

纤维素基导热复合材料的制备及性能研究

裴 凯 田晓慧* 孙金煜 元以中

(华东理工大学材料科学与工程学院,上海 2000237)

摘 要 使用湿法球磨方式制备了具有良好面内晶体结构、官能化的六方氮化硼纳米片(a-h-BNNS)。采用真空抽滤,并辅以热压成型的方式制备出以 a-h-BNNS 为导热填料、纤维素纳米纤维(CNF)为基体的高导热复合材料。热压处理使得复合材料中 a-h-BNNS 的连接更为紧密,从而构建出良好的导热通路,提高面内热导率(TC)。热压处理过的复合材料,a-h-BNNS 添加量为 10%(wt,质量分数)时,复合材料面内 TC 比未经处理的复合材料增加约 1 倍。当 a-h-BNNS 添加量为 30%时,复合材料的面内 TC 可达 6.67 W/(m·K)。继续提高 a-h-BNNS 添加量,复合材料的力学性能下降较为明显,而面内 TC 持续上升。这种具有良好柔韧性的高导热复合材料有望应用于高功率和可折叠电子设备中。

关键词 复合材料,六方氮化硼,热导率,纤维素纳米纤维,热压处理

中图分类号 TB332

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)05-0222-05

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.050

Preparation and property of cellulose-based thermal conductive composite material

Pei Kai Tian Xiaohui Sun Jinyu Yuan Yizhong

(School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract Hexagonal boron nitride nanosheets (a-h-BNNS) functionalized with good in-plane crystal structure were prepared by wet ball milling. Vacuum suction filtration and hot-pressing treatment were used to prepare a high thermal conductive composite material with a-h-BNNS as the thermal conductive filler and cellulose nanofiber (CNF) as the matrix. The hot-pressing treatment made the a-h-BNNS link tightly in the composite, thereby building a good thermal conduction path and improving the in-plane thermal conductivity (TC). When the hot-pressed composite material had an a-h-BNNS mass fraction of 10%, the in-plane TC of the material was approximately doubled compared to that of the untreated material. When the mass fraction of a-h-BNNS was 30%, the in-plane TC can reach 6.67 W/(m·K). However, as the mass fraction of a-h-BNNS continued to increase, the mechanical properties decreased significantly, and the in-plane TC continued to increase. This highly thermally conductive material with good flexibility was expected to be used in high power and foldable electronic devices.

Key words composite material, h-BN, thermal conductivity, cellulose nanofiber, hot-pressing treatment

近年来,电子信息技术的发展日新月异,电子产品也快速向小型化、高速化和大功率化的方向发展。高度集成的电子元器件在实现高工作效率的同时,不可避免地产生大量的热,这些热若不能及时散出而积累在工作环境中,会导致电子元器件出现热故障或降低使用寿命^[1-3],因此解决散热问题迫在眉

睫^[4-5]。目前国内外科研工作者多使用二氧化硅(SiO₂)^[6]、氧化铝(Al₂O₃)^[7]、石墨烯(C)^[8]、碳化硅(SiC)^[9]或氮化铝(AlN)^[10]等无机(陶瓷)材料作为散热复合材料的导热填料,以解决散热问题。

目前,提高材料热导率的研究大多集中在改善传热路径上^[11],但这一过程往往需要通过添加大量

收稿日期:2020-01-13;修回日期:2021-02-02

作者简介:裴凯(1993-),男,硕士研究生,主要研究方向为导热复合材料。

通讯作者:田晓慧(1963-),男,教授,主要研究方向为天然材料的改性,E-mail:tianxh@263.net。

昂贵的高导热填料来实现。如果能获得一种在低含量导热填料下也能形成良好导热路径的复合材料,将极大节约导热成本。六方氮化硼纳米片(h-BNNS)作为与石墨烯结构类似的二维材料^[12-13],具有介电常数低、热稳定性强、电绝缘性好、热导率高^[14-15]等优点,且具有取向依赖性^[16]。h-BNNS薄膜的理论热导率高达 $500\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[17],完全可与金属材料媲美,但纯h-BNNS薄膜非常脆,无法直接应用在实际散热领域中。纤维素纳米纤维(CNF)是一种在自然界中含量丰富、环境友好,且可生物降解的天然大分子^[18]。它能够通过静电排斥和空间位阻效应,提高二维材料在水溶液中的分散能力^[19]。热压工艺^[20]是复合材料成型过程中常用的加工处理工艺,其不仅能让复合材料内部结构变得紧密,而且可缩短材料成型时间。

本研究以CNF作为基体材料,氨基修饰的六方氮化硼纳米片(a-h-BNNS)作为导热填料,采用真空抽滤和平板热压成型的方式制备了高导热、可折叠的复合材料,并对其热性能和力学性能进行研究。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

六方氮化硼粉末(h-BN,粒径 $1\sim 2\mu\text{m}$),上海麦克林生化科技有限公司;尿素(分析纯),上海泰坦科技有限公司;异丙醇(IPA,分析纯),上海泰坦科技有限公司;2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物(TEMPO,分析纯)、溴化钠(NaBr,分析纯),上海笛柏生物科技有限公司;次氯酸钠溶液(活性氯含量=5.2%)、盐酸(分析纯)、无水乙醇(分析纯)、纤维素粉($d=50\mu\text{m}$),上海凌峰化学试剂有限公司。

傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet IS40型),美国Thermo公司;X射线衍射仪(XRD, 18KW/D/max 2550VB),日本理学电机株式会社;高分辨透射电子显微镜(TEM-2100型),日本JEOL公司;激光导热仪(LFA467HyperFlash型),德国耐驰公司;扫描电子显微镜(SEM-1400型),日本JEOL公司;热重分析仪(TG209F1型),德国耐驰公司;电子拉力试验机(EMT-2000型),中国美斯特公司。

1.2 h-BNNS和a-h-BNNS的制备

将市售的h-BN粉末分散在IPA中,超声处理2h,离心收集上清液,烘干收集粉末(即h-BNNS)。Lei等^[21]用h-BN粉末和尿素混合球磨,成功获得了少层的h-BNNS,但是在球磨过程中,h-BN易结

块,导致球磨不充分,浪费能源。本研究改进了球磨工艺:添加水作为分散剂,水的润湿作用使糊状尿素和h-BN混合物紧密包裹住玛瑙磨球,提升研磨效率,降低能源消耗。收集的h-BNNS、尿素和水按质量比1:30:10混合,在氮气气氛下的行星球磨机内以300r/min球磨16h;然后将球磨后所得的白色样品在去离子水中透析7d,除去多余的尿素,得到a-h-BNNS的水分散体;再将水分散体冷冻干燥,即获得粉末状的a-h-BNNS。

1.3 CNF的制备

称取干重为1g的市售纤维素粉,加入100mL去离子水,在磁力搅拌器上以300r/min搅拌分散10min,形成质量分数为1%的浆料;依次加入0.1g NaBr和0.016g TEMPO,并逐滴加入15mL次氯酸钠溶液;再使用1mol/L盐酸将混合溶液pH调节至10.5~11之间,同时使用pH计监测溶液的pH;随着氧化反应的进行,溶液pH下降,然后使用0.5mol/L NaOH溶液调节混合溶液 $\text{pH}=10\pm 0.2$;当pH的变化在15min内保持 ± 0.1 时,判定反应结束;然后加入5mL无水乙醇终止反应;反应后的混合溶液在离心机中以5000r/min处理10min,倒去上清液,离心3~4次直至溶液pH至中性;收集离心管中沉淀的浆料,使用超声波细胞粉碎机(变幅杆直径为6mm,功率为450W)对浆料进行进一步超声处理30min;然后再放入离心机中以5000r/min离心处理5min,收集上层悬浮液,置于4℃冰箱储存储备用。

1.4 a-h-BNNS/CNF复合材料的制备

称取5份50mL的CNF水溶液(其中CNF质量为0.5g),向其中分别加入0g、0.025g、0.05g、0.1g和0.15g的a-h-BNNS粉末(即a-h-BNNS的质量分数依次为0%、5%、10%、20%和30%);超声分散5min,得到a-h-BNNS/CNF的水分散液;然后,使用直径5cm、孔径 $0.25\mu\text{m}$ 的过滤膜对分散均匀的混合液进行真空抽滤;将湿a-h-BNNS/CNF膜揭下后,用聚四氟乙烯的平板夹住,放入平板硫化机进行热压处理(80°C , 20MPa, 20min),热压处理后冷却至室温,开模,获得最终需要的a-h-BNNS/CNF复合材料。

1.5 测试与表征

用傅里叶红外光谱仪分析样品的表面官能团,采用溴化钾压片法,分辨率为 4cm^{-1} ,扫描次数为32次,扫描范围为 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 。用X射线衍射

仪观察 h-BN 修饰前后复合材料晶型的变化。用高分辨透射电子显微镜观察样品的微观形貌和晶体尺寸。利用激光导热仪测定复合材料的导热系数。用扫描电子显微镜观察复合材料断面微观结构,通过液氮淬断,并对断面表面喷金处理。采用热重分析仪测试复合材料的热稳定性,测试温度为 25~350℃,升温速率为 10℃/min,氮气氛围。利用电子拉力试验机测量复合材料的抗拉强度。

2 结果与讨论

2.1 h-BN 改性效果分析

图 1 为 h-BN 和 a-h-BNNS 的 FT-IR 谱图,由图可见,改性后的 a-h-BNNS 在 3346cm^{-1} 和 3441cm^{-1} 处出现特征吸收峰,经分析为 N—H 的伸缩振动峰,而未处理的 h-BN 则没有该特征峰。这说明氨基已经成功修饰在 a-h-BNNS 表面。

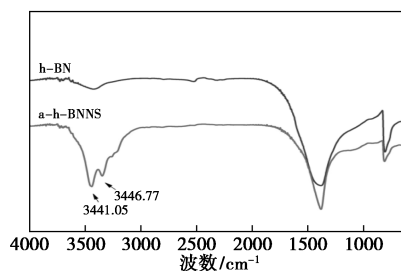


图 1 h-BN 和 a-h-BNNS 的 FT-IR 谱图

h-BN 因为粒径大、比表面能高、与水的相容性差,所以很难在水中稳定悬浮。图 2 为不同类型氮化硼在水中的分散情况,由图可以看出,在静置两周之后,h-BN 几乎全部沉积到容器底部;h-BNNS 大部分沉积到底部,少部分悬浮在上清液中。而本研究制备的 a-h-BNNS 水分散液,不仅浓度高,而且在静置两周之后依旧保持着良好的分散性。这是因为 a-h-BNNS 的层数少、粒径小,且表面的氨基跟水分子之间能形成氢键作用,极大地改善了其在水中的分散性能。

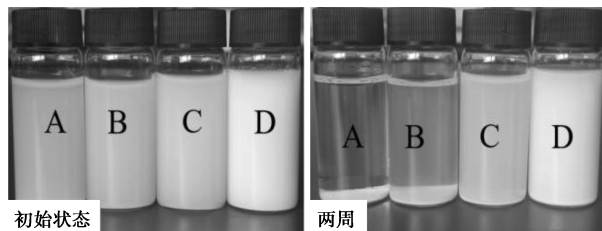


图 2 不同类型氮化硼在水中的分散情况

[(a) h-BN; (B) h-BNNS(5mg/mL); (C) a-h-BNNS(5mg/mL); (D) a-h-BNNS(10mg/mL)]

2.2 a-h-BNNS 的微观形貌分析

图 3 为 h-BN 和 a-h-BNNS 的 TEM 图,由图 3(a)和(b)可见,a-h-BNNS 的层数明显比 h-BN 变少,整体透明度显著提高。从图 3(c)和(d)中可以直观地观察到氮化硼纳米片的层数,分别是 4 层和 6 层。单层氮化硼之间的层间距离是 0.33nm,预计剥离过后的 a-h-BNNS 的厚度在 1~3nm 之间,粒径大约为 200nm,符合纳米材料的尺寸要求。

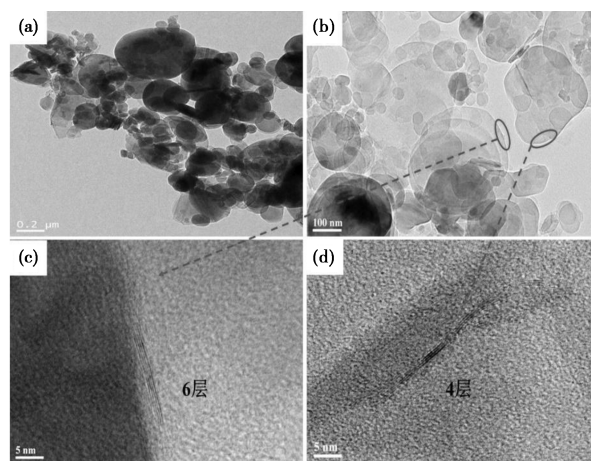


图 3 h-BN 和 a-h-BNNS 的 TEM 图

[(a) h-BN; (b) a-h-BNNS; (c)、(d) a-h-BNNS 边缘放大图]

2.3 a-h-BNNS 的晶体结构分析

图 4 为 h-BN 和 a-h-BNNS 的 XRD 谱图,从图中可以看出,h-BN 和 a-h-BNNS 具有很显著的特征峰,且特征峰峰位相同,对应图中(002)、(100)、(101)、(102)、(004)面;a-h-BNNS 与 h-BN 相比没有出现新峰,也没有旧峰消失,峰位没有发生变化。这说明 a-h-BNNS 和 h-BN 的晶型相同,剥离过程没有改变晶体晶型。

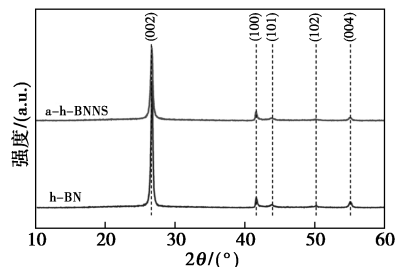


图 4 h-BN 和 a-h-BNNS 的 XRD 谱图

2.4 复合材料(a-h-BNNS/CNF)的透明度和柔性分析

表 1 为复合材料的透明度和折叠性参数,从表中可以看出,随着 a-h-BNNS 含量的增加,膜的透明度虽有所降低,但仍然有着良好的透明性。这表明,

a-h-BNNS 的层数少,在成膜过程中不会发生明显的团聚现象,且能在复合材料膜中均匀分散,使复合材料具有良好的透明性。在 a-h-BNNS 含量达 20% 时,该复合材料依旧保持着良好的柔韧性,可以轻松折叠弯曲。但当 a-h-BNNS 含量继续增加到 30% 时,复合材料表现出一些脆性。

表 1 复合材料的透明度和折叠性

a-h-BNNS 的质量分数/%	透光率/%	柔韧性
10	83	可弯折
20	71	可弯折
30	55	可弯曲不可折叠

2.5 复合材料的 SEM 分析

对比采用自然成型方式的复合材料薄膜的断面和采用热压成型方式的复合材料薄膜的断面(图 5),可以看到,这两种复合材料薄膜的断面都呈现出一种层层堆叠的结构,这种层状结构有利于 a-h-BNNS 在复合材料中的取向排列,从而形成良好的导热通路。且热压成型的复合材料薄膜断面[图 5(b)]与自然成型的复合材料薄膜断面[图 5(a)]相比,层间更为紧密,孔洞的数量和尺寸也小很多。这种更为紧密的结构既提升了 a-h-BNNS 在复合材料中相互连接的比例,又减少了 a-h-BNNS 和基质之间的界面距离,降低了界面热阻。这表明,热压处理的方式有利于复合材料内热的传输。

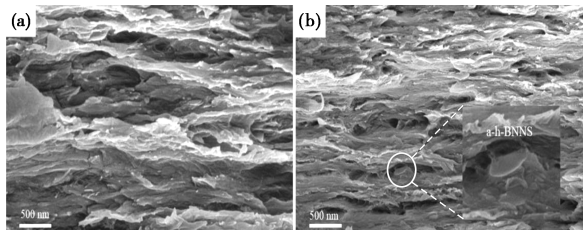


图 5 a-h-BNNS 含量为 20% 的复合材料断面 SEM 图
[(a)自然成型;(b)热压成型]

2.6 复合材料的热导率分析

复合材料的热导率如图 6 所示,从图中可以看

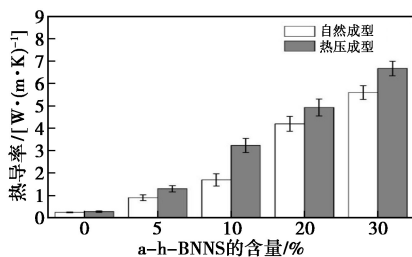


图 6 复合材料的热导率

出,在相同 a-h-BNNS 含量下,采用热压成型方式的复合材料比自然成膜形成的复合材料具有更高的热导率。尤其是在 a-h-BNNS 含量为 10% 的条件下,采用热压方式的复合材料的热导率比自然成膜的复合材料约高 1 倍。在 a-h-BNNS 含量为 30% 时,复合材料的热导率高达 $6.67 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,是纯 CNF 的 26 倍。

2.7 复合材料的热性能分析

复合材料在氮气氛围下的热失重曲线如图 7 所示,从图中可以看出,3 个样品的 TG 曲线的趋势一致,说明添加 a-h-BNNS 的量和不同的成膜方式并不影响基体本身的热分解机制。复合材料失重 40% 时,添加 a-h-BNNS 的复合材料要比纯 CNF 薄膜的分解温度略高。在相同 a-h-BNNS 含量下,采取热压成型方式的复合材料比自然成型的复合材料分解温度略高,这是由于热压处理提高了复合材料的导热性能,使得加热过程中复合材料中积累的热量更易散发出去,从而导致需要更高的温度来让复合材料分解。

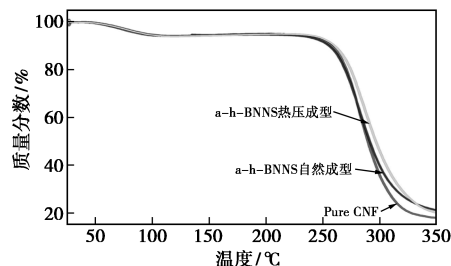


图 7 复合材料的 TG 曲线

2.8 复合材料的力学性能分析

图 8 为采用自然成型和热压成型方式制备的复合材料在不同导热填料含量下的抗拉强度测试,由图可见,对于 a-h-BNNS/CNF 复合材料,随着导热填料 a-h-BNNS 含量的增加,采用自然成型和热压成型的两种复合材料薄膜的抗拉强度均呈现先增大后减小的现象。另外,在相同 a-h-BNNS 含量下,采用热压成型方式的复合材料比采用自然成型方式的

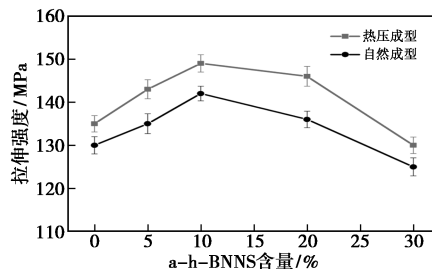


图 8 复合材料的抗拉强度

复合材料有着更高的抗拉强度。这表明,采用热压处理的方式能让复合材料获得更好的力学性能。

3 结论

(1)利用湿法球磨的方式可以成功剥离 h-BN,并能同时对其表面进行修饰。剥离与修饰过程中没有改变 h-BN 的晶型;经尿素改性修饰后的 a-h-BNNS 在水中能更稳定地均匀分散。

(2)复合材料的特殊层状堆叠结构,使得利用热压成型方式可显著提高复合材料的热导率。当 a-h-BNNS 含量为 10%时,提升的效果最为显著;在 a-h-BNNS 含量为 30%时,复合材料的导热系数可达 $6.67\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,比纯 CNF 提高了约 26 倍。

(3)采用热压成型的方式可进一步提升复合材料的抗拉强度,改善该材料的力学性能。这种复合材料的制备过程简单,方法清洁环保。且制备的材料有望在未来应用于柔性电子设备的散热器件中。

参考文献

- [1] Zhu B L, Wang J, Zheng H, et al. Thermal conductivity and dielectric properties of immiscible LDPE/epoxy blend filled with hybrid filler consisting of HGM and nitride particle[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 701: 499-507.
- [2] Park J J, Taya M. Design of thermal interface material with high thermal conductivity and measurement apparatus[J]. Journal of Electronic Packaging, Transactions of the ASME, 2006, 128(1): 46-52.
- [3] Zhang X, Xiang H. A fast meshless method based on proper orthogonal decomposition for the transient heat conduction problems[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2015, 84: 729-739.
- [4] Liu F B. A modified genetic algorithm for solving the inverse heat transfer problem of estimating plan heat source[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2008, 51(15-16): 3745-3752.
- [5] Moore A L, Shi L. Emerging challenges and materials for thermal management of electronics[J]. Materials Today, 2014, 17(4): - .
- [6] Liu T Y, Hu P, Qian H, et al. Investigation of viscosity of SiO_2 heat transfer oil nanofluid[J]. Kung Cheng Je Wu Li Hsueh Pao/Journal of Engineering Thermophysics, 2016, 37(1): 25-28.
- [7] Ding P, Li J, Zhang J, et al. Influence of particle size and morphology of Al_2O_3 on thermal conductive property of nylon-6 composites[J]. Gongneng Cailiao/Journal of Functional Materials, 2015, 46(11): 11065-11068.
- [8] Shahil K M F, Balandin A A. Thermal properties of graphene and multilayer graphene: applications in thermal interface materials[J]. Solid State Communications, 2012, 152(15): 1331-1340.
- [9] Wu J F, Liu M, Xu X H, et al. Preparation and performance of Si_3N_4 - SiC solar heat-absorbing ceramics[J]. Wuhan Ligong Daxue Xuebao/Journal of Wuhan University of Technology, 2013, 35(3): 1-6.
- [10] Shanmugan S, Norazlina M S, Mutharasu D. Thermal transient analysis of LED using carbon doped AlN film deposited on metal substrate as heat sink[J]. Optical and Quantum Electronics, 2014, 47(5): 1245-1253.
- [11] Cheng X T, Wang W H, Liu X G. Optimization of heat transfer and heat-work conversion based on generalized heat transfer law[J]. Science China Technological Sciences, 2012, 55(10): 2847-2855.
- [12] Fu L, Fu L, Sun Y, et al. Direct growth of $\text{mos}_2/\text{h-bn}$ heterostructures via a sulfide-resistant alloy[J]. ACS Nano, 2016, 10(2): 2063-2070.
- [13] Yu Z G, Zhang Y W. Electronic properties of mutually embedded h-BN and graphene: a first principles study[J]. Chemical Physics Letters, 2016, 666: 33-37.
- [14] Yung K C, Liem H. Enhanced thermal conductivity of boron nitride epoxy-matrix composite through multi-modal particle size mixing[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106(6): 3587-3591.
- [15] 吴唯. h-BN 与 Al_2O_3 复配填充共聚甲醛导热材料的制备及性能[J]. 华东理工大学学报: 自然科学版, 2019, 45(3): 419-423.
- [16] Zhang H. Ultrathin two-dimensional nanomaterials[J]. ACS Nano, 2015, 9(10): 9451-9469.
- [17] 张惠娟, 王涛, 孟维晓, 等. 氮化硼填充导热绝缘塑料的研究及应用[J]. 塑料工业, 2019, 47(6): 22-26.
- [18] Huang H, Liu Y, Ma C, et al. Research progress in the application of cellulose and its derivatives[J]. Cailiao Daobao/Materials Review, 2016, 30(11): 75-82.
- [19] Li Y, Zhu H, Shen F, et al. Nanocellulose as green dispersant for two-dimensional energy materials[J]. Nano Energy, 2015, 13: 346-354.
- [20] Zhong B, Zhao G L, Huang X X, et al. Microstructure and mechanical properties of ZTA/BN machinable ceramics fabricated by reactive hot pressing[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35(2): 641-649.
- [21] Lei W, Mochalin V N, Liu D, et al. Boron nitride colloidal solutions, ultralight aerogels and freestanding membranes through one-step exfoliation and functionalization[J]. Nat Commun, 2015, 6: 8849.