

第1章

导热概述

导热是物质系统因各处温度不同而引起热量由较高处向较低处传递的一种自然现象。导热通过热量的传递而实现空间环境的能量平衡,从而提高系统的环境稳定性。为了进一步研究材料对导热的影响,本章将从导热材料、导热机理、影响因素、测试方法四个方面进行论述。

1.1 导热材料

导热材料是一类以热量的快速传导、扩散为目的,提高大功率设备快速散热能力的功能材料^[1-2]。随着科技的快速发展,导热材料被广泛应用于国防科技、电子信息等多个领域,同时对导热材料的性能也提出了更多的要求,例如高导热、高回弹、绝缘性、耐腐蚀性、耐高温性、质量轻、结构稳定等特点^[3-5]。但现阶段,导热材料主要分为金属导热材料、无机导热材料和聚合物导热材料等。金属及无机导热材料具有反应快、灵敏度高及加工成本低等优点,但其柔性形变差、界面附着性弱,难以适应温度感知、传热过程中对弯曲与压缩等状态变化的需求。与之相比,聚合物材料虽然柔顺性好、界面接触性强,但是导热性能差、强度低。聚合物导热材料如碳基材料具有成本低、热导率(又称导热系数、导热率)高、结构稳定和响应速度快等优点,如石墨烯、碳纳米管等。因此,发展聚合物碳复合材料,控制导热填料的结构、含量及界面相互作用,是提升复合材料导热性能、力学性能及加工性能的有效手段。

1.2 导热机理

导热是由高低温度差引起的能量转移的现象,广泛存在于能源、电子、航空航天等多个工程技术领域。热量传递有三种方式:热传导、热对流和热辐射^[6]。热传导主要存在于固体材料中,在流体材料(液体或气体)中往往与对流同时发生;

热辐射则广泛存在于各种材料中。材料由分子或原子组成,环境温度提高微观粒子不断运动,运动过程中粒子之间相互发生碰撞,实现热量在分子或原子上从高温向低温的传递^[7-9]。因此,分子或原子振动频率越高,动能越大,热量传递效率越快,则物体表现出来的温度变化越大(图 1-1(a))。

依据固体材料的现代热传导理论,热量的传递机制主要有自由电子的传导^[10]和声子的传导两种^[11]。金属基或碳基的导热过程主要依靠自由电子传导;声子传导则主要存在于非导体材料中,依靠晶格振动的波来传递热量,比如聚合物材料、无机陶瓷材料、碳材料等(图 1-1(b))。需特别指出,聚合物材料是由大量单体通过化学键连接形成的长链,相对分子量较大。当热量加载到聚合物材料表面后,表层声子可通过伸缩振动、摇摆振动和扭转振动等多种形式将能量传递到相邻的基团上(图 1-1(c))。此外,研究表明,聚合物中的原子在平衡位置周围可作无序振动或旋转,声子传输需要经历大量的非简谐耦合振动,同时声子的传输速度很慢,因此大多数聚合物材料热导率较低^[12-13]。但对于具有规整晶格结构和电子传导的高分子而言,其声子传输速度较快,因此热导率明显高于普通聚合物材料的。例如,高密度聚乙烯(HDPE)的热导率可达 $0.55 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,电沉积聚吡咯的热导率达 $8.06 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[5,14]。

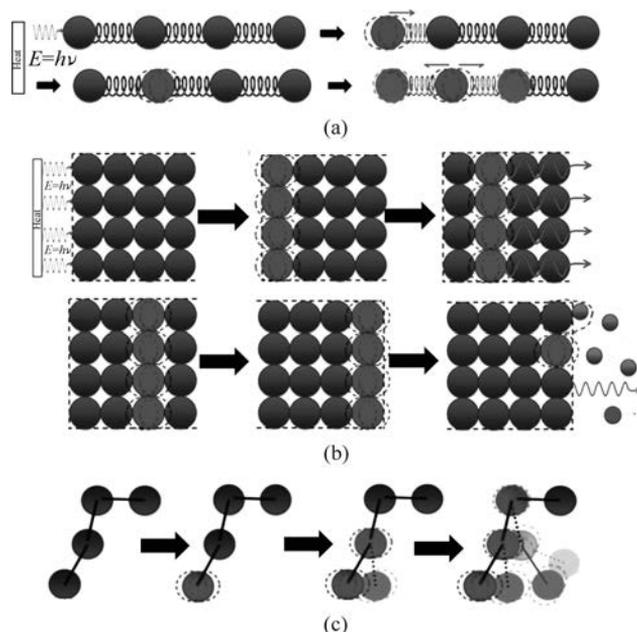


图 1-1 (a) 粒子碰撞产生的热传导^[4], (b) 晶体材料^[4]和(c)非晶聚合物^[6]的导热机理

为了提高材料的导热性能,在基体内填充高导热填料是常见且最有效的策略^[15-16]。固体物理学认为,高导热填料的基本粒子在晶格上呈现长程有序排列,粒子间在初始位置以弹性力作用不断平衡振动。受粒子振动影响,单个粒子可影

响周围的其他粒子,使其发生扰动,同时将能量以弹性波的形式在导热材料中传播^[17]。量子理论将弹性波量子化,多种振动叠加则构成了弹性波理论。同时,理论认为,结晶材料的热量传输是声子高低浓度自由扩散的过程。紧密排列的原子允许声子振动的快速传递,声子平均自由程较高,因此相比于聚合物材料,其本征热导率普遍较高^[18]。不同填料的热导率不同,主要是因为不同填料晶体内部的热阻不同,多种类型的声子散射并存,如图 1-2(a)~(c)所示。

(1) 声子碰撞散射:高温下,声子快速运动导致碰撞概率的提高,声子平均自由程降低,热导率下降。

(2) 晶体缺陷散射:晶体内部存在缺陷,缺陷尺寸的大小不同导致声子振动波长的改变而产生声子散射。同时,当材料晶体内部存在位错时,受应力场影响,材料发生声子散射^[17]。

(3) 晶界散射:晶体内晶粒尺寸不同,晶粒尺寸越大,则声子平均自由程越大,晶界散射越少,导热性能越优。

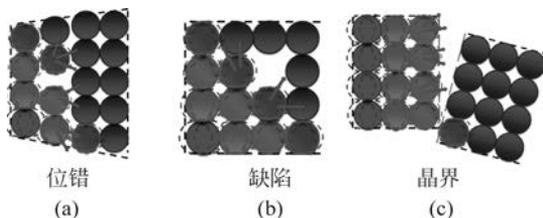


图 1-2 各种缺陷下晶体材料的声子散射^[4,17]

(a) 声子/声子散射; (b) 声子/缺陷散射; (c) 声子/界面散射

对于填充型聚合物复合材料而言,填料在聚合物中孤立且均匀分布,当施加热量到材料表面时,声子沿基体-填料-基体的路径传播^[19-20]。由于填料和基体声子振动谱差异较大,声子在聚合物/填料的界面处时需要消耗较多的耦合振动能,声子能量衰减严重^[12,20]。高填充量的填料可以通过互相交织、缠绕而形成连续的声子传输网络,所以具有高热导率的复合材料的填料的比比例通常较高。然而,引入大量的填料必将产生大量缺陷,造成声子散射加剧,界面热阻升高,导热性能的提升趋于稳定,机械性能下降。因此,如何控制在低填充量填料的条件下实现高热导率,是目前热界面材料急需攻克的难点。

1.3 影响因素

材料的结构和组成决定了材料的特性。从材料的结构组成上,导热复合材料的影响因素为导热填料、基体以及填料和基体之间的界面。下面将从各影响因素对导热复合材料的研究进展进行详细论述。

1.3.1 导热填料

目前,权威的导热理论主要包括:导热网络理论和导热逾渗理论。导热逾渗理论认为,导热填料的高填充量可实现导热通路的构建,与导热性能成正比^[14,19]。因此,导热填料是影响导热复合材料的主要因素之一。下面将从导热填料结构和组成上分别论述。

(1) 单一填料

在多种导热材料体系中,当填料种类单一时,材料的导热性能受填料本身导热性能及基体内填料含量这两种因素的影响较大。一般地,相同填料含量下,填料的热导率越大,填充量越高,其复合材料的热导性能就越优。此外,单一填料的尺寸、几何形态和分布对热导率也有着重要影响。特定条件下,填料的粒径尺寸越大,则填料之间越容易形成导热网络,使得在较低的填充量下就可达到较高的热导率(图 1-3(a)~(c))^[21]。几何形态上,相同的情况下颗粒状填料热导率最低,纤维状次之,晶须形态的最高。Qi 等^[22]基于单一填料的接触统计和传热模拟,表明复合材料的热导率与 Al_2O_3 的含量成正比(图 1-3(d)~(f))。当 Al_2O_3 的含量为 10 vol% 时,系统热导率最大,为 $0.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。实验表明,填料的体积分数、填充比、粒径是影响复合材料热导率的重要因素。

(2) 复合填料

利用单一填料填充聚合物,要获得热导率大于 $5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 的性能时,一般导热填料含量大且形成了导热网络。这时填料间的界面热阻和缺陷使得材料导热性能和力学性能下降。为了改善填料间的界面问题,人们利用多种不同几何形貌的导热复合填料,可以在不改变材料结构性能的基础上降低填料之间的界面热阻^[23]。此外,具有不同长径比的复配型填料在相同填充量下,填料之间可以形成更多的接触结点,声子传输网络更加连续、致密,导热性能更优,如图 1-3(f) 所示。Qi 等^[22]改变填料,将 Al_2O_3 和 SiC 纤维按比例复合,然后与聚合物复合,相同填料比例条件下,材料的热导率提高了 2.5 倍。Yan 等^[24]将二硫化钼(MoS_2)、碳纳米管(CNT)和石墨烯复合形成具有糖葫芦状结构的 $\text{CNT}@\text{MoS}_2@\text{Gre}$ 导热填料,填充环氧树脂得到复合材料。当 $\text{CNT}@\text{MoS}_2@\text{Gre}$ 含量为 20 wt% 时,热导率为 $4.63 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,比相同含量下的 CNT/石墨烯($3.29 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)、CNT/ MoS_2 ($2.98 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)和 MoS_2 /石墨烯填料($1.14 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)都有所提高。

(3) 取向填料

从热导率的方向性讲,由于填料具有片状、球状、线状等多种特殊形态,所以许多导热填料呈现导热的各向异性。近年来,为了体现导热填料各向异性的优势,国内外多个科研单位都致力于设计填料取向分布,希望达到特定方向的高热导率。研究发现,导热填料的结构取向是影响材料导热各向异性的主要因素。一般,材料

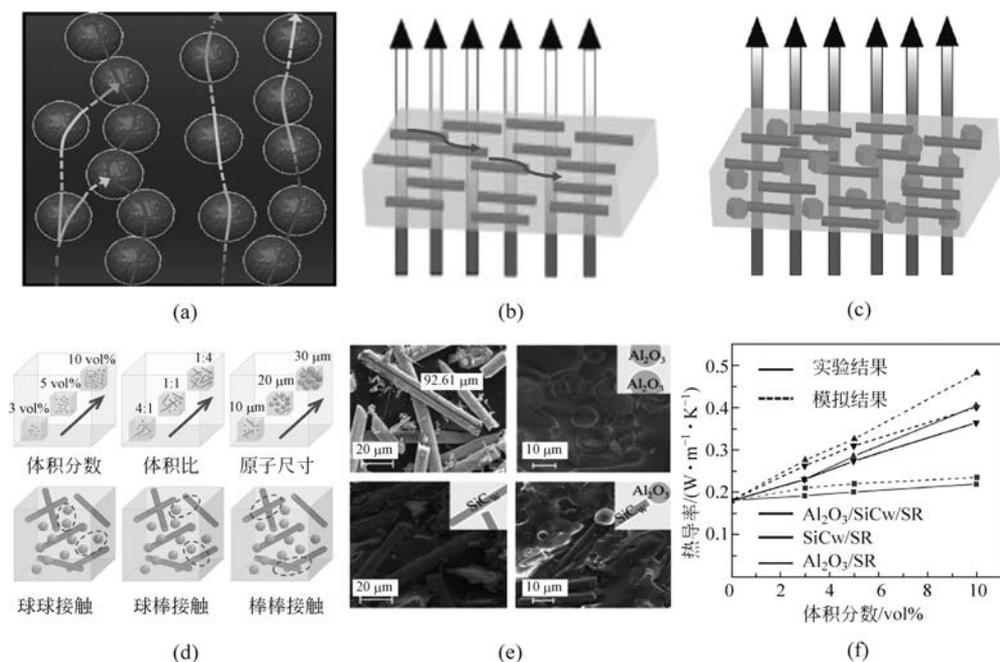


图 1-3 (a), (b) 单一填料^[21]和(c)复合填料^[23]的导热机理; (d)~(f) 不同填料类型、总体积分数的导热机理、形貌及热导率^[22-24]

取向方向的热导率较高,与材料取向垂直方向的热导率较低,传热效果如图 1-4(a)所示^[25]。

在实际研究时发现,很多材料具备了单方向高热导率,如石墨烯膜的平面方向,碳纳米管阵列的垂直方向等。为了更好地发展取向导热材料,一系列有效方案被实施。Dai 等^[26]利用胶带收缩法制备得到具有垂直取向的褶皱石墨烯,形貌及导热性能如图 1-4(b)和(c)所示;结果显示,垂直取向的石墨烯,其面外热导率为 $273 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,面内热导率为 $143 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。Bai 等^[27]利用定向冷冻冰模板法,制备得到具有取向结构的氮化硼(BN)模板,然后填充环氧树脂获得具有三维结构的取向导热复合材料,其形貌机理如图 1-4(d)~(f)所示。当氮化硼纳米片(BNNS)材料含量为 15 vol%时,材料的面外热导率为 $6.07 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。Zhang 等^[28]基于树木筛管的原理,制备了具有高取向结构的聚乙烯超细纤维/硅酮基复合材料,材料的垂直热导率为 $38.27 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,水平热导率大于 $1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (图 1-4)。相似地,Zhou 等^[29]联合利用生物模板陶瓷化技术和物理真空浸渍法,将木材碳化在 SiC 框架中并将环氧树脂填充到缝隙中,制备得到各向异性聚合物复合材料。材料具有垂直排列的各向异性结构,面外热导率高达 $10.27 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,热膨胀系数为 $1.223 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 。然而,在填料的类型、取向结构设计及高热导率方向性需求等方面仍有很多工艺方面的不足,未来亟需解决。

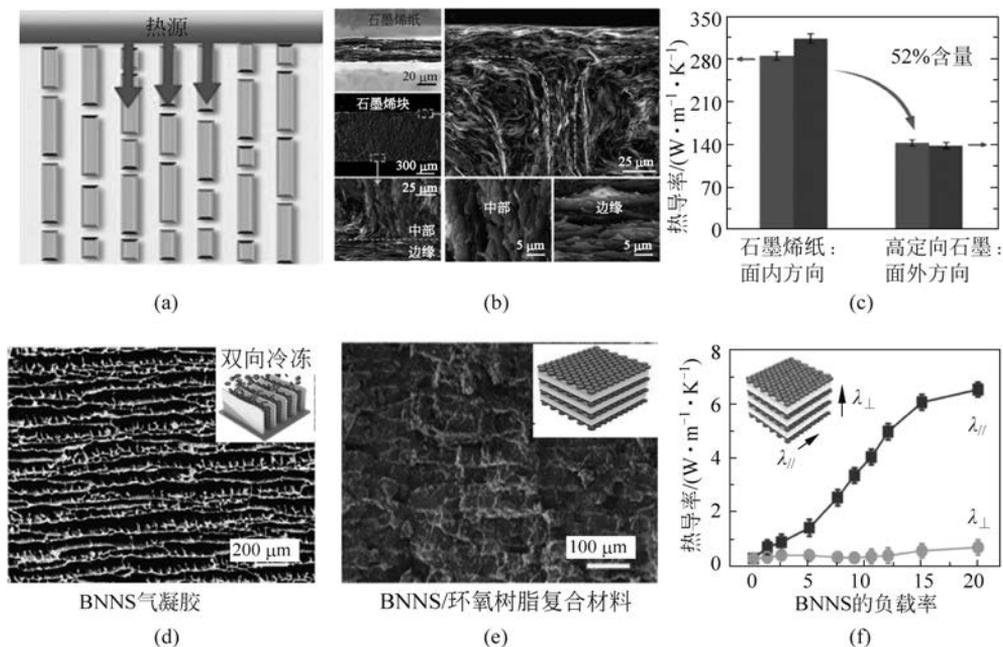


图 1-4 (a) 取向填料的导热机理^[25]; (b), (c) 褶皱取向石墨烯形貌及热导率^[26];
(d)~(f) 取向氮化硼^[27]及其复合材料的形貌及导热性能

(4) 三维(3D)填料

微观个体的导热填料(石墨烯片、氮化硼、碳纳米管)具有卓越的力学强度、高导热性能和高导电或电绝缘性能,但其单独用作填料时,材料团聚严重,总热阻较高。通过构建高度互连的 3D 填料导热网络,填料间以及填料与基体间的界面热阻降低,复合材料的热导率得到明显提高,如图 1-5(a)所示^[30]。为了解决这一问题,Varshney 等^[30-31]利用非平衡动力学模拟,证明了利用共价键可得到具有 3D 结构的填料,该填料可以在保留原有优异力/热性能的同时,构建更加高效的声子传输通道,来满足不同环境下的应用。

Zhang 等^[32]利用水热法构建 3D 石墨烯,当 3D 石墨烯在基体内的含量为 2.5 wt% 时,复合材料的热导率高达 $3.36 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ 。此外,An 等^[33]利用冰模板法自组装及材料界面修饰的方法获得了氮化硼/石墨烯(BN/rGO)3D 导热网络;然后,通过物理方法在 BN/rGO 内填充天然橡胶基体,当 BN/rGO 的含量为 4.9 wt% 时,复合材料的面内热导率约为 $1.28 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ 。此外,Kim 等^[34]利用高温碳化联合化学气相沉积法(CR-CVD)在 3D 石墨烯上原位生长 SiC,得到 3D 结构的 SiC 导热网络,然后物理浇筑环氧树脂得到 3D-SiC/EP 导热复合材料;如图 1-5(b)和(c)所示,当 SiC 含量为 6.52 vol% 时,SiC/EP 和 3D-SiC/EP 的热导率分别为 $0.63 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ 和 $10.26 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ 。Wu 等^[35]在石

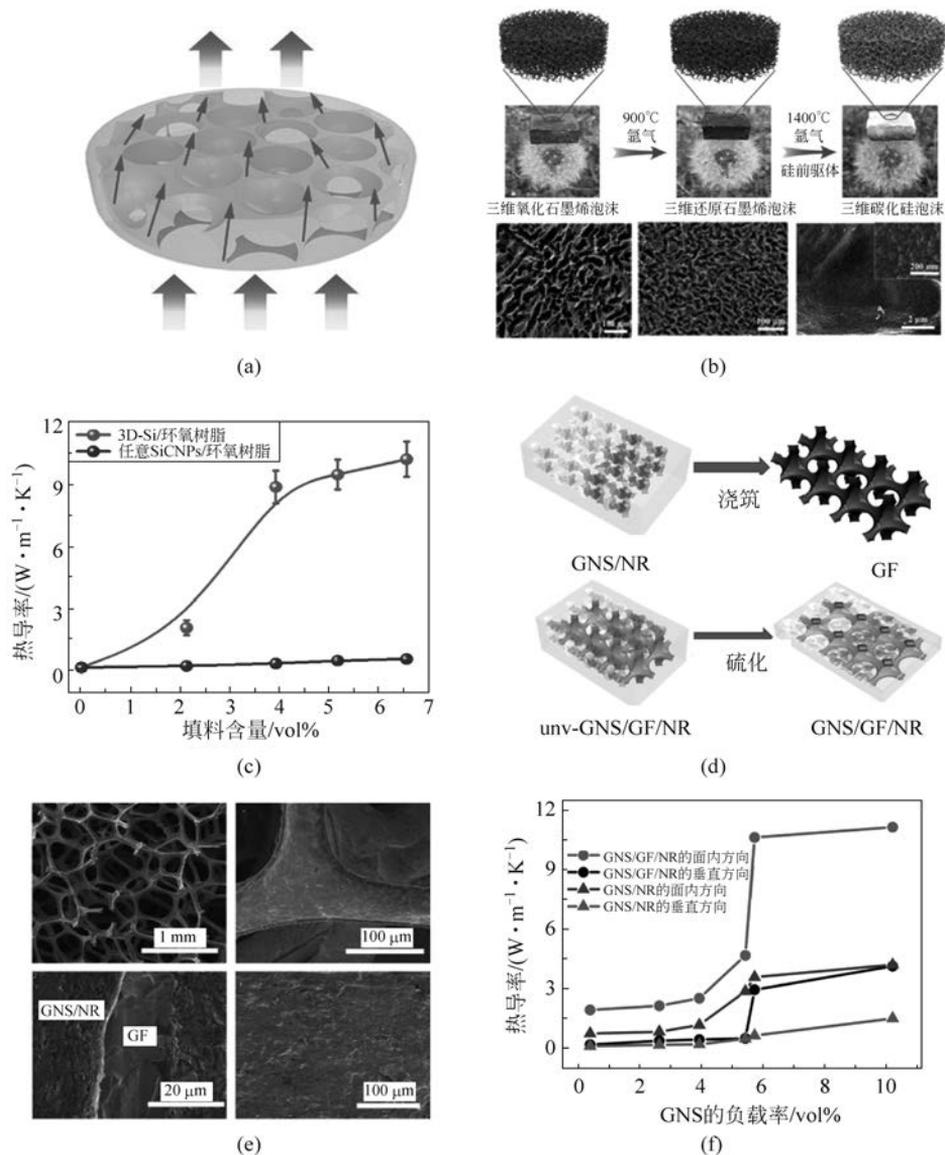


图 1-5 (a) 3D 填料导热机理^[30]；(b), (c) 3D-SiC/EP^[34] 和 (d)~(f) GNS/GF/NR^[35] 导热复合材料的制备流程、微观形貌及导热性能

石墨烯泡沫(GF)间填充石墨烯片(GNS)得到 GNS/GF 填料；然后利用物理浸渍法填充天然橡胶(NR)得到 GNS/GF/NR；研究表明，当 GNS 的负载量增加到 3.98 vol%，材料面内热导率从 $1.07 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 缓慢增加至 $2.56 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，面外热导率从 $2.56 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 急剧增加到 $10.64 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (图 1-5 (d)~(f))。因此，利用导热通路理论，在低填料含量下构筑的 3D 导热网络，是实

现低填料含量、低界面热阻、高热导率的关键。

综上,填料含量及形态结构影响着材料的热导率,而填料含量的变化直接关系复合材料的均匀性、机械强度、加工性能及成本。同时,高填料或者结构设计也会引入较多的人为缺陷,导致材料热导率的降低^[30,36]。因此,多种填料结构影响复合材料的热导率,对后续课题的研究起着重要作用。

1.3.2 导热基体

基体是导热复合材料中的连续相,起到分散导热填料、均衡载荷、保护填料、黏结分散相等作用。一般,基体材料本身的热导率越大,填料在基体内的分散越均匀,填料与基体的界面结合性越强,复合材料的导热性能就越突出。常见的基体导热材料主要可分为金属、无机非金属和聚合物三类,下面分别进行论述。

(1) 金属基导热材料

在不同领域,对金属基导热材料的要求迥异,例如航天军事等要求材料具有较优的比强度、比模量、抗氧化性、热力学稳定性等,因此常选用低密度的轻质合金材料作为导热基体。此外,为了提高材料的力学性能和导热性能,常在传统金属合金材料内添加比金属基体的强度和模量都高的高导热填料。Li等^[37]添加Zr硬质材料,利用轧制退火和随后的时效过程制备Mg-2Zn-Zr合金,材料在退火之后抗拉强度达279 MPa,热导率为 $132.1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。此外,增强材料与金属具有很好的界面相容性和化学稳定性,即材料在加工成型时,填料与基体不发生反应,因而材料的物理化学功能降低。金属材料导热性能优异,但是材料与产热器件的界面契合度较低,抗冲击性较差,界面接触易短路。因此,如何解决以上问题,是未来金属基导热材料面临的主要困难。

(2) 无机非金属基导热材料

作为结构稳定的绝缘材料,无机非金属基导热材料的导热性能较高,但结构易发生脆性断裂,一般不作为导热基体使用。此外,无机非金属基体弹性模量较大,脆性强,断裂伸长率较低,易产生不可逆损伤。当基体内加入填料后,填料与基体的界面浸润性较差,且干燥后易产生孔隙,与热源之间的界面接触弱。因此,无机非金属基导热材料一般不作为热界面材料。

(3) 聚合物基导热材料

相对于金属和无机非金属,聚合物基导热材料因其轻质、低成本、电绝缘性及良好的界面相容性而被广泛用于导热领域。但是,聚合物的热导率较小,耐热性较差,在高要求场景下很难被应用。为了改善聚合物的导热性能,设计聚合物分子结构、聚集态是提高聚合物热导率的途径之一。Xu等^[38]通过最小化纠缠和最大化链的对齐设计,合成了纳米结构聚乙烯薄膜,该薄膜的热导率约为 $62 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;这说明高度有序结晶可以提高聚合物材料的热导率(图1-6(a)~(c));但是该方法成本投入量较大,技术要求较高。此外,也可以从聚合物材料形态上进行优化。Wang

等^[39]研究发现结晶后的聚乙烯纤维的热导率高达 $20 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。这是因为纤维结构下聚合物的结晶度较高,使材料的热稳定性、导热性能及力学强度明显改善,但是由于结构的重排,聚合物的耐酸碱腐蚀性和耐水性很低且技术成本较高。因此,为了提高材料的导热性能,使用分子设计可得到具有回弹性、黏附性、自修复性等性能优良、易加工的聚合物材料。然后,利用物理共混或浸渍法填充导热填料获得多种功能的聚合物基高导热复合材料,是获得具有自修复、高回弹导热复合材料的最为有效且最切合实际的工艺策略。

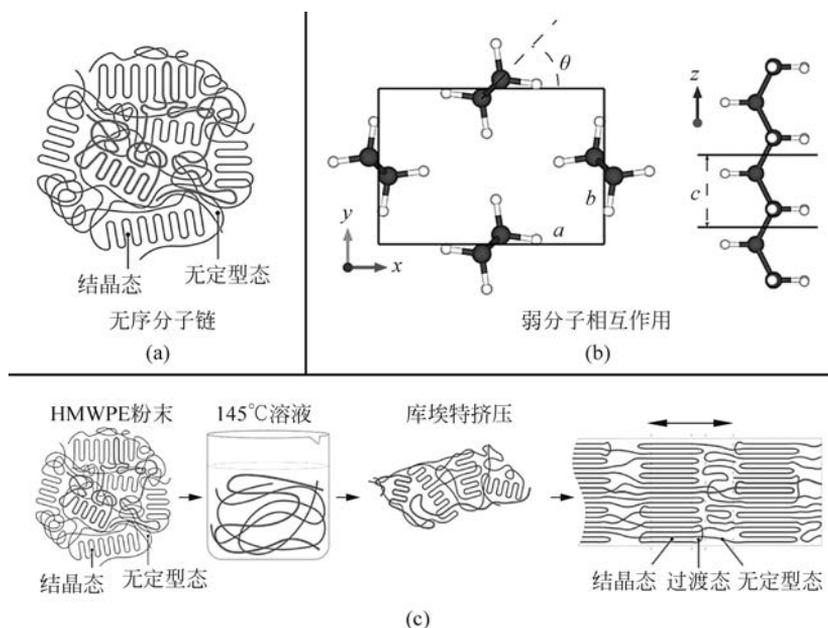


图 1-6 (a) 聚合物分子链的结构; (b) 本体等离子体增强(PE)晶体和单链 PE 晶体的结构; (c) 制备过程中取向微晶-互连薄膜形态演变的图解^[38]

1.3.3 导热界面

导热基体,填料的结构、尺度及类型,这些是材料导热性能的主要影响因素^[40-42]。但由于复合材料介质间的结构组成、表面能的差异,填料与填料之间界面、填料与基体间界面、材料与器件间界面的热阻问题较为突出^[43-45]。下面从界面理论、导热填料间的界面、基体与填料间的接触界面、导热复合材料与器件间的接触界面分别进行简单论述。

(1) 界面理论

从声子传热理论上讲,声子传递的相位界面取决于两相界面的振动频率。如图 1-7 所示,由于界面的存在,声子的振动频率发生失配使得热在界面处发生界面声子散射,即声子在不同相界面或不完全接触界面时产生界面热阻^[46-47]。例如,

声子在界面处产生散射,热量发生损失,为抵抗基体材料结构的突变所引发的热流,界面传热效率降低。因此,对于复合材料来说,材料的界面是传热的主要障碍。

此外,与传统界面声子散射不同,声子在纳米级区域的传输特性具有尺度效应。随着填料尺寸减小到纳米尺度,界面处的声子散射较为显著。因此,导热界面的影响可称为热阻,即衡量热量传递难易程度的属性,根据基本概念可表示为任意两点之间的温度差与两点之间传递的热通量(单位时间内传递的热量)的比值^[48]。从概念上讲,热阻值越高就意味着热量越难传递,而热阻值越低就意味着热量易于传递。

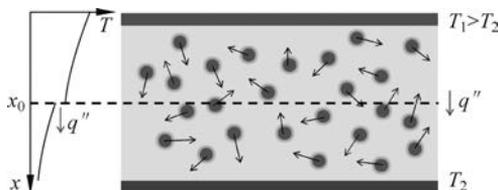


图 1-7 界面声子传递理论^[46-47]

(2) 导热填料间的界面

填料为导热复合材料的主要部分。影响界面的因素主要包含表面粗糙度、有效接触面积、材料密度以及填料浓度等。对于传统导热复合材料,在低填料含量下填料-基体界面热阻起主要作用。当填料含量提高时,导热填料之间相互支撑、搭接而构成 3D 导热网络,此时填料间的接触热阻则成为影响导热网络的关键因素之一^[49]。

具有良好界面相容性的填料或者复合材料,其声子散射降低,导热效率提高。Song 等^[50]利用物理剪切混合的方法将还原石墨烯粉末和碳化硼纳米线(B_4C-NW)进行复合,合成了 B_4C-NW 表面包裹石墨烯的导热复合材料($B_4C-NW@$ 石墨烯)。材料的声子传递效率和机械强度得到明显提高,但界面相容性有限。为了提高材料的界面相容性和热导率,Li 等^[51]利用 CVD 法在剥离后的氮化硼纳米片表面生长碳纳米管得到氮化硼/碳纳米管($BNNS/CNT$)复合填料,然后在填料内填充聚合物;相比于以纯的碳纳米管或氮化硼为填料的聚合物基复合材料,新型复合材料的热导率可提高 615%(图 1-8(a))。除 CVD 法外,常见的降低填料之间相互作用的方法还包括界面“焊接”^[52](图 1-8(b))、电化学法等。

(3) 基体与填料间的接触界面

为了提高材料的机械加工性能和热导率,科研工作者常将高热导率的填料均匀填充到材料基体内,获得填充型的高导热多相复合材料。由于大部分填料的表面官能团较少、极性差异较大,则填料在基体内的均匀分散性较差且易于团聚分离。此外,传统填充型多相体系导热复合材料内部存在大量填料与基体间的界面,