

氧化石墨烯诱导聚酰亚胺薄膜碳化制备高垂直导热石墨膜

张远豪, 王 婷, 杨承翰, 周玉波

(宁波长阳科技股份有限公司, 浙江 宁波 315034)

摘要: 随着电子设备的小型化、轻量化, 高导热石墨膜受到广泛关注。本文使用对苯二胺(*p*-PDA)与4,4'-二氨基二苯醚(ODA)、均苯四甲酸二酐(PMDA)共聚, 并通过机械共混法添加多种二维碳纳米材料, 包括氧化石墨烯(GO)、还原氧化石墨烯(rGO)和石墨烯(GP), 制备了一系列纳米复合薄膜。薄膜经过2 850℃高温烧结得到相应的石墨膜, 对石墨膜的微观形貌和晶型进行分析。结果表明: 含二维碳纳米材料的石墨膜表面平整, 具有更好的柔韧性、更高的石墨化程度以及更大的晶体粒度, 片层间距也更加接近理想石墨。添加GO质量分数为2%的石墨膜水平导热系数为1 207 W/(m·K), 垂直导热系数为8.38 W/(m·K)。因此, GO纳米片能够高温诱导聚酰亚胺薄膜的石墨化, 烧结形成的石墨膜具有优异的导热性能。

关键词: 聚酰亚胺; 石墨膜; 纳米材料; 垂直导热

中图分类号: TM215; TQ323.7 DOI: 10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2023.02.010

Preparation of graphite films with high vertical thermal conductivity by graphene oxide inducing carbonization of polyimide films

ZHANG Yuanhao, WANG Ting, YANG Chenghan, ZHOU Yubo

(Ningbo Solartron Technology Co., Ltd., Ningbo 315034, China)

Abstract: With the miniaturization and light-weighting of electronic equipment, graphite films with high thermal conductivity attract extensive attention. In this paper, a series of nanocomposite films were prepared by copolymerizing *p*-phenylenediamine (*p*-PDA) with 4,4'-oxybisbenzenamine (ODA) and 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic anhydride (PMDA), and various two-dimensional carbon nanomaterials, including graphene oxide (GO), reduced graphene oxide (rGO), and graphene (GP), were added via mechanical mixing. And then corresponding graphite films were obtained after high-temperature sintering of polyimide films at 2 850℃, the morphology and crystal type of graphite films were analyzed. The results show that graphite films with two-dimensional carbon nanomaterials are flat, they exhibit more flexible, higher degree of graphitization, and larger crystal size, and the lamellar spacing is closer to the ideal graphite. In particular, the horizontal thermal conductivity and vertical thermal conductivity of graphite film containing 2% of GO nanosheets is 1 207 W/(m·K) and 8.38 W/(m·K), respectively. It is concluded that GO nanosheets can induce graphitization of polyimide films under high temperature, and the graphite sheet sintered shows excellent thermal conductivity.

Key words: polyimide; graphite film; nanomaterials; vertical thermal conductivity

0 引言

随着5G技术的不断发展, 高端电子产品在向超薄化、集成化和多功能化方向发展的同时, 内部电子元器件发热量高、散热不充分的问题显得尤为突出。相较于传统金属导热材料如铜、铝、金等, 高定向导热石墨膜具有更低的密度和更高的热导率^[1-2], 是一种理想的导热材料, 受到了众多科研人员的密切关注^[3-4]。

目前, 制备高导热石墨膜主要有4种方法: 膨胀石墨压延法^[5]、氧化石墨烯还原法(溶液化学法)^[6]、

气相沉积法^[7]、聚酰亚胺薄膜碳化-石墨化法^[8]。与前3种方法相比, 聚酰亚胺薄膜经过2 800~3 000℃高温石墨化处理后制备的石墨膜结构更完整, 晶型结构缺陷较少, 有序程度高^[9]。因此, 此方法在制备具有高热导率的石墨膜方面更有优势^[10]。

大量研究表明, 石墨膜的导热性能与前驱体——聚酰亚胺薄膜的分子结构具有较强的关联性^[11-13]。M INAGAKI等^[14]对比杜邦Kapton薄膜与宇部Upilex薄膜后发现聚酰亚胺分子结构中柔性基团越多, 薄膜取向度越差, 初步形成的微晶直径越小, 石墨化能力下降, 导热系数也随之降低。除了改善自身拓扑结构, 另外一种提高石墨膜导热能

力的策略是引入碳基纳米材料,形成有机-无机复合薄膜,这些纳米材料不仅可以增强薄膜的力学性能,还可以对基体产生取向诱导作用,从而提高其高温石墨化程度,增强导热性能^[15-17]。MALR等^[18]研究了功能化石墨烯/聚酰亚胺复合膜高温烧结石墨膜的导热性能。LÜP等^[19]通过在聚酰亚胺基体中引入改性还原氧化石墨烯构建网状结构,不仅提高了石墨膜的水平导热系数,也提高了垂直方向的导热能力。一般来说,石墨膜垂直方向的导热受其二维晶格结构影响,热传输受到阻碍,导热系数较低,目前的报道并不多。

因此,本文利用对苯二胺(*p*-PDA)与4,4'-二氨基二苯醚(ODA)、均苯四甲酸二酐(PMDA)共聚,同时添加不同比例的氧化石墨烯(GO)、还原氧化石墨烯(rGO)以及石墨烯(GP)纳米片,制备一系列纳米复合薄膜。系统性地研究纳米片的结构与含量对石墨膜表面形貌、晶体结构、石墨化程度的影响。最后通过对石墨膜的密度、比热容以及热扩散系数的测定,研究纳米片对石墨膜在水平和垂直方向上导热系数的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

4,4'-二氨基二苯醚(ODA, 99.93%),山东冠森高分子材料科技股份有限公司;对苯二胺(*p*-PDA, 99.92%),江苏华伦化工有限公司;均苯四甲酸二酐(PMDA, 99.95%),恒丰电子绝缘材料有限公司;二甲基乙酰胺(DMAC, AR),国药集团化学试剂有限公司;氧化石墨烯(GO)、还原氧化石墨烯(rGO)、石墨烯(GP),广东聚石化学股份有限公司。

1.2 聚酰亚胺复合膜的制备

首先,在室温下、氮气氛围中,向反应器中加入两种二胺单体 ODA (10.216 5 g, 50 mmol) 和 *p*-PDA (5.407 0, 50 mmol), 加入 217 g DMAC, 待 ODA 和 *p*-PDA 完全溶解后, 将溶液温度降至 10℃, 向溶液中分 3 次加入 PMDA (22.720 0 g, 100 mmol), 此时固含量为 15%, 冰水浴条件下搅拌 24 h, 得到黄色粘稠的聚酰胺酸(PAA)溶液。按比例称取 GO 纳米片超声 2 h 分散于 DMAC, 加入到 30 g PAA 溶液中, 氮气氛围下机械搅拌 1 h 使二者混合均匀, 真空脱泡处理 2 h, 然后在洁净干燥的玻璃板上涂膜, 并置于鼓风烘箱中按照 80℃/1 h+150℃/1 h+250℃/1 h+350℃/1 h 梯度固化工艺使 PAA 脱水完成亚胺化。待薄膜冷却至室温, 在热水中揭下薄膜, 烘干水分, 得到聚酰亚胺薄膜, 记作 *x*% GO/PI, 其中 *x*% 指 GO

纳米片的质量分数。2% GP/PI 和 2% rGO/PI 复合薄膜均按此方法制备。

1.3 石墨膜的烧结与压延

将聚酰亚胺复合膜裁剪成 10 cm×10 cm 的正方形样品, 夹在两片人造石墨板之间, 在氮气氛围下升温至 1 300℃, 于碳化炉内处理 1 h。然后在石墨电阻式炉中, 将碳化膜进一步加热至 2 850℃, 在氩气保护下处理 1 h, 得到灰色石墨膜。使用贝壳式快压机于 150 MPa 的压力下压合 20 s。

1.4 仪器与测试方法

使用 Bruker VERTEX70 型红外光谱仪测定薄膜 4 000~400 cm⁻¹ 波长范围内的 FTIR 谱图; 使用 Instron 1211 型电子拉力机依据 GB/T 1040.3—2006 以 5 mm/min 的拉伸速率对薄膜进行拉伸测试; 采用 LabRAM HR800 型激光拉曼光谱分析石墨膜的石墨化程度; 采用日本理学 MiniFlex-II 型 X 射线衍射仪分析样品的晶体结构, 并通过式(1)计算晶体尺寸; 使用日立 SU8220 型扫描电子显微镜在 15 kV 的加速电压下获得石墨膜的表面形貌; 采用 Talos F200X 型高分辨率透射电镜(HRTEM)观察石墨化膜的内部形貌; 通过质量和体积计算石墨膜的密度; 通过差示扫描量热法(DSC)在氮气气氛下以 10℃/min 的升温速率测量石墨膜的比热容; 使用 NETZSCH LFA 447 型闪光热扩散率测定仪测定石墨膜的热扩散系数, 并通过式(2)计算石墨膜水平和垂直方向上的导热系数。

$$D = 0.89\lambda/B\cos\theta \quad (1)$$

式(1)中: λ 为入射 X 射线波长; θ 为石墨膜的布拉格衍射角; B 是(002)峰的半峰全宽; D 为平均晶体尺寸。

$$k = \rho \times \alpha \times C_p \quad (2)$$

式(2)中: ρ 为石墨膜的密度; α 为热扩散系数; C_p 为比热容; k 为导热系数。

2 分析与讨论

2.1 聚酰亚胺薄膜的性能表征结果

2.1.1 FTIR

聚酰亚胺复合膜的结构通过 FTIR 进行表征, FTIR 谱图如图 1 所示。从图 1 可以看出, 所有薄膜在 1 775 cm⁻¹ 和 1 710 cm⁻¹ 附近均存在特征双峰, 分别归属于酰亚胺环上 C=O 的不对称和对称伸缩振动, 同时在 1 351 cm⁻¹ 处的峰属于酰亚胺环上 C-N 的伸缩振动。此外, FTIR 谱图上没有发现 PAA 的特征峰。综上所述, PAA 溶液经过高温固化工艺已完全亚胺化^[20]。

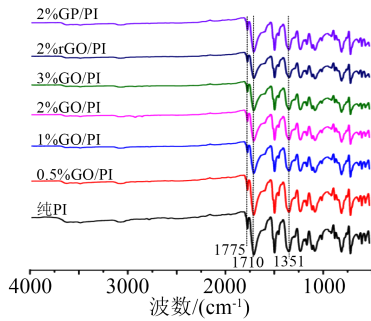


图1 聚酰亚胺薄膜的FTIR谱图

Fig.1 The FTIR spectra of polyimide films

2.1.2 力学性能

薄膜的拉伸强度可以有效地反映出二维碳纳米材料在基体中的分散状态以及与基体之间的相互作用。GO/PI、GP/PI和rGO/PI复合薄膜的力学性能如表1所示。从表1可以看出,未添加GO的PI薄膜的拉伸强度仅为114 MPa,断裂伸长率为31.4%。GO/PI复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率随GO质量分数的增加呈现先升高后降低的趋势。当GO质量分数为2%时,复合薄膜呈现最大的拉伸强度(133 MPa)和断裂伸长率(56.7%)。这是由于GO表面含有丰富的羧基、羟基、环氧等活性基团,可通过共价键或非共价键的形式与PAA分子链产生更多的相互作用力,从而阻止了薄膜在拉伸过程中的断裂,展现出优异的拉伸性能。然而,当GO质量分数为3%时,过量的GO纳米片由于难以有效分散而发生部分团聚,产生的界面空隙会使薄膜的力学性能下降。

表1 聚酰亚胺薄膜的力学性能

Tab.1 The mechanical properties of polyimide films

石墨膜样品	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	模量/GPa
纯PI石墨膜	114	31.4	2.3
0.5% GO/PI石墨膜	121	45.0	2.2
1% GO/PI石墨膜	125	54.7	2.1
2% GO/PI石墨膜	133	56.7	2.4
3% GO/PI石墨膜	116	46.4	2.4
2% rGO/PI石墨膜	114	22.9	2.3
2% GP/PI石墨膜	107	22.5	2.4

从表1还可以看出,当填料质量分数为2%时,填充rGO和GP的复合薄膜的力学性能略低于填充GO的复合薄膜,这是由于相较于GO纳米片,GP和rGO表面的活性基团大幅减少,与PAA的结合能力大幅下降,分散能力也减弱,团聚的纳米片反而对薄膜的力学性能产生众多不利影响。

2.2 石墨膜的性能表征结果

2.2.1 石墨膜的外观形貌

聚酰亚胺分子在高温碳化和石墨化过程中会发生化学键的断裂,并以 CO_2 、 CO 、 NH_2 等形式逸出,形成的空隙造成石墨膜表面产生褶皱缺陷^[21-22]。图2是石墨膜的外观图。从图2可以看出,纯PI石墨膜整体呈亮黑色,且表面呈现明显的褶皱,说明石墨化程度并不高,在热处理过程中导致应力集中,薄膜呈现脆性而无法多次弯折。通过添加二维碳纳米材料不仅能够填充PI烧结过程中留下的空隙,而且能够传递应力,提高石墨膜的柔韧性与平整性。因此,添加了二维碳纳米材料的石墨膜呈现暗灰色,且表面平整,能够随意弯折数次而不发生明显的破裂。



(a)纯PI石墨膜

(b)2% GO/PI石墨膜



(c)2% rGOPI石墨膜

(d)2% GPPI石墨膜



(e)2% GP/PI石墨膜对折

图2 石墨膜图片

Fig.2 The images of graphite films

用粗糙度仪测量石墨膜表面的平整性,结果见表2,其中, R_z 和 R_a 是表示粗糙度的指标。从表2可以看出,随着GO含量的增加,GO/PI石墨膜的粗糙

程度出现明显下降的趋势。而rGO和GP因为表面的活性基团较少,在基体中分散性较差,因此在添加量相同的情况下,所得石墨膜的粗糙度更高。

表2 石墨膜的表面粗糙度分析

Tab.2 The analysis of surface roughness of graphite films

样品	$R_z/\mu\text{m}$	$R_a/\mu\text{m}$
纯PI石墨膜	13.083	2.957
0.5% GO/PI石墨膜	5.767	1.556
1% GO/PI石墨膜	3.019	0.789
2% GO/PI石墨膜	2.560	0.425
3% GO/PI石墨膜	2.572	0.570
2% rGO/PI石墨膜	5.767	1.556
2% GP/PI石墨膜	7.434	1.651

2.2.2 石墨膜的结晶性

图3是GO/PI、rGO/PI、GP/PI石墨膜的广角X射线衍射谱图。从图3可以看出,聚酰亚胺复合薄膜经过高温石墨化后,在 26° (002晶面)和 52° (100晶面)左右均出现尖锐的衍射峰,表明以p-PDA、ODA和PMDA为单体合成的聚酰亚胺薄膜烧制成的石墨膜具有较好的结晶性。同时,计算得到石墨膜的晶体尺寸如表3所示。从表3可以看出,随着GO含量的增加,晶体尺寸有所提升,尤其是GO质量分数为2%时,石墨膜的晶体尺寸达到最大值54.53 nm,表明GO纳米片对聚酰亚胺薄膜的石墨化有诱导作用,使薄膜的聚集态结构有序性进一步提升。而当GO的质量分数为3%时,填料的团聚反而会破坏有序结构的完整性,使得晶体尺寸下降。从表3还可以看出,相较于GO纳米片,添加同等比例的GP与rGO对石墨膜的有序化程度影响并不显著。

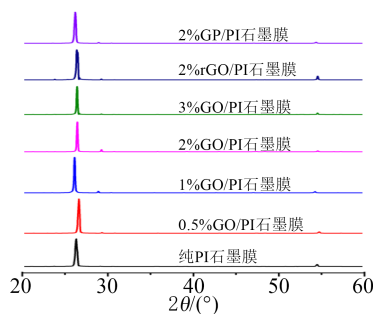


图3 石墨膜的广角X射线衍射谱图

Fig.3 The Wide-angle X-ray diffraction spectra of graphite films

2.2.3 石墨膜的石墨化程度

图4是GO/PI、rGO/PI、GP/PI石墨膜的拉曼光谱。从图4可以看出,聚酰亚胺复合薄膜经过 2850°C 的高温石墨化后,石墨膜的拉曼光谱中D峰几乎

表3 石墨膜的层间距和晶体粒度

Tab.3 The layer spacing and crystal size of graphite films

样品	衍射角 $2\theta(^{\circ})$	层间距 d/nm	半峰宽	晶体粒度 D/nm
纯PI石墨膜	26.32	0.338	0.247	32.67
0.5% GO/PI石墨膜	26.63	0.334	0.207	39.00
1% GO/PI石墨膜	26.12	0.341	0.171	47.17
2% GO/PI石墨膜	26.44	0.337	0.148	54.53
3% GO/PI石墨膜	26.42	0.337	0.154	52.41
2% rGO/PI石墨膜	26.38	0.337	0.176	45.85
2% GP/PI石墨膜	26.20	0.340	0.208	38.78

消失,表明内部的缺陷逐渐减小,石墨化程度提高。GO质量分数为3%时,光谱图中D峰再次出现,表明过高含量的GO会造成局部团聚,干扰聚酰亚胺分子的重排,造成石墨膜的微观缺陷。表4为不同石墨膜拉曼光谱各个峰强度以及2D峰与G峰强度比值(I_{2D}/I_G)的变化,其中,G峰表示 sp^2 杂化的伸缩振动, (I_{2D}/I_G)用于判断石墨膜层数,层数越多石墨化程度越高。从表4可以看出,随着GO含量的增加,石墨膜的(I_{2D}/I_G)随之增大,表明石墨膜的石墨化程度提高,但考虑到添加3% GO的石墨膜出现了D峰,因此仍然认为GO最佳的质量分数为2%。

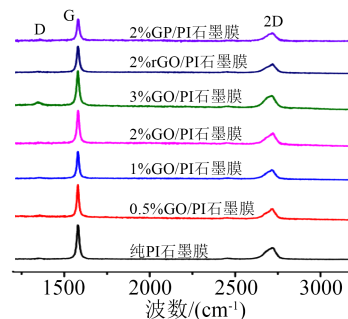


图4 石墨膜的拉曼光谱

Fig.4 The Raman spectra of graphite films

表4 石墨膜的拉曼光谱峰强度

Tab.4 Peak intensity of Raman spectra of graphite films

样品	I_{2D}	I_G	(I_{2D}/I_G)
纯PI石墨膜	278	768	0.362
0.5%GO/PI石墨膜	335	853	0.393
1%GO/PI石墨膜	277	671	0.413
2%GO/PI石墨膜	410	929	0.441
3%GO/PI石墨膜	427	956	0.447
2%rGO/PI石墨膜	263	645	0.408
2%GP/PI石墨膜	182	477	0.382

2.2.4 石墨膜的微观形貌

图5展示了石墨膜的表面微观形貌,从图5可以看出,纯PI的石墨膜表面呈现不规则的褶皱。当

GO质量分数为2%时,石墨膜表面趋于平坦,只有少量的气泡和缺陷,这是由于GO和聚酰亚胺之间产生界面作用力,在一定程度上缓解了加热过程造成的热收缩;当添加质量分数为2%的rGO时,可以明显观察到石墨膜表面的缺陷有所增加;当添加质量分数为2%的GP时,石墨膜表面出现了明显的褶皱现象。

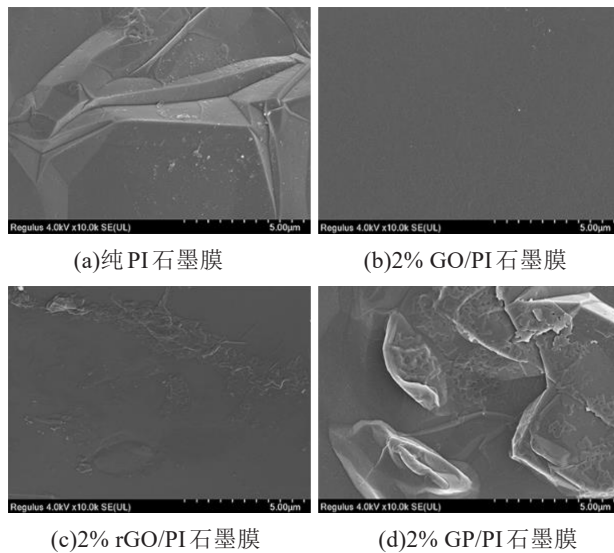


图5 石墨膜微观结构

Fig.5 Micro-structure of graphite films

石墨膜的透射电镜图如图6所示,从图6可以看出,聚酰亚胺薄膜经2850℃高温处理后,石墨化程度提高,微观结构由无序变有序,出现了清晰明亮的衍射环。相较于填充rGO和GP纳米片的石墨膜,GO质量分数为2%的石墨膜片层更规整更清晰,测量片层间距为0.337 nm,更接近理想石墨的片

层间距(0.334 nm)。

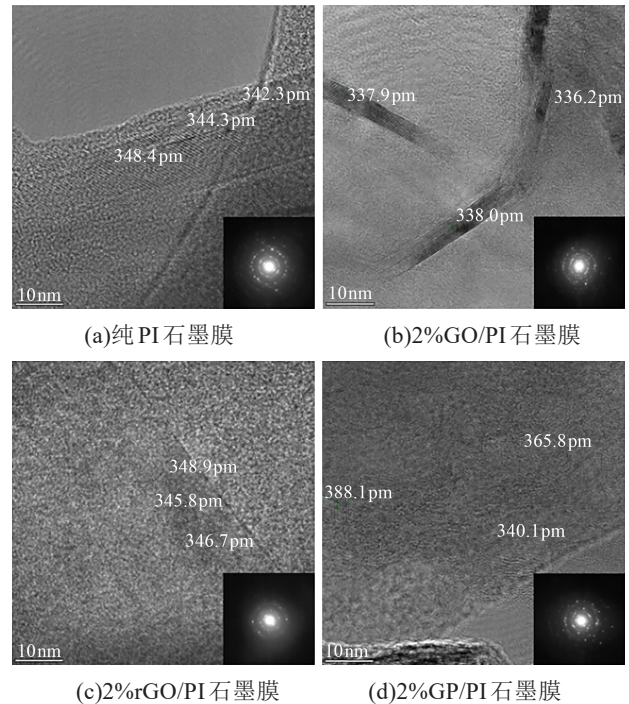


图6 石墨膜的透射电镜图

Fig.6 TEM images of graphite films

2.2.5 导热系数测试

表5是GO、rGO和GP石墨膜水平/垂直方向的导热性能。从表5可以看出,经过2850℃的高温处理,聚酰亚胺向石墨结构转变,石墨膜均呈现出优良的导热能力。石墨膜的导热能力与薄膜的取向度呈正相关,因为制备的聚酰亚胺结构中含有较高比例的刚性单体,使得分子链有序排列,薄膜取向度高,所以不含纳米片的石墨膜水平导热系数已高达1419 W/(m·K)。

表5 石墨膜水平/垂直方向的导热性能

Tab.5 The horizontal/vertical thermal conductivity of graphite films

样品	密度 /(g/cm ³)	比热容 /(J/(g·K))	水平热扩散系数 /(mm ² /s)	水平导热系数 /(W/(m·K))	垂直热扩散系数 /(mm ² /s)	垂直导热系数 /(W/(m·K))
纯PI石墨膜	2.48	0.66	867	1419	3.41	5.58
0.5% GO/PI石墨膜	2.22	0.78	849	1470	3.55	6.15
1% GO/PI石墨膜	2.23	0.84	694	1299	4.42	7.54
2% GO/PI石墨膜	2.28	0.81	653	1207	4.54	8.38
3% GO/PI石墨膜	2.16	0.69	740	1103	4.00	5.96
2% rGO/PI石墨膜	2.31	0.69	738	1177	4.48	7.14
2% GP/PI石墨膜	1.90	0.76	674	974	4.35	6.28

随着GO纳米片含量的提高,其携带的羧基、羟基、环氧等活性官能团数目增多,能够在石墨膜层与层之间建立分子间相互作用,改善石墨晶格结构对垂直方向热传输的限制,因此样品的垂直导热系

数有了非常明显的提升。如表5所示,当GO的质量分数为2%时,石墨膜垂直方向的导热系数由最初的5.58 W/(m·K)提高至8.38 W/(m·K),提升了50%。但是,石墨膜的水平导热系数随着GO含量的增加

而下降,这是因为高温环境非常有利于GO的还原脱羧,使得材料的内部孔隙率提高,虽然如上所述建立了层间联系,却也破坏了平面方向结构排布的完整性,使得水平热传导有所下降。当GO的质量分数达到3%时,过多的纳米片会造成团聚,与基体之间存在空隙,反而阻碍了热扩散。添加相同质量分数的rGO和GP对石墨膜垂直导热能力的提升并不及GO,但对水平导热性能产生更大的影响。

3 结论

(1)相较于GP和rGO纳米片,GO纳米片能有效提高聚酰亚胺薄膜的力学性能。当GO质量分数为2%时,复合薄膜呈现最大的拉伸强度(133 MPa)和断裂伸长率(56.7%)。

(2)二维碳纳米片均能提高聚酰亚胺薄膜的高温石墨化程度。当添加质量分数为2%的GO时,石墨膜表面变得平整,柔韧性佳,石墨化程度最高,晶粒尺寸为54.53 nm,层间距为0.337 nm,更接近理想石墨结构。

(3)二维碳纳米片的引入提升了石墨膜的垂直导热系数,但会减弱其水平导热能力。2% GO/PI石墨膜不仅保持了1 207 W/(m·K)的较高水平导热能力,其垂直导热系数也达到了8.38 W/(m·K)。

参考文献:

- [1] BALANDIN A, GHOSH S, BAO W Z, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. *Nano Letters*,2008,8(3): 902-907.
- [2] 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.
- [3] PATON K, VARRLA E, BACKES C, et al. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids[J]. *Nature Materials*,2014,13(6):624-630.
- [4] LIU X X, LIU J L, ZHAN D, et al. Repeated microwave-assisted exfoliation of expandable graphite for the preparation of large scale and high quality multi-layer graphene[J]. *RSC Advances*, 2013,3(29):11601-11606.
- [5] LIU Y H, QU B X, WU X E, et al. Utilizing ammonium persulfate assisted expansion to fabricate flexible expanded graphite films with excellent thermal conductivity by introducing wrinkles [J]. *Carbon*,2019,153:565-574.
- [6] CHEN J, YAO B W, LI C, et al. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide[J]. *Carbon*,2013,64: 225-229.
- [7] ALTUNTEPE A, SEYHAN A, ZAN R. Graphene for Si-based solar cells[J]. *Journal of Molecular Structure*,2020,1200:127055.
- [8] BOURGERETTE C, OBERLIN A, INAGAKI M. Structural and textural changes from polyimide Kapton to graphite: Part I. Optical microscopy and transmission electron microscopy[J]. *Journal of Materials Research*,2011,7(5):1158-1173.
- [9] 高梦岩,王畅鸥,贾妍,等.聚酰亚胺薄膜材料的导热分析方法[J]. *绝缘材料*,2021,54(1):1-10.
- [10] INAGAKI M, OHTA N, HISHIYAMA Y. Aromatic polyimides as carbon precursors[J]. *Carbon*,2013,61:1-21.
- [11] ZHONG D H, SANE H, KOBAYASHI K, et al. A study of film thickness dependence of the graphitizability of PMDA-ODA polyimide-derived carbon film[J]. *Carbon*, 2000, 38(15): 2161-2165.
- [12] SMIRNOVA V, GOFMAN I, MARITCHEVA T, et al. The effect of different orientations in rigid rod polyimide films on the graphitized products[J]. *Carbon*,2007,45(4):839-846.
- [13] WENG M M, JIAN L F, FENG X, et al. High oriented graphite film with high thermal conductivity prepared by pure polyimide film formed with catalyst pyridine[J]. *Ceramics International*, 2021,47(17):24519-24526.
- [14] INAGAKI M, HISHIYAMA Y, KABURAGI Y. Effect of heating rate during carbonization on graphitization of carbon films derived from aromatic polyimides[J]. *Carbon*, 1994, 32(4): 637-639.
- [15] NIU Y A, FANG Q H, ZHANG X, et al. Structural evolution, induced effects and graphitization mechanism of reduced graphene oxide sheets/polyimide composites[J]. *Composites Part B-Engineering*,2018,134:127-132.
- [16] FENG W, QIN M M, LÜ P, et al. A three-dimensional nanostructure of graphite intercalated by carbon nanotubes with high cross-plane thermal conductivity and bending strength[J]. *Carbon*,2014,77:1054-1064.
- [17] LIU Y H, ZENG J, HAN D, et al. Graphene enhanced flexible expanded graphite film with high electric, thermal conductivities and EMI shielding at low content[J]. *Carbon*,2018,133:435-445.
- [18] MA L R, WANG Y X, WANG Y Y, et al. Graphene induced carbonization of polyimide films to prepared flexible carbon films with improving-thermal conductivity[J]. *Ceramics International*, 2020,46(3):3332-3338.
- [19] LÜ P, CHENG H Q, JI C L, et al. Graphitized-rGO/polyimide aerogel as the compressible thermal interface material with both high in-plane and through-plane thermal conductivities[J]. *Materials*,2021,14(9):2350.
- [20] 崔柯雯,王轶,刘静.嵌段共聚聚酰亚胺可控制备及性能研究[J]. *绝缘材料*,2021,54(11):114-119.
- [21] 赵根祥,贾世军,钱树安.PI膜转变为炭膜过程中的结构变化[J]. *炭素科技*,1997(5):12-17.
- [22] 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.

收稿日期:2022-05-26 修回日期:2022-07-14

作者简介:张远豪(1991-),男(汉族),浙江宁波人,工程师,博士,主要从事聚合物薄膜的研究。