

团 体 标 准

T/ZSA 225-2024

高导热膜用石墨烯材料应用指南

Practice guides of graphene materials used for high thermal conductivity films

2024-04-25 发布

2024-04-26 实施

中关村标准化协会 发布

目 次

前 言 II

引 言 III

高导热膜用石墨烯材料应用指南 1

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 石墨烯导热膜现有制造工艺描述和性能需求 3

4.1 石墨烯导热膜制造工艺 3

4.2 石墨烯导热膜性能要求 4

5 导热膜用石墨烯材料 5

5.1 一般原则 5

5.2 典型原材料：氧化石墨烯 6

5.3 其他原材料 7

6 石墨烯材料对导热膜的潜在失效模式与影响分析（FMEA） 8

6.1 通则 8

6.2 层数（单层率）/厚度 8

6.3 片径 8

6.4 表面官能团/碳氧比 8

6.5 pH 值 9

6.6 粘度 9

6.7 固含量 10

6.8 杂质元素 10

6.9 石墨烯材料对导热膜制膜工艺及膜成品性能影响矩阵图 10

7 高导热膜用石墨烯材料优化实践案例 11

7.1 提高缺陷修复效果 11

7.2 提高取向性 11

7.3 提高层间结合力 11

7.4 提高导热性能 11

7.5 提高成膜性 11

7.6 改善片层铺展 11

7.7 提高还原效率 11

7.8 提高还原效率 11

7.9 改善膜层间取向 11

7.10 工业化制备 11

8 氧化石墨烯和石墨烯导热膜检测方法 11

附录 A（资料性）高导热膜用石墨烯材料优化实践案例 13

参考文献 15

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中关村标准化协会技术委员会提出并归口。

本文件起草单位：中关村华清石墨烯产业技术创新联盟、北京现代华清材料科技发展有限公司、北京清大际光科技发展有限公司、宁波石墨烯创新中心有限公司【国家石墨烯创新中心】、北京新希望科技发展有限公司、常州富烯科技股份有限公司、浙江道明超导科技有限公司、常州第六元素材料科技股份有限公司、山东利特纳米技术有限公司、山东国瓷功能材料股份有限公司、东莞市鹏威能源科技有限公司、上海交通大学、科泽新材料股份有限公司、烯旺新材料科技股份有限公司、星途（常州）碳材料有限责任公司、广东墨睿科技有限公司、深圳市深瑞墨烯科技有限公司、中国科学院山西煤炭化学研究所、黑龙江省石墨谷新材料科技有限公司、青岛华高墨烯科技股份有限公司、黑龙江益墨轩新材料科技有限公司、武汉汉烯科技有限公司、杭州高烯科技有限公司、深圳特新界面科技有限公司、厦门凯纳石墨烯技术股份有限公司、嘉庚创新实验室、江苏清大际光新材料有限公司、泰兴挚富新材料科技有限公司、浙江领拓科技股份有限公司、深圳优易材料科技有限公司、江苏清大际光新材料有限公司、中钢集团南京新材料研究院有限公司、山东金利特新材料有限责任公司、黑龙江龙烯新材料科技有限公司、上海益墨轩新材料科技有限公司。

本文件主要起草人：戴石锋、冯巧娜、刘兆平、孙清友、李雨宸、陈苗裙、王洪春、周步存、瞿研、刘建影、张泽汇、吴立考、孙旭冉、赵永彬、焦英训、侯士峰、何太平、宋肖肖、郭洪云、周旭峰、胡南滔、焦岩岩、郑雅轩、张国强、王兰兰、张艳、王乾龙、陈成猛、王俊英、苏冬、袁凯杰、纪磊、黄显虹、蔡金明、张志旭、黄卫明、周炜、唐智、林建斌、马乐、洪江彬、冯帆、刘忠年、韩焱、孙福伟、梅佳、范沛东、徐小希、裴晓东、陈杰、张明东、成小娟、陈冰、戴雷、邹惠静、刘同浩、时浩、任晓弟、梁惠明、郝承凤、耿飏、邓宏、邵艳秋。

引 言

随着 5G 技术（第五代移动通信技术）在工业和消费电子领域的普及应用，以及电子元件的集成度、微型化程度越来越高，核心计算部件性能持续大幅提升。著名的 10℃ 法则指出：电子器件的可靠性与温度是密切相关的，当温度为 70℃~80℃ 时，每上升 10℃，其可靠性下降 50%。因此，散热技术已成为电子设备的可靠性设计中不可忽视的重要环节，开发具有更高导热通量的膜材料成为电子行业的亟需。

单层石墨烯是目前为止发现的具有最高理论导热率的材料。用石墨烯材料制备的导热膜，与传统人工石墨导热膜相比，具有理论导热率高、膜厚可调，柔性耐弯折等优势，重要的是石墨烯材料资源自主可控，已成为当前导热材料中热门材料之一。石墨烯导热膜企业不断涌现，部分企业已经实现规模化生产和批量供给。国内主流手机企业如华为、小米、OPPO 等均积极联手石墨烯导热膜制造企业，进一步布局石墨烯导热技术和应用开发。

随着石墨烯导热膜产业化进程不断推进，行业发展的一些掣肘问题也逐渐显现。如导热膜应用场景过于单一，主要集中在智能手机热管理领域，不利于产业差异化良性竞争；上下游对石墨烯材料参数与膜产品性能的相互作用机理还在探索中，很大程度限制了石墨烯导热膜技术的快速迭代，抑制了更具竞争力的产品产出。针对产业发展需求，充分发挥技术研发与标准创制的协同互动机制，搭建产业交流协作的平台具有十分重要的现实意义。基于上述产业需求分析，上下游企业共同研制了本应用指南，以期为我国石墨烯导热膜产品的质量提升、技术迭代提供有益的帮助，助力产业高质量发展。

高导热膜用石墨烯材料应用指南

1 范围

本标准基于 FMEA 分析方法，梳理了石墨烯导热膜制备工艺流程，分析了导热膜对石墨烯材料的技术要求，阐述了石墨烯材料各技术指标对制膜工艺、膜性能的影响，给出了制膜的优化实践案例。

本标准适用于企业或科研机构在建立石墨烯材料的 DFMEA 和石墨烯导热膜的 PFMEA 时提供参考。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款，其中注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单位）适用于本文件。

T/CGIA 001 石墨烯材料术语和代号

3 术语和定义

T/CGIA 001 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

石墨烯导热膜 thermal conductivity graphene films ; GFs

以石墨烯材料为主制成的具有高结晶石墨结构和导热功能的膜材料。

3.2

鼓泡 bubble

由于石墨烯导热膜内残留气体或压延不实而导致的表面凸起现象。

注：是一种质量缺陷。

3.3

表面褶皱 surface wrinkling

石墨烯导热膜表面局部凹凸不平的现象。

注：是一种质量缺陷。

3.4

石墨烯材料 graphene materials; GM

由石墨烯单独或紧密堆垛而成、层数不超过 10 层的二维材料及其衍生物。

注 1：石墨烯材料包括单层石墨烯、双层石墨烯、多层石墨烯。

注 2：常见改性方式包括氧化、氢化、氟化、碘化或异质掺杂等。

注 3：石墨烯材料的宏观存在形态有薄膜、粉体、浆料和三维构造体。

注 4：层数超过 10 层的一般称为石墨。

3.5

改性石墨烯 modified graphene; MG

在表面或内部通过化学法或物理法引入其他原子、分子或官能团的石墨烯材料。

注：常见改性方式包括氧化、氢化、氟化、磺化或异质掺杂等。

3.6

氧化石墨烯 graphene oxide; GO

石墨经过充分氧化、剥离等过程得到的改性石墨烯。

注1：其碳氧比(C/O)与氧化程度有关，通常约为 2。

注2：通常具有较高的单层率。

3.7

氧化石墨滤饼 graphite oxide paste

石墨经氧化但未经充分剥离、具有高固含量的膏状混合物。

注：通常用作制备氧化石墨烯。

3.8

固含量 solid content

石墨烯浆料（氧化石墨滤饼）在规定条件下烘干后剩余物占烘干前质量的百分数。

注：浆料烘干后的成分为石墨烯材料以及可能存在的分散剂、稳定剂等。

3.9

灰分 ash content

干燥后的石墨烯浆料、滤饼及粉体在规定条件下灼烧至恒重时的剩余物占干燥后质量的百分数。

注：灰成分主要是 K, Na, Mn, Fe 等金属离子灼烧后的残留物。

3.10

碳氧比 C/O ratio

氧化石墨烯中碳元素与氧元素的摩尔质量比。

注：氧化石墨烯中的氧元素以官能团形式存在。

3.11

含氧官能团 oxygen-containing functional group

改性石墨烯制备过程中引入的羟基（-OH）、羧基（-COOH）、羰基（-C=O-）、环氧基（-CH(O)CH-）、醚基（CH₃-O-C(CH₃)₃）以及磺酸基（-SO₂-OH）等。

注1：氧化石墨烯制备导热膜过程涉及热还原反应，官能团热分解温度不同，需考虑官能团对于温度的响应。

注2：相比碳氧比，含氧官能团的种类和数量更能指导氧化石墨烯的实际应用。

3.12

潜在失效模式与影响分析 failure mode and effects analysis; FMEA

在材料设计和制造工艺设计阶段，对影响材料性质性能的原材料、制程工艺逐一进行分析，找出所有潜在的失效模式，并分析其可能的后果，从而预先采取必要的措施，以提高材料的质量和可靠性的一种系统化的活动。

注 1：FMEA 在材料设计之初进行，并且在材料开发各阶段中不断地修改，有助于企业提高材料质量、降低成本、缩短研发周期。

注 2：在材料领域，FMEA 分为设计失效模式与影响分析（DFMEA）和过程失效模式与影响分析（PFMEA）。

3.13

设计失效模式与影响分析 design failure mode and effects analysis; DFMEA

不考虑制程影响，检查材料设计是否满足所有要求，包括功能、性能、法规符合性、顾客特殊要求、可维修性、可用性等，并分析其潜在失效的模式以及产生的后果，以提高材料质量和可靠性的一种设计分析方法。

3.14

过程失效模式与影响分析 process failure mode and effect analysis; PFMEA

假设设计是合理的，检查材料实现过程，包括原材料采购、零件生产、制造处理、成品组装、运输、交付等，识别出关键/重要过程特性，并制定相关措施保证这些特性符合过程目的的一种分析方法。

4 石墨烯导热膜现有制造工艺描述和性能需求

4.1 石墨烯导热膜制造工艺

4.1.1 石墨烯导热膜制造工艺流程与技术路径

以石墨烯片为最基本构建单元，包含自组装、缺陷修复、致密定型三大主要阶段，细分为制浆、膜化、干燥、还原、石墨化、压延六个流程。该工艺是目前在经济上和技术上最可行的产业化路径，如图 1 所示。



图 1 工艺流程技术路径

注：在实际工艺流程中，各企业采取的具体技术实现路径存有不同选择。

4.1.2 自组装

自组装是制膜的关键环节，决定了石墨烯片层取向、薄膜尺寸、厚度和一致性等。

——制浆：将原材料（氧化石墨烯粉体、氧化石墨烯滤饼、氧化石墨烯分散液等）通过均质、pH 调节、脱泡处理得到分散性良好的石墨烯浆料，如涉及化学还原，可在制浆过程中加入相应还原剂。

——膜化：将制浆好的浆料通过特定工艺制成一定厚度、尺寸的均匀湿膜的过程，根据膜化机理不同，可分为涂覆法（喷涂、旋涂、浸涂）、过滤法（真空抽滤、压滤）、电沉积（电喷射沉积、电泳沉积）三类。不同膜化工艺的优缺点见表 1。

表 1 不同膜化工艺优缺点

膜化类型	膜化方法	优势	劣势
涂覆法	喷涂法	损耗少，控制精度高，适合批量生产	涂覆均匀性较差，密度不高
	旋涂法	均匀性较好，能够得到高取向性湿膜	规模化生产技术控制难度大，力学性能较差
	浸涂法	操作简单，易于规模化，能耗低	耗时大，取向组装受限
过滤法	抽滤法	成膜质量高，工艺简单，厚度精确度可控	耗时较长，膜层尺寸和厚度受限，不适用于工业化生产
	压滤法	所得薄膜较为均匀	对分散液要求较高，其浓度将决定石墨烯膜厚度，不宜规模生产
电沉积法	电喷射沉积	可大批量生产，材料损耗可忽略不计，对性能控制精度高	组装取向受限
	电泳沉积法	沉积速率高，沉积均匀，厚度调节范围广，性价比高	限制在导电衬底上
注：本表列出的方法及其优缺点是基于文献研究以及部分企业的实践经验得出，仅供参考。			

4.1.3 缺陷修复

缺陷修复是制膜的关键环节，决定了石墨烯薄膜的微观结构和力学、热学、电学等性能。

——干燥：将氧化石墨烯湿膜在较低温度去除大部分水分，得到氧化石墨烯干膜，干燥过程也会涉及部分官能团的还原；

——还原：通过化学还原、热还原、电化学还原、微波辐射还原等方法去除含氧官能团并对空位、吸附原子、晶界等缺陷进行修复；

——石墨化：还原后的薄膜在较高温度（如 1800℃~3000℃）通过程序控温，以去除醚基等少量难以去除的含氧官能团，以及结构缺陷修复，最终得到高结晶度石墨膜材料。

4.1.4 致密定型

通过辊压、平压或多种方式组合压合，得到一定密度的石墨膜。

4.2 石墨烯导热膜性能要求

4.2.1 基本性能

基本性能主要体现常规应用场景建议关注的指标，见表 2。

表 2 石墨烯导热膜基本性能

性能项目			单位	典型值 ^a 或要求
外观			--	表面光滑，无鼓泡、无褶皱、无颗粒
厚度			μm	6~1000
密度			g/cm ³	1.9~2.3
热学性能	热扩散系数		mm ² /s	600~1500
	导热	面内	W/(m.K)	1000~2200

	系数	纵向		0 ~ 50
	比热容		J/（g.K）	0.85
力学性能	拉伸强度		MPa	20 ~ 100
	杨氏模量		GPa	<20
	断裂伸长率		--	>2%
	弯折测试		次	厚度 10 μ m~200 μ m 时，≥2*10 ^{5 b}
耐温性	耐温范围		℃	-20~400
电学性能	电导率 ^c		s/m	10 ³ ~10 ⁶
环保要求			Rosh 及有毒有害物质依据客户要求值	
a 典型值是现有产品参数的统计范围，不代表产品是否合格的要求。				
b 更高厚度，根据需求。				
c 一般情况下导热性与导电性呈正相关，是膜内部结晶度的体现。但在实际应用场景中存在高导热低导电需求，供需双方应谨慎考虑该指标。				

4. 2. 2 微观性能

缺陷是造成导热率和力学性能下降的重要因素。石墨烯导热膜还宜关注膜化后的导热膜产品微观性能如微量杂质元素、晶粒尺寸、微观形貌、层间距、边缘边界、片层翘起、层间结合力等。

4. 2. 3 特定性能

在特定领域（军工、航空航天等），宜考虑极端、严苛（极温、盐雾、热冲击、辐射）环境下需关注的指标，如：

- a) 热辐射系数；
- b) 热阻；
- c) 热老化测试；
- d) 热冲击测试；
- e) 寒冷测试；
- f) 温度测试；
- g) 耐热性。

5 导热膜用石墨烯材料

5. 1 一般原则

石墨烯导热膜用原材料的选择基于能大规模生产和供给，质量稳定可控，原则上宜满足技术可行、工艺简单、经济可得。

——易分散。石墨烯导热膜成膜前均需调配成浆料形式，亲水性好的石墨烯材料可提高其在水中的分散性，更利于涂布成膜。

——易组装（易修复）。良好的组装结构和取向是保证高导热的前提条件，片层厚度是影响组装的重要因素，厚度小且均匀的材料更易于组装。

——片径大（尺寸可控）。石墨烯膜导热机理靠声子振动，原则上大尺寸石墨烯电子传输相同距离所需跨越的层间隙更少，声子平均自由程更长，具更高的导电性和导热性。

5.2 典型原材料：氧化石墨烯

5.2.1 氧化石墨烯结构及特点

原则上大部分石墨烯材料均可通过特定的工艺制备石墨烯导热膜，目前用于石墨烯导热膜的、已实现规模化供给的石墨烯材料主要以氧化石墨烯为主，其具有以下特点：

——表面丰富官能团。氧化石墨烯片层上具有多种表面官能团，如羟基，羧基，羰基，环氧基，还有少量的酯、醚、酚等，如图 2 所示。这些官能团极大地提高了氧化石墨烯在水中的分散性，使其利于涂布成膜。

——单层率高。目前工业化生产的氧化石墨烯可实现较高单层率，保证其在自组装过程中易于铺展及产生错位堆叠、微褶皱现象，分别对导热性和力学性能有提升。

——片径较大。相对于物理机械法，化学还原法制备氧化石墨烯具有较大径厚比，利于声子自由程传播，从而实现更高的导热性能。实际应用中考虑有利于形成高结晶度的膜结构，选择合理的片径尺寸，如：大小片径搭配。

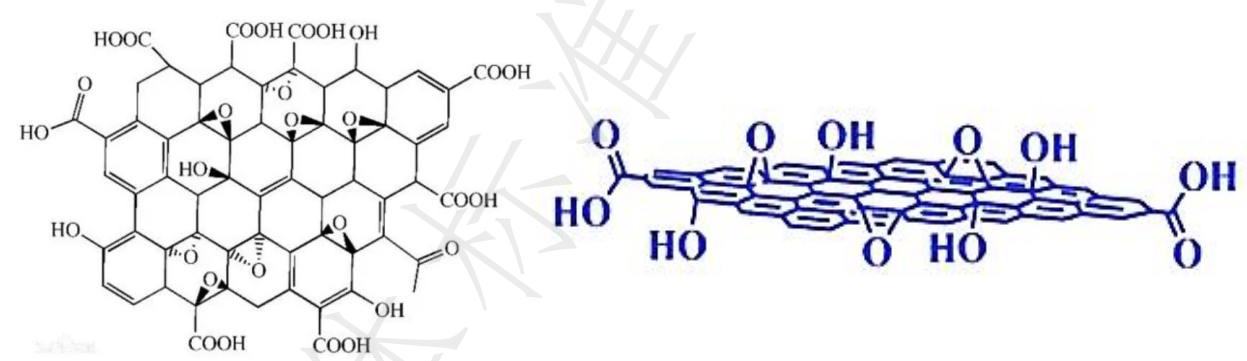


图 2 氧化石墨烯结构示意图

5.2.2 氧化石墨烯基本性能及典型值

石墨烯导热膜用氧化石墨烯多选用滤饼形式，也可以采用分散液或粉体。氧化石墨烯基本性能指标主要包括单层率、厚度、层数分布、片径分布、表面官能团，也包括阴离子、阳离子、灰分、pH 值等，见表 3。

表 3 氧化石墨烯基本性能和典型值

基本性能	粉体	分散液	滤饼 ^a
外观	褐色或黄褐色	棕黄色，无沉降或分层	棕黄（褐）色膏状物
分散介质	--	水、乙醇等	水、乙醇等
固含量	85-99%	0.1-1.5%	35-50%
pH 值	1.0-3.0	2-11	1.0-3.0
粘度	/	750-820CP/≤5000mpa.s	/
层数分布	1-5		/

片层厚度	≤1.2nm/2.3nm		
单层率	单层率≥90%		/
片径分布/D50	10-50 μ m		/
碳氧比 ^b	2±0.4		
表面官能团 ^c	暂无相关数据		
硫含量	≤2%	≤2%	≤2%
氯含量	≤0.05%	≤0.05%	≤0.05%
灰分 ^d	≤1*10 ⁻³ g/kg		

^a 石墨（烯）滤饼是一种未经充分剥离的氧化石墨，是当前的主要供给形式，具有较高的固含量、易分散再处理以及便于操作和运输等供货优点。供应商应主动给出或与客户商定后续剥离、分散条件，从而达到有利于成膜的最佳条件。

^b 碳氧比也可以质量百分数形式体现，碳：约 35%~65%，氧：约 65%~35%。

^c 由于缺乏精准高效的测试方法标准，企业暂未建立相关的指标数据。

^d 成膜前减少石墨烯材料中 K，Na，Mn，Fe 等离子含量是控制灰分的手段。

5.3 其他原材料

满足 5.1 条件的还有其它方法制备的石墨烯材料，如有机合成石墨烯、电化学剥离石墨烯、微射流石墨烯等，并且可以与氧化石墨烯复配使用。

——有机合成石墨烯：有机合成法一般采用小分子芳香化合物为原料，通过有机反应制得石墨烯材料。有机合成石墨烯通常负载丰富的功能化基团，如图 3 所示，可实现在不同溶剂中的超高分散性和良好亲水性；同时有机合成石墨烯多具有较高单层率，易于组装，超高稳定性；调节制备原料、工艺可实现大片径制备，有益于成膜后成品的导热性。

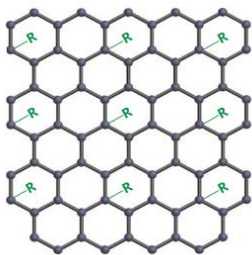


图 3 有机合成石墨烯结构示意图

——电化学剥离石墨烯：以石墨为阳极，铂电极为阴极，在不同酸、碱及盐溶液体系中，利用电流使离子或带电分子迁移到石墨层间并将层打开而得到的石墨烯材料，已应用于导热膜的生产制备。电化学法制备的石墨烯材料具有以下特点：

- 1) 石墨烯材料内部结构相对完整；
- 2) 通过调控电化学剥离参数，可获得不同氧化程度；
- 3) 厚度或层数可调控。

6 石墨烯材料对导热膜的潜在失效模式与影响分析（FMEA）

6.1 通则

6.1.1 本文件建立的 FMEA 分析是基于现有国内外公开文献研究成果和企业实践认知综合而成。企业在应用本标准时宜辩证看待，科学验证，建立符合自身实际的 FMEA 分析表。

6.1.2 石墨烯材料的各性质/性能，或对导热膜的成膜工艺有影响，或对成品性能有影响，或两者皆有之，企业在建立石墨烯材料的 DFMEA 和石墨烯导热膜的 PFMEA 时应综合考量。

6.2 层数（单层率）/厚度

石墨烯层数是石墨烯材料最核心的指标，对石墨烯导热膜成品的质量优劣有决定性影响，厚度由层数决定，同时又受表面官能团、剥离程度等因素影响，不同工艺制备的石墨烯材料，层数相同厚度不一定相同。较高的单层率对制膜全流程和膜成品最终性能皆是有益的。

—— 单层率较高的石墨烯材料通常具有丰富的表面官能团，不易回叠，在水中具有较好的分散性，在自组装过程中有利于取向排布，减少空位和空穴等缺陷，还原过程中更易于被修复。

—— 单层石墨烯具有最高的理论导热值，层与层之间形成错位堆叠（非 AB 或 ABC 等天然堆垛方式），充分发挥单层石墨烯的导热优势，从而提高膜成品的导热性能。

—— 单层石墨烯压延后形成的高定向石墨烯膜，具有较高的柔韧性。

—— 单层石墨烯表面官能团容易被还原，气体逸散充分，可减少膜成品表面鼓泡等缺陷。

6.3 片径

片径是石墨烯材料的核心指标之一，片径大小通常由石墨原料或制备工艺决定，对自组装和缺陷修复工序及膜成品最终性能可产生直接影响。

—— 大尺寸石墨烯能够更好地铺展，成膜后形成微褶皱的形式，能够赋予石墨烯导热膜更好的力学性能。

—— 石墨烯导热机理是声子传输，大片径石墨烯结构较完整，具有较长声子自由程。理论上，大片径石墨烯组装的膜晶界较少、导热性能较好。但实践中发现，石墨烯片径并非越大越好，一方面片径过大不易分散，涂覆和压延过程容易形成较大褶皱，降低最终导热性能；另一方面，大片径之间有较大缝隙，需配合小片径填充，利于修复缺陷，组成完整石墨烯膜。因此，选择合适的片径或大小片径互配可能更利于获得完整的石墨晶体结构。

6.4 表面官能团/碳氧比

6.4.1 影响分析

表面官能团是在制备石墨烯导热膜过程中提高成膜性的重要桥梁，对自组装和缺陷修复工序及膜成品最终性能可产生直接影响。氧化石墨烯具有丰富的表面官能团：羟基和环氧基多存在面内，羧基和羰基多在边缘，另外还有少量的酯、酚、醚等。由于官能团的种类和数量难以测定，通常用碳氧比表征表面官能团的丰富程度。

—— 表面官能团的含量有一定适用范围，即碳氧比需要满足一定条件。当氧含量过少，石墨烯片不能很好地分散在溶剂中，在涂布过程中容易层层随机组装、取向性差，膜层表面粗糙，充满褶皱、颗粒甚至裂纹。氧含量过多，则在热还原过程容易发生膜层卷曲，且需要更多地原材料。

—— 表面官能团极大的提高了石墨烯材料在水中的分散性，由于存在大量氢键、范德华力、配位键等作用，石墨烯片更容易铺展，从而获得取向性好的膜层。这也是氧化石墨烯被作为导热膜制备原料的重要原因之一。

—— 氧化石墨烯表面官能团在还原后产生大量缺陷，这些缺陷可以作为空位，利于相邻石墨烯片

连接修复，形成较大尺寸的晶粒，提高导热性能。

6.4.2 热还原

氧化石墨烯还原后具有较高的导热性，常见还原方法有：热还原、化学还原、微波还原等，其中热还原温度和化学还原剂种类对于不同官能团的还原能力有所差异。不同表面官能团的热分解（热还原）响应温度见图 4。

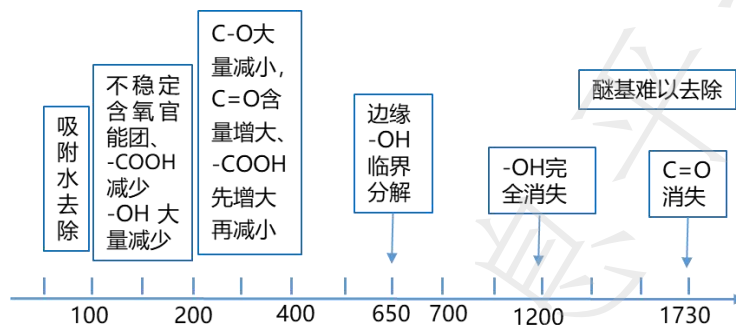


图 4 GO 含氧官能团热分解温度

6.4.3 化学还原

不同含氧官能团对于不同化学还原剂的反应也不同：

- 乙二醇可去除 C-O-C；
- 抗坏血酸（VC）可去除 C-O-C 和 C-OH；
- NaBH_4 可有效去除 C=O 和 C-O-C；
- 水合肼能去除大多数含氧官能团，但是对于 C=O 无效；
- 金属粉末在酸性下可去除所有种类官能团；

—— 由于热还原过程中含氧官能团以气体形式逸出，为避免气体产生集中，导致膜材破裂，需要对热还原温度进行控制，也可以适当使用化学还原剂将部分官能团去除。

6.5 pH 值

pH 值是石墨烯材料制备工艺、表面官能团、分散溶剂、固含量、供货形态（粉体、滤饼、浆料）等因素的综合反映，不同供货形态石墨烯材料的 pH 值范围差异较大，在制浆时通常对 pH 值进行调节，调节的机理如下：

—— 通过精确调控石墨烯材料溶液的 pH 值，利用不同 pH 值下溶液的 H^+/OH^- 作用于石墨烯材料表面的表面官能团，使之质子化和去质子化或者发生氧化还原，从而实现对石墨烯材料的尺寸选择、表面化学性质的调控以及电化学活性的优化。

—— 改变 pH 值可实现石墨烯材料在还原过程中官能团的选择性去除。化学还原过程是通过亲核基团打开羟基（包括环氧、羧基、羰基转化形成的羟基），转化为 C=C 的过程，一般碱性条件下具有更好地还原性。

—— 调节石墨烯材料 pH 值，可以实现石墨烯材料表面化学性质调控。 OH^- 与墨烯材料片层表面的羧基进行反应改变墨烯材料的表面化学性质；过量的 OH^- 将与环氧基团进行化学反应，进一步实现墨烯材料的去氧化。

—— 调控 pH 值会影响石墨烯材料羧基和羟基的电离程度，进而影响石墨烯材料自组装铺展程度，最终对膜成品密度、弯折性、热扩散系数有一定影响。

6.6 粘度

粘度直接反应了浆料的流动性，对管道运输、成膜喷涂等环节有重要影响，是固含量、溶剂类型、表面官能团、pH 值、片径、粘结剂等因素的综合体现。

- 氧化石墨烯粘度通常考察制浆之后、涂布之前的数值，它与氧化石墨烯固含量、比表面积、片径、表面官能团、溶剂等均有关联，其中与固含量正相关。
- 粘度过大容易产生气泡气孔、边缘锯齿等现象，且容易发生膜层断裂；粘度过低容易膜层厚度不均、边缘扩边，且干燥时间较长。
- 粘度是制浆和涂布环节的重要控制变量，影响涂覆均匀性和片层取向性，从而对膜厚度、密度、外观（褶皱、气泡）、热学性能、力学性能有影响，同时，高取向性有利于形成大片径晶粒，可进一步提升热学性能。

6.7 固含量

固含量反应的是石墨烯材料在溶剂中的质量分数。固含量大，便于运输，有利于干燥过程中溶剂蒸发，减少成膜时间，提高成膜效率。但固含量过大会影响粘度、pH 值等，产生不利影响；固含量过低，会造成运输成本高，成膜烘干时间长等不利影响。

6.8 杂质元素

6.8.1 S 元素和 Cl 元素

石墨烯材料中的 S、Cl 主要来自制备过程中氧化和酸洗环节中的残留离子，是一类有害元素，不仅对膜成品性能产生不利影响，同时也会对制膜设备造成腐蚀，宜严格控制。

6.8.2 金属离子（K、Mn、Mg、Al、Si、Ga、Fe 等）

石墨烯材料中的金属离子主要来自与石墨原料和反应试剂残留，除以气体形式逸出外，还可以充当异质核，提高修复效率。金属元素也能够与相邻碳原子形成配位，有利于纵向层间结合，提高纵向导热率。

过多的金属离子会形成灰分，灰分作为声子散射点，影响最终导热率。同时，灰分含量过多会造成石墨烯导热膜颗粒增多，造成膜层断裂。灰分也会影响导热膜外观（颗粒）、密度、热学性能、力学性能、层间结合力和层间距。需关注在高温处理过程中灰分含量。

6.9 石墨烯材料对导热膜制膜工艺及膜成品性能影响矩阵图

表 4 列出了石墨烯浆料对导热膜制膜工艺的影响，表 5 列出了石墨烯材料对导热膜成品性能的影响。

表 4 石墨烯材料对导热膜制膜工艺的影响

导热膜工艺/ 石墨烯性能		制浆	膜化	化学还原	热还原	石墨化	压延
固含量		√	√	○	○	○	○
pH 值		√	√	√	√	-	-
粘度		√	√	○	○	○	○
平均厚度/单层率/层数		√	√	√	√	√	√
平均片径		√	√	○	○	○	√
碳氧比		√	√	√	√	√	-
表面官能团		√	√	√	√	√	-
杂质元素	Cl 含量	○	○	○	√	√	○
	S 含量				√	√	
	金属杂质含量				√	√	

灰分/纯度	-	√	-	-	-	√
注：表格中 “√” 表示有影响，“0” 表示不确定是否有影响，“-” 表示无影响。						

全国团体标准信息平台

表 5 石墨烯材料对导热膜成品性能影响

导热膜性能/ 氧化石墨烯性能	褶皱	颗粒	鼓泡	厚度	密度	热扩散系数 &导热系数	比热容	拉伸强度	杨氏模量	断裂伸长率	弯折测试	电导率	晶粒尺寸	层间结合力	层间距
固含量	√	-	-	√	√	√	○	√	√	√	√	√	√	○	○
pH 值	○	○	○	○	√	√	○	○	○	○	√	○	○	○	○
粘度	√	-	-	√	√	√	○	√	√	√	√	√	√	○	○
平均厚度 单层率 层数	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
平均片径	√	-	-	-	-	√	○	√	√	√	√	√	√	○	○
碳氧比	√	√	√	√	√	√	-	√	√	√	√	√	√	√	√
表面官能团															
C1 含量	-	-	√	-	○	√	○	○	○	○	○	√	-	√	○
硫含量	-	-	√	-	○	√	○	○	○	○	○	√	-	√	○
金属杂质	-	-	○	-	○	√	○	○	○	○	○	√	-	√	○
灰分	○	√	○	○	√	√	○	√	○	√	√	√	○	√	√
注：表格中“√”表示有影响，“○”表示不确定是否有影响，“-”表示无影响。															

7 高导热膜用石墨烯材料优化实践案例

7.1 提高缺陷修复效果

对于氧化还原法制备的结构损伤严重的石墨烯材料，完全靠高温自修复是不容易的。示例技术见附录 A 中的 A. 1。

7.2 提高取向性

添加其他二维碳材料，能带动石墨烯取向化成膜。示例技术见附录 A 中的 A. 2。

7.3 提高层间结合力

添加无机金属离子、有机大分子、纳米材料等，共价键、氢键、金属键、范德华力，提高柔韧性和层间结合力。示例技术见附录 A 中的 A. 3。

7.4 提高导热性能

高导热膜，需要提高石墨烯材料的声子自由程和导热性能。示例技术见附录 A 中的 A. 4。

7.5 提高成膜性

示例技术见附录 A 中的 A. 5。

7.6 改善片层铺展

示例技术见附录 A 中的 A. 6。

7.7 提高还原效率

热还原与化学还原相结合。示例技术见附录 A 中的 A. 7。

7.8 提高还原效率

石墨烯导热膜缺陷修复（干燥、还原、石墨化）过程需要在保护气氛中进行。示例技术见附录 A 中的 A. 8。

7.9 改善膜层间取向

提高石墨烯片取向度，可得到热学性能和力学性能均优异的石墨烯导热膜。示例技术见附录 A 中 A. 9。

7.10 工业化制备

与常规片材制造工艺相比，卷膜工艺（又称为卷对卷工艺）适合工业化制备。示例技术见附录 A 中的 A. 10。

8 氧化石墨烯和石墨烯导热膜检测方法

表 6 和表 7 给出了现有石墨烯材料和石墨烯导热膜的相关测试方法。

表 6 氧化石墨烯检测方法

项目	测试方法
固含量	DB13/T 5025.1-2019

pH 值	GB/T 11165-2005
粘度	GB/T 10247-2008
平均厚度	-
单层率	
层数	
平均片径	-
碳氧含量	T/CSTM 00340-2020、T/GDASE 0009-2020、GB/T 38114-2019、GB/T 19500-2004
碳氧比	
硫含量	T/CSTM 00340-2020
金属杂质含量	GB/T 35418-2017 、T/CGIA 012-2019
灰分	DB13/T 2768.1-2018 、GB/T 36065-2018

表 7 石墨烯导热膜性能检测方法

项目	测试方法
厚度	ASTM D374-2013
密度	ASTM D792-2013
热扩散系数	ASTM E1461-2013
导热系数	T/GDASE 0006-2020、DB13/T 2768.5-2018、DB51/T 2434-2017
拉伸强度	GB/T 1040.1-2018
杨氏模量	
断裂伸长率	-
弯折测试	ISO 5626-1993 、GB/T 457—2008 、T/ZACA 040-2022
电导率	ASTM F390-2011、 DB32/T 4027-2021
比热容	ASTM E1269-2011、GB/T 19466.4-2016

附录 A

(资料性)

高导热膜用石墨烯材料优化实践案例

A.1 与其他碳材料复合

已有文献报道可添加碳纤维、碳纳米管、石墨烯量子点、葡萄糖、维生素 C、聚酰亚胺、聚多巴胺和聚苯胺等。但若添加过量，也会成为声子散射点，影响导热膜的热学性能。

—— 碳纳米管的加入不但可以作为碳源，还可以在热处理过程中起到导气的作用，避免鼓泡。

—— 适量的石墨烯量子点在高温修复时可作为外部碳源修复石墨烯膜中的空位缺陷。

—— 有研究以氧化石墨烯和纳米沥青颗粒成膜形成更为致密的复合前驱体，纳米沥青颗粒具有良好的填补缺陷功能，可有效改善石墨烯的导热通路，提高导热效率。

A.2 添加其他二位碳材料

可在氧化石墨烯分散液中加入适量短切碳纤维、碳纳米管，提高成膜性。利用纤维亲水性、良好成膜取向性及与石墨烯吸附作用，降低石墨烯间团聚现象，带动石墨烯取向化成膜。

A.3 添加其他纳米材料

有相关专利显示，通过二胺类有机物水溶液加入氧化石墨烯分散液得到层键键合二胺类有机物的氧化石墨烯薄膜，进而进行缺陷修复和压延，得到高拉伸强度的石墨烯导热膜。

A.4 大小片径搭配

理论上，大片径石墨烯材料声子自由程较长，有利于导热性能；但实际中，大片径间的连通性和紧凑性相对较差，需要一定比例的小片径相互配合，填补相邻大片径之间的空隙。高温修复时形成连贯紧凑的大片径，提高声子自由程和导热性能。

A.5 试剂预处理

先用基团结合剂对 GO 进行基团处理，完成有效分散；再用改性剂对基团修复，在控制浆料分散的均匀性和粘度适用性的同时，实现高固含量浆料的制备，有效解决高固含量浆料粘度高难处理、低固含量密度低成模性差的问题。

A.6 调节 pH 值

碱性条件下，GO 纳米片 Zeta 电位的绝对值较高，GO 表面带电电荷增多，增加了单层 GO 纳米片的亲水性，GO 悬浮液相对稳定，相邻纳米片之间的静电排斥力较大，不易形成褶皱结构。

A.7 热还原与化学还原相结合

在还原阶段使用化学还原剂（HI、VC 等）优先去除表面官能团，减少后续热处理过程中气体快速产生造成的层间破裂，有利于提升后续热还原效率。

A.8 选择保护气氛

有研究表明，氮气和氢气比氩气更有利于石墨烯材料表面官能团的还原。

A.9 施加微正压

在高温石墨化过程中施加一定微正压力，可提高石墨烯片取向度，减少石墨烯膜内的褶皱数量，得到热学性能和力学性能均优异的石墨烯导热膜。但过高的压力虽然减少了褶皱数量，会导致拉伸性能降低，易出现应力硬化现象。

A.10 卷膜（卷对卷）制造工艺

卷膜工艺（又称为卷对卷工艺）是指石墨烯膜在制备全流程中以连续卷材的形式存在，并以卷膜成品交货。卷膜工艺具有以下特点：

- 提高自动化程度：减少了片材工艺中切片、叠片等人工环节，便于自动化控制；
- 提升产品一致性：制备过程中石墨烯膜以连续整膜存在，工艺条件一致性可控，保障了成品膜的一致性；
- 更适合后端模切：卷膜更适合于后端的模切，减少了模切造成的原材料和辅材浪费，降低了生产成本。

参考文献

- [1]ASTM D374-2013固体电工绝缘材料厚度试验方法检验
- [2]ASTM D792-2013用替换法测量塑料密度和比重的试验方法检验
- [3]ASTM E1269-2011用差动扫描热法测定特殊热容量的试验方法测量
- [4]ASTM E1461-2013用闪光法测定固体热扩散率的试验方法
- [5]ASTM F390-2011用共线四探针法测定薄膜电阻的试验方法
- [6]ISO 5626-1993纸 耐折度的测定方法
- [7]GB/T 457—2008 纸和纸板耐折度的测定
- [8]GB/T 1040.1-2018塑料拉伸性能的测定试验方法测试
- [9]GB/T 10247-2008 粘度测量方法
- [10]GB/T 11165-2005 实验室pH计
- [11]GB/T 19466.4-2016 塑料 差示扫描量热法(DSC) 第4部分:比热容的测定
- [12]GB/T 19500-2004 X射线光电子能谱分析方法通则
- [13]GB/T 35418-2017 纳米技术 碳纳米管中杂质元素的测定 电感耦合等离子体质谱法
- [14]GB/T 36065-2018 纳米技术 碳纳米管无定形碳、灰分和挥发物的分析 热重法
- [15]GB/T 38114-2019 纳米技术 石墨烯材料表面含氧官能团的定量分析 化学滴定法
- [16]DB13/T 2768.1-2018 石墨烯粉体材料检验方法 第一部分:灰分的测定
- [17]DB13/T 2768.5-2018石墨烯粉体材料检测方法 第5部分:热扩散系数的测定 闪光法
- [18]DB13/T 5025.1-2019 石墨烯-碳纳米管复合导电浆料测定方法 第1部分:固含量的测定
- [19]DB32/T 4027-2021 石墨烯粉体电导率测定动态四探针法
- [20]DB51/T 2434-2017 材料热导率和热扩散系数的瞬态测量—脉冲法
- [21]T/CSTM 00340-2020石墨烯粉体材料中的碳、氢、氧、氮、硫元素含量的测定方法 元素分析仪法
- [22]T/CGIA 012-2019石墨烯材料中金属元素含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱
- [23]T/GDASE 0006—2020 散热膜热辐射系数和导热系数的测定
- [24]T/GDASE 0009-2020 石墨烯中碳氢氧氮硫含量的测定
- [25]T/ZACA 040-2022 柔性显示模组弯折性能实验方法
- [26] 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):2. DOI: CNKI: SUN:JSTB.0.2019-12-116.
- [27] 王德平. 无机材料结构与性能[M]. 上海:同济大学出版社, 2015.
- [28] 龙毅. 材料物理性能[M]. 长沙:中南大学出版社, 2009.
- [29] 陈骥. 氧化石墨烯的制备及结构控制[D]. 北京:清华大学, 2016.
- [30]郭建强,李炯利,梁佳丰,等. 氧化石墨烯的化学还原方法与机理研究进展[J]. 材料工程, 2020, 48(7):12. DOI:10.11868/j.issn.1001-4381.2019.000915.
- [31] 冯林敏. 氧化石墨烯制备石墨膜及其导热性能研究[D]黑龙江:哈尔滨工业大学, 2015.
- [32]侯若男,彭同江,孙红娟,等. 热还原温度对氧化石墨烯电阻-温度特性的影响[J]. 人工晶体学报, 2014, 43(10):8. DOI:CNKI:SUN:RGJT.0.2014-10-044.
- [33] 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]. 华南理工大学 [2024-04-16]. DOI:CNKI:CDMD:2.1018.872702.

- [34] 吴慧. 基于pH值的氧化石墨烯的性质调控与还原过程研究[D]. 天津大学, 2013. DOI: 10. 7666/d. D439328.
- [35] 赵闯. 化学还原氧化石墨烯及其复合物的制备和应用研究[D]. 河南大学, 2013. DOI: 10. 7666/d. D371392.
- [36] 李闯, 蔡理, 李伟伟, 等. 水合肼还原的氧化石墨烯吸附NO₂的实验研究[J]. 物理学报, 2019.
- [37] 汪宪帅, 侯丹丹, 刘钦甫, 等. 维生素C温和还原氧化石墨烯及表征[J]. 炭素技术, 2018, 37(4): 6. DOI:10. 14078/j. cnki. 1001-3741. 2018. 04. 008.
- [38] 江陆洋, 李昊亮, 吴限, 等. 石墨烯量子点用于修复石墨烯结构缺陷及其薄膜导热性能研究[J]. 上海理工大学学报, 2020, 42(2):9. DOI:CNKI:SUN:HDGY. 0. 2020-02-010.
- [39] 李泓江. 氧化石墨烯与氮掺杂碳量子点水氧化反应的机理研究[D]. 大连理工大学 [2024-04-16].
- [40] 曾旭, 朱彬彬, 邱伟, 等. 褶皱氧化石墨烯的制备与应用研究进展[J]. 新型炭材料, 2022(002):037.
- [41] 王君, 刘锦辉, 范德松. 高温还原氧化石墨烯膜及其导热性能[J]. 工程热物理学报, 2020, 41(1):6. DOI:CNKI:SUN:GCRB. 0. 2020-01-026.
- [42] 宋厚甫, 康飞宇. 石墨烯导热研究进展[J]. 物理化学学报, 2022(038-001).
- [43] Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes[J]. Berber S, Kwon Y K, Tomanek D. Physical review letters, 2000, 84(20):4613-4616.
- [44] Effect of grain boundaries on thermal transport in graphene[J]. Serov A Y, Ong Z, Pop E. Applied Physics Letters, 2013, 102(3):33104.
- [45] Phonon transport in nanowires coated with an amorphous material: An atomistic Green's function approach[J]. Mingo N, Yang L. Physical Review B, 2003, 68(24).
- [46] Tailoring the Thermal and Mechanical Properties of Graphene Film by Structure Engineering, Johan Liu, Small 2018, 1801346
- [47] Scalable production of thick graphene films for next generation thermal management applications. Carbon 167 (2020) 270e2
- [48] Large-Area Freestanding Graphene Paper for Superior Thermal Management, Adv. Mater. 2014, 26, 4521 - 4526
-