0112] 通过上述制备方法制备的石墨片具有900W/m·K或更高的高导热率,并且可以具有0.01至0.3mm的均匀厚度。

[0113] 发明方式

[0114] 以下通过实施例详细说明本发明。以下实施例旨在进一步说明本发明而不限制其范围。

[实施例]

[0115] 制备实施例:制备涂覆液

[0116] 将78%重量的液态聚酰胺酸(制造商:KOLON PI,产品名称:PAA清漆,重均分子量:250,000克/摩尔,固体含量:18%重量)、6%重量的二甲基甲酰胺作为溶剂、15%重量的无水乙酸作为脱水剂和1%重量的3-甲基吡啶作为催化剂混合并以1,500rpm分散2分钟以制备涂覆液。

[0117] 实施例1:石墨片的制备

[0118] 使用棉纤维物(制造商:Han Textile,产品名称:cotton 100su)作为基材。在25°C下将聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)保护膜放置在基材的两面,然后辊压基材,同时将制备实施例中制备的涂覆液注入基材和保护膜之间,以使用量为0.3g/cm³(第一涂覆)的涂覆液涂覆在基材的两面。对经第一涂覆的基材进行与上述相同的涂覆步骤,以使用量为0.2g/cm³(第二涂覆)的涂覆液涂覆在基材的两面。

[0119] 然后,在热空气炉中,将经涂覆的基材在约150°C下处理10分钟,在约250°C下处理5分钟,在约400°C下处理5分钟以制备厚度为120μm的酰亚胺化的基材膜。

[0120] 加热酰亚胺化的基材膜,同时在氮气气氛中(约100托压力)以1°C/分钟的速率升温,并在约1000°C的最终温度下进行7个小时的第一热处理。然后,以5°C/分钟的速度升温,将基材膜在约2,700°C下进行2小时的第二热处理,从而制备石墨化片材。

[0121] 将石墨化片材在50N/cm²压力下从彼此相对的上辊和下辊之间通过以进行辊压。进行三次轧制以制备厚度为40μm的石墨片。

[0122] 对比例1:合成石墨片

[0123] 使用来自CX-Carbon的SGS 40μm(产品名称)的商用石墨片。

[0124] 测试实施例1

[0125] 测量实施例1的石墨片和对比例1的石墨片如下所示的性质,结果示于下表1和2中。

[0126] (1) 比热和热扩散率

[0127] 使用NETZSCH的LFA 447型测量石墨片在50°C下的比热和热扩散率。

[0128] (2) 密度

[0129] 使用Alfa Mirage的阿基米德密度计测量石墨片的密度。

[0130] (3) 导热率

[0131] 通过热扩散率×密度×比热计算石墨片的导热率。

[0132] (4) 电感和电阻

[0133] 使用阻抗分析仪(制造商:Agilent,型号:Agilent 4294A)在6.78MHz下测量电感和电阻。

[0134] [表1]

	厚度 (μm)	比热 ($\text{J/g}\cdot\text{K}$)	密度 (g/cm^3)	热扩散率 (mm^2/s)	导热率 ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)
[0135] 实施例 1	40	0.85	1.58	673	903
对比例 1	40	0.85	1.6	603	820

[0136] [表2]

	厚度 (μm)	电感 (nH)	电阻 ($\text{M}\Omega$)
[0137] 实施例 1	40	723	935
对比例 1	40	722	1,029

[0138] 如表2所示,实施例1的石墨片的电阻比对比例1的合成石墨片的电阻低。另外,如表1所示,实施例1的石墨片的导热率高于 $900\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 。

[0139] 实施例2

[0140] 使用棉纤维物(制造商:Han Textile,产品名称:cotton 100su)作为基材。在 25°C 下将聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)保护膜放置在基材的两面,然后辊压基材,同时将作为涂覆液的液态聚酰胺酸(制造商:KOLON PI,产品名称:PAA清漆)注入基材和保护膜之间,以使用量为 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ (第一涂覆)的涂覆液涂覆在基材的两面。从经第一涂覆的基材的两侧除去PET保护膜,并在其上放置新的PET保护膜。然后对基材进行辊压,同时将涂覆液注入经第一涂覆的基材和保护膜之间,以使用量为 $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ (第二涂覆)的涂覆液涂覆在基材的两面。

[0141] 具体地,参考图5,通过使基材(100)在 0.2MPa 的压力下从彼此相对的上挤压辊和下上挤压辊(410和420)之间通过来进行第一涂覆。另外,参考图6,通过使经第一涂覆的基材(110)在彼此面对的上辊和下辊(510和520)之间通过来进行第二涂覆。

[0142] 此后,在热空气炉中,将经第二涂覆的基材在约 150°C 下处理10分钟,在约 250°C 下处理5分钟,在约 400°C 下处理5分钟以制备具有厚度为 $120\mu\text{m}$ 的酰亚胺化的基材膜。

[0143] 加热酰亚胺化的基材膜,同时在氮气气氛中(约100托压力)以 $1^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率升温,并在约 1000°C 的最终温度下进行7个小时的第一热处理。然后,以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速度升温,将基材膜在约 $2,700^\circ\text{C}$ 下进行2小时的第二热处理,从而制备石墨化片材。

[0144] 将石墨化片材在 $50\text{N}/\text{cm}^2$ 压力下从彼此相对的上辊和下辊之间通过以进行辊压。进行三次轧制以制备厚度为 $40\mu\text{m}$ 的石墨片。

[0145] 对比例2

[0146] 与实施例2中相同的方式制备石墨片,不同之处在于仅进行第二涂覆(主要涂覆)而不在挤压下进行第一涂覆。

[0147] 测试实施例2

[0148] 测量实施例2的石墨片和比较例2的石墨片如下所示的性质。此外,将如此制备的

石墨片切割成130mm×130mm的宽度和长度,将其用作测试样品。另外,结果显示在下表3和4中。

[0149] (1) 评价是否含有气泡

[0150] 用肉眼观察石墨片的表面,评价片材是否含有气泡。结果如图1和图2所示。此外,使用光学显微镜放大20倍观察石墨片的横截面,结果示于图3和图4所示。

[0151] 具体而言,图1和图3分别是根据对比例2的石墨片的表面照片和横截面的放大照片。图2和图4分别是根据实施例2的石墨片的表面照片和横截面的放大照片。

[0152] (2) 评价涂层的厚度偏差和涂覆液的浸渍程度

[0153] 切割石墨片以显示横截面,并且用含有环氧溶液(制造商:UNI-LAB&Co.GMBH,产品名称:CO-Cast Resin)和硬化剂(制造商:UNI-LAB&Co.GMBH,产品名称:CO-Cast Hardener)重量比为4:1的溶液,制备装配样品。然后,用#2000砂纸抛光,用光学显微镜评价涂层的厚度偏差和涂覆液的浸渍程度。

[0154] (3) 重量

[0155] 使用Alfa Mirage的阿基米德密度计测量石墨片的重量。

[0156] (4) 比热、密度、热扩散率和导热率

[0157] 以与测试实施例1的(1)至(3)中相同的方式测量或计算石墨片的比热、密度、热扩散率和导热率。

[0158] [表3]

	对比例 2	实施例 2	备注
涂层的厚度偏差 (μm)	$\pm 5 \mu\text{m}$	$\pm 2 \mu\text{m}$	改善的涂层均匀度 ($\pm 3 \mu\text{m}$)
浸渍程度	无部分浸渍	大部分浸渍	光学显微镜观察
重量 (g)	1.6	1.7	由于纤维内部气泡减少而导致浸渍的增加(重量增加)
待评价样品尺寸 (mm × mm)	130 × 130		长度 × 宽度

[0160] [表4]

	厚度 (μm)	比热 (J/g·K)	密度 (g/cm ³)	热扩散率 (mm ² /s)	导热率 (W/m·K)	备注
实施例 2	40	0.85	1.7	668	965	挤压
对比例 2	40	0.85	1.61	602	824	无挤压

[0162] 如图1至4和表3所示,实施例2的石墨片通过挤压工艺(即第一涂覆工艺)不含气泡,其中在涂覆液浸渍到基材中的同时预先除去气泡。相反,由于涂覆液部分浸渍在比较例2的石墨片的基材中,所以基材含有气泡(图1中的圆圈和图3中的数字100)。此外,与比较例2的石墨片相比,实施例2的石墨片在涂层厚度偏差小于2 μm 的范围内具有均匀厚度的涂层。

[0163] 此外,如表4所示,实施例2的石墨片的热扩散率显着高于比较例2的石墨片。

- [0164] 参考数字的解释
- [0165] 100:石墨片中的气泡
- [0166] 200:基材
- [0167] 210:经第一涂覆的基材
- [0168] 300:涂覆液
- [0169] 400:聚酯保护膜
- [0170] 510,520:上挤压辊和下挤压辊
- [0171] 610,620:上辊和下辊

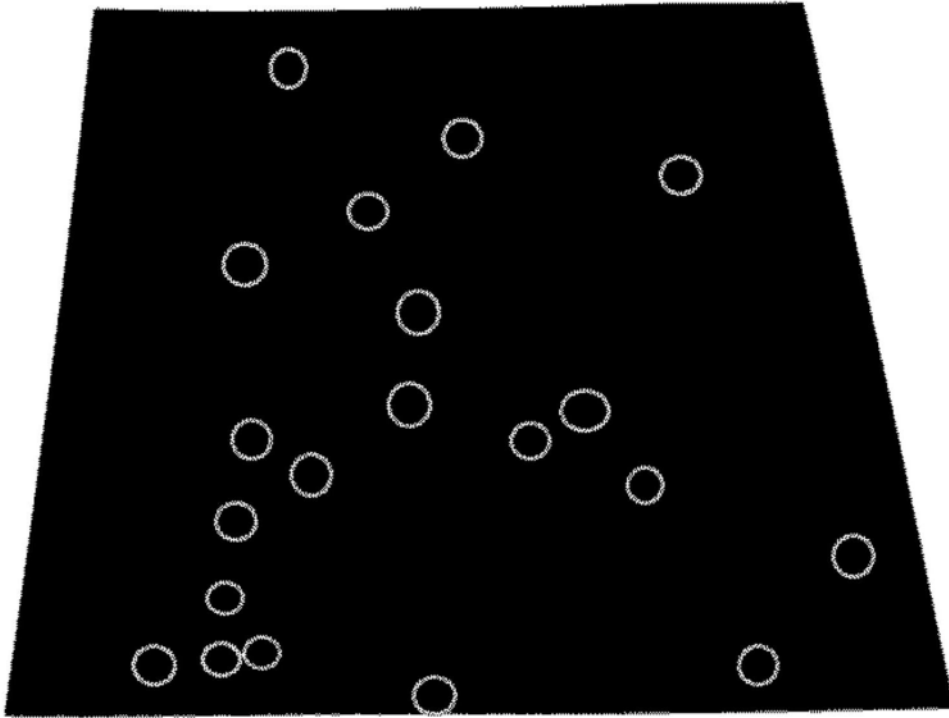


图1

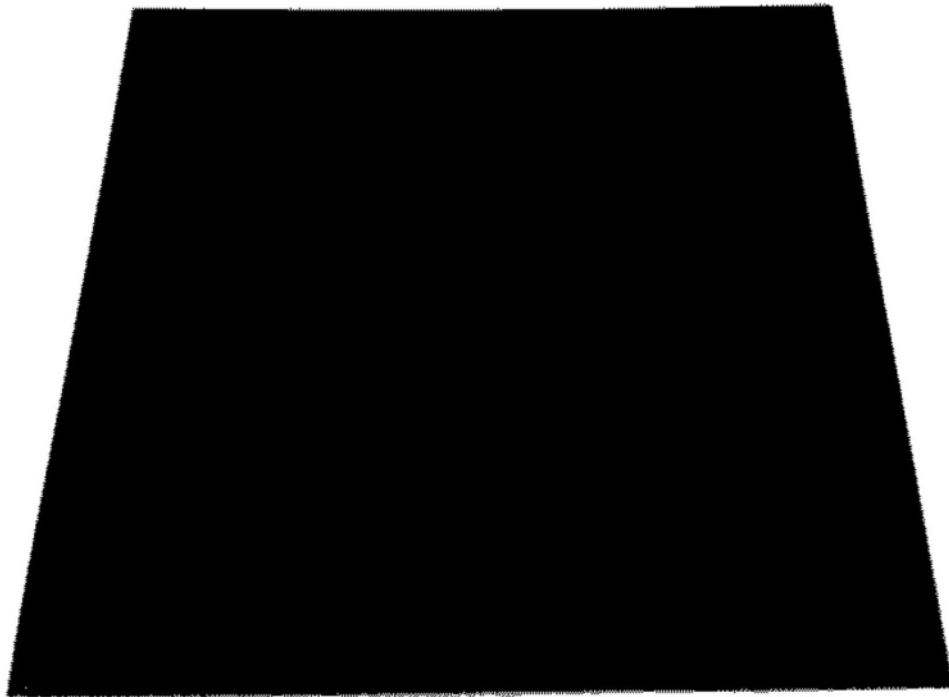


图2

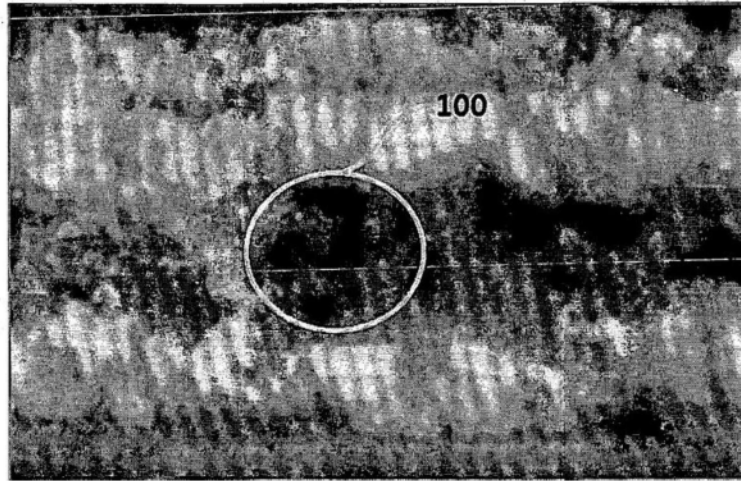


图3

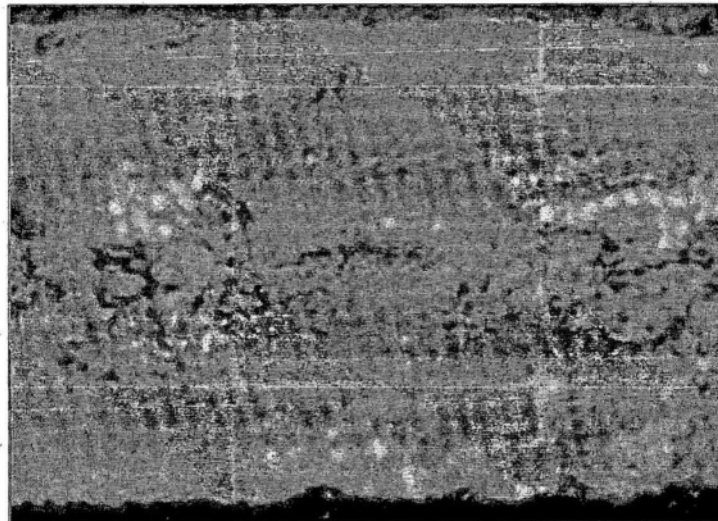


图4

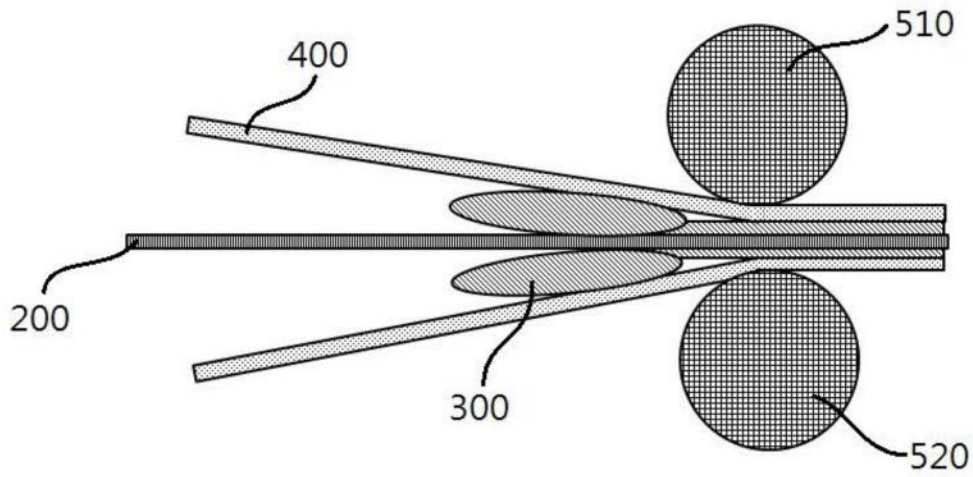


图5

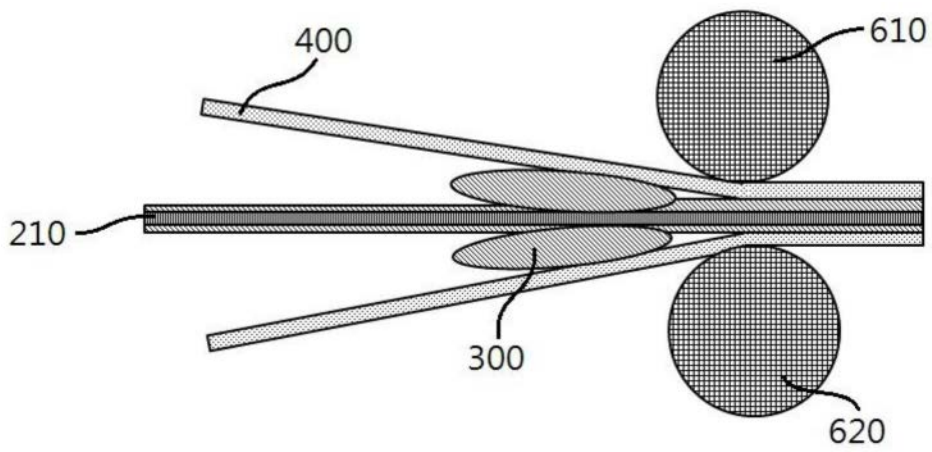


图6