

羟基化氮化硼纳米片/纳米纤维素复合材料制备及其导热性能

张雨 李磊 胡志勋 李生娟 诸英杰

Preparation and thermal conductivity study of hydroxylated boron nitride nanosheets/nanocellulose composite

ZHANG Yu, LI Lei, HU Zhixun, LI Shengjuan, ZHU Yingjie

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240011.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

BN表面改性对BN/环氧树脂复合材料导热性能的影响

Effects of BN surface modification on thermal conductivity of BN/epoxy composites

复合材料学报. 2018, 35(2): 275–281 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170509.002>

气泡和气隙影响六方氮化硼/环氧树脂复合材料导热性能的有限元模拟

Numerical analysis of the effect of air bubbles and gaps on thermal conductivity of hexagonal boron nitride/epoxy composites

复合材料学报. 2020, 37(10): 2482–2488 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200111.004>

基于界面相互作用构建纳米纤维素-羧基化碳纳米管-石墨/聚吡咯柔性电极复合材料

Construction of nanocellulose-carboxylated carbon nanotube-graphite/polypyrrole flexible electrode composite based on interface interaction

复合材料学报. 2020, 37(9): 2105–2116 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200210.002>

静电自组装定向制备还原氧化石墨烯-石墨相氮化碳复合材料及其导热性能

Oriented preparation and thermal conductivity of reduced graphene oxide-graphite phase carbon nitride composites by electrostatic self-assembly

复合材料学报. 2019, 36(11): 2674–2682 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190220.001>

BN表面沉积纳米Sn对BN/环氧树脂复合材料导热绝缘性能的影响

Effects of BN surface deposited with nano Sn on thermal conductivity and electrical insulation of BN/epoxy composites

复合材料学报. 2020, 37(7): 1547–1554 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191113.005>

超声振动对石墨烯微片/聚丙烯复合材料导电导热性能的影响机制

Mechanism of the ultrasonic vibration influence on electrical and thermal conductivity of GNP/PP composites

复合材料学报. 2017, 34(9): 1911–1918 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161216.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

羟基化氮化硼纳米片/纳米纤维素复合材料制备及其导热性能



分享本文

张雨, 李磊*, 胡志勋, 李生娟, 诸英杰

(上海理工大学 材料与化学学院, 上海 200093)

摘要: 氮化硼纳米片 (BNNS)/聚合物复合材料因其高导热性能和电绝缘性能在热管理材料领域具有很大的潜力, 但是由于 BNNS 表面化学惰性造成较高的界面热阻, 导致 BNNS 的优越性尚未得到充分发挥。通过高温碱处理结合液相辅助超声的方法成功制备羟基化氮化硼纳米片 (BNNS-OH), 然后采用真空抽滤结合压制干燥方法将 BNNS-OH 与纤维素纳米纤维 (CNF) 结合制备 BNNS-OH/CNF 高导热复合材料。氮化硼纳米片表面修饰的羟基有利于增强与 CNF 之间的相容性和 BNNS 的分散性, 从而减少界面热阻; 并且一维结构的 CNF 不会完全覆盖导热填料, 压制干燥方法可以进一步减少填料与聚合物之间的空隙, 形成致密的层状结构, 有利于填料间更好接触, 形成连续热传导通道, 这都有利于提高复合材料热导率。在负载 30wt%BNNS-OH 填料下, BNNS-OH/CNF 的热导率高达 $14.571 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 比纯 CNF 薄膜大约高出 819%。在实际散热应用中, 与 CNF 薄膜相比, 使用 BNNS-OH/CNF 复合薄膜的 LED 芯片在 150 s 内温度降低了 29.5°C 。

关键词: 导热性能; 氮化硼纳米片; 表面改性; 纳米纤维素; 复合材料

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2024)10-5305-10

Preparation and thermal conductivity study of hydroxylated boron nitride nanosheets/nanocellulose composite

ZHANG Yu, LI Lei*, HU Zhixun, LI Shengjuan, ZHU Yingjie

(School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The potential of boron nitride nanosheets (BNNS) in thermal management materials is significantly hindered by the inherent surface chemical inertness that leads to a substantial interfacial thermal resistance. To overcome this limitation, hydroxyl-functionalized boron nitride nanosheets (BNNS-OH) were successfully synthesized through a high-temperature alkali treatment coupled with liquid-phase assisted ultrasonication. Subsequently, a vacuum filtration combined with compression drying technique was employed to fabricate BNNS-OH/CNF composites. The hydroxyl groups on the surface of BNNS enhance compatibility with CNF and improve the dispersion of BNNS, thereby reducing the interfacial thermal resistance. Furthermore, the one-dimensional structure of CNF does not fully cover the thermal fillers, and the compression drying method effectively minimizes the voids between the fillers and polymer, resulting in a dense layered structure. This facilitates better contact between fillers, forming continuous thermal conduction pathways and enhancing the thermal conductivity of the composite material. When loaded with 30wt%BNNS-OH, the thermal conductivity of the BNNS-OH/CNF composite reaches as high as $14.571 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, approximately 819% higher than that of pure CNF films. In practical heat dissipation applications, compared to CNF films, LED chips encapsulated with BNNS-OH/CNF composite films exhibited a temperature reduction of 29.5°C within 150 s.

收稿日期: 2023-11-21; 修回日期: 2024-01-03; 录用日期: 2024-01-04; 网络首发时间: 2024-01-12 17:23:46

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240011.003>

基金项目: 上海理工大学-上海同化益纤生物科技有限公司新材料和纤维素联合实验室项目 (H-2020-311-044)

USST-Essen Fiber New Materials and Cellulose Joint Lab Funding (Shanghai, China)(H-2020-311-044)

通信作者: 李磊, 博士, 讲师, 硕士生导师, 研究方向为高分子功能材料的制备及界面研究 E-mail: lilei@usst.edu.cn

引用格式: 张雨, 李磊, 胡志勋, 等. 羟基化氮化硼纳米片/纳米纤维素复合材料制备及其导热性能 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(10): 5305-5314.

ZHANG Yu, LI Lei, HU Zhixun, et al. Preparation and thermal conductivity study of hydroxylated boron nitride nanosheets/nanocellulose composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(10): 5305-5314(in Chinese).

Keywords: thermal conductivity; boron nitride nanosheets; surface modification; nanocellulose; composite

随着 5G 时代的到来, 新一代高度集成化和高功率的电子设备在运行过程中会积累大量的热量^[1-2]。如果热量无法及时散出, 会对电子设备的安全性、使用寿命和性能造成严重的负面影响^[3-4]。因此, 高效散热的热管理材料成为电子设备发展的关键技术之一。聚合物材料因其成本低廉、电绝缘性好和易加工等优点, 被视为热管理材料理想的候选材料^[5-7]。然而, 大多数聚合物的导热系数通常较低 ($0.1\sim 0.5\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), 无法满足当前电子设备高效散热的需求^[8-9]。目前, 在聚合物基体中掺入高导热填料, 制备聚合物基热管理复合材料是一种有效的策略^[10-11]。常用的高导热填料包括石墨烯^[12]、碳纳米管^[13]和六方氮化硼^[14]等。这些高导热填料都能有效提升复合材料的导热性能, 但由于石墨烯和碳纳米管等填料本身具有导电性, 会导致复合材料导电性增强, 限制其在电子领域的应用, 特别是电绝缘应用。

氮化硼纳米片 (BNNS) 具有与石墨烯类似的层状结构, 被称为白色石墨烯, 是由六方氮化硼 (h-BN) 剥离成单层片状的二维结构^[15]。BNNS 因其超高导热性能、优异的电绝缘性、热稳定性和抗氧化性, 在热管理材料领域引起广泛关注^[16-17]。然而, BNNS/聚合物复合材料的热导率提升效果并不理想。这是由于 BNNS 表面化学惰性和较强的层间范德华力, 容易在聚合物基体内聚集, 导致复合材料的界面热阻显著增加, 未能发挥 BNNS 优异的热传导性能。因此, 有研究表明, 通过对导热填料进行表面改性处理, 增强导热填料与聚合物之间的相容性和分散性, 从而降低界面热阻^[18-20]。例如, Tian 等^[21]通过氨基酸辅助球磨工艺制备了表面具有亲水性和甘氨酸基团 (Gly) 的功能化 BNNS (BNNS-Gly)。BNNS-Gly 分别与环氧树脂 (Epoxy) 和纤维素纳米纤维 (CNF) 混合。结果显示, BNNS-Gly/Epoxy 复合材料的导热系数比纯 BNNS/Epoxy 复合材料提高 109%。此外, 在 BNNS-Gly 含量为 70wt% 时, BNNS-Gly/CNF 薄膜的导热系数达到 $16.2\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 高出 BNNS/CNF 薄膜 1.8 倍。采用功能化 BNNS-Gly 填充的热管理材料, 如环氧树脂复合材料和纤维素薄膜, 其导热性能都得到显著提升。然而, 使用球磨法制备 BNNS 在剥离过程中由于剪切力作用会破坏 h-BN 的晶格从而产生大量缺陷, 严重影响其固有的性质。

因此需探索一种简单高效的方法制备高质量的 BNNS。本文通过高温和高压的环境增加分子的布朗运动, 更容易破坏 h-BN 层间的范德华力和“Lip-Lip”作用力, 结合液相辅助超声中溶剂的插层, 从而剥离出高质量的 BNNS。此外, 大多数聚合物是不可持续的石化热固性聚合物, 会对资源和环境产生了巨大的影响。因此, 采用可再生、可持续发展的聚合物来制备热管理材料也具有十分重要的意义。

纤维素是自然界最丰富的天然聚合物, 广泛存在于植物、藻类等生物体内^[22]。尤其是 CNF, 具有生物降解性、可再生性以及优良力学性能等优点, 受到学术和工业界广泛关注^[23]。与传统聚合物不同, 一维结构的 CNF 不会完全覆盖导热填料, 有利于填料间更好接触, 形成连续热传导通道。此外, CNF 表面丰富的羟基和其他极性官能团易与导热填料形成强的界面结合, 还有助于填料分散, 从而降低聚合物与填料间界面热阻。

本文通过高温碱处理结合液相辅助超声的方法制备高质量的羟基化氮化硼纳米片 (BNNS-OH), 并采用简单的真空抽滤结合压制干燥方法制备 BNNS-OH/CNF 高导热复合材料。BNNS 表面修饰的羟基官能团, 不仅改善了 BNNS 在聚合物中的分散性, 还增强了 BNNS 和 CNF 之间的相容性, 这有利于降低界面热阻, 并且压制干燥方法进一步减少填料与聚合物之间的空隙, 有利于提高复合材料的热导率。当填料负载量为 30wt% 时, BNNS-OH/CNF 复合材料的热导率高达 $14.571\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 相对于纯 CNF 薄膜热导率提高了约 819%。此外, 在实际应用中, 我们将制备的 BNNS-OH/CNF 复合材料应用于 LED 芯片散热膜, 显示出良好的散热效果。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

平均尺寸为 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 的六方氮化硼 (h-BN, 纯度 99.9%) 购自北京华威锐科化工有限公司。机械研磨制备的纤维素纳米纤维 (CNF, 固含量: 1.2%) 购自上海同化益纤生物科技有限公司。NaOH (分析纯) 购自上海泰坦科技股份有限公司。

1.2 氮化硼纳米片制备

将 4 g h-BN 粉末分散在 5 mol/L 的 NaOH 溶液中, 在 120°C 下水解 24 h , 水解结束后通过离心

反复洗涤数次去除残留的 NaOH，将洗涤后的 h-BN 粉末分散在去离子水中，置于超声分散仪 (300 W, 40 kHz, KQ-500GE, 昆山市超声仪器有限公司) 中超声处理 16 h，超声结束后将悬浮液在 2 000 r/min 的速率下离心 5 min 以去除未剥离的 h-BN，取上清液即剥离的羟基化氮化硼纳米片，将取得的上清液真空辅助抽滤后，在 60℃ 下干燥 12 h 获得羟基化氮化硼纳米片 (BNNS-OH) 粉末。

采用球磨法制备未经基化处理的 BNNS，将 h-BN 与氧化锆球以质量比为 1 : 100 加入到球磨罐中。在行星式球磨机 (DECO-PBM-V-2L, 长沙市德科仪器有限公司) 中以 250 r/min 转速球磨 16 h，球磨结束后将样品溶解在异丙醇溶剂中超声 2 h，最后将悬浮液在 2 500 r/min 转速下离心 10 min，取上清液得到 BNNS 分散液。将取得的上清液真空辅助抽滤后，在 60℃ 下干燥 12 h 获得未经基化处理的 BNNS 粉末。

1.3 氮化硼纳米片/纤维素纳米纤维复合材料制备

将 CNF 分散在去离子水中，通过剧烈搅拌 (500 r/min, 30 min) 和超声处理 (400 W, 30 min)，形成均匀分散的 CNF 悬浮液。向均匀分散的 CNF 悬浮液中加入 BNNS-OH 填料，通过剧烈搅拌 (500 r/min, 60 min) 和超声处理 (400 W, 30 min)，得到 BNNS-OH/CNF 分散液。最后，使用垫有醋酸纤维素微孔滤膜 (水系，孔径为 0.22 μm，直径为 50 mm) 的砂芯漏斗对 BNNS-OH/CNF 分散液进行过滤，以真空辅助抽滤方式制备成膜，在 60℃ 的真空干燥箱中在一定压力压制下干燥 12 h，得到 BNNS-OH/CNF 复合材料。通过改变 BNNS-OH 填料和 CNF 的质量比 (总量为 100)，可以得到不同质量百分比的 BNNS-OH/CNF 复合材料。为了进行比较，纯 CNF 薄膜和未经基化氮化硼纳米片/

纳米纤维素 (BNNS/CNF) 复合材料也通过同样的程序作为对照样品进行制备。所制备的 10%BNNS-OH/CNF~40%BNNS-OH/CNF 复合材料的厚度分别为 0.195 mm、0.244 mm、0.305 mm 和 0.345 mm，纯 CNF 薄膜厚度为 0.210 mm。

羟基化氮化硼纳米片/纤维素纳米纤维复合材料制备过程如图 1 所示。

1.4 样品分析和表征

样品的微观结构和形态都是由场发射扫描电子显微镜 (SEM, Quanta 450, FEI 公司) 进行表征。样品的红外图谱 (FTIR) 由傅里叶变换红外光谱仪 (SPECTRUM 100, 德国布鲁克公司) 表征，采用 KBr 压片法，测试范围为 4 000~400 cm⁻¹。样品的晶体结构由 X 射线衍射仪 (XRD, D8 Advance 德国布鲁克公司) 进行表征，辐射源为 Cu K_α (波长 λ=0.15406 nm)，2θ 范围为 10°~80°。样品的成分由 X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo Scientific K-Alpha) 进行表征。样品的表面温度分布由红外热成像仪 (FOTRI-226, 中国) 采集。采用激光导热仪 (NetzschLFA-467) 测试样品的面内热扩散系数，测试时的温度为室温环境 (25℃)。其中，面内导热率测定时，样品为直径 25.4 mm 的圆片。复合材料的厚度采用千分测厚规测定，并取 5 次测量的平均值作为最终结果。为了提高样品表面光能的吸收率和红外发射率，在测试前，在样品表面喷上一层石墨 (GRAPHIT33)，然后在通风橱中放置以挥发掉溶剂。样品的面内热导率 (TC, W·m⁻¹·K⁻¹) 计算公式为 TC = αρC_P，其中，α 是热扩散系数 (mm²/s)，ρ 为密度 (g/cm³)，C_P 为比热容 (J/(g·K))。密度是由称重法测得，比热容是通过差示扫描热量计 (DSC 8000, Perkin Elmer) 与已知比热容的蓝宝石进行对比测量得到。拉伸试验

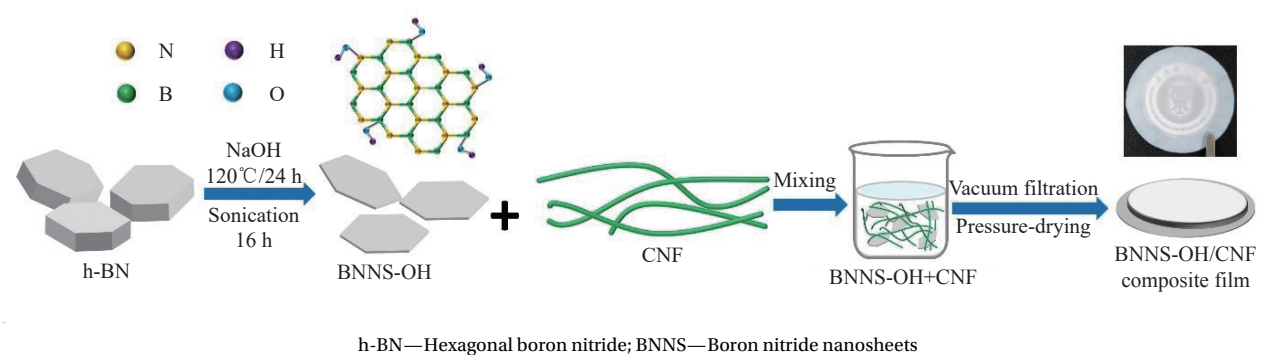


图 1 羟基化氮化硼纳米片/纤维素纳米纤维 (BNNS-OH/CNF) 复合材料制备示意图

Fig. 1 Preparation diagram of hydroxylated boron nitride nanosheet/cellulose nanofiber (BNNS-OH/CNF) composite

是由 2.5 kN 的万能试验机 (UTM, 5567A, Instron, 美国) 测得的, 拉伸速率为 2 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 h-BN 的剥离

本文将 h-BN 加入到碱性溶液中, 进行高温水解。在高温碱处理过程中, 由于氮原子 (N) 的电负性大于硼原子 (B), 水解反应使羟基 (—OH) 与 h-BN 中的硼原子 (B) 共价键结合形成 B—O 键, 从而在 h-BN 的表面引入羟基官能团。同时, 高温和高压的环境会增加分子的布朗运动, 更容易破坏 h-BN 层间的范德华力和 “Lip-Lip” 作用力, 结合液相辅助超声中溶剂的插层, 从而更容易剥离 h-BN。图 2(a) 是 BNNS-OH、BNNS 和原始 h-BN 分散液 (溶剂是去离子水) 的数码照片。经过 7 天和 21 天静置后, 如图 2(b) 和图 2(c) 所示, 原始 h-BN 和 BNNS 分散液出现了严重的沉淀现象。而 BNNS-OH 分散液并没有出现严重的分层现象, 在水溶液中保持良好的稳定分散性。这说明羟基化有利于 BNNS 在水中均匀分散, 并为 BNNS 改性处理提供更多可能。

2.2 氮化硼纳米片的形貌及结构

采用 SEM 对剥离前后的 h-BN 的形貌进行表

征, 结果如图 3 所示。图 3(a) 中可以观察到 h-BN 的微观形貌, h-BN 的平均横向尺寸为 1.5 μm, 厚度约为 128.05 nm 的块状结构。剥离后的 BNNS-OH 和 BNNS 微观形貌, 如图 3(b) 和图 3(c) 所示。与原始 h-BN 相比, BNNS-OH 和 BNNS 的厚度显著降低, 剥离至平均厚度分别约为 14.7 nm 和 10.2 nm 的片状结构, 其平均横向尺寸分别约为 266.4 nm 和 251.2 nm。因此, 以上实验结果说明本实验方法均可以有效剥离 h-BN。

为了研究 h-BN 剥离后的晶体结构, 采用 XRD 对 h-BN、BNNS-OH 和 BNNS 进行表征。如图 4 所示, h-BN 在 27.18°、41.50°、55.40°和 76.30°处出现明显的衍征峰, 分别对应了 (JCPDS No. 34-0421) 中 (002)、(100)、(004)、(110) 晶面, 剥离后的 BNNS-OH 和 BNNS 也出现了相应的衍射峰, 并没有新的特征峰和杂峰出现, 这表明它的晶格结构没有发生变化, 并且在制备过程中没有引入其他杂质。与原始 h-BN 相比, 剥离后的 BNNS-OH 和 BNNS 衍射峰强度明显降低, 说明它们是沿 c 方向上有序堆积减少^[24]。并且 BNNS-OH 和 BNNS 的 (002) 晶面的衍射峰从原始 h-BN 的 27.18°分别降低到 27.07°和 27.02°, 衍射角的降低表明晶面间距

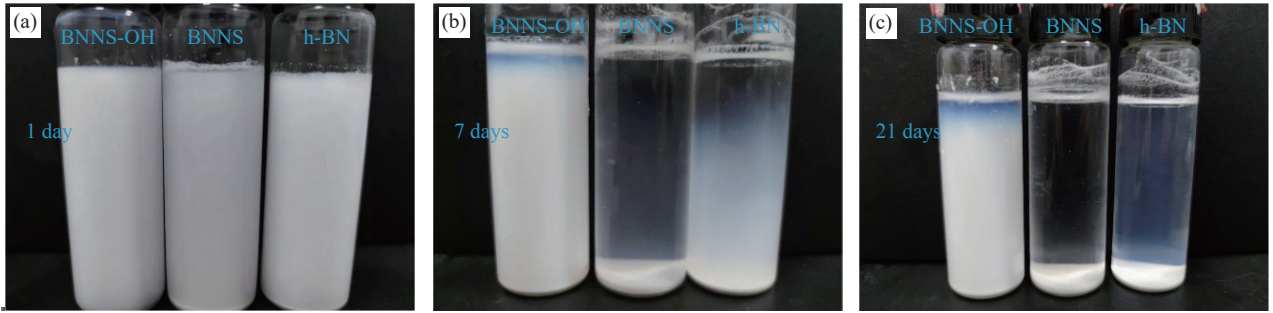


图 2 BNNS-OH、BNNS 和原始 h-BN 分散液的数码照片: (a) 初始; (b) 静置 7 天后; (c) 静置 21 天后

Fig. 2 Digital photos of the BNNS-OH, BNNS and the original h-BN dispersion: (a) Initial; (b) After 7 days of rest; (c) After 21 days of rest

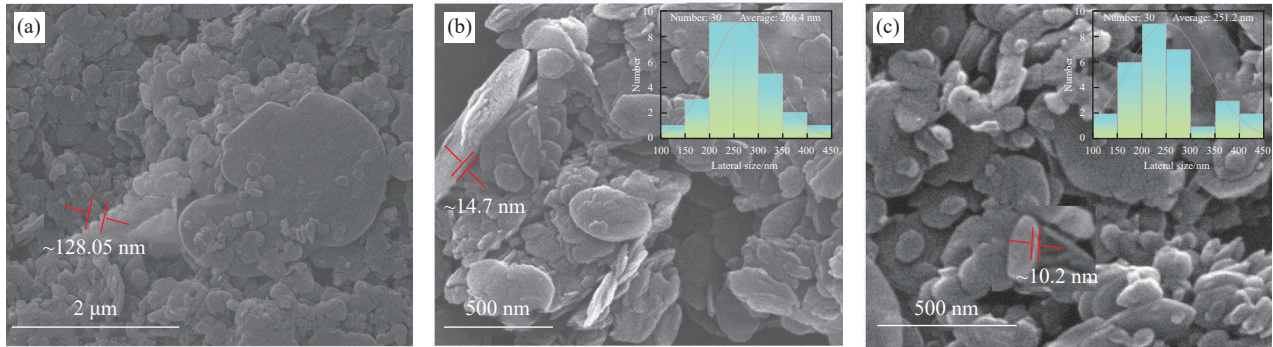


图 3 原始 h-BN (a)、BNNS-OH (b) 和 BNNS (c) 的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of the original h-BN (a), BNNS-OH (b) and BNNS (c)

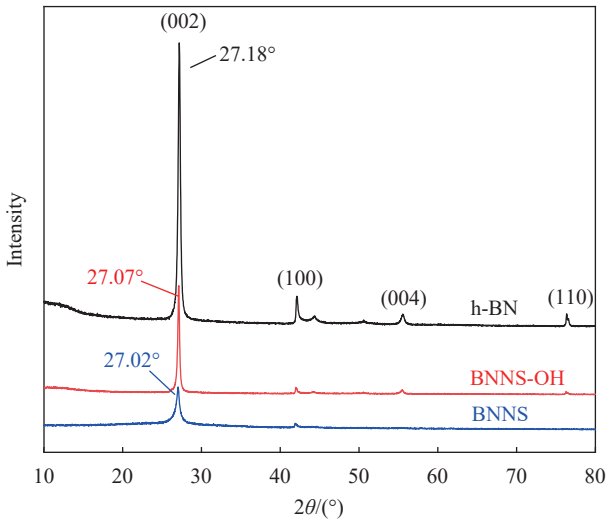


图4 原始 h-BN 和 BNNS-OH 的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of the original h-BN and BNNS-OH

增大,说明 h-BN 剥离成功^[25],这与 SEM 结果一致。为了分析剥离后氮化硼纳米片表面的官能团,采用 FTIR 和 XPS 对 h-BN 和 BNNS-OH 进行表征。如图 5(a) 所示,原始的 h-BN 和 BNNS-OH 的 FTIR 图谱中,波数为 1 397 cm⁻¹ 处和 803 cm⁻¹ 处分别对应的是 B—N 的拉伸振动和弯曲振动的振动峰^[26];由于 h-BN 具有高化学稳定性和化学惰性,因此其表面只有微量的官能团存在^[27]。

值得注意的是, BNNS-OH 经过充分干燥后, BNNS-OH 图谱相对于原始 h-BN 来说在波数为 3 422 cm⁻¹ 处出现了明显的特征红外吸收峰,而 BNNS 图谱在该波数下并没有出现明显的特征红外吸收峰,该峰是—OH 拉伸振动,这说明了高温碱处理剥离的氮化硼纳米片表面引入了羟基官能团。从图 5(b) 中 BNNS-OH 的 XPS 全谱图中,可以观察到有一个明显的 O1s 峰。图 5(c) 是 BNNS-OH 在 B1s 处拟合的高分辨 XPS 图谱,可以清晰

地观察到除了在 190.44 eV 处有一个 B—N 峰外,在 191.04 eV 处还显示一个明显的 B—O 峰,这表明羟基已经与氮化硼纳米片中 B 原子共价键结合,与 FTIR 图谱中的结果一致。因此,以上实验结果证明了剥离后的氮化硼纳米片表面成功地引入了—OH。羟基化的氮化硼纳米片有利于增强与 CNF 之间的相容性和聚合物中的分散性,从而降低界面热阻,提高复合材料的热导率。

2.3 BNNS-OH/CNF 复合材料的微观形貌和结构

图 6(a) 和图 6(b) 是 BNNS-OH/CNF 复合材料表面和截面的 SEM 图像。从图 6(a) 可以看到 BNNS-OH 沿平面方向均匀地分散在 CNF 中,形成了连续的热传导路径。这是由于氮化硼纳米片表面的—OH 增强与 CNF 之间的相容性。从图 6(b) 可以观察到, BNNS-OH/CNF 复合材料的截面具有致密的层状结构,这是由于真空辅助抽滤工艺不仅将 BNNS-OH 沿面内有序排列,还会使纳米纤维素形成更加均质的三维网络结构,压制干燥方法进一步减少 BNNS-OH 与 CNF 之间的空隙形成致密结构,这将有助于声子沿平面方向高效传输。

图 6(c) 是不同填料含量的 BNNS-OH/CNF 复合材料的 XRD 图谱。从图中可以观察到,纯的 CNF 和不同填料含量的 BNNS-OH/CNF 复合材料在 15.90° 和 23.00° 处均有明显的特征衍射峰,分别对应着纤维素 I 相的 (110) 和 (200) 晶面。另外位于 27.30°、41.60° 和 55.10° 附近出现的特征衍射峰,分别来自于氮化硼的 (002)、(100) 和 (004) 晶面。XRD 还可以用来分析氮化硼纳米片在纳米纤维素中的取向效果,氮化硼纳米片沿着面内方向取向程度越好,氮化硼纳米片中 (002) 晶面衍射峰的强度会增加, (100) 晶面衍射峰的强度会下降。因

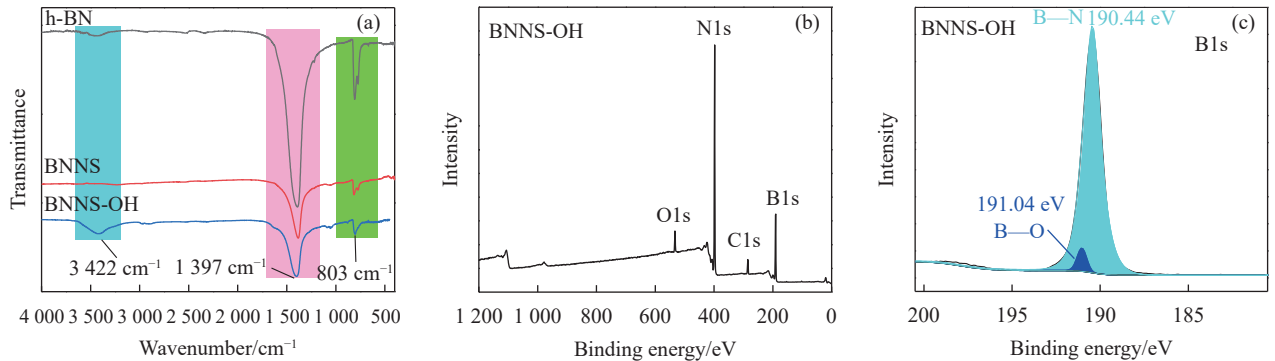


图5 (a) 原始 h-BN、BNNS、BNNS-OH 的 FTIR 图谱; BNNS-OH 的 XPS 图谱: XPS 全谱 (b) 与 B1s 图谱 (c)
Fig. 5 (a) FTIR spectra of the original h-BN, BNNS, BNNS-OH; XPS spectrum of BNNS-OH: XPS full spectrum (b) and B1s spectrum (c)

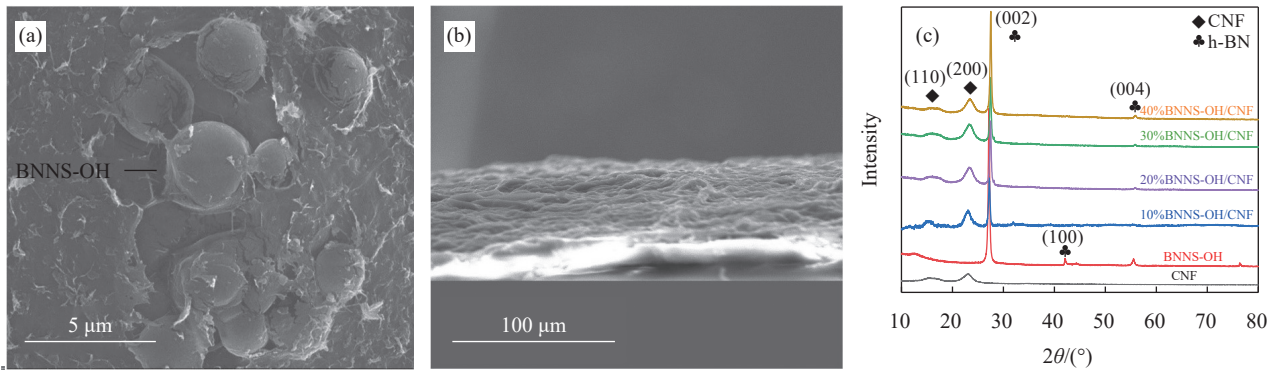


图6 BNNS-OH/CNF复合材料的SEM图像(表面(a)和截面(b));(c)不同填料含量的BNNS-OH/CNF复合材料的XRD图谱

Fig. 6 SEM images of the BNNS-OH/CNF composites (Surface (a) and cross section (b)); (c) XRD patterns of BNNS-OH/CNF composites with different filler content

此(002)和(100)晶面衍射峰强度之比($I_{(002)}/I_{(100)}$)表示取向程度, $I_{(002)}/I_{(100)}$ 的值越大代表BNNS沿面内的取向程度越好^[28]。从图6(c)中可以看到BNNS-OH在27.30°和41.60°处有明显的衍射峰,分别对应氮化硼的(002)晶面和(100)晶面,而在复合材料中只能观察到h-BN的(002)晶面衍射峰,(100)晶面衍射峰被减弱几乎观察不到,这表明了氮化硼纳米片沿着面内方向具有良好的取向效果,这有利于形成良好的导热通道,提高复合材料的面内导热性。

2.4 BNNS-OH/CNF复合材料的导热性能

图7(a)显示了BNNS-OH/CNF复合材料的面内热导率(TC)随填料含量的变化。纯CNF的热导率相对较低,为 $1.585\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。由于CNF的结晶度高,有利于声子传输和高度有序的排列,一般纯CNF薄膜的面内热导率是传统聚合物材料的4倍左右^[29-30]。还可以观察到,随着导热填料的增加,BNNS-OH/CNF复合材料的热导率逐渐增大。在BNNS-OH填料负载量为30wt%时,BNNS-OH/CNF的热导率高达 $14.571\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。与BNNS-OH/CNF复合材料的热导率相比,添加BNNS填料的复合材料在负载30wt%BNNS下热导率达到最高,仅为 $9.957\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,并且在所有相同填料负载量水平下,BNNS-OH填料在提高CNF复合材料的热导率方面要明显优于BNNS填料。这说明了氮化硼纳米片表面的羟基增强了填料与CNF之间的相容性,从而减少界面热阻,提高复合材料热导率。当填料负载量超过30wt%时,BNNS-OH/CNF的热导率降低,这是由于负载量为30wt%时,复合材料已经形成良好的热传导网络,进一步添加填料后,引入了更多的界面,填料界

面之间的空隙、堆叠等因素造成了严重的声子散射,填料之间的界面热阻过大,从而导致复合材料热导率降低。为了研究复合材料热导率改善程度,引入参数热导率增强率(η)如下式所示:

$$\eta = \frac{K_c - K_m}{K_m} \times 100\% \tag{1}$$

其中, K_c 和 K_m 分别表示BNNS-OH/CNF复合材料和纯CNF的热导率。如图7(b)所示,在填料负载量为30wt%时,BNNS-OH/CNF复合材料的热导率要比纯CNF薄膜大约高出819%。图8展示了BNNS-OH/CNF复合材料的热传导示意图。沿平面内均匀分散的氮化硼纳米片,构成了良好的导热网络,有利于热量的高效传输。

表1显示了BNNS-OH/CNF复合材料的热导率与已报道的复合材料的热导率的比较。与之前的报道相比,我们制备BNNS-OH/CNF复合材料的面内热导率有显著的优势。

2.5 BNNS-OH/CNF复合材料的力学性能

目前热管理材料除了需要优异的导热性能外,优异的力学性能在热管理材料的实际应用中也具有重要的作用。图9(a)为不同填料含量下BNNS-OH/CNF复合材料的应力-应变曲线。从图中可以观察到,与纯CNF薄膜相比,随着填料含量的增加,BNNS-OH/CNF复合材料的力学性能下降,这是由于导热填料的增加会破坏纳米纤维素之间氢键、范德华力和相互缠绕的强相互作用力,导致复合材料的力学性能恶化。图9(b)和图9(c)分别是不同填料含量的BNNS-OH/CNF复合材料的拉伸强度和断裂伸长率。当BNNS-OH的负载量达到40wt%时,仍然具有不错的力学性能,其拉伸强度为25.1 MPa、断裂伸长率为1.1%。

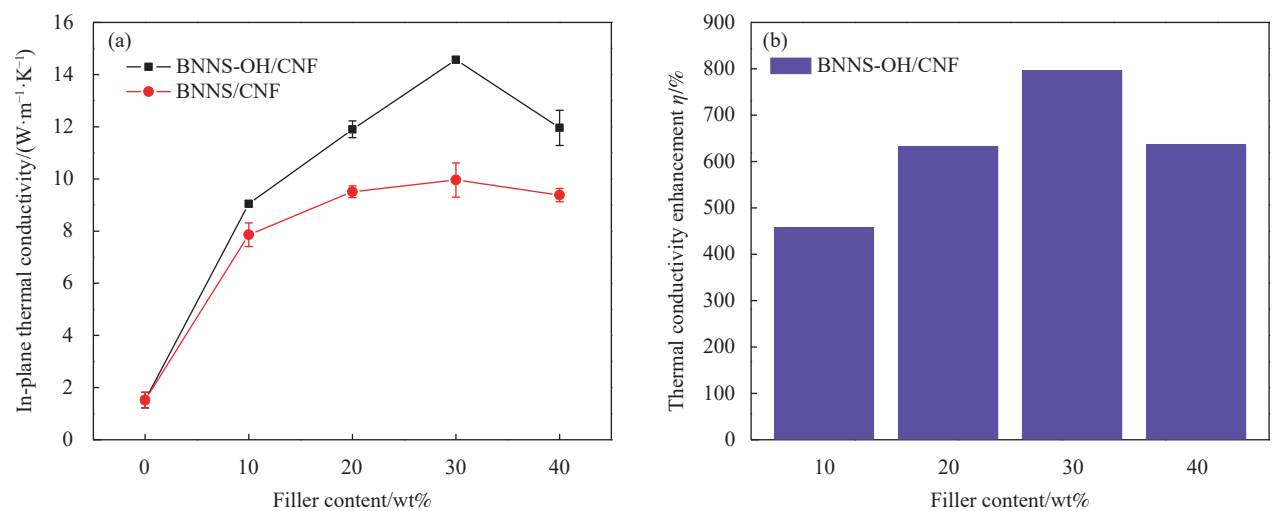


图 7 不同填料含量的 BNNS-OH/CNF 复合材料的面内热导率 (a) 和热导率增强率 (b)

Fig. 7 In-plane thermal conductivity (a) and thermal conductivity enhancement (b) of BNNS-OH/CNF composites with different filler contents

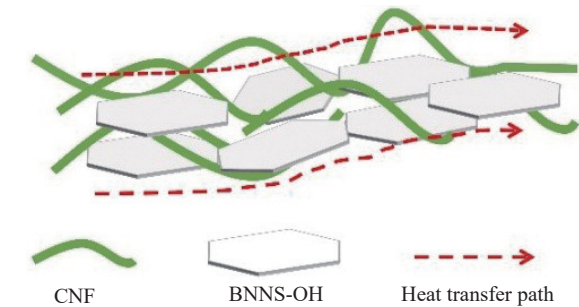


图 8 BNNS-OH/CNF 复合材料导热机制示意图

表 1 其他文献中聚合物基复合材料热导率比较

Table 1 Comparison of thermal conductivity of polymer-based composites in other literature

Filler	Matrix	Loading/wt%	TC/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Year
BNNS-Gly	CNF	70	16.200	2021 ^[21]
BNNS-p-APP	CNF	50	9.300	2021 ^[31]
APTES-BNNS	Epoxy	40	5.860	2020 ^[32]
BNNS-OH	CNF	30	14.571	This work

Notes: BNNS-Gly—Glycine-functionalized BNNS; APP—Ammonium polyphosphate; APTES—3-aminopropyl triethoxysilane; TC—Thermal conductivity.

Fig. 8 Schematic diagram of thermal conductivity mechanism of BNNS-OH/CNF composites

2.6 BNNS-OH/CNF 复合材料的实际应用

由于 BNNS-OH/CNF 复合材料具有高热导率、良好的力学性能和电绝缘性能。因此，其在微型化、集成化和大功率电子设备的散热方面具有潜在的应用前景。通过对纯 CNF 薄膜、BNNS-OH/CNF 复合薄膜进行散热实验，评估它们的实际散热效果。测试装置如图 10(a) 所示，使用大功率的 LED 芯片 (10 W) 作为热源，将 LED 芯片附

着在以上两种薄膜的表面，然后把薄膜的底部放在散热板上以确保有效散热。然后使用红外热成像仪对 LED 芯片的温度变化及热成像图像进行记录，如图 10(b) 和图 10(c) 所示。与 CNF 薄膜相比，使用 BNNS-OH/CNF 复合薄膜的 LED 芯片在 150 s 内温度降低了 29.5℃。结果表明，BNNS-OH/CNF 复合材料具有良好的散热性能，能够高效地将热量传输出去，在电子封装和电子设备等热管理领域都具有很好的应用潜力。

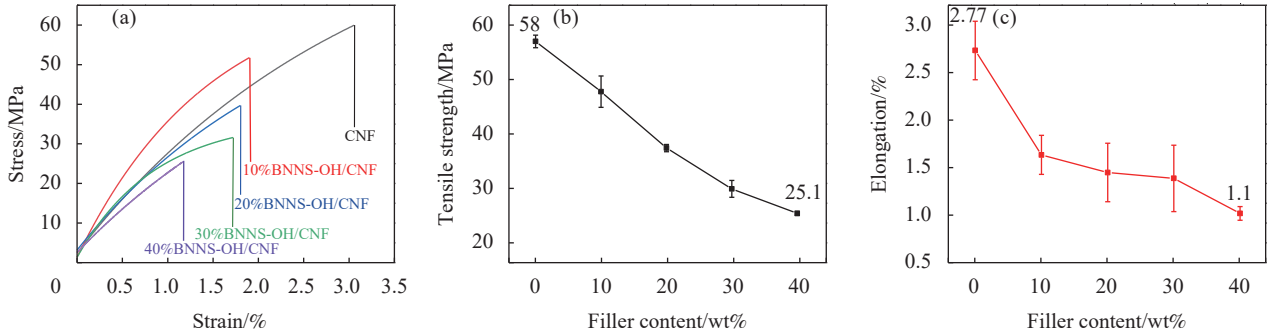


图 9 不同填料含量的 BNNS-OH/CNF 复合材料的应力-应变曲线 (a)、抗拉强度 (b) 和断裂伸长率 (c)

Fig. 9 Stress-strain curves (a), tensile strength (b) and elongation at break (c) of BNNS-OH/CNF composites with different filler contents

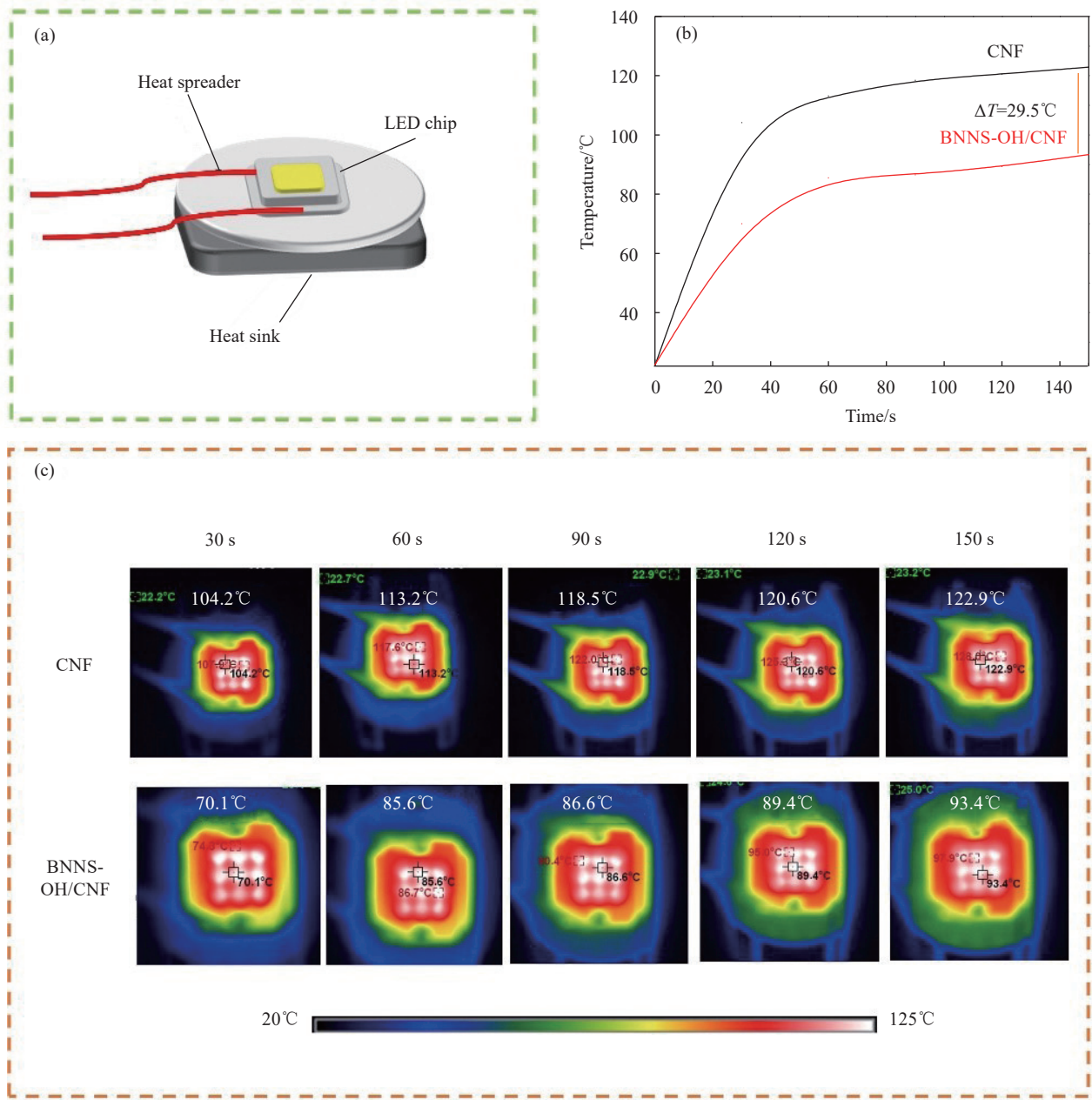


图 10 (a) 用于测试 CNF、BNNS-OH/CNF 薄膜在 LED 芯片散热中的传热性能的实验配置; (b) LED 芯片温度随运行时间的变化; (c) 纯 CNFs 薄膜、30%BNNS-OH/CNF 复合材料温度分布的相应红外图像

Fig. 10 (a) Experimental configuration for testing the heat transfer performance of CNF and BNNS-OH/CNF films in LED chip heat dissipation; (b) LED chip temperature changes with running time; (c) Corresponding infrared images of the temperature distribution of pure CNFs films and 30%BNNS-OH/CNF composites

3 结论

(1) 通过高温碱处理结合液相超声剥离的方法制备了羟基化氮化硼纳米片, 其平均厚度约为 14.7 nm, 平均横向尺寸约为 266.4 nm 的片状结构。

(2) 得益于氮化硼纳米片表面的羟基增强与纳米纤维素之间的相容性和面内有序排列, 制备的羟基化氮化硼纳米片/纤维素纳米纤维 (BNNS-OH/CNF) 复合材料的界面热阻显著降低, 有效地

改善了热传导路径。在负载 30wt%BNNS-OH 填料下, BNNS-OH/CNF 的热导率高达 $14.571\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 比纯 CNF 薄膜大约高出 819%。

(3) 随着导热填料含量的增加, BNNS-OH/CNF 复合材料的力学性能逐渐降低。当 BNNS-OH 的负载量达到 40wt% 时, 仍然具有不错的力学性能, 其拉伸强度为 25.1 MPa、断裂伸长率为 1.1%。

(4) 在实际散热应用中, 证明 BNNS-OH/CNF

复合材料能够有效地将热量传输出去。与 CNF 薄膜相比,使用 BNNS-OH/CNF 复合薄膜的 LED 芯片在 150 s 内温度降低了 29.5℃。

参考文献:

[1] CHEN Y, ZHANG H, CHEN J, et al. Thermally conductive but electrically insulating polybenzazole nanofiber/boron nitride nanosheets nanocomposite paper for heat dissipation of 5G base stations and transformers[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(9): 14323-14333.

[2] WANG B, LI G, XU L, et al. Nanoporous boron nitride aerogel film and its smart composite with phase change materials[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(12): 16590-16599.

[3] LI Q, CHEN L, GADINSKI M R, et al. Flexible high-temperature dielectric materials from polymer nanocomposites[J]. *Nature*, 2015, 523(7562): 576-579.

[4] MOORE A L, SHI L. Emerging challenges and materials for thermal management of electronics[J]. *Materials Today*, 2014, 17(4): 163-174.

[5] LI Y, QIAN Y, JIANG Q, et al. Thermally conductive polymer-based composites: Fundamentals, progress and flame retardancy/anti-electromagnetic interference design[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(39): 14399-14430.

[6] XU Y, WANG X, HAO Q. A mini review on thermally conductive polymers and polymer-based composites[J]. *Composites Communications*, 2021, 24: 100617.

[7] HUANG X, ZHI C, LIN Y, et al. Thermal conductivity of graphene-based polymer nanocomposites[J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2020, 142: 100577.

[8] XU X, CHEN J, ZHOU J, et al. Thermal conductivity of polymers and their nanocomposites[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(17): 1705544.

[9] 田恐虎, 吴阳, 盛绍顶, 等. 聚合物基绝缘导热复合材料中碳系填料的研究进展 [J]. *复合材料学报*, 2021, 38(4): 1054-1065. TIAN Konghu, WU Yang, SHENG Shaoding, et al. Research progress of carbon-based fillers in polymer matrix insulating and thermally conductive composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(4): 1054-1065(in Chinese).

[10] YU B, ZHOU Y, LUO Z, et al. Highly thermally conductive flexible insulated PI/BNNS@rGO nanocomposite paper with a three-dimensional network bridge structure[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 630: 157457.

[11] 周正荣, 颜秀文, 何峰, 等. 三维网络填料增强聚合物基复合材料导热性能的研究进展 [J]. *复合材料学报*, 2024, 41(7): 3301-3321. ZHOU Zhengrong, YAN Xiuwen, HE Feng, et al. Research progress on thermally conductive polymer matrix composites reinforced by three-dimensional network fillers[J].

Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(7): 3301-3321(in Chinese).

[12] GONG P, LI L, LI M, et al. Significantly thermally conductive cellulose composite film with graphene/boron nitride heterojunction structure achieved by combustion synthesis[J]. *Composites Communications*, 2023, 40: 101596.

[13] LI X, WU B, CHEN P, et al. Covalently interconnected carbon nanotubes network enhancing thermal conductivity of EP-based composite[J]. *Composites Communications*, 2023, 40: 101591.

[14] GUERRA V, WAN C, MCNALLY T. Thermal conductivity of 2D nano-structured boron nitride (BN) and its composites with polymers[J]. *Progress in Materials Science*, 2019, 100: 170-186.

[15] AN L, YU Y, CAI Q, et al. Hexagonal boron nitride nanosheets: Preparation, heat transport property and application as thermally conductive fillers[J]. *Progress in Materials Science*, 2023, 138: 101154.

[16] WONG T L, VALLÉS C, NASSER A, et al. Effects of boron-nitride-based nanomaterials on the thermal properties of composite organic phase change materials: A state-of-the-art review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2023, 187: 113730.

[17] HU D, LIU H, YANG M, et al. Construction of boron nitride nanosheets-based nanohybrids by electrostatic self-assembly for highly thermally conductive composites[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2022, 5(4): 3201-3211.

[18] CHEN K, PENG L, FANG Z, et al. Dispersing boron nitride nanosheets with carboxymethylated cellulose nanofibrils for strong and thermally conductive nanocomposite films with improved water-resistance[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 321: 121250.

[19] XU Y, CHEN X, ZHANG C, et al. Enhancing thermal conductivity and toughness of cellulose nanofibril/boron nitride nanosheet composites[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 296: 119938.

[20] E S F, ZHAO R, NING D, et al. Highly water-dispersed composite of cellulose nanofibers and boron nitride nanosheets[J]. *Cellulose*, 2022, 29(18): 9657-9670.

[21] TIAN X, WU N, ZHANG B, et al. Glycine functionalized boron nitride nanosheets with improved dispersibility and enhanced interaction with matrix for thermal composites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 408: 127360.

[22] HU D, LIU H, GUO Y, et al. Interfacial design of nanocellulose/boron nitride nanosheets composites via calcium ion cross-linking for enhanced thermal conductivity and mechanical robustness[J]. *Composites Part A: Applied*

- [Science and Manufacturing](#), 2022, 158: 106970.
- [23] MOON R J, MARTINI A, NAIRN J, et al. Cellulose nano-materials review: Structure, properties and nanocomposites[J]. [Chemical Society Reviews](#), 2011, 40(7): 3941-3994.
- [24] 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.
- [25] MA Z, LIU Z, CHENG Z. Scalable exfoliation for few-layered hexagonal boron nitride nanosheets (BNNs) by microwave-assisted expansion and liquid nitrogen intercalation[J]. [Chinese Chemical Letters](#), 2020, 31(7): 1936-1940.
- [26] SUN J, YAO Y, ZENG X, et al. Preparation of boron nitride nanosheet/nanofibrillated cellulose nanocomposites with ultrahigh thermal conductivity via engineering interfacial thermal resistance[J]. [Advanced Materials Interfaces](#), 2017, 4(17): 1700563.
- [27] 王海花, 冯佳, 赵敏. 氮化硼纳米片的制备及其增强环氧树脂复合材料导热性能的研究进展 [J]. [复合材料学报](#), 2022, 39(3): 956-968.
- WANG Haihua, FENG Jia, ZHAO Min. Research progress on the preparation of boron nitride nanosheets and its reinforcement on the thermal conductivity of epoxy resin composites[J]. [Acta Materiae Compositae Sinica](#), 2022, 39(3): 956-968(in Chinese).
- [28] SHANG Y, JI Y, DONG J, et al. Sandwiched cellulose nanofiber/boron nitride nanosheet/Ti₃C₂T_x MXene composite film with high electromagnetic shielding and thermal conductivity yet insulation performance[J]. [Composites Science and Technology](#), 2021, 214: 108974.
- [29] ZHU Z, XU X, YAO Y, et al. Liquid metal-assisted high-efficiency exfoliation of boron nitride for electrically insulating heat-spreader film[J]. [ACS Applied Materials & Interfaces](#), 2022, 14(48): 54256-54265.
- [30] HU D, MA W, ZHANG Z, et al. Dual bio-inspired design of highly thermally conductive and superhydrophobic nanocellulose composite films[J]. [ACS Applied Materials & Interfaces](#), 2020, 12(9): 11115-11125.
- [31] HU D, LIU H, DING Y, et al. Synergetic integration of thermal conductivity and flame resistance in nacre-like nanocellulose composites[J]. [Carbohydrate Polymers](#), 2021, 264: 118058.
- [32] LIU Z, LI J, LIU X. Novel functionalized BN nanosheets/epoxy composites with advanced thermal conductivity and mechanical properties[J]. [ACS Applied Materials & Interfaces](#), 2020, 12(5): 6503-6515.