

表面负载金属纳米粒子的氮化物陶瓷导热填料的制备与表征

陈燕杰^a, 董华蕊^a, 马清怡^b, 赵雪伶^{a,c}, 陈立飞^{a,c}

(上海第二工业大学 a. 能源与材料学院; b. 资源与环境工程学院;
c. 上海先进热功能材料工程技术研究中心, 上海 201209)

摘要: 采用直接混合加热法制备氮化物陶瓷复合导热填料, 这是一种可以批量生产, 并且不使用溶剂、对环境友好的制备方法。通过扫描电镜、X射线衍射仪、TCI导热仪研究不同金属纳米粒子(镍、钴和银)在氮化物(氮化铝、氮化硼)上的负载情况以及负载量, 并考察了复合陶瓷导热填料对聚乙烯醇基复合导热膜导热性能的影响。结果表明, 金属纳米粒子成功负载到氮化物上而不改变氮化物的晶体结构。且负载金属粒子的尺寸随乙酸盐含量的增加而增大。另外, 负载金属粒子的陶瓷导热填料能有效提高聚乙烯醇基复合导热膜导热能力, Ag/AlN-0.05导热膜的导热率能达到0.752 W/(m·K)。

关键词: 氮化铝; 氮化硼; 乙酸盐; 金属粒子; 导热填料

中图分类号: TB333

文献标志码: A

Preparation and Characterization of Nitride Ceramic Thermal Conductive Fillers Decorated with Metal Nanoparticles

CHEN Yanjie^a, DONG Huarui^a, MA Qingyi^b, ZHAO Xueling^{a,c}, CHEN Lifei^{a,c}

(a. School of Energy and Material; b. School of Resources and Environmental Engineering;
c. Shanghai Engineering Research Center of Advanced Thermal Functional Materials,
Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China)

Abstract: Nitride thermal conductive composite fillers were prepared by the mix and heat method. It's an environmentally friendly preparation method that can be mass-produced and does not use solvents. The loading of different metal nanoparticles (nickel, cobalt and silver) onto nitrides (aluminum nitride, boron nitride) and the amount of loading were investigated by scanning electron microscopy, X-ray diffractometer and TCI thermal conductivity meter, and the effect of composite ceramic thermally conductive filler on the thermal conductivity of polyvinyl alcohol-based composite thermal conductive film was examined. The results show that the metal nanoparticles were successfully loaded onto the nitrides without changing the crystal structure of the nitrides. And the size of the loaded metal particles increase with the increase of acetate content. In addition, the ceramic thermally conductive filler loaded with metal particles can effectively improve the thermal conductivity of polyvinyl alcohol-based composite thermally conductive film, and the thermal conductivity of Ag/AlN-0.05 thermally conductive film can reach 0.752 W/(m·K).

Keywords: aluminum nitride; boron nitride; acetate; metal particles; thermal conductive fillers

收稿日期: 2023-03-14

通信作者: 陈立飞 (1973-), 女, 辽宁锦州人, 教授, 博士, 主要研究方向为微纳尺度传热及热功能材料。

E-mail: lfchen@sspu.edu.cn

0 引言

与碳系材料以及金属材料相比,陶瓷材料不仅具有良好的导热性能还具备优良的绝缘性^[1-3],以其作为导热填料的复合材料也会拥有较高的导热性能以及优异的绝缘性能,能够同时满足电子电器的绝缘要求和散热需求。因此,陶瓷材料被广泛应用于电子行业的散热领域^[4-6],其中氮化铝(AIN)^[7-8]以及氮化硼(BN)^[9-10]是常用的导热绝缘填料。但是构建有效的热传导网络往往需要添加更多陶瓷填料,而高含量的陶瓷填料容易使复合材料的黏度增大,且分散性较差^[11-12],从而导致填料和基体之间的界面热阻变大,不利于复合材料导热性能的提高。为了提高填料和基体之间的相容性,进一步提高复合材料的导热性能,近年来,有研究表明,将金属粒子负载在陶瓷导热填料表面来制备复合导热填料,利用金属粒子和陶瓷填料之间的协同作用,可提升热传导网络的构筑,达到改善复合导热材料导热性能的目的。少量的金属颗粒作为导热填料提高导热材料的导热性能的同时并不会破坏导热材料的绝缘性,将金属粒子负载在陶瓷导热填料表面,也避免了两种导热填料和聚合物基体直接混合可能导致金属粒子沉降的问题^[13]。目前的研究大都是利用化学沉积的方法来进行陶瓷基导热填料表面金属银粒子的负载,以提高复合导热材料的导热性能^[14-17]。但是这些制备方法复杂,而且不能用作后续的批量生产^[18]。

金属盐的热分解,又称热解,被广泛应用于制备金属纳米颗粒和纳米棒。金属盐通常在缓慢的加热速率或溶剂中可以分解成纳米级的颗粒^[19-20]。Lin等^[21]直接将乙酸银(CH₃COOAg)和碳纳米管在氮气条件下混合加热,利用CH₃COOAg的热分解在碳纳米管基体表面成功负载了银纳米粒子。“混合加热”方法(即在惰性气体保护下混合加热乙酸盐和导热填料)能够用来生产大量金属纳米颗粒修饰的导热填料,这种方法无需任何还原剂,而且快速、简单、无污染,并有望在不同基体上负载金属或金属氧化物。Nayak等^[22]通过“混合加热”的方法制备了负载金属银粒子的氧化铝复合导热填料(Ag/ α -Al₂O₃),并使环氧复合材料导热系数比环氧树脂提高了9.8倍。这也说明利用混合加热的方法制备金属颗粒修饰的陶瓷材料用于提高复合材料

导热性的研究是值得探讨的。而且,关于运用混合加热的方法来制备陶瓷基负载金属粒子的复合导热填料的报道依然很少。本文以AIN、BN陶瓷填料为基体,分别与乙酸镍、乙酸银、乙酸钴在惰性气体氛围中进行混合加热,通过改变金属粒子负载量和球磨时间制备复合导热填料,利用扫描电镜电子显微镜(SEM)及X射线衍射仪(XRD)对复合导热填料进行表征分析,研究负载在AIN以及BN基陶瓷填料表面的金属粒子镍、钴和银的形成以及生长的变化。

1 实验部分

1.1 实验材料

AIN、BN、CH₃COOAg、四水合乙酸钴(Co(CH₃COO)₂·4H₂O)、四水合乙酸镍(Ni(CH₃COO)₂·4H₂O),均购于泰坦科技有限公司。

1.2 AIN基负载金属粒子复合导热填料的制备

称取4.10 g的AIN分别和8.35 g CH₃COOAg, 12.45 g Co(CH₃COO)₂·4H₂O, 12.44 g Ni(CH₃COO)₂·4H₂O放入研钵中研磨20 min使其混合均匀,然后转移至坩埚中,在管式炉中通入氮气进行高温加热2 h,升温速率(T_v)为10 °C/min。根据不同乙酸盐的热分解温度,设置升温时间(t)和最终温度(T_d),按照

$$t = \frac{T_d - T}{T_v} \quad (1)$$

设置升温时间。式中 T 为初始温度,CH₃COOAg、Co(CH₃COO)₂·4H₂O和Ni(CH₃COO)₂·4H₂O的最终温度分别为400、500和500 °C。通过改变AIN和乙酸盐的摩尔比(1:0.05, 1:0.1, 1:0.2),制备不同乙酸盐含量的AIN基复合导热填料。以负载Ag纳米粒子的AIN基复合导热填料样品为例,将样品分别命名为Ag/AIN-0.05、Ag/AIN-0.1和Ag/AIN-0.2。

1.3 BN基负载金属粒子复合导热填料的制备

制备方法同1.2,通过改变乙酸盐的量,分别制备BN与乙酸盐的摩尔比为1:0.05, 1:0.1, 1:0.2的BN基复合导热填料。制备的复合导热填料如表1所示。

1.4 复合导热填料的表征

利用SEM(S-4800,日本日立公司)对负载金属的样品表面形貌进行表征。通过XRD(D8Advance,德国布鲁克公司)对样品的物相组成及晶体结构进

表 1 制备得到的复合导热填料
Tab. 1 The prepared thermal composite fillers

陶瓷填料	乙酸盐	复合导热填料
AlN	Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	Ni/AlN-0.05
		Ni/AlN-0.1
		Ni/AlN-0.2
	Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	Co/AlN-0.05
		Co/AlN-0.1
		Co/AlN-0.2
BN	CH ₃ COOAg	Ag/AlN-0.05
		Ag/AlN-0.1
		Ag/AlN-0.2
	Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	Ni/BN-0.05
		Ni/BN-0.2
		Co(BN-0.05
Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	Co/BN-0.05	
	Co/BN-0.2	
	Ag/BN-0.05	
CH ₃ COOAg	Ag/BN-0.05	
	Ag/BN-0.2	
	Ag/BN-0.2	

行分析以及对样品的表面元素分布进行测定。使用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, 日本 Ulvac-Phi, PHI Versaprobe 4) 对样品的元素轨道进行分析, 进一步确定样品的组成结构。通过比表面及孔隙度分析仪 (BET, 贝士德仪器, BSD-660) 对样品的比表面积进行表征测试。

2 表征结果与分析

金属乙酸盐在高于热分解温度的情况下会分解产生金属粒子, 在通入氮气的管式炉中将陶瓷填料和金属乙酸盐混合物加热能够制备出负载金属粒子的陶瓷基复合导热填料。图 1 为表面负载金属粒子镍、钴和银的 AlN 的 SEM 以及 EDS 谱图。由图可见, 金属粒子镍、钴和银成功地负载在 AlN 表面, 金属粒子负载效果略有不同。相比较于金属粒子钴和银, 在 AlN 表面负载的金属镍粒子的粒径小, 粒子大小均一, 分布良好无团聚。金属粒子 Ni、Co 和 Ag 的尺寸都是纳米级, 钴纳米粒子的尺寸分布

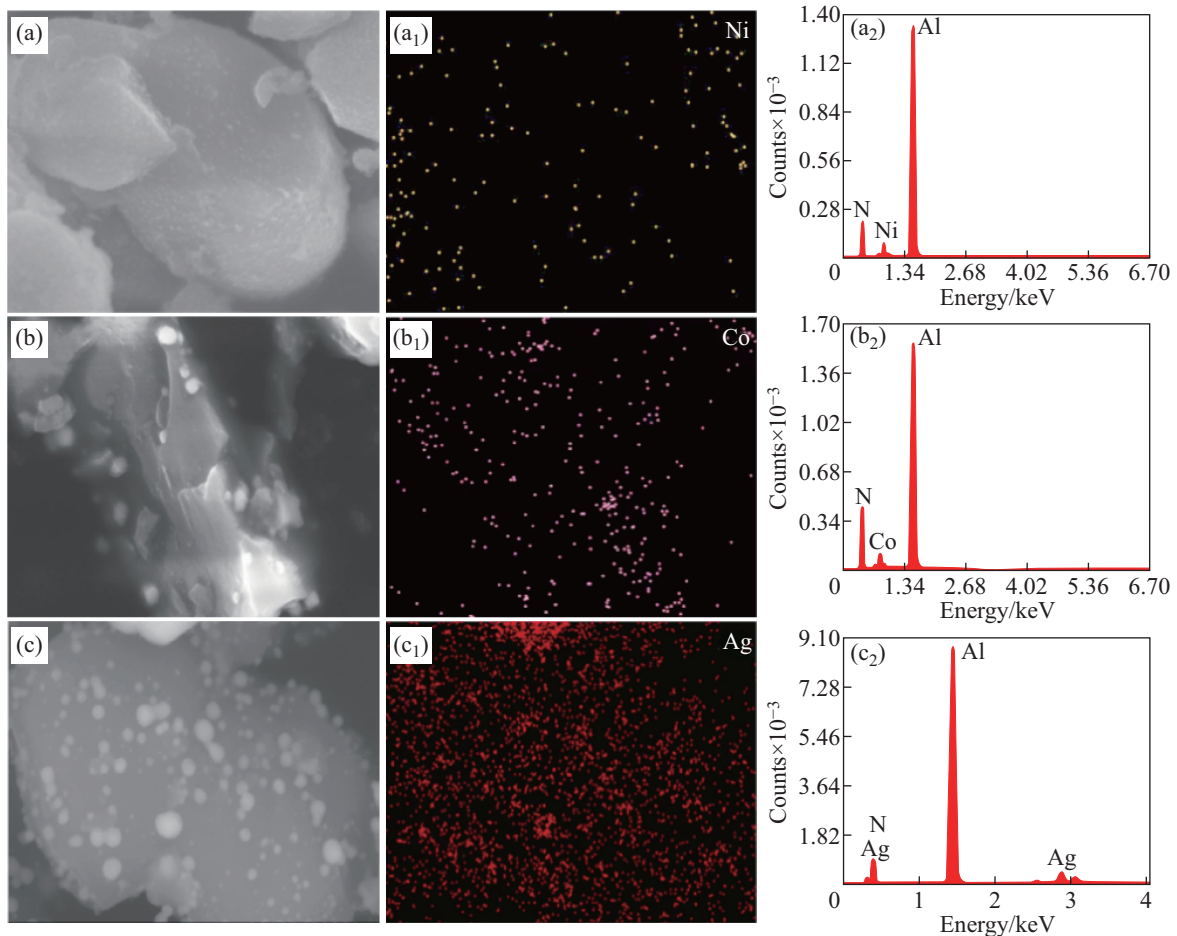


图 1 Ni/AlN-0.05, Co/AlN-0.05, Ag/AlN-0.05 的 SEM (a, b, c), EDS 元素分布图 (a₁, b₁, c₁) 及 EDS 能谱图 (a₂, b₂, c₂)

Fig. 1 SEM images (a, b, c), EDS elemental mapping (a₁, b₁, c₁) and EDS energy spectra (a₂, b₂, c₂) of Ni/AlN-0.05, Co/AlN-0.05, Ag/AlN-0.05

较宽。在 EDS 元素分布图中还发现银纳米粒子实际的含量相对较多,与 CH_3COOAg 分解更为完全有关。AlN 表面金属粒子的负载差异可能与金属粒子和基底之间界面润湿性相关。

如图 2 所示,与 AlN 衍射图谱相比,Ni 纳米粒子修饰的 AlN 的 XRD 衍射图谱中 Ni 纳米粒子的特征衍射峰位于 44.5° 、 51.8° 、 76.3° 处,分别对应于 Ni 的 (111)、(200)、(220) 晶面;表面负载金属 Co 纳米粒子的 AlN 的 XRD 衍射图谱中 Co 纳米粒子的特征衍射峰位于 44.2° 、 51.5° 、 75.8° 处,分别对应于 Co 的 (111)、(200)、(220) 晶面;Ag 纳米粒子修饰的 AlN 的 XRD 衍射图谱中金属 Ag 纳米粒子的特征衍射峰位于 38.1° 、 44.3° 、 64.5° 、 77.4° 处,分别对应于 Ag 的 (111)、(200)、(220)、(311) 晶面。在谱图中没有氧化物的衍射峰,进一步说明陶瓷填料表面的乙酸盐完全转化成金属纳米粒子。受金属纳米粒子沉积的影响,AlN 特征衍射峰明显降低,但晶面没有发生改变,没有破坏 AlN 的六方晶体系纤维晶型晶体结构。

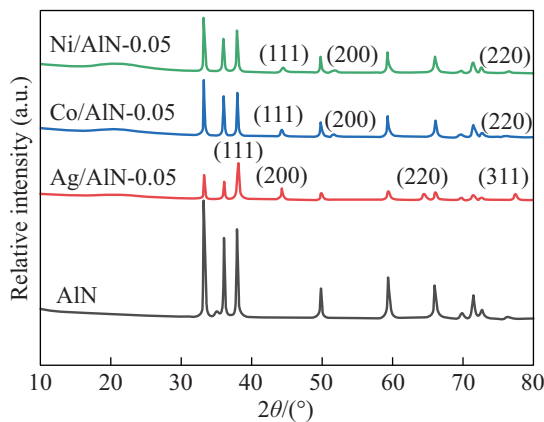


图 2 Ni/AlN-0.05, Co/AlN-0.05, Ag/AlN-0.05 和 AlN 的 XRD 衍射图

Fig. 2 XRD patterns of Ni/AlN-0.05, Co/AlN-0.05, Ag/AlN-0.05 and AlN

在 Ni/AlN-0.05, Co/AlN-0.05 和 Ag/AlN-0.05 上进行 XPS 分析,检测到的 Ni, Co, Ag 和 Al 元素相关轨道的窄扫描谱如图 3 所示。在图 3(a) 中, $\text{Ni}2\text{p}_{1/2}$ 的峰值出现在 870.6° , $\text{Ni}2\text{p}_{3/2}$ 轨道峰值出现在 852.2° 和 853.3° , 在 859.4° 和 876.7° 峰值处对应着 $\text{Ni}2\text{p}_{1/2\text{sat}}$ 和 $\text{Ni}2\text{p}_{3/2\text{sat}}$ 两个轨道,两个峰的结合能差 17.3 eV ,进一步证实 AlN 表面成功负载金属 Ni 纳米粒子^[10]。在图 3(b) 中, $\text{Ag}3\text{d}_{5/2}$ 和 $3\text{d}_{3/2}$ 的峰值分别位于 368.1 eV 和 374.1 eV 。两个峰的结合能差为 6 eV ,表明 AlN 表面的 Ag 纳米粒子处于零

价状态,成功沉积在 AlN 表面。在图 3(c) 中 $\text{Co}2\text{p}_{3/2}$ 轨道的峰值出现在 778.2° ,属于金属 Co 纳米粒子,也说明了金属 Co 纳米粒子沉积在 AlN 表面。在 Al2p 的谱图中, Al-N 的 2p 峰出现在 74.6 eV 处(见图 3(d))。而 Al-O 的峰值出现在图 3(d) 75.9 eV 处,这是因为 AlN 在室温下能被转变为无定形的 Al_2O_3 结构。但 Al_2O_3 的含量非常少,不会对 AlN 的使用造成影响。

图 4 和图 5 分别为负载金属粒子 Ni、Co、Ag 的 AlN 基复合导热填料 (Ni/AlN, Co/AlN, Ag/AlN) 在高、低倍数下的 SEM。从图 4 可以看出, Ni/AlN-0.05 表面存在颗粒团聚的现象。纳米颗粒的粒径小,具有高比表面能,而且 Ni 粒子具有磁性,磁性偶极子之间会产生相互作用,从而使得纳米粒子容易发生团聚,在 AlN 颗粒周围的乙酸盐分布不均匀更容易使生成的金属颗粒聚集在一起。负载纳米粒子 Co 和 Ag 的 AlN 表面同样也因为金属颗粒尺寸小的缘故而有部分团聚(图 4 中黑色虚线标注的部分)。随着金属粒子负载量增加,粒径小的金属颗粒团聚黏连在一起,还会进行第 2 次成核,使得金属颗粒的尺寸逐渐增大,所以在图 4 中可以看到负载同一种金属粒子的情况下,金属粒子负载量增大,AlN 表面的金属颗粒尺寸也随之增大。其中,从 Co/AlN 的 SEM 图中明显发现,随着负载量的增加,与 Co/AlN-0.05 表面的金属颗粒尺寸相比,在 Co/AlN-0.1 表面分布的金属颗粒粒径差距变小,尺寸大的纳米颗粒变多。从晶体分散颗粒形成的机理^[23]不难推测,当金属粒子负载量增大,需要热分解的乙酸盐含量变大,会使反应加快,有助于快速形成粒径小的颗粒,过多的纳米小颗粒的生成容易促进二次成核,且 Co 纳米粒子活性大,更容易发生团聚,形成较大纳米颗粒。所以负载的 Co 纳米粒子粒径差距会变小,平均粒径增大,这也更好地阐释了陶瓷填料表面的金属纳米粒子尺寸随负载量的变化而整体变化的原因。通过观察图 5 中复合填料的团聚情况, Ni/AlN 复合填料没有明显的团聚现象, Ag/AlN 随负载量增大有轻微的团聚现象产生,而 Co/AlN-0.1 复合物出现了明显的团聚现象。说明金属颗粒 Co 在 AlN 小颗粒表面的负载会使得复合填料小颗粒处于能量不稳定的状态,表面积累了大量的正电荷和负电荷,更容易团聚在一起,同时也与不同金属颗粒与基底的相互作用有很大关系^[24]。

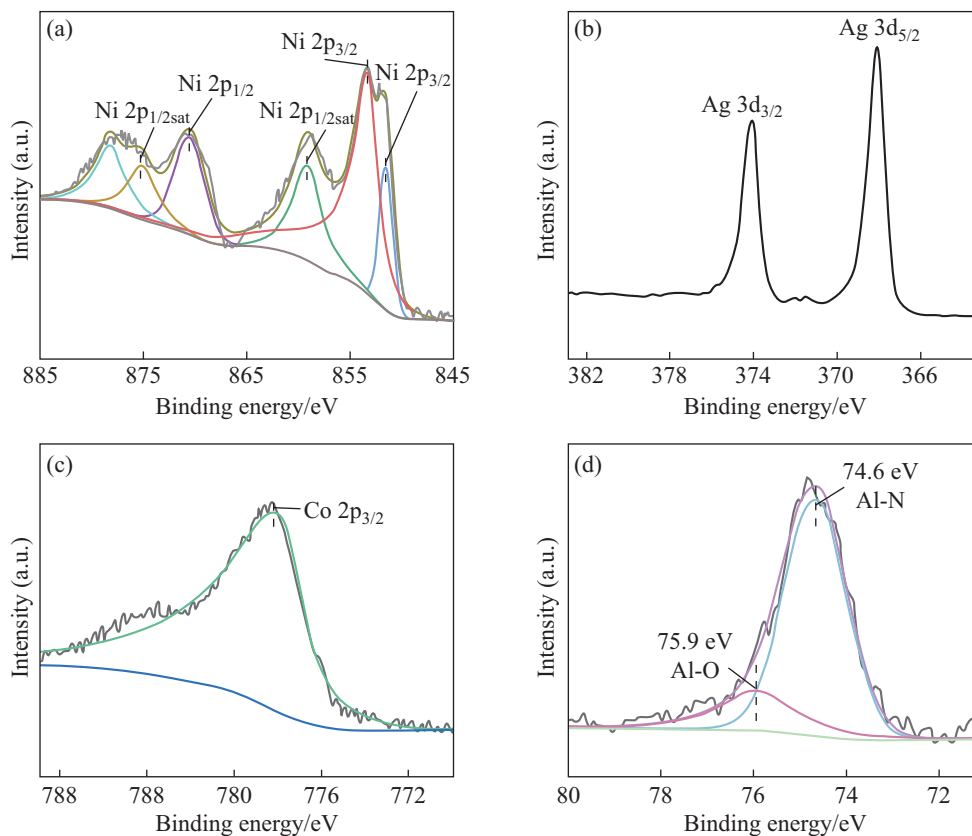


图 3 (a) Ni/AlN-0.05 样品中 Ni2p; (b) Ag/AlN-0.05 样品中 Ag3d; (c) Co/AlN-0.05 样品中 Co2p; (d) 复合导热填料中 Al2p 的高分辨率 XPS 光谱

Fig. 3 The high-resolution XPS spectra about (a) Ni2p of Ni/AlN-0.05; (b) Ag3d of Ag/AlN-0.05; (c) Co2p of Co/AlN-0.05; (d) Al2p of the composite fillers

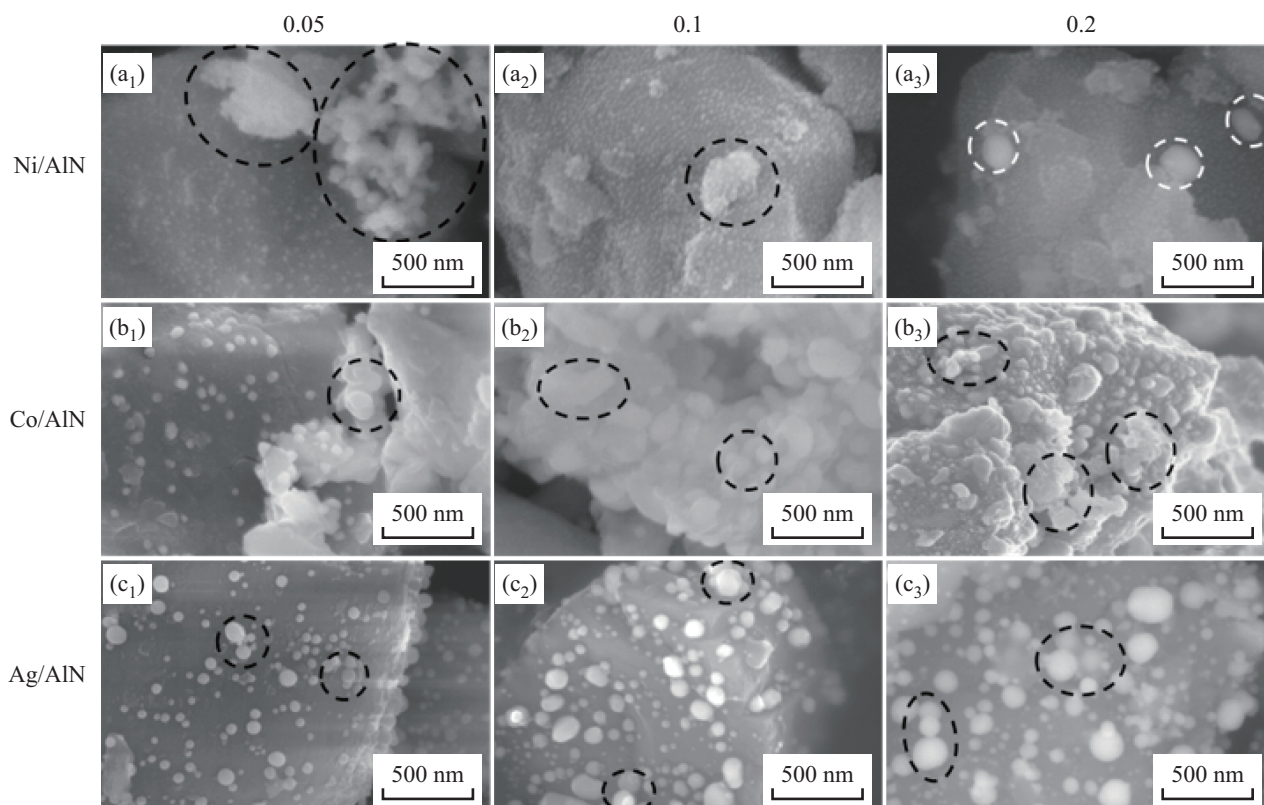


图 4 负载金属粒子的 AlN 复合导热填料在较高的放大倍数下的 SEM

Fig. 4 SEM images at higher magnifications of metal nanoparticles-decorated AlN samples

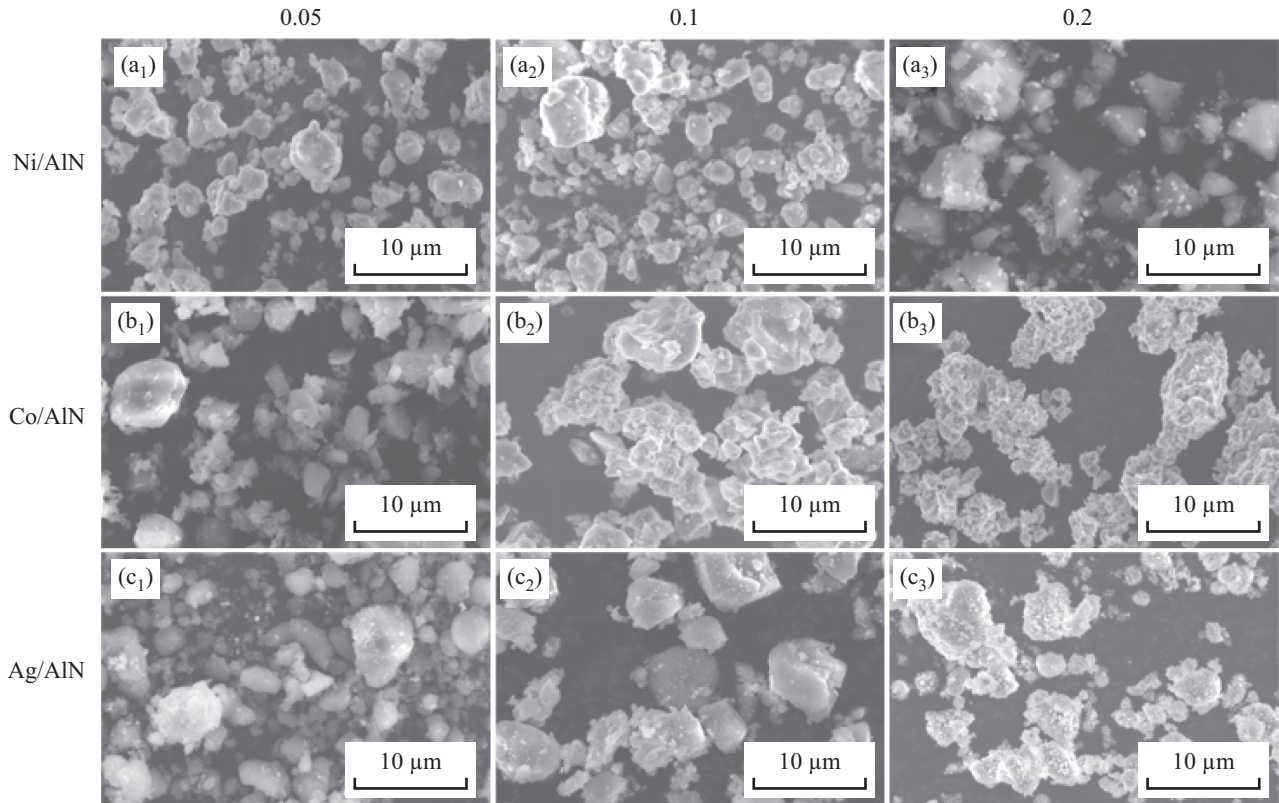


图 5 负载金属粒子的 AlN 复合导热填料在较低的放大倍数下的 SEM
Fig. 5 SEM images at lower magnifications of metal nanoparticles-decorated AlN samples

图 6 为金属纳米粒子负载量不同的 Ni/AlN, Co/AlN, Ag/AlN 复合导热填料的 XRD 衍射图, 从图 6(a)、(b) 中可以看出, 随着 Ni、Ag 纳米粒子的负载量增加, 对应金属 Ni 和 Ag 的特征衍射峰都越来越明显, 峰值都呈现出上升的趋势, 表明金属纳米粒子结晶度越来越高。通过 Jade 软件计算得到, 半峰宽 (FWHM) 减小, 金属纳米粒子的尺寸增加, 如

Ag/AlN 中 Ag 纳米粒子的尺寸增加到 100 nm 左右。图 6(a)、(b) 中 AlN 特征衍射峰没有发生明显的变化, 由图 6(c) 可知, 负载 Co 纳米粒子后, AlN 特征峰受越来越多 Co 金属纳米粒子沉积的影响而明显减弱。这可能是因为负载 Co 纳米粒子后 AlN 的团聚对 AlN 晶格有一定的影响, 进而使得 AlN 特征峰峰值降低。

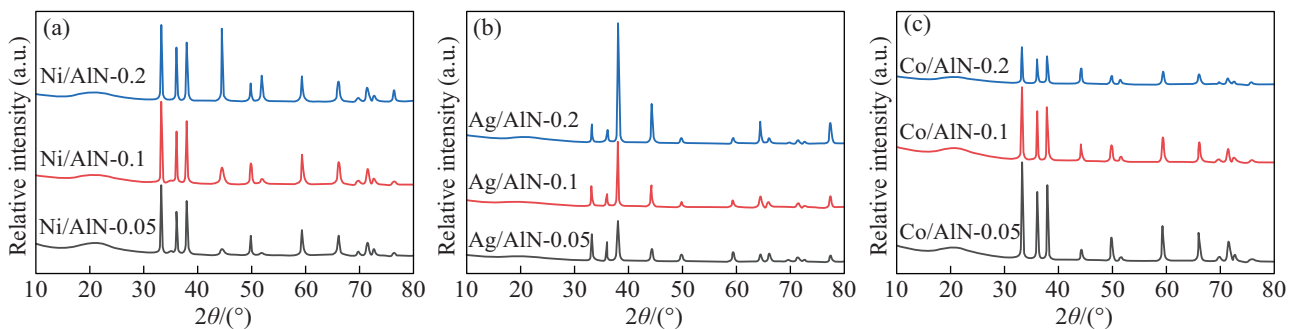


图 6 (a) Ni/AlN 样品, (b) Ag/AlN 样品, (c) Co/AlN 样品的 XRD 衍射图
Fig. 6 XRD spectra of (a) Ni/AlN samples, (b) Ag/AlN samples, (c) Co/AlN samples

图 7 为 Ni/AlN、Co/AlN、Ag/AlN 在不同金属颗粒负载量条件下的 BET 图。通过 BET 分析测试仪得到的吸附脱附曲线清楚地显示出负载 Ni、Ag、Co 纳米粒子的 AlN 基复合导热填料样品的滞回路曲

线属于 H3 型, H3 型主要归因于 AlN 表面金属颗粒的填充。从图中可以发现, 随着金属颗粒负载量的增加, Co/AlN 的吸附脱附曲线变化比较明显, 而且吸附量相对来说较大, 恰恰说明了 Co 纳米粒子随负

载量变化比较容易发生团聚。

图 8、9 分别为负载金属粒子的 BN 的 SEM 以及 XRD 衍射图, 进一步证实了直接混合加热的方法适用于在其他的陶瓷材料表面负载金属纳米粒子。

当 BN 与乙酸盐的摩尔比为 1:0.05 时, BN 表面负载的 Co 和 Ni 纳米粒子很容易形成粒径大的金属颗粒, 但金属粒子数量少。Ag 纳米粒子粒径小且均匀分布在 BN 表面, 与 AlN 负载结果不同, 进一步推测

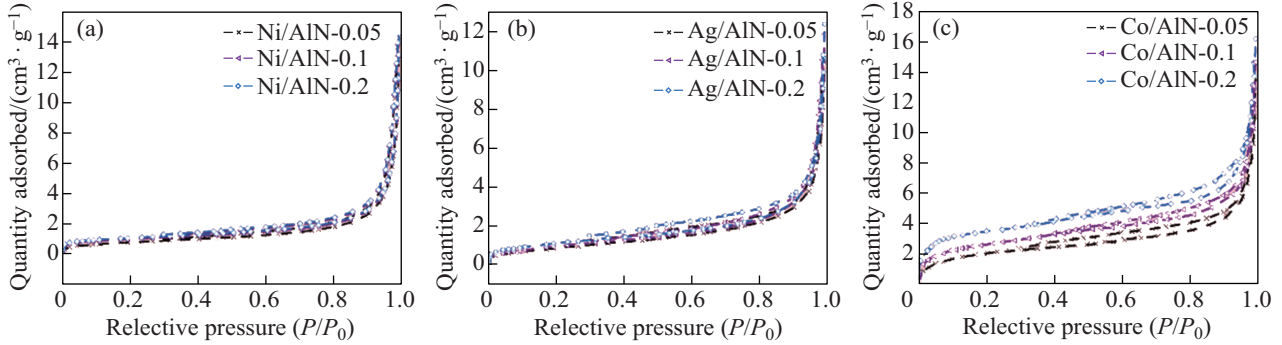


图 7 表面负载量不同的 (a) Ni/AlN, (b) Ag/AlN, (c) Co/AlN 的 BET 图
Fig. 7 BET of (a) Ni/AlN, (b) Ag/AlN, (c) Co/AlN with different loads

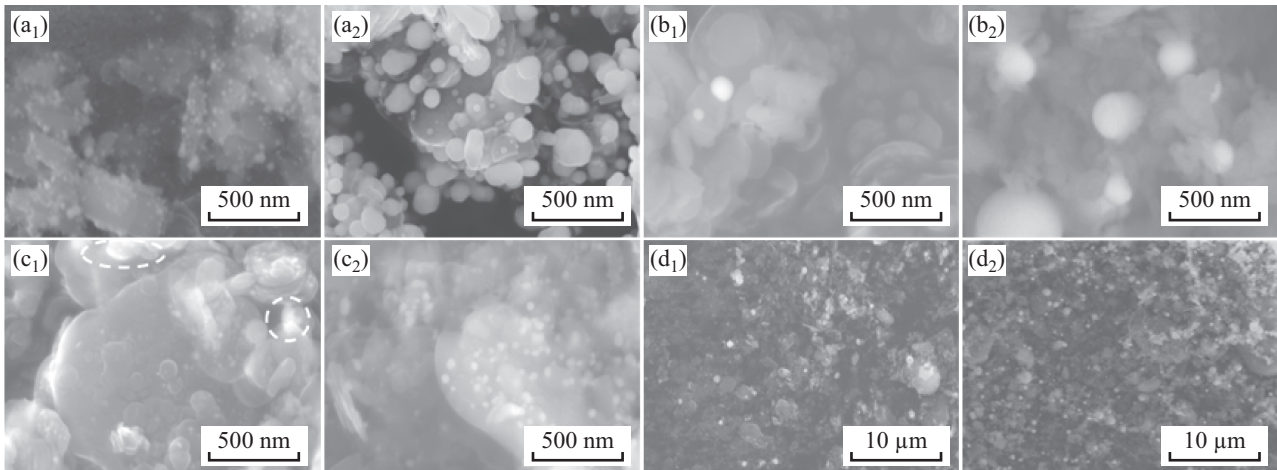


图 8 (a₁) Ag/BN-0.05, (a₂) Ag/BN-0.2, (b₁) Co/BN-0.05, (b₂) Co/BN-0.2, (c₁) Ni/BN-0.05 和 (c₂) Ni/BN-0.2 在较高倍数下的 SEM; (d₁) Ni/BN-0.05 (d₂) Ni/BN-0.2 在较低倍数下的 SEM
Fig. 8 SEM images at higher magnifications of (a₁) Ag/BN-0.05, (a₂) Ag/BN-0.2, (b₁) Co/BN-0.05, (b₂) Co/BN-0.2, (c₁) Ni/BN-0.05 and (c₂) Ni/BN-0.2; SEM images at lower magnifications of (d₁) Ni/BN-0.05 (d₂) Ni/BN-0.2

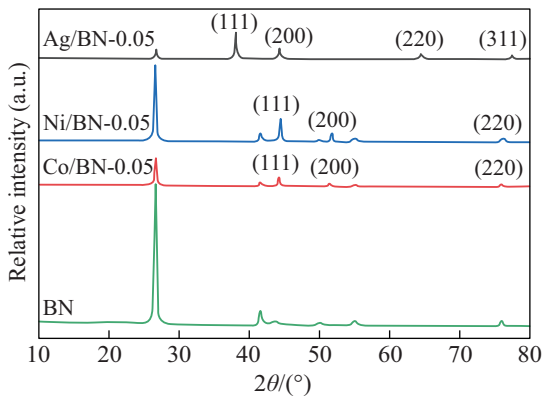


图 9 Ni/BN-0.05, Co/BN-0.05, Ag/BN-0.05 以及 BN 的 XRD 衍射图
Fig. 9 XRD patterns of Ni/BN-0.05, Co/BN-0.05, Ag/BN-0.05 and BN

不同金属乙酸盐在不同的基底上形成纳米颗粒的差异与基底的表面性质有关, 比如基底和相应金属之间的界面润湿性以及基底表面的缺陷空位, 影响金属与载体之间的相互作用, 导致金属颗粒的分散和粒度不同。当 BN 与乙酸盐的摩尔比增加到 1:0.05 时, Ag/BN-0.2 表面的 Ag 纳米粒子粒径变大, Co/BN-0.2 表面上粒径大的 Co 纳米粒子增多, 而 Ni/BN-0.2 表面 Ni 纳米粒子的粒径分布均匀, 从小倍数 SEM 图 (见图 8(d₁)、(d₂)) 中还可以看到较大的 Ni 纳米粒子变多。如前面提到的, 在混合加热过程中乙酸盐的含量会影响金属粒子的成核速度, 含量增多可能会加快成核的速度, 促使获得的颗粒

粒径变小,这可能就是在负载量增加的情况下修饰在BN表面的Ni粒子粒径反而变小的缘故。不同的基底有不同的表面性质,造成了不同基底表面的金属粒子随负载量变化而出现金属粒子生长差异。综合分析,更好地解释金属纳米粒子分别在AlN和BN表面生长变化的不同。

在复合材料导热性能的研究中,导热填料在基材里的分布对复合材料的性能起着重要的作用^[25-29],复合导热填料的团聚、表面金属粒子的团聚以及尺寸变化都可能对导热填料在复合材料中的分布产生影响,进而影响复合材料的性能。所以在陶瓷基复合导热填料制备过程中,要注意在陶瓷材料表面形成的纳米颗粒的尺寸、形状以及修饰位置会根据基底的表面性质和纳米颗粒的活性而变化。颗粒尺寸变化和分布可能因不同的金属盐/基底材料而异,那么在复合材料性能研究中,根据金属盐-

基底材料对金属颗粒的团聚、尺寸变化的影响进行探讨是有意义的。

为了实现能够大批量的制备出表面有效负载的导热填料,Lin等^[21]球磨共混碳纳米管和乙酸盐,发现加热后得到的碳纳米管表面的金属颗粒平均粒径减小。针对球磨对氮化物陶瓷材料表面负载金属颗粒能否产生同样的效果,本文在AlN与一定量的 CH_3COOAg 分别球磨10、20 min后进行加热,制备AlN与 CH_3COOAg 的摩尔比为1:0.2的复合导热填料,并用SEM和XRD对其进行表征。经过前期球磨处理10 min,Ag/AlN-0.2表面负载的金属粒子的尺寸明显变小,含量增多,这可能是因为球磨过程增加了可用的AlN表面积或活性位点如缺陷的数量。随着球磨时间增加到20 min时,Ag/AlN-0.2导热填料颗粒之间存在严重的聚集现象(见图10(c)),而且从XRD衍射图谱(见图11(a))可以看到,经过

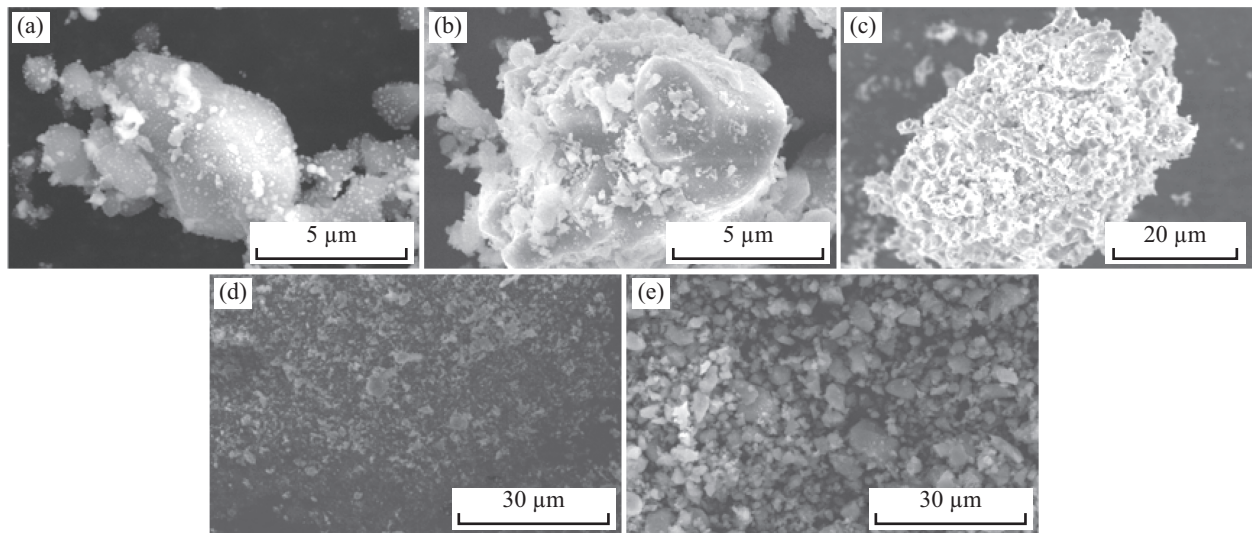


图10 未球磨(a); 10 min(b)以及20 min(c)的Ag/AlN-0.2;未球磨(d)和球磨10 min(e)的Ag/BN-0.2的SEM

Fig. 10 SEM images of Ag/AlN-0.2 after a ball milling for 0 min (a); 10 min (b) and 20 min (c); Ag/BN-0.2 after ball milling for 0 min (d) and 10 min (e)

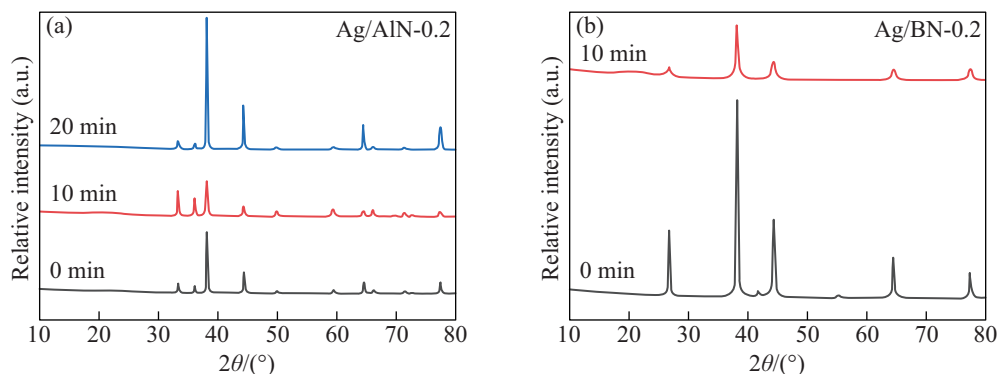


图11 不同球磨时间制备的(a) Ag/AlN-0.2, (b) Ag/BN-0.2的XRD衍射图

Fig. 11 XRD spectra of (a) Ag/AlN-0.2, (b) Ag/BN-0.2 prepared at different ball milling time

不同时间球磨后, Ag/AlN-0.2 的 AlN 特征峰明显降低。这表明在一定的球磨时间内, 乙酸盐可以对 AlN 起到保护作用。球磨时间一旦过长, 就会破坏 AlN 的表面结构。在制备 AlN 基复合导热填料的过程中如果想要获得更好的负载效果, 需要控制合适的球磨时间。

然而在球磨过程中乙酸盐并不是对陶瓷填料都能起到一定的保护作用。与 AlN 不同, BN 和乙酸盐经过球磨 10 min 之后制备出的复合导热填料中存在大量的团聚 (见图 10(e)), 且图 11(b) 显示 BN 特征峰明显降低, 表明 BN 的结构遭到破坏。乙酸盐和不同基底球磨效果的差异可能与基底的表面性质有很大联系。BN 纳米片的粒径小、表面积大, 在球磨过程中很容易聚集在一起, BN 的结构容易受到破坏, 乙酸盐对 BN 的保护作用很小, 容易导致制备得到的复合导热填料发生团聚。

为了验证金属粒子修饰的陶瓷基复合填料对导热膜的导热性能是否能够起到有效的改善, 以聚乙烯醇 (PVA) 作为导热膜基材, 利用冷冻干燥和热压的技术制备复合导热膜。首先在去离子水中加入一定量的 PVA, 在 90 °C 条件下加热搅拌 3 h, 制备 10% PVA 的水溶液。然后, 按照 PVA 和复合填料的质量比 1:10, 向 PVA 水溶液中加入复合填料, 搅拌 3 h 后冷冻干燥 36 h, 最后在 25 MPa, 80 °C 条件下热压 10 min 制备出复合导热薄膜。图 12 为通过 TCI 导热仪测试得到的导热系数, PVA+AlN 表示添加 AlN 的 PVA 基导热膜, 其他表示以此类推。从图 12 可以发现, 添加氮化物陶瓷填料的导热膜具有提高纯 PVA 膜的导热率的能力, 氮化物陶瓷填料中, AlN 陶瓷填料相比 BN 陶瓷填料具有更出色的导热能力。添加负载金属粒子的复合导热填料后, 导热膜的导热性能有了明显的提高, 其导热率皆比纯 PVA 膜以及只添加氮化物陶瓷填料的导热膜的导热率大。另外, 负载不同金属粒子的导热膜的热导率也有明显差异, 负载 Ag 纳米粒子的复合导热膜的热导率最高, 负载 Ni 纳米粒子的次之, 负载 Co 纳米粒子的最差。金属粒子在陶瓷填料和基材之间充当“桥梁”的作用, 促进有效导热通路的形成, 从而提高复合膜的导热率。Ag/AlN-0.05 导热膜的导热率 (0.752 W/(m·K)) 比纯 PVA 膜 (0.283 W/(m·K)) 提高了约 96.3%, 对导热膜导热性能的改善最明显。通过“混合-加热”的制备方法得到的陶瓷基负载金属粒

子复合填料能够有效地提高导热膜的导热性能, 且制备方法简单高效, 有望广泛应用于电子行业的散热领域当中。

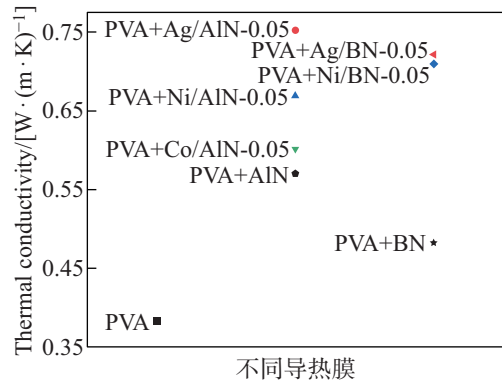


图 12 添加不同复合填料的导热膜的导热系数

Fig. 12 Thermal conductivity of the thermal conductive films with different composite fillers

3 结论

本文使用简单混合加热的方法成功制备了陶瓷基负载金属粒子复合导热填料。将陶瓷填料 (AlN、BN) 和乙酸盐 (乙酸镍、乙酸钴、乙酸银) 混合, 在氮气气体中加热, 分别合成了 Ni, Co, Ag 金属纳米粒子修饰的 AlN 和 BN 复合导热填料。通过表征, 证实了金属纳米粒子在陶瓷填料表面成功负载。结果显示, 金属纳米粒子形成和生长的不同与基底的表面性质有关, 并且不同的金属/陶瓷填料体系中金属粒子尺寸随金属粒子的负载量的增加而增大。另外, 添加陶瓷基负载金属粒子复合填料的 PVA 基复合膜的导热率比纯 PVA 导热膜的导热率高, 这为未来电子电器设备中高导热性能材料的开发提供了思路。

参考文献:

- [1] LI Y, QIAN Y X, JIANG Q H, 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.
- [2] XIONG S W, ZHANG P, ZOU Q, et al. High thermal conductivity and electrical insulation of liquid alloy/ceramic/epoxy composites through the construction of mutually independent structures [J]. Science and Technology Composites, 2021, 202: 108596.
- [3] LI X, TAO M Y, PAN M B, et al. The preparation and properties of high-strength porous mullite ceramics by a novel

- non-toxic gelcasting process [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(13): 6015-6024.
- [4] 秦典成. 填料型高导热复合材料的研究现状与发展趋势 [J]. *化工新型材料*, 2020, 48(3): 23-28.
- [5] 梁啟文, 刘春軒, 曹柳絮, 等. 铝基复合电子封装材料研究进展及应用 [J]. *材料科学*, 2022, 12(5): 453-464.
- [6] 甘貴生, 江兆琪, 陳仕琦, 等. 电子封装异质材料连接研究进展 [J]. *重庆理工大学学报(自然科学)*, 2021, 35(12): 94-106.
- [7] RAUCHENECKER J, RABITSCH J, SCHWENTENWEIN M, et al. Additive manufacturing of aluminum nitride ceramics with high thermal conductivity via digital light processing [J]. *Open Ceramics*, 2022, 9: 100215.
- [8] 何端鹏, 黃雪吟, 任剛, 等. 高熱導電絕緣氮化鋁陶瓷在宇航器件中的应用: 概述, 挑战和展望 [J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(6): 1701-1714.
- [9] 楊薛明, 胡宗杰, 王炜晨, 等. 利用蔗糖改性氮化硼提高环氧树脂复合材料的导热性能 [J]. *材料导报*, 2023, 37(2): 190-195.
- [10] 石賢斌, 張帥, 陳超, 等. 氮化硼納米片的綠色製備及其在導熱複合材料中的應用 [J]. *複合材料學報*, 2023, 40(8): 4558-4567.
- [11] 張曦擘, 崔紅, 胡楊, 等. 低成本 PIP 工艺制备陶瓷基复合材料研究进展 [J]. *航空制造技术*, 2022, 65(13): 110-116.
- [12] SOLIMAN S, CASEL C, KRUG R, et al. Influence of filler geometry and viscosity of composite luting materials on marginal adhesive gap width and occlusal surface height of all-ceramic partial crowns [J]. *Dental Materials*, 2022, 38(4): 601-612.
- [13] ZHU W, HU N X, WEI Q P, et al. Carbon nanotube-Cu foam hybrid reinforcements in composite phase change materials with enhanced thermal conductivity [J]. *Materials & Design*, 2019, 172: 107709.
- [14] CHEN X G, QU X W, CHEN J, et al. Effect of highly thermally conductive Ag@BN on the thermal and mechanical properties of phthalonitrile resins [J]. *High Performance Polymers*, 2022, 34(3): 273-281.
- [15] ZHAO L H, LIAO C J, LIU Y, et al. A combination of aramid nanofiber and silver nanoparticle decorated boron nitride for the preparation of a composite film with superior thermally conductive performance [J]. *Composite Interfaces*, 2022, 29(4): 447-463.
- [16] 姜文政, 林瑛, 江平开, 等. 三维氮化硼结构及其导热绝缘聚合物纳米复合材料 [J]. *电气工程学报*, 2021, 16(2): 12-24.
- [17] 傅晨洁. 纳米氮化硼/聚合物复合材料的制备及其导热性能研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2019.
- [18] MENG X G, YU H J, WANG L, et al. Recent progress on fabrication and performance of polymer composites with highly thermal conductivity [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2021, 306(11): 2100434.
- [19] 呂玉, 王曉寧, 吳張雄. 鈷基催化劑的合成及其活化過一硫酸鹽的研究進展 [J]. *石油化工高等學校學報*, 2022, 35(5): 12-24.
- [20] 薛松岩, 胡化策, 徐一诺, 等. 飞秒激光诱导纳米材料的图案化生长研究进展及其应用 [J]. *中国激光*, 2022, 49(12): 111-133.
- [21] LIN Y, WATSON K A, FALLBACH M J, et al. Rapid, solventless, bulk preparation of metal nanoparticle-decorated carbon nanotubes [J]. *ACS Nano*, 2009, 3(4): 871-884.
- [22] NAYAK S K, MOHANTY D. Silver nanoparticles decorated α -alumina as a hybrid filler to fabricate epoxy-based thermal conductive hybrid composite for electronics packaging application [J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2020, 34(13/16): 1507-1525.
- [23] RESTREPO C V, VILLA C C. Synthesis of silver nanoparticles, influence of capping agents, and dependence on size and shape: a review [J]. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2021, 15: 100428.
- [24] WANG J, GILI A, GRÜNBACHER M, et al. Silicon oxycarbonitride ceramic containing nickel nanoparticles: from design to catalytic application [J]. *Materials Advances*, 2021, 2(5): 1715-1730.
- [25] 李海龙, 姚珊珊, 金范龙. 环氧树脂/碳纤维导热复合材料研究进展 [J]. *吉林化工学院学报*, 2020, 37(11): 28-32.
- [26] 田星宇, 彭海益, 王晓龙. 聚苯乙烯/六方氮化硼/氧化铝微波复合基板的制备与性能研究 [J]. *重庆理工大学学报(自然科学)*, 2023, 36(12): 196-201.
- [27] 刘园, 崔岩, 杨宇坤, 等. 高效热管理用鳞片石墨/铝复合材料的进展 [J]. *功能材料*, 2022, 53(1): 1025-1032.
- [28] 楊佳, 高志鵬, 劉藝, 等. 不同含量 Al_2O_3 微粒改性环氧树脂复合材料的导热和导电特性 [J]. *机械工程材料*, 2022, 46(8): 8-14.
- [29] ZHANG R, LIU M Y, LIU W, et al. Liquid metal-based elastomer heat conduction enhancement enabled by stretching [J]. *Case Studies in Thermal Engineering*, 2023, 43: 102801.