

## 科研与开发

# 氮化硼/蚕丝导热复合材料的制备及其性能研究

侯文轩<sup>1,2</sup>, 吕喆<sup>1,2</sup>, 刘香兰<sup>1\*</sup>, 张献<sup>1</sup>, 官艺<sup>1</sup>, 田兴友<sup>1</sup>

(1. 中国科学院合肥物质科学研究院固体物理研究所, 中国科学院光伏与节能材料重点实验室, 安徽合肥 230031; 2. 中国科学技术大学, 安徽合肥 230026)

**摘要:**针对传统导热材料基体难以自然降解的问题,选择更加环保的蚕丝蛋白为基体材料,采用球磨共混-热压成型制备了氮化硼/蚕丝蛋白导热复合材料,考察了复合材料的形貌结构和导热性能。结果表明,氮化硼在复合材料中沿水平方向分布,导致复合材料表现出明显的导热各向异性。复合材料的导热系数随着氮化硼质量分数的增加而提高。当氮化硼质量分数为 50% 时,复合材料的水平方向导热系数为 12.42 W/(m·K),垂直方向导热系数为 0.41 W/(m·K)。红外热成像结果表明,氮化硼/蚕丝蛋白复合材料具有优异的传热性能。

**关键词:**蚕丝蛋白;氮化硼;各向异性;导热系数

中图分类号:TB332

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)02-0122-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.02.025

## Preparation and properties of boron nitride/silk thermal conductive composites

HOU Wen-xuan<sup>1,2</sup>, LV Zhe<sup>1,2</sup>, LIU Xiang-lan<sup>1\*</sup>, ZHANG Xian<sup>1</sup>, GONG Yi<sup>1</sup>, TIAN Xing-you<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Photovoltaic and Energy Conservation Materials, Solid State Physics Research Center,

Hefei Institute of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;

2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** Aiming at the problem that the matrixes of traditional thermal conductive materials are difficult to degrade naturally, a more environmentally friendly silk protein is selected as the matrix material and boron nitride/silk protein thermal conductive composites are prepared by means of ball milling-hot pressing. The morphology, structure and thermal conductivity of the composites are studied. It is shown that the composites exhibit obvious anisotropy of thermal conductivity because h-BN distributes horizontally in the composites. With increasing h-BN content, the thermal conductivity of the composites increases. As h-BN content is 50%, the thermal conductivity of composite reaches 12.42 W/(m·K) in horizontal direction and 0.41 W/(m·K) in perpendicular direction. Infrared thermal imaging results show that the composites have excellent heat transfer performance.

**Key words:** silk protein; boron nitride; anisotropy; thermal conductivity

随着电子设备朝着小型化、集成化和多功能化发展,高密度的集成电路使设备的产热量急剧增加,严重影响了电子设备的可靠性<sup>[1-2]</sup>。如何有效地提高设备的散热性能成为一个亟待解决的问题<sup>[3-4]</sup>。聚合物材料具有可加工性强、质量轻和电绝缘等性能而受到人们的广泛关注<sup>[5]</sup>。但是,聚合物的本征导热系数较低,仅 0.1~0.5 W/(m·K)<sup>[6]</sup>。因此,科研人员提出了向聚合物基体中掺杂高导热性能的导热填料如六方氮化硼、氮化铝、石墨烯等制备导热复合材料<sup>[7-10]</sup>。六方氮化硼由于其高导热系数[约 600 W/(m·K)]以及电绝缘特性,被广泛地应用于

制备导热复合材料<sup>[11-14]</sup>。

大量应用于制备复合材料的合成聚合物难以自然降解,其产生的电子废物对环境的影响也越来越严重<sup>[15]</sup>。寻找新型环保的基体材料也显得越来越重要。丝蛋白作为一种生物质基材料,不仅能够自然降解,同时来源广泛,如蚕丝、蛛丝等。同时,蚕丝中的 $\beta$ -sheet 纳米晶的存在使蚕丝具有优异的机械性能<sup>[16]</sup>。

笔者使用球磨法将蚕丝蛋白粉和氮化硼粉末混合均匀,然后利用热压成型工艺压制成型,制备了具有导热各向异性的新型导热材料,并对其形貌结构

收稿日期:2021-03-09;修回日期:2021-12-08

基金项目:国家重点研发计划(2017YFB0406200);中国科学院科学服务网络计划重点项目(KFJ-STB-ZDTP-069);安徽自然科学基金(1808085QE160)

作者简介:侯文轩(1995-),男,硕士研究生,研究方向为蚕丝基导热复合材料的制备及其性能研究,xue6766168@qq.com;刘香兰(1981-),女,博士,副研究员,研究方向为有机无机纳米复合材料,通讯联系人,xlliu@issp.ac.cn。

和性能进行了表征分析。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料与仪器

蚕丝蛋白粉(SP,平均粒径为 $5\ \mu\text{m}$ ),大连美仑生物技术有限公司生产;六方氮化硼(平均尺寸为 $15\ \mu\text{m}$ ),丹东日进科技有限公司生产。

行星式齿轮球磨机,南京南大仪器有限公司生产;热压机,R32212017型,武汉启恩科技发展有限公司生产。

### 1.2 氮化硼/蚕丝蛋白导热复合材料的合成

首先,按质量比称取氮化硼和蚕丝蛋白粉,氮化硼的质量分数分别为0、10%、20%、30%、40%和50%,分别记作SP、SPBN10、SPBN20、SPBN30、SPBN40和SPBN50。将氮化硼和蚕丝蛋白粉末混合物以转速 $521\ \text{r}/\text{min}$ 球磨混合3 h,每90 min休息30 min。

将混合粉末添加到模具,用热压机热压成块,温度为 $150^\circ\text{C}$ ,时间为1 h。

### 1.3 性能表征与结构分析

场发射扫描电子显微镜,Sirion 200型,美国FEI公司生产;X射线衍射仪,Rigaku Smartlab 9 kW型,日本理学株式会社生产;Hotdisk热常数分析仪,TPS2200型;热成像分析仪,FOTRIC-227s型。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合材料的形貌

复合材料的断面SEM图如图1所示。

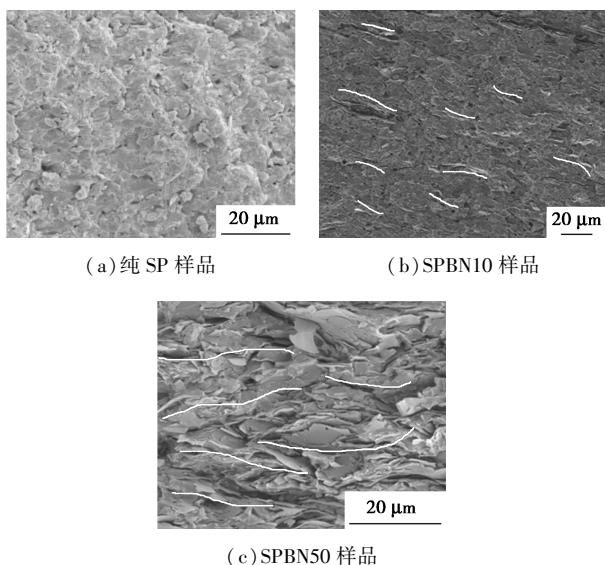


图1 复合材料的断面SEM图

从图1(a)中可以看出,在压力和高温的作用下,蚕丝蛋白粉相互粘合形成结构紧密的整体。当加入h-BN后,h-BN均匀地分散在复合材料中。从图1(b)中可以看出,当h-BN质量分数仅为10%时,h-BN零散地分散在蚕丝蛋白基体中,并且大都沿着相同的方向排列。随着h-BN质量分数的增加,复合材料中的氮化硼逐渐相互连接起来,形成部分短程的链状结构。当h-BN质量分数为50%时,h-BN在材料内部形成了许多连续的导热链段,这对于SPBN复合材料导热系数的提升具有重要的意义。

### 2.2 氮化硼在复合材料中的取向分布

h-BN是一种典型的二维导热填料,热压过程中在自上而下的压力作用下,h-BN会倾向于沿水平方向排列。XRD常被用来表征h-BN的取向程度,在这里引入取向度 $\beta$ ,其计算式为:

$$\beta = I_{(002)} / I_{(100)}$$

式中: $I_{(002)}$ 和 $I_{(100)}$ 分别为六方氮化硼(002)晶面和(100)晶面衍射峰峰值<sup>[17]</sup>。

对复合材料及其各组分进行XRD测试,结果如图2所示。

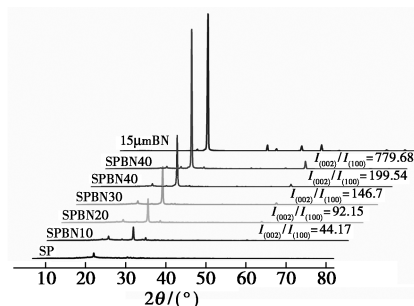


图2 SP、BN和SPBN复合材料的XRD图

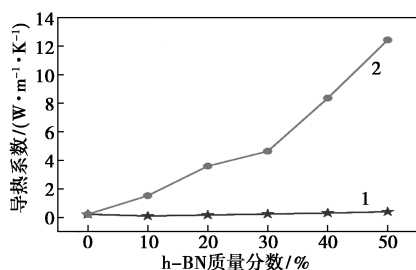
在氮化硼的XRD图像中可以清楚的观察到 $26.81^\circ$ 、 $41.67^\circ$ 、 $50.18^\circ$ 和 $55.17^\circ$ 衍射峰,分别对应六方氮化硼的(002)、(100)、(102)和(004)晶面,表明氮化硼保持完整的六方晶体结构<sup>[18]</sup>。由图2可知,随着复合材料内氮化硼质量分数的增加,(002)衍射峰强度和取向度 $\beta$ 也不断增大,说明氮化硼在材料内部的堆叠程度和取向度在不断提高,说明氮化硼在压力的作用下明显的沿水平方向排列<sup>[19]</sup>。

### 2.3 复合材料的导热性能分析

2.3.1 氮化硼质量分数对复合材料导热系数的影响

SPBN复合材料的面内和贯穿面导热系数随氮化硼质量分数的变化趋势如图3所示。由图3可

知,SPBN 复合材料的导热系数表现出明显的各向异性,水平(面内)方向上的导热系数( $K_{//}$ )远大于垂直(贯穿面)方向上的导热系数( $K$ )。当氮化硼质量分数达到 50%时, $K_{//}$ 达到了  $12.42 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,而  $K$  仅仅只有  $0.41 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。因为六方氮化硼具有明显的导热各向异性,水平方向的导热系数远大于垂直方向。SPBN 复合材料制备过程中,在压力作用下,氮化硼趋向于沿水平方向排列,所以导致复合材料表现出明显的导热各向异性。根据 SPBN 复合材料的面内导热系数曲线可以观察到,当氮化硼质量分数超过 30%后,对复合材料的导热系数的增强效果明显提升。原因在于氮化硼填料在球磨过程中均匀地分散在蚕丝蛋白粉末中,热压成型后,当氮化硼质量分数较低时,氮化硼孤立地分布在复合材料内。虽然氮化硼对复合材料的导热系数有一定的增强,但增强效果较差。而当氮化硼导热填料的质量分数超过 30%的阈值时,复合材料内的氮化硼与相邻的氮化硼彼此连接,在水平方向上形成较为完善的氮化硼导热网络,这对于复合材料整体导热系数的提升具有重要的意义<sup>[20-21]</sup>。



1—贯穿面导热系数;2—面内导热系数

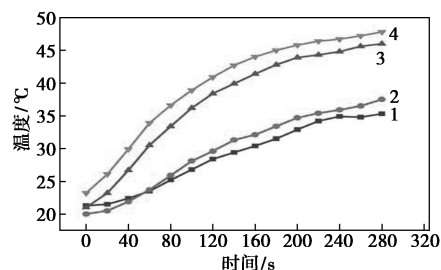
图 3 SPBN 复合材料的导热系数曲线

### 2.3.2 复合材料的实际散热性能分析

通过红外热成像仪测试 SPBN 导热复合材料的实际传热效果。将 SP、SPBN10、SPBN30 和 SPBN50 样品分别打磨成尺寸相同的长方体,垂直摆放在加热台上。氮化硼在复合材料内沿面内方向取向排列,增强了材料在面内方向上的传热速率,通过实时监控复合材料沿面内方向上的温度变化可以有效地评估材料在该方向上的导热性能。

选取样品中心处一点为测试点,每 20 s 记录该点的温度得到了 4 个样品中心处的温度变化曲线,如图 4 所示。由图 4 中可以看出,加热后 SPBN 样品的温度普遍高于 SP 样品,并且该点的温度随着氮化硼质量分数的增加而升高,说明添加氮化硼改善了复合材料的导热性能且增强效果随氮化硼质量

分数的增加而提高。材料达到相同温度所需的时间为:SPBN50 样品 < SPBN30 样品 < SPBN10 样品 < SP 样品。



1—SP;2—SPBN10;3—SPBN30;4—SPBN50

图 4 复合材料中心点温度变化

4 个测试样品在 0、60、180 s 和 300 s 时的热成像图如图 5 所示。通过比较各个样品整体的温度变化可以说明样品的传热能力强弱。根据样品在加热台上的摆放方式,当加热台加热时,热量沿样品由底部向顶部扩散。SP 样品热量主要集中在底部,说明 SP 样品的传热能力弱,无法有效地将温度扩散;而 SPBN 3 个样品可以较为有效地将热量传导到顶部,SPBN50 样品传导速率最快,说明该样品的传热能力最强。

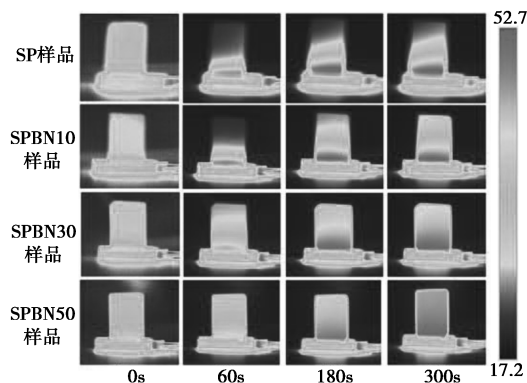


图 5 SPBN 复合材料的热成像图像

## 3 结论

通过球磨混合和热压成型制备了一系列的氮化硼/蚕丝蛋白导热复合材料。复合材料的导热系数表现出明显的各项异性,且随着氮化硼质量分数的增加而提高。当氮化硼质量分数为 50%时,复合材料的水平导热系数为  $12.42 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,垂直方向导热系数为  $0.41 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。SEM 和 XRD 的测试结果证明了氮化硼在水平方向上的取向分布和堆叠;红外热成像仪的测试结果表明,氮化硼/蚕丝蛋白复合材料具有优异的导热性能。

## 参考文献

- [1] Xu X, Chen J, Zhou J, *et al.* Thermal conductivity of polymers and their nanocomposites [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(17):1705544.
- [2] Chen J, Huang X, Zhu Y, *et al.* Cellulose nanofiber supported 3D interconnected BN nanosheets for epoxy nanocomposites with ultra-high thermal management capability[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(5):1604754.
- [3] Shahil K M F, Balandin A A. Graphene-multilayer graphene nanocomposites as highly efficient thermal interface materials[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(2):861-867.
- [4] Moore A L, Shi L. Emerging challenges and materials for thermal management of electronics[J]. *Materials Today*, 2014, 17(4):163-174.
- [5] Han Z, Fina A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review [J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36(7):914-944.
- [6] Kim G H, Lee D, Shanker A, *et al.* High thermal conductivity in amorphous polymer blends by engineered interchain interactions[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(3):295-300.
- [7] Yuan C, Duan B, Li L, *et al.* Thermal conductivity of polymer-based composites with magnetic aligned hexagonal boron nitride platelets [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(23):13000-13006.
- [8] Guo Y, Xu G, Yang X, *et al.* Significantly enhanced and precisely modeled thermal conductivity in polyimide nanocomposites with chemically modified graphene via in situ polymerization and electrospinning-hot press technology [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(12):3004-3015.
- [9] Dang T M L, Kim C Y, Zhang Y, *et al.* Enhanced thermal conductivity of polymer composites via hybrid fillers of anisotropic aluminum nitride whiskers and isotropic spheres[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 114:237-246.
- [10] Zhou B, Luo W, Yang J, *et al.* Thermal conductivity of aligned CNT/polymer composites using mesoscopic simulation [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 90:410-416.
- [11] Lin Z, Liu Y, Raghavan S, *et al.* Magnetic alignment of hexagonal boron nitride platelets in polymer matrix: Toward high performance anisotropic polymer composites for electronic encapsulation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(15):7633-7640.
- [12] Huang Z, Wu, Drummer D, *et al.* Enhanced the thermal conductivity of polydimethylsiloxane via a three-dimensional hybrid boron nitride@silver nanowires thermal network filler[J]. *Polymers (20734360)*, 2021, 13(2):248-248.
- [13] Weng L, Wang H, Zhang X, *et al.* Improved Thermal conductivities of epoxy resins containing surface functionalized BN nanosheets [J]. *Nano*, 2018, 13(11):1850133.
- [14] Jang I, Shin K H, Yang I, *et al.* Enhancement of thermal conductivity of BN/epoxy composite through surface modification with silane coupling agents [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 518:64-72.
- [15] Kiddee P, Naidu R, Wong M H. Electronic waste management approaches: An overview [J]. *Waste Management*, 2013, 33(5):1237-1250.
- [16] Guo C, Li C, Vu H V, *et al.* Thermoplastic moulding of regenerated silk [J]. *Nature Materials*, 2020, 19(1):102-108.
- [17] Wang X, Wu P. Preparation of highly thermally conductive polymer composite at low filler content via a self-assembly process between polystyrene microspheres and boron nitride nanosheets [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(23):19934-19944.
- [18] 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]. *Nature Communications*, 2015, 6(1):8849.
- [19] Zhang X, Zhang J, Xia L, *et al.* Simple and consecutive melt extrusion method to fabricate thermally conductive composites with highly oriented boron nitrides [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(27):22977-22984.
- [20] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, *et al.* Graphene-based composite materials [J]. *Nature*, 2006, 442(7100):282-286.
- [21] Kargar F, Barani Z, Salgado R, *et al.* Thermal percolation threshold and thermal properties of composites with high loading of graphene and boron nitride fillers [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(43):37555-37565. ■

## 默克在中国启动投资倍增计划

1月26日,默克宣布在中国启动投资倍增计划,将于2025年前向其在中国电子科技业务新增投资至少10亿元人民币(约1.3亿欧元)。新增投资将聚焦芯片制造领域,旨在新建和扩建一系列电子材料本地化生产、研发和供应链设施,以积极参与和支持中国当前蓬勃发展的集成电路产业。

默克执行董事会成员兼电子科技业务首席执行官毕康明(Kai Beckmann)认为:“中国的半导体产业和整个电子信息产业正处在一个黄金发展机遇期。材料科学未来在推动中国电子市场推陈出新和助力中国半导体产业做大做强方面将发挥至关重要的作用。”

过去10年间,默克已在华电子材料领域累计投资逾10亿元,主要集中在液晶等显示材料和技术。默克中国总

裁兼电子科技业务董事总经理安高博(Allan Gabor)表示:“事实证明,在中国市场的持续本土化投入已经带来丰厚回报。如今,默克显示材料领域全球约一半的销售收入均来自中国市场。2021年,中国更是一举成为默克电子科技业务全球最大单一销售市场和最大业绩增长贡献者。通过即将启动的加倍投资,默克坚信中国必将成为默克未来极具效率和韧性的增长之地、创新之源。”

默克当前正在上海兴建其在全球范围内覆盖产品最广的默克电子科技中国中心,该中心主要进行各类半导体和显示材料的分析、测试和采样,预计将于2022年夏季建成并投入使用。该中心建成后,默克能为中国本地半导体企业和显示面板厂商提供更为快速和全面的技术服务,以及更多的定制化材料解决方案。(中化新网)