

氮化硼 / 二硫化钼 - 环氧复合材料的导热性能研究

纪 超^{1,2} 闫长增² 王 英² 孙 蓉² 汪正平²

¹(深圳大学材料学院 深圳 518055)

²(中国科学院深圳先进技术研究院 深圳 518055)

摘 要 随着现代电子产品的快速发展, 研发具有高效的热管理材料正成为全球性的挑战。研究表明界面热阻是限制导热复合热管理材料高导热性能的最主要因素。该文设计并利用水热法合成了低界面热阻的六方氮化硼(BN)/二硫化钼(MoS₂)异质结构, 并将高导热性的 BN/MoS₂ 异质结构填充到环氧树脂中制备纳米复合材料。在水热反应过程中, MoS₂ 生长在 BN 纳米片上, 确保了较好的界面接触。其中, BN 充当结构骨架和传热通道, 而 MoS₂ 纳米片具有较大的比表面积, 故能有效地收集热量。借助 MoS₂ 的浸润性, 可以降低填料和聚合物基质之间的界面热阻。实验结果表明, 合成的 BN/MoS₂-环氧纳米复合材料导热率从 0.254 W/(m·K) 提高到 0.526 W/(m·K), 比纯环氧树脂的导热率提升了 107%。该研究结果有助于开发新型高性能导热材料。

关键词 氮化硼; 二硫化钼; 异质结构; 热导率; 协同效应; 复合材料

中图分类号 TQ 323.42 **文献标志码** A **doi**: 10.12146/j.issn.2095-3135.20180912001

Boron Nitride/Molybdenum Disulfide-Epoxy Thermal Conductive Composites

Ji Chao^{1,2} YAN Changzeng² WANG Ying² SUN Rong² WONG Chingping²

¹(College of Materials Science and Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518055, China)

²(Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

Abstract With the rapid development of modern electronic products, efficient thermal management is becoming a global challenge. The interface thermal resistance is the most important factor limiting the high thermal conductivity of thermally conductive nanocomposites. Here, we designed and hydrothermally synthesized a hexagonal boron nitride (BN)/molybdenum disulfide (MoS₂) heterostructure with low interfacial thermal resistance, and integrated them into the final BN/MoS₂-epoxy nanocomposite. During the hydrothermal reaction, MoS₂ grows and wraps on the BN nanosheet, which ensures better interfacial contact. BN nanosheet acts as a structural skeleton and heat transfer channel. MoS₂ nanosheets can effectively collect heat due to its large specific surface area. With the infiltration of MoS₂, the interfacial thermal resistance between the filler and the polymer matrix can be effectively reduced. The experimental results show that the thermal conductivity of the synthesized BN/MoS₂-epoxy nanocomposites was increased from 0.254 W/(m·K)

收稿日期: 2018-09-12 修回日期: 2018-12-20

基金项目: 深圳市基础研究项目(JCYJ20150831154213681); 科技部国家重点研发计划项目(2017YFB0406000); 中国科学院前沿科学重点研究项目(QYZDY-SSW-JSC010)

作者简介: 纪超, 硕士研究生, 研究方向为高导热复合材料的制备与应用; 闫长增(通讯作者), 助理研究员, 研究方向为高导热电子封装材料, E-mail: cz.yan@siat.ac.cn; 王英, 硕士研究生, 研究方向为高导热复合材料的制备与应用; 孙蓉(通讯作者), 研究员, 研究方向为先进电子封装技术与材料, E-mail: rong.sun@siat.ac.cn; 汪正平, 中国工程院外籍院士, 教授, 研究方向为电子封装材料与技术。

to 0.526 W/(m·K), which is an increase of 107% as compared to pure epoxy resin. The findings may contribute to the development of new types of high-performance thermal conductivity materials.

Keywords boron nitride; molybdenum disulfide; heterostructure; thermal conductive; synergistic effect; composite

1 引言

随着集成电路的发展和微电子封装技术的开发, 电子元器件正在朝着高密度化、高功率化和小型化的方向发展。而高功率和高密度化会导致电子设备存在积热和散热问题^[1]。热量的集聚将制约电子器件的使用效率和使用寿命, 从而限制了电子产业的发展。为提高设备使用效率, 延长器件使用寿命, 高导热材料的研究尤为重要。在各种高导热性能材料中, 与金属、无机非金属材料 and 碳基材料等传统材料相比, 高导热聚合物材料由于质轻、柔软、耐磨耐热和易于加工等优点而被广泛应用^[2]。

氮化硼(BN)是一种类石墨烯材料, 带隙大、介电常数低, 面内导热率约 400 W/(m·K), 是一种非常理想的导热复合物填料^[3-5]。Cho 等^[6]制备了 30 vol% 的 BN-聚硅氧烷复合膜, 导热率仅为 0.26 W/(m·K)。这主要是因为填料与基体间存在界面热阻, 使得复合物的导热率不高。为提升 BN 复合材料的导热率, 较为普遍的做法是对 BN 进行功能化^[7]来提升 BN 填料-填料、填料-基体的结合性能, 从而降低复合材料的界面热阻。其中, 酸化、球磨等方法^[8]都可以将羟基等官能团添加至 BN 表面, 但 BN 的晶格也会不可避免地受到损坏, 而晶格受损会导致声子散射从而降低材料的导热率。Nakajima 等^[9]用氧化铁对 BN 进行改性, 将 40 vol% 的 BN-硅橡胶复合物的面内热导率提升至 1.48 W/(m·K)。虽然该材料导热率有一定的提升, 但改善并不

明显。这是由于高填料比带来的团聚使得填料之间存在的界面热阻增大, 导热率降低^[10]。因此, BN 作为导热填料, 它的填料-填料间界面热阻和填料-基体间界面热阻仍存在很多挑战。

二硫化钼(MoS₂)具有良好的润湿性, 它的导热率能达到 83~131 W/(m·K)^[11], 可有效提高合成复合材料的热稳定性^[12]。除此之外, 已有文献^[13]表明, MoS₂ 在应用过程中有一些特殊性能, 如通过水热法可在 BN 上很好地生长, 并能以自组装的方式提高 MoS₂ 与 BN 之间的结合性能。另一方面, 在水热反应过程中, 合成后的 MoS₂ 被氨基化^[8], 氨基在复合物固化的过程中, 能与环氧树脂发生亲和加成反应, 将填料与环氧基体有效地结合, 从而减少声子散射, 提升导热率。

在本文实验中, 通过水热法将 MoS₂ 生长在 BN 上(用来连接 BN 纳米片), 并与环氧树脂相互作用, 消除填料与环氧基体之间的间隙, 从而降低材料的界面热阻。在合成的 BN/MoS₂ 纳米结构中, 通过 MoS₂ 纳米片从环氧基质收集热量并将其转移到导热 BN 通道, 其在聚合物基质中以三维相互连接。

2 实验材料与方法

2.1 主要材料

BN(六方晶型)购自丹东日进科技有限公司, 钼酸钠和硫脲购自永华化学科技有限公司,

环氧树脂(型号 E51)购自宏兴复合材料有限公司, 六氢邻苯二甲酸酐、N, N'-二甲基苄胺、硫酸铜和过硫酸铵均购自国药集团化学试剂有限公司。

2.2 方法

2.2.1 BN/MoS₂ 复合结构的制备

首先, 将 100 mg BN 分散在 30 mL 去离子水中, 超声处理 1 h; 然后, 将 0.4 g 钼酸钠和 0.72 g 硫脲分散在 100 mL 去离子水中, 将反应混合物加入到 BN 溶液中并搅拌 1 h; 最后, 将上述溶液转移至对位聚苯(PPL)反应釜中, 并放置烘箱中 210 °C 保温 24 h。反应完毕后, 对样品洗涤干燥备用。

2.2.2 复合薄膜的制备

首先, 将六氢邻苯二甲酸酐(固化剂)、环氧树脂、N, N'-二甲基苄胺(催化剂)按质量比 10:10:1 混合, 随后将 BN/MoS₂ 作为填料按质量比为 5%、10%、15%、20% 依次加入到上述混合物中; 其次, 通过超声、搅拌充分混合复合物, 并用涂布法将聚合物混合物涂覆在铜板上; 最后, 将带有复合物的铜板置于烘箱中固化(120 °C 保温 1 h、160 °C 保温 2 h、200 °C 保温 2 h)后, 再放入饱和硫酸铜溶液中刻蚀, 最终得到复合薄膜。

2.3 表征仪器

扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM): NOVA 450, 购自美国 FEI 公司; 透射电镜(Transmission Electron Microscope, TEM): Tecnai F20, 购自美国 FEI 公司; 面外导热率测试: lw-9389, 购自台湾瑞岭公司; X-射线衍射仪(X-Ray Diffractometer, XRD): D8 Advance, 购自德国布鲁克公司; 红外热成像仪: FLIR T335, 购自美国艾克塞精密测控有限公司; 激光导热仪: LFA 467, 购自德国 Netzsch 公司; 差示扫描量热仪: Q-20 购自美国 TA 仪器。

3 结 果

本文通过水热法将 MoS₂ 生长在 BN 纳米片上, 扫描电子显微镜(SEM)图片如图 1(a-b)所示。从图 1(a-b)可以看出, BN 呈片状、长宽约为 10 μm; MoS₂ 成功地生长在 BN 的表面, 并且将 BN 片层很好地连接起来。这能有效地构建导热网络, 减少片层之间的界面热阻。图 1(c-d)为 BN 和 MoS₂ 复合结构连接处的 SEM 图片, 可以观察到 MoS₂ 和 BN 是紧密地结合在一起, 而不是机械混合的产物。

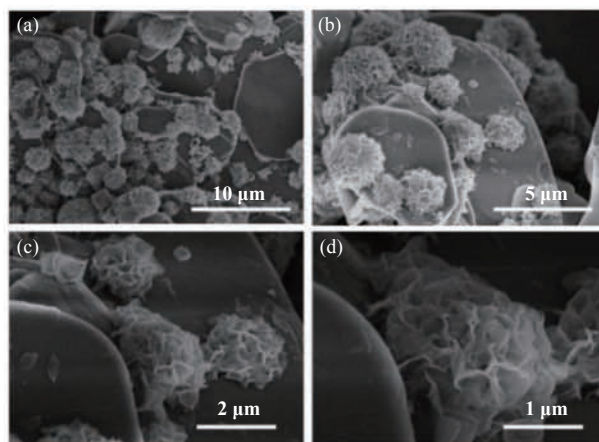


图 1 BN/MoS₂ 复合结构扫描电子显微镜图片

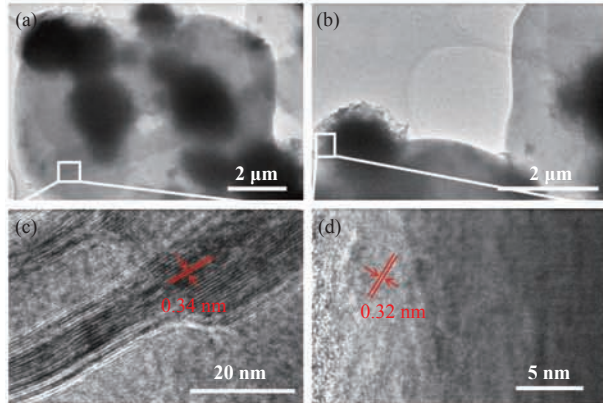
Fig. 1 Scanning electron microscope images of synthetic BN/MoS₂

通过高分辨率透射电子显微镜对 BN/MoS₂ 的微观结构进行研究(图 2)。其中, 图 2(c-d)为图 2(b)中的放大区域。从图 2(a-b)可以看出, MoS₂ 在 BN 上生长良好。BN 和 MoS₂ 的晶格间距分别确定为 3.4 Å 和 3.2 Å, 通过以下公式^[14]来推断材料间的晶格失配度。

$$\delta = \frac{\alpha_s - \alpha_e}{\alpha_s} = \frac{d_s - d_e}{d_s} \quad (1)$$

其中, α_s 和 α_e 分别为连接材料的晶格常数; d_s 和 d_e 分别为连接材料的晶面间距。在该研究中, MoS₂ 和 BN 之间的晶格失配 δ 仅为 5.9%, 表明 MoS₂ 在 BN 上外延生长良好。两种晶格失配

材料之间会产生严重的声子散射, 从而导致导热性能的下降。相反, MoS_2 和 BN 的晶格失配度低, 声子散射少, 所以 MoS_2 和 BN 的结合能抑制复合材料的界面热阻并改善复合材料的导热性能。



(a-b) 合成的 BN/MoS_2 的投射电子显微镜图片; (c) BN 的高分辨率透射电镜图像; (d) MoS_2 的高分辨率透射电镜图像

图 2 BN/MoS_2 复合结构的透射电镜图像

Fig. 2 Transmission electron microscope image of BN/MoS_2

通过 X-射线衍射仪 (XRD) 分析对所制备样品的微观结构进一步研究 (图 3)。图 3 中, 26.9° 处的峰对应于 BN 的 (002) 峰, 14.3° 处的峰对应于 MoS_2 (002) 晶格平面。从图 3 可以观察到, BN/MoS_2 纳米结构中 MoS_2 和 BN 共存。此外, 图 3 中 MoS_2 的特征峰尖锐、半高宽小, 表明 MoS_2 具有较高的结晶度。

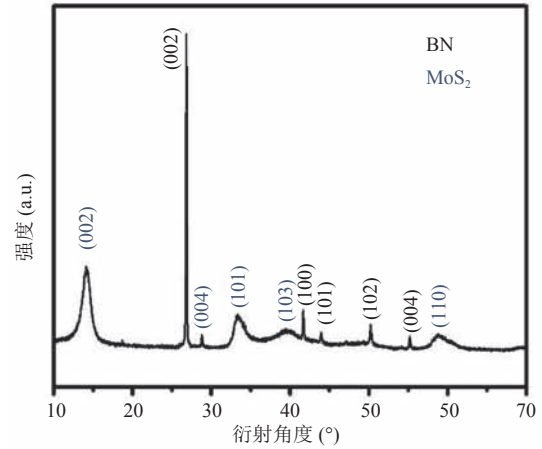


图 3 BN/MoS_2 复合结构纳米材料的 X-射线衍射仪图谱

Fig. 3 X-ray diffractometer pattern of BN/MoS_2 heterojunction nanomaterials

图 4 为 BN/MoS_2 -环氧复合材料热导率和电导率结果。从图 4(a-b) 可以看出, 当复合材料填料质量分数小于 15% 时, BN/MoS_2 -环氧树脂复合材料的面内导热率和面外导热率都是不断增加的。图 4(a-b) 显示, 复合材料的面内、面外热导率最高为 $1.49 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $0.562 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。与纯环氧树脂相比, 该复合材料的面内、面外热导率分别增强了 397% 和 107%。当填料比超过 15% 后, 随着填料的增多, 导热率反而降低。这可能是由于以下原因: (1) 随着填料的增多, 导热通道也增多, 有利于提升复合材料的导热率, 但材料的界面同时变多, 界面热阻变大, 使得复合物

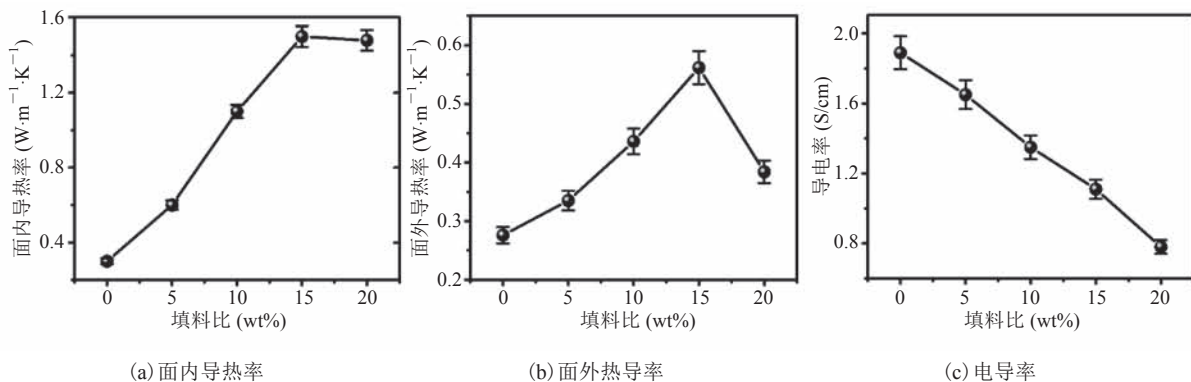


图 4 BN/MoS_2 -环氧复合材料的导热和导电性能

Fig. 4 The thermal conductivity and electric conductivity of BN/MoS_2 -epoxy composite

的导热率反而降低；(2) MoS₂ 是花状结构，在与环氧的结合过程中会有少量的空洞，随着填料的增多，孔洞也逐渐变多，从而降低了复合材料的导热率。对材料的导电率测试结果(图 4(c))表明，随着填料比的增大，复合物的导电率随之降低；当填料比达到 20% 时，导电率达到最低 0.78 S/cm。结合图 4(a)可知，当填料比在 15% 时，BN/MoS₂-环氧树脂复合材料的面外导热率最高，此时导电率为 1.11 S/cm，这完全满足热界面(TIMs)材料低导电率的要求^[15]。

复合材料的界面热阻可根据公式(2)得出^[16]。

$$k(V_f, \alpha) = K_0 (V_f - V_c)^{t(\alpha)} \quad (2)$$

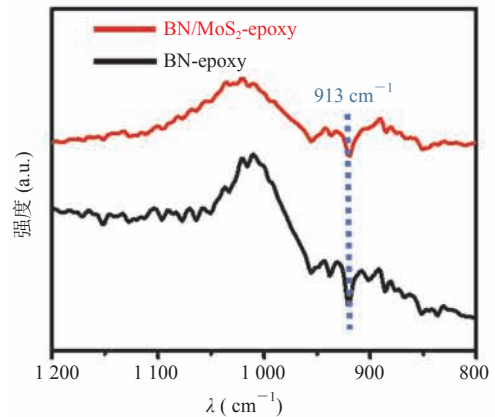
其中， K_0 为预指数因子，取决于填料的导热率； V_c 为渗流阈值处的临界体积分数； $t(\alpha)$ 取决于 BN 的纵横比 α 。首先，根据等式 $V_c = 0.6/\alpha$ ，求得 V_c 的值为 0.01。然后，使用公式(2)将实验数据拟合计算出 K_0 和 α 的值。对于 BN/MoS₂-环氧树脂复合材料来说，公式(2)中的预指数因子 K_0 可以估计为 $K_0 = 23.9 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。填料之间的热阻 R_c 定义为：

$$R_c = [K_0 L V_c^{t(\alpha)}]^{-1} \quad (3)$$

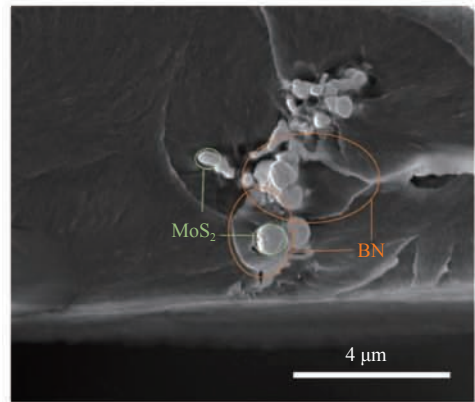
通过计算得出，热阻 R_c 约为 $5.4 \times 10^8 \text{ K}/\text{W}$ 。与 Wang 等^[17]计算的 BN-环氧复合材料的界面热阻 ($7 \times 10^8 \sim 9 \times 10^8 \text{ K}/\text{W}$) 相比，本文的 BN/MoS₂ 降低了 BN 之间的界面热阻。

大量研究表明，水热法合成的 MoS₂ 表面存在氨基^[18-20]，这些氨基可以通过亲核反应与环氧基团结合^[21-22]。本文通过红外光谱表征由 MoS₂ 纳米片上的氨基与 BN/MoS₂-环氧基纳米复合物中的环氧基团形成的 N-C 键。环氧基团在 913 cm^{-1} 处的吸收特征峰通常用于定性评估环氧树脂的固化程度^[8]。如图 5(a)所示，BN/MoS₂-环氧基纳米复合物在 913 cm^{-1} 处的峰值远远弱于 BN-环氧基纳米复合材料的峰值，表明前者

的环氧基团残留较少。亲核反应消耗了 MoS₂ 表面的氨基和环氧树脂的环氧基团，从而在填料和基质之间产生强键，这减少了声子散射。从 BN/MoS₂-环氧复合材料的截面中可以观察到，具有良好润湿性的 MoS₂ 使填料更容易相互连接，图 5(a)中显示 MoS₂ 纳米片被环氧树脂紧密包覆而且没有出现孔洞。上述表征都能证明填料-基体间界面热阻被有效地降低，从而提升复合材料的导热率。



(a) BN/MoS₂-环氧复合材料和 BN-环氧复合材料的红外光谱



(b) BN/MoS₂-环氧复合材料的截面扫描电子显微镜图

图 5 填料与环氧基体的结合

Fig. 5 The connection of filler and epoxy

为了证实复合材料的实际导热性能，本文通过红外热成像仪记录了不同填料质量分数的复合材料在加热过程的表面温度变化。为此，将不同填料比的复合材料放在同一个加热台(温度设定为 $80 \text{ }^\circ\text{C}$)上，随着时间的延长，每隔 5 s 拍摄

一次热图像, 记录复合材料的温度变化, 结果如图 6 所示。从图 6 可以看出, 填料质量分数为 15% 的 BN/MoS₂-环氧树脂纳米复合材料表现出更优的加热性能。

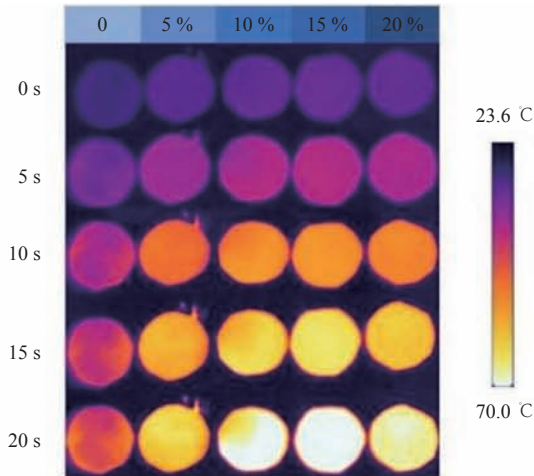


图 6 不同填料比下的复合物薄膜升温过程的热成像图像

Fig. 6 Thermal imaging pictures of composite film heating process at different filler ratios

4 讨论分析

Xiao 等^[7]通过掺入 BN 纳米片改善聚亚芳基醚腈(PEN)的导热性, 作者通过溶液浇铸的方法将 BN 结合到 PEN 基质中制造 BN/PEN 纳米复合材料。当 BN 的质量分数达到 5.0% 时, 复合材料的导热率达到 0.47 W/(m·K)。但该研究并没有降低 BN 片层间和 BN 与基体的界面热阻。本文采用水热法, 利用 MoS₂ 将 BN 的片层连接起来, 构成三维导热网络, 降低了界面热阻, 导热提升至 0.562 W/(m·K)。Wu 等^[8]分别采用硝酸氧化和水球磨这两种不同的羟基化方法, 对 BN 进行表面改性来降低材料的界面热阻, 但从他们的高分辨率透射电镜图像中可以观察到 BN 的晶格受损严重, 晶格受损会导致声子散射从而降低材料的导热率。本研究中使用较为温和的水热法将 MoS₂ 外延生长在 BN 纳米片上, 避免了晶格的破坏, 在保证材料本征导热率的同时降低 BN

片间、BN 与基体间的界面热阻。

5 结论

本文设计并通过简易的水热法成功制备了 BN/MoS₂ 纳米异质结构, 其中 BN 在水热反应过程中为 MoS₂ 提供了生长骨架。合成的 BN/MoS₂-环氧纳米复合材料显示出良好的协同效应: (1) 由于合成的氨基改性 MoS₂ 纳米片具有良好的润湿性, 纳米结构填料与环氧基质化学键合; (2) 在 BN 上原位生长 MoS₂ 可降低界面热阻; (3) 具有大比表面积的 MoS₂ 能更有效地从环氧基质中收集热量; (4) 高导热 BN 接收并传输来自 MoS₂ 的热量, 进一步促进散热。结果表明, 与纯环氧树脂(0.254 W/(m·K))相比, 本文设计的 BN/MoS₂-环氧复合材料的导热率(0.562 W/(m·K))提升了 107%。

参考文献

- [1] Shen S, Henry A, Tong J, et al. Polyethylene nanofibres with very high thermal conductivities [J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(4): 251-255.
- [2] Xuan YM, Li Q. Heat transfer enhancement of nanofluids [J]. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 2000, 21(1): 58-64.
- [3] Lin ZY, Yao YG, McNamara A, et al. Single/few-layer boron nitride-based nanocomposites for high thermal conductivity underfills [C] // 2012 IEEE 62nd Electronic Components and Technology Conference, 2012, DOI: 10.1109/ECTC.2012.6249025.
- [4] Wang XB, Pakdel A, Zhang J, et al. Large-surface-area BN nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved thermal and dielectric properties [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2012, 7: 662.
- [5] Zhi CY, Bando Y, Tang CC, et al. Large-scale fabrication of boron nitride nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved

- thermal and mechanical properties [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(28): 2889-2893.
- [6] Cho HB, Tokoi Y, Tanaka S, et al. Modification of BN nanosheets and their thermal conducting properties in nanocomposite film with polysiloxane according to the orientation of BN [J]. *Composites Science and Technology*, 2011, 71(8): 1046-1052.
- [7] Xiao Q, Han WH, Yang RQ, et al. Mechanical, dielectric, and thermal properties of polyarylene ether nitrile and boron nitride nanosheets composites [J]. *Polymer Composites*, 2018, 39(S3): E1598-E1605.
- [8] Wu K, Liao P, Du RN, et al. Preparation of a thermally conductive biodegradable cellulose nanofiber/hydroxylated boron nitride nanosheet film: the critical role of edge-hydroxylation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(25): 11863-11873.
- [9] Nakajima A, Shoji A, Yonemori K, et al. Novel polymer composite having diamond particles and boron nitride platelets for thermal management of electric vehicle motors [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2016, 55(2): 8.
- [10] Lee GW, Park M, Kim J, et al. Enhanced thermal conductivity of polymer composites filled with hybrid filler [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2006, 37(5): 727-734.
- [11] Qiu B, Wang Y, Zhao Q, et al. The effects of diameter and chirality on the thermal transport in free-standing and supported carbon-nanotubes [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(23): 233105.
- [12] Dallavalle M, Sandig N, Zerbetto F. Stability, dynamics, and lubrication of MoS₂ platelets and nanotubes [J]. *Langmuir*, 2012, 28(19): 7393-7400.
- [13] Song SS, Cao M, Shan HT, et al. Polyhedral oligomeric silsesquioxane functionalized carbon nanotubes for high thermal conductive poly(vinylidene fluoride) composite membrane [J]. *Materials & Design*, 2018, 156: 242-251.
- [14] 何菊生, 张萌, 肖祁陵. 半导体外延层晶格失配度的计算 [J]. *南昌大学学报(理科版)*, 2006, 30(1): 63-67.
- [15] Muralikrishna S, Manjunath K, Samrat D, et al. Hydrothermal synthesis of 2D MoS₂ nanosheets for electrocatalytic hydrogen evolution reaction [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(109): 89389-89396.
- [16] Ji C, Yan C, Wang Y, et al. Thermal conductivity enhancement of CNT/MoS₂/graphene-epoxy nanocomposites based on structural synergistic effects and interpenetrating network [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 163: 363-370.
- [17] Wang FF, Zeng XL, Yao YM, et al. Silver nanoparticle-deposited boron nitride nanosheets as fillers for polymeric composites with high thermal conductivity [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 19394.
- [18] Veeramalai CP, Li FS, Xu HY, et al. One pot hydrothermal synthesis of graphene like MoS₂ nanosheets for application in high performance lithium ion batteries [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(71): 57666-57670.
- [19] Xu FJ, Cai QJ, Li YL, et al. Covalent immobilization of glucose oxidase on well-defined poly(glycidyl methacrylate)-Si(111) hybrids from surface-initiated atom-transfer radical polymerization [J]. *Biomacromolecules*, 2005, 6(2): 1012-1020.
- [20] Stears RL, Martinsky T, Schena M. Trends in microarray analysis [J]. *Nature Medicine*, 2003, 9(1): 140-145.
- [21] Sieval AB, Linke R, Zuilhof H, et al. High-quality alkyl monolayers on silicon surfaces [J]. *Advanced Materials*, 2000, 12(19): 1457-1460.
- [22] Kuo PY, Sain M, Yan N. Synthesis and characterization of an extractive-based bio-epoxy resin from beetle infested *Pinus contorta* bark [J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(7): 3483-3493.