

氮化硼改性聚合物基高导热复合材料研究进展

查俊伟, 李 鑫, 万宝全, 董晓迪, 郑明胜

(北京科技大学化学与生物工程学院北京材料基因工程高精尖创新中心, 北京 100083)

摘 要: 电气、电子装备中器件的微型化、高功率化发展使得散热成为关键, 以氮化硼(boron nitride, BN)为填料制备的导热复合材料是改善这一问题的有效方式。为此在阐述 BN 结构特点的基础上, 从单一填料处理包括 BN 的剥离以及 BN 表面改性、复合填料协同作用、导热网络的构建这 3 个角度出发, 分析了提升 BN 改性聚合物材料导热性能的途径。最后, 对当前 BN 改性聚合物导热复合材料研究存在的问题进行总结, 并对导热复合材料未来发展方向做出展望, 以期实现有限空间内的高效散热。

关键词: 氮化硼; 聚合物; 复合材料; 表面改性; 导热性能

Research Progress of Boron Nitride Modified Polymer Matrix Composites with High Thermal Conductivity

ZHA Junwei, LI Xin, WAN Baoquan, DONG Xiaodi, ZHENG Mingsheng

(Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: With the development of miniaturization and high-power in electrical and electronic equipment, heat dissipation becomes the key issue. Thermal conductive composites with boron nitride (BN) as filler are an effective way to improve this problem. This paper analyzes the ways to improve the thermal conductive of BN modified polymer-based composites from three aspects, namely, single filler treatment (including the exfoliation of BN and surface modified BN), synergistic effect of composite filler, and construction of thermal conductive network, starting from the structural characteristics of BN. Finally, the problems existing in the current research on BN modified polymer-based thermal conductive composites are summarized, and the prospects in future development direction of thermal conductive composites is put forward, aiming to realize the high heat dissipation efficiency in limited space.

Key words: boron nitride; polymer; composite; surface modification; thermal conductivity

0 引言

5G 高频技术的商用化带动了电力电子设备的飞速发展, 各种设备加速向微型化、多功能化等方向靠拢, 设备内部的空间利用率大幅上升, 但也挤占了散热空间, 造成设备内部热量积蓄严重, 使得设备的工作安全隐患增大、使用寿命降低, 严重影响了电力电子设备的稳定运行^[1]。研究表明电子器件温度每升高 2 °C, 可靠性下降 10%; 温度达到 50 °C 时的寿命只有 25 °C 时的 1/6^[2], 因此如何实现有限空间内的快速散热是现如今电力电子设备发展的关键问题^[3-6]。

聚合物材料因其具有加工简便、耐热性能好和

机械强度高优势, 在电工设备和电子器件等领域的应用十分广泛, 但是绝大多数聚合物材料的导热性能较低, 这归因于聚合物材料缺少可以高效导热的载体如自由电子等。聚合物材料间的热量传输主要通过声子, 是利用分子或原子间的相互碰撞来传输。但是由于聚合物材料内部短程有序、长程无序的结构特性^[7], 整体的分子链段自由取向、随机缠结, 导致分子不规则运动, 从而引发严重的声子散射, 无法实现快速导热。目前提高聚合物材料导热性能的主要方法是引入高导热填料, 使热量更多地沿着导热填料组成的通路进行传输, 不仅能够改善聚合物材料导热性能不足的缺陷, 而且还能保留聚合物材料的优势^[8]。这种填充型导热复合材料在发光二极管 (light emitting diode, LED)、电气绝缘材料封装、热界面材料、航空航天等多种散热领域中受到广泛的关注^[9-12](见图 1)。

基金资助项目: 国家自然科学基金(51977114)。
Project supported by National Natural Science Foundation of China (51977114).

如图2所示,填充型导热复合材料的导热机理符合导热逾渗理论^[13],即填料的含量对导热性能的影响。当掺杂填料的含量较低时,片与片之间不能良好接触,从而不能很好地在基体内部发挥作用,导热性能较差;当填料的含量达到某一阈值时,片与片之间紧密接触,填料在基体中形成完整的导热通路,有利于热量沿着高热导填料之间传递,从而实现热量的高效传输。

常用的导热填料主要有金属、碳系以及陶瓷填料,部分填料的导热系数如表1所示^[14-23]。相比于金属、碳系填料,陶瓷粒子主要通过晶格振动实现热量的快速传递,而且因其内部没有自由运动的电子从而具有优异的电绝缘性能,是制备高热导绝缘聚合物材料的首选填料。

相比于一些导热系数较低的氧化物(Al_2O_3 、 SiO_2),非氧化物类陶瓷填料自身具有较强的原子键,能够有效减弱因晶格缺陷引起的声子散射现象,从而具有较强的导热性能。尤其是六方氮化硼(hexagonal BN, h-BN),是陶瓷材料中导热性能最好的填料之一。h-BN的结构和性质都与石墨相近,具有优异的固有导热以及热、化学稳定性能。室温下h-BN的导热系数在 $300\text{ W}/(\text{m K})$ 左右。并且h-BN还具有石墨所没有的电绝缘性能^[24-25],因此在导热领域受到很大的关注。而 AlN 同样具备优异的导热性能以及良好的电绝缘性,但是其在潮湿的环境极易与水中羟基形成氢氧化铝,在表面形成氢氧化铝层,降低其热导率,而且也改变其物化性能,给 AlN 粉体的应用带来困难^[26]。

传统的导热复合材料通过增加填料的含量来提高导热性,这种影响复合材料其他性能的方式并不适用于现阶段所需多功能并存的电子器件。现如今越来越多的研究倾向于如何实现填料在低含量下复合材料导热性能的高效提升。本文首先对h-BN填料进行了详细介绍,然后从不同角度阐述了BN提升复合材料导热性能的方式,包括单一填料处理(提升BN的比表面积以及对BN进行表面改性)、多种填料的复合、3D导热网络的构建这3个方面详细论述了现阶段聚合物基复合材料导热性能得到高效提升的方式,总结了当前导热复合材料这一领域存在的一些问题以及面临的挑战。

1 六方氮化硼(h-BN)本质特征

BN材料作为仅由N原子和B原子构成的共价

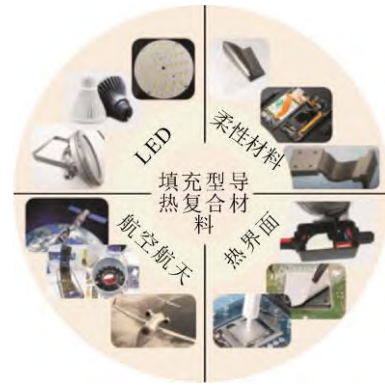


图1 填充型导热复合材料的应用^[9-12]

Fig.1 Application of filled thermal conductive composites^[9-12]

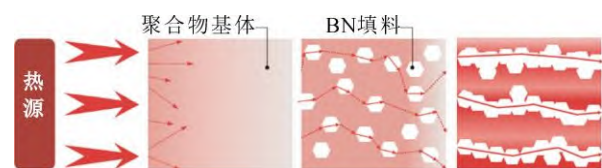


图2 不同填料含量复合材料的导热路径

Fig.2 Thermal conduction path of composites with different filler contents

表1 部分常见填料的导热系数^[14-23]

类型	填料	导热系数/ $(\text{W}(\text{m K})^{-1})$
零维	银(Ag) ^[14]	429
	铜(Cu) ^[15]	398
	氧化铝(Al_2O_3) ^[16]	30
	二氧化硅(SiO_2) ^[17]	1.5
一维	碳化硅(SiC) ^[18]	120
	氮化硅(SiN) ^[19]	320
	碳纳米管(CNT) ^[20]	3000-3500
二维	氮化铝(AlN) ^[21]	319
	氮化硼(BN) ^[22]	250-300
	石墨烯 ^[23]	2000

化合物,常态下为白色粉末,因其结构与石墨相似,因此被称为“白色石墨”。相比于石墨的C—C键,h-BN层内的B—N键键能更强,表现为更强的化学稳定性以及化学惰性。但是这种高化学稳定性与化学惰性同时影响了h-BN的表面活性,使得h-BN表面改性的难度增加。见图3,h-BN与石墨的层与层之间主要通过范德华力连接,但是由于B原子与不同层的N原子相对,电负性的较大差异会在h-BN层间发生静电相互作用^[27],形成类似于离子键的作用力,被称为“Lip-Lip”作用,使得h-BN的层间作用力大于石墨的,具体表现为h-BN的剥离难度大于石墨的。

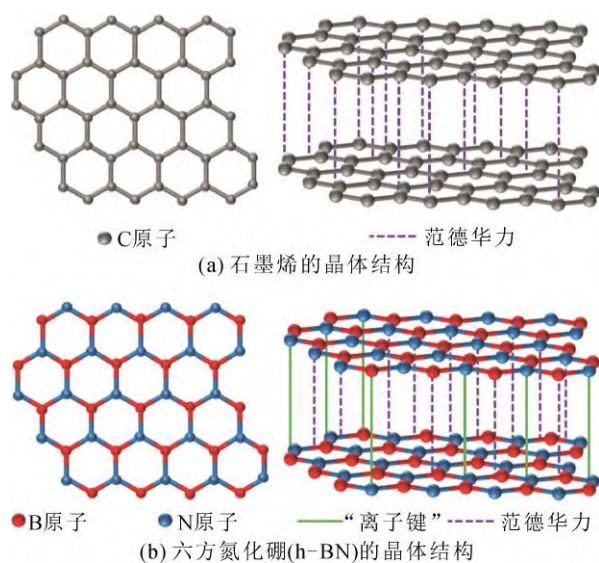


图3 石墨烯和六方氮化硼的晶体结构

Fig.3 Crystal structures of graphene and hexagonal boron nitride

2 氮化硼填料处理策略

影响聚合物基复合材料导热性能的关键性因素在于聚合物基体内部是否存在连续稳定的导热通路。以 h-BN 为例, h-BN 之间强的相互作用使其具有长程有序的晶格结构, 在聚合物基体中通过面面相连的方式构建导热通路, 因此大尺寸的 h-BN 在聚合物基体中彼此连接的概率更大, 更容易构建导热通路, 如图 2 所示。相比于聚合物内部杂乱无序的分子链而言, 掺杂 h-BN 的复合材料在进行热量传输时, 声子可沿着由 h-BN 构建的导热通路进行高效有序的运动, 声子平均自由程较大, 更有利于热量的传输。但是 h-BN 的疏水特性使其在聚合物基体中的分散性较差, 很容易发生填料团聚的现象, 造成严重的声子散射, 影响热量的有序传输。提升 h-BN 在聚合物基体中的分散性是解决这一问题的有效方法。

本章从不同形貌及尺寸 h-BN 的制备以及对 h-BN 进行表面改性两个方面出发, 综述了现阶段通过对 h-BN 填料进行处理来提升复合材料导热性能的研究进展。

2.1 h-BN 剥离方法

h-BN 的形貌及尺寸对复合材料的导热性能有很大的影响, 市售的 h-BN 大多数都是团聚在一起, 呈粉体状或块体状, 导热系数大多在 30~300 W/(m K)之间, 然而通过剥离能够降低层间的界面热阻, 得到的 BN 纳米片(BN nanoplates, BNNS)的

导热系数范围为 300~2000 W/(m K)^[28]。填料的尺寸越大, 越容易在聚合物基体中构建导热通路, 且不同取向的填料对复合材料面内和面外的导热性能均有不同的影响, 对于特定方向的散热十分有效。现阶段常用的剥离方式有球磨法、水热法、液相剥离等方式。

球磨法因其制备工艺简单、成本低以及可大规模生产等优势广泛应用在 BNNS 的生产中, 其制备的原理是通过强剪切力破坏 h-BN 层间的范德华力从而实现剥离。具体地, 球磨法剥离 h-BN 存在 2 种机制——边缘脱落以及中间卷曲剥离, 即研磨球与颗粒边缘碰撞以及在颗粒表面滚动 2 种形式。然而, 在剥离的过程中很容易因为剪切力的作用破坏 h-BN 的晶格从而引入缺陷, 严重影响其固有性质。因此, Li 等人通过控制研磨球的大小来调控研磨时产生的能量, 从而减小 h-BN 晶格受到破坏的程度, 最终得到了厚度仅为 2~4 nm 的 BNNS^[29]。

另外, 在溶液中通过超声、加热等方式剥离 h-BN 的应用也十分广泛, 高温高压的条件会增加分子的布朗运动, 从而使 h-BN 的层间剥离能降低^[30], 结合溶剂的协同作用从而更容易地剥离 h-BN。Tian 等人在水热的过程中引入超声作用, 借助超声引发的空穴现象产生强冲击波和高局部湍流, 结合高压环境, 更容易破坏 h-BN 层间的范德华力, 再通过溶剂的插层实现剥离^[31]。通过水热法得到的 BNNS 结构较为完整, 且操作简单, 是一种制备低层数二维材料的有效方式。相比于其他剥离方式, 水热法得到的 BNNS 在复合体系中很可能会面临再次发生团聚这一问题。有研究表明, 当辅助剂的表面张力与填料层间的表面张力相近时, 辅助剂与填料之间的相互作用恰好可以平衡填料之间的相互作用, 从而使剥离的填料更加稳定^[32]。异丙醇作为一种与 h-BN 表面张力相近的极性溶剂, 在剥离过程中能够起到良好的辅助效果。Sharma 等人选择异丙醇作为有机极性溶剂, 借助水合肼的插层作用, 在高压釜中 220 °C 反应 18 h 得到了层数少、尺寸较为完整且结构稳定的 BNNS^[33]。同样地, Zhao 等人结合超声、水热以及液相剥离这 3 种制备工艺, 将 h-BN 分散在异丙醇和水的混合溶液中, 辅以柠檬酸三钠的插层作用, 经过长时间的超声处理以及水热反应得到了晶体结构保存完好的 BNNS^[34]。

综上所述, 利用不同的剥离方式得到的 BNNS 都存在不同的优缺点, 机械剥离以及超声作用虽能

大规模生产,但是强的物理作用力使得 h-BN 的结构受到严重破坏,从而对 h-BN 的固有属性造成一定影响。在溶剂中剥离如水热、液相剥离等方式得到的 BNNS 的层数较少,但是产率较低,难以大规模生产。因此,利用多种剥离方式共同对 h-BN 进行作用,能够更高效地制备少层 BNNS,并且选择插层效果优异的辅助剂,确保 BNNS 在基体中的分散效果更加稳定。

2.2 h-BN 表面改性方式

当聚合物基体中引入 h-BN 填料时,由于复合体系内接触界面增多且填料间易发生团聚,造成了复合体系内部界面热阻较大,不利于导热性能的有效提升。为了解决这一问题,改善填料在聚合物基体中的分散性尤为关键。层内共价相连的方式使得 h-BN 表面的活性自由基较少,很难与聚合物基体结合,极易发生团聚现象,影响导热性能的提升^[35]。通过对 h-BN 进行表面改性,提升其与聚合物基体之间的界面相互作用,不仅解决了填料与基体之间分散性较差的问题,同时还能降低填料与基体之间的界面热阻^[36]。目前, h-BN 的改性方式一般分为基于物理吸附的非共价改性^[37-39]和通过化学键合实现的共价改性^[40-43],如图 4 所示。

2.2.1 共价改性(化学键合:羟基、氨基等接枝)策略

在 BN 的结构中,边缘或者缺陷处的 B 原子具

有 1 个空电子轨道,容易被亲核基团攻击, N 原子存在 1 对孤对电子,易于与亲电基团发生反应,因此许多官能团如羟基、氨基、环氧基等可通过化学键合的方式接枝在 BN 表面,以提高在聚合物基体中的分散性能。

对 BN 进行羟基化改性能够增强 BN 与聚合物基体的界面相容性,是改善复合材料导热性能最基本的方法之一^[44]。因为 BN 仅在边缘上存在微量的羟基和氨基,反应位点较少,在 BN 表面引入羟基不仅可以改善 BN 在基体中的分散性,还能提供大量的反应位点方便其他特殊官能团的接入。Hyunwoo Oh 等人通过熔融碱以及硅烷偶联剂乙烯基三乙氧基硅烷(vinyltriethoxysilane, VTES)依次对 h-BN 进行表面处理,最终获得表面含有碳碳双键的 BN 填料(VTES-BN)^[45]。将 VTES-BN 与甲基丙烯酸甲酯单体(methyl methacrylate, MMA)一同分散在溶剂中发生反应,制备出 BN/PMMA 复合材料。研究发现当 VTES-BN 质量分数为 70%时,复合材料的导热系数达到了 3.73 W/(m K),是纯 PMMA 的 17.8 倍。Yang 等人使用硝酸和硫酸的混合溶液对 BN 进行羟基化改性,再通过加热、搅拌等工艺将 3-缩水甘油丙氧基三甲氧基硅烷(3-glycidyloxypropyltri-methoxy silane, γ -MPS)接枝在羟基化 BN 表面,得到改性 BN(m-BN),并将 m-BN 与 PI 进

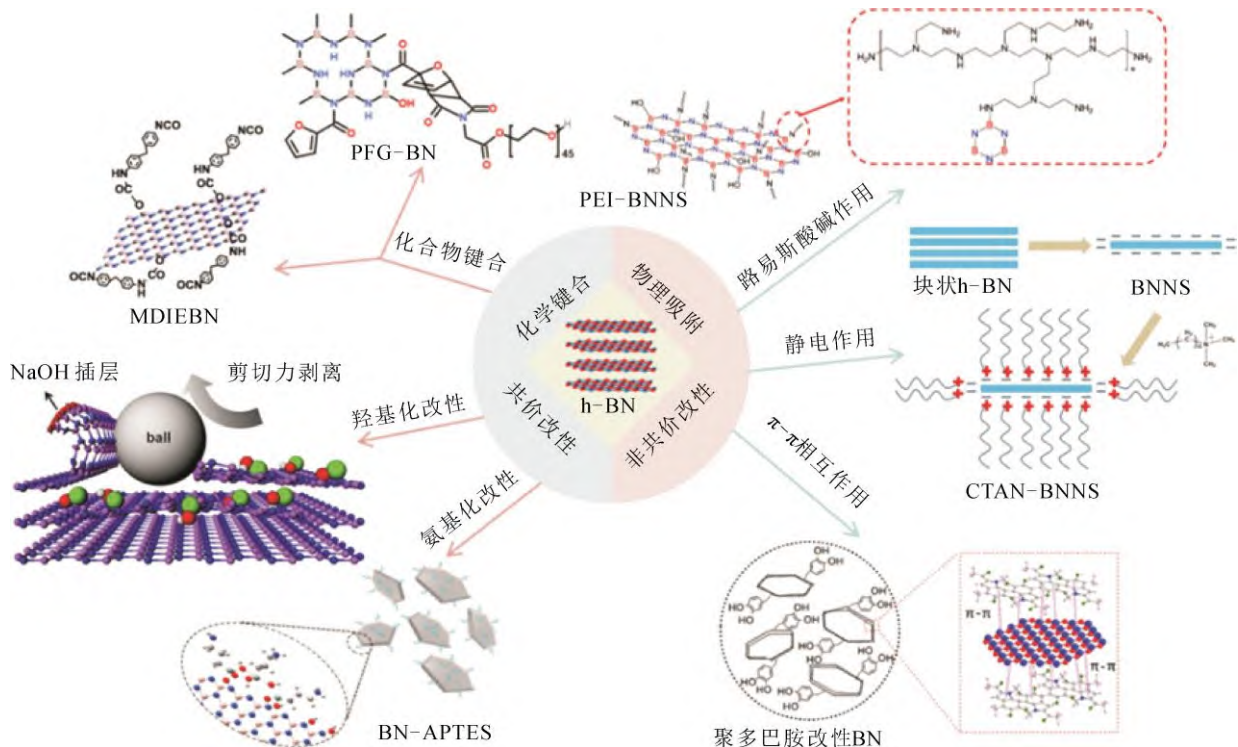


图 4 h-BN 的共价改性^[37-39]和非共价改性^[40-43]示意图

Fig.4 Schematic diagram of covalent^[37-39] and non-covalent^[40-43] modification of h-BN

行复合, 制备出 PI/m-BN 复合薄膜^[46]。研究表明, m-BN 在 PI 中具有良好的分散性且界面处的声子散射明显降低。当 m-BN 质量分数达到 40% 时, 复合材料的导热系数可增加至 0.748 W/(m K), 是纯 PI 膜(0.168 W/(m K))的 4.5 倍。而且随着 m-BN 的引入, 复合体系的电绝缘性、热稳定性等其他性能仍保持与纯 PI 相同的数量级, 满足电力电子领域对聚合物材料综合性能的需求。Chen 等人首先利用水和冰醋酸对 BN 进行球磨处理以增加其表面的反应位点^[47], 随后选择硅烷偶联剂(甲基三乙氧基硅烷)对球磨后的 BN 进行表面官能化改性, 如图 5(a)所示, 复合体系的导热系数随着填料含量的增加而增加, 当改性 BN 的质量分数达到 50% 时, 复合体系的导热系数可提高至 1.583 W/(m K), 约是纯 PI 的 7 倍。

此外, Tian 等人针对 BN 的改性提出了一种简单、环保且经济的方法^[48], 他们选择甘氨酸作为辅助剂, 经过球磨的方式得到了剥离及改性后的填料 BNNS-Gly, 见图 5(b)。由于甘氨酸中的氨基与 BN 中的 B 原子发生共价键和, 而且甘氨酸中含有亲水性的羧基, 因此 BNNS-Gly 在溶剂中的分散性得到改善。如图 5(c)所示, 当填料的质量分数为 30% 时, BNNS-Gly/EP 的面内导热系数达到了 1.9 W/(m K), 相比于未改性 BNNS/EP, 其导热系数提高了 109%。

因此, 通过化学键合的方式在 BN 表面引入特殊官能团会使其结构及性质更加稳定, 能够有效地增强 BN 与聚合物基体之间的结合能力。

2.2.2 非共价改性策略

非共价改性是利用改性剂表面的基团与 BN 之间发生物理吸附作用, 如路易斯酸碱相互作用、 π - π 相互作用、范德华力等, 从而将改性剂附着在 BN 表面, 达到改善聚合物基体与 BN 界面相容性的目的。

由于 BN 中 B 原子存在的空 p 轨道, 可作为路易斯酸接受外来电子, 产生稳定的路易斯酸碱复合物, 有利于 BN 的分散和剥离。因此, 选择含氨基或磷基等路易斯碱分子作为表面活性剂对 BN 进行处理, 在 BN 表面发生路易斯酸碱相互作用^[49], 从而实现 BN 的表面修饰。早在 2005 年 Xie 等人利用这一原理, 选择了氨基封端的聚乙二醇与氮化硼纳米管(BN nanotubes, BNNT)表面的硼原子相互作用, 成功将 BNNT 氨基化, 提升了 BNNT 在有机溶剂中的分散稳定性^[50]。此外, 通过对 BN 进行剥离使其表面产生缺陷, 进而暴露出更多的 B 原子以期增加功能化的程度, 进而提升在聚合物基体中的分

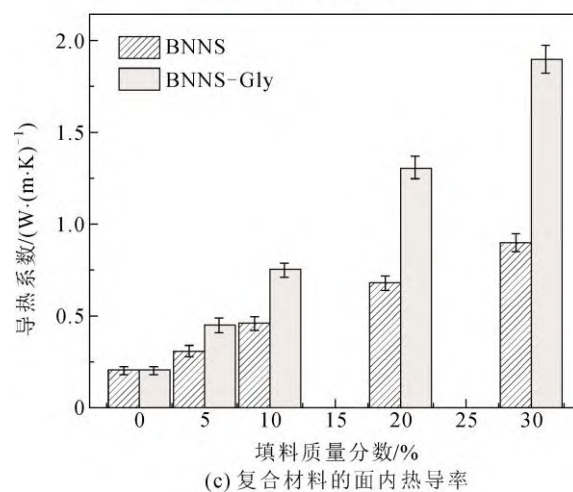
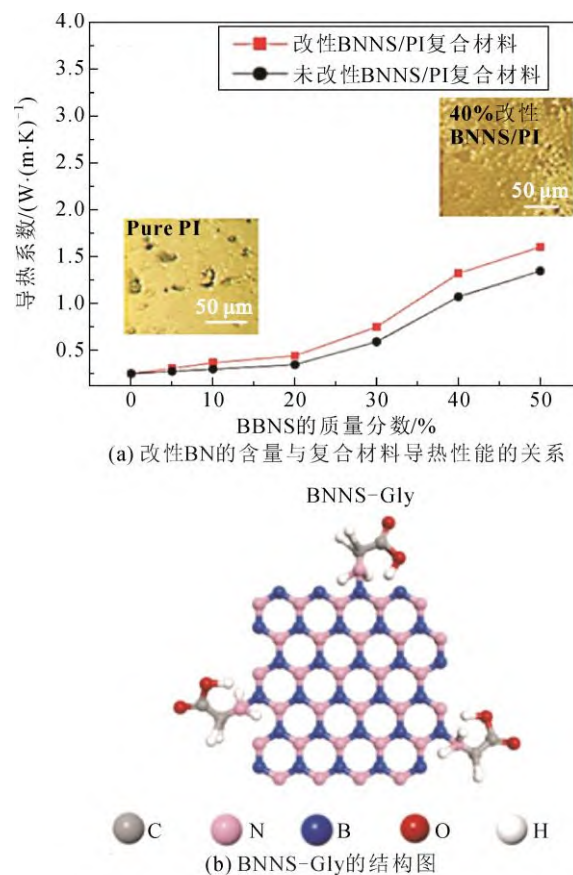


图 5 不同基团改性 BN 对复合材料导热性能的影响^[47-48]

Fig.5 Effect of boron nitride modified by different groups on thermal conductivity of composites^[47-48]

散性^[47]。Lin 等人利用球磨的方式得到了 BNNS, 然后通过十八烷基胺(octadecylamine, ODA)对其进行官能化, BNNS 表面的 B 原子与氨基之间发生路易斯酸碱相互作用, 获得了可溶性胺连接的 BNNS^[51]。类似地, 汪蔚等人选择十八烷基三甲基溴化铵为表面活性剂对 BN 进行表面改性, 以 EP 为基体, 制备了一系列 BN/EP 复合材料^[52]。研究发现, 当填料的质量分数为 30% 时, 复合材料的导热

系数可达 1.03 W/(m K), 是未改性 BN/EP 导热系数 (0.48 W/(m K)) 的 2.15 倍。此外, Wang 等人提出通过使用表面活性剂聚乙烯亚胺(polyethyleneimine, PEI)对 BN 进行剥离以及非共价改性的方法^[53]。首先通过液相剥离的方式获得了具有更多 B 原子裸露在外的 BNNS, 随后与 PEI 中的氨基通过路易斯酸碱作用相结合, 得到了改性填料 PEI@BNNS, 如图 6。并将其与热塑性聚氨酯(polyurethane, TPU)复合, 当填料质量分数仅为 5% 时, PEI@BNNS/TPU 的导热系数提升到纯 TPU 的 3 倍。

不仅如此, 通过利用 BN 的六元环结构和芳香族化合物之间存在的 $\pi-\pi$ 相互作用对 BN 进行表面修饰, 已经成为人们普遍认可的一种改性手段。Terao 等人选择儿茶素对 BNNT 功能化, 儿茶素的芳香环与 BNNT 表面发生强 $\pi-\pi$ 相互作用, 从而得到了改性 BNNT^[54]。将其分别与聚乙烯醇缩甲醛(polyvinyl formal, PVF)和聚乙烯醇(polyvinyl alcohol PVA)进行复合, 制备了改性 BNNT/PVF 以及改性 BNNT/PVA 这 2 种薄膜材料。研究发现, PVA 基复合薄膜的导热系数明显大于 PVF 基的, 这归因于 PVA 中羟基的存在能够与儿茶素中的儿茶酚基团(邻苯二酚)形成氢键, 使得整个体系更加规整, 与填料的结合更加紧密, 导热通路更加完善。相比于纯 PVA 膜而言, 当填料的含量仅为 3% 时 PVA 基复合薄膜的导热系数提升了接近 270%。此外, Yu 等人从聚合物基体与填料之间形成氢键这一方向出发, 选择含有大量苯酚基团的单宁酸(tannic acid, TA)对 BN 进行改性^[55], 如图 7(a), 通过乳液共沉法制备了羧基丁腈橡胶(carboxylated acrylonitrile-butadiene rubber, XNBR)复合材料(BN-TA-XNBR)。

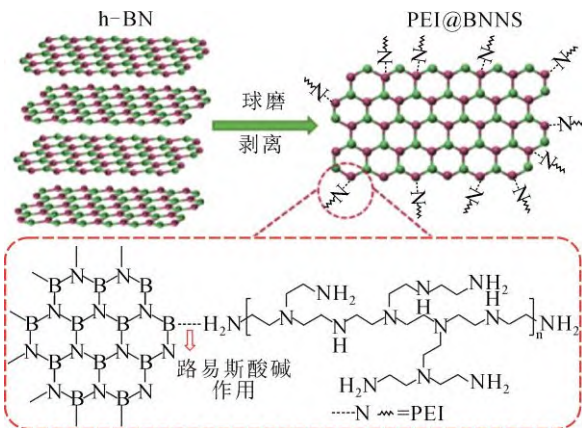
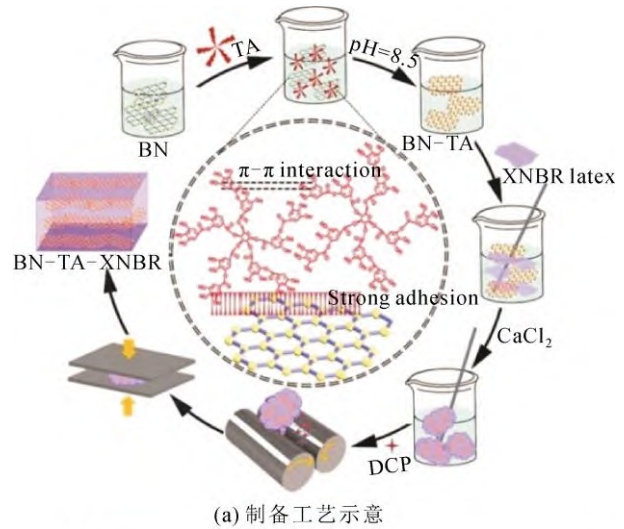


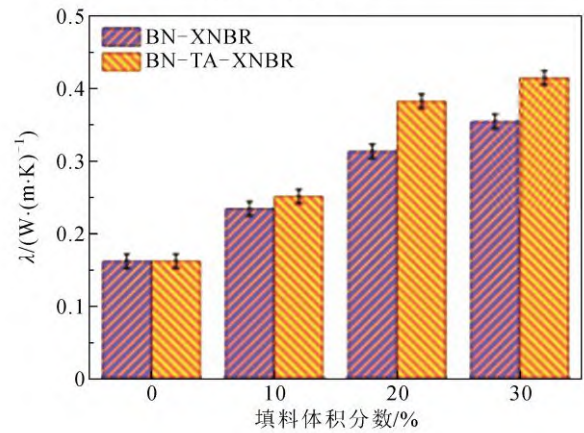
图 6 路易斯酸碱作用改性氮化硼^[53]

Fig.6 Modification of boron nitride by Lewis acid-base reaction^[53]

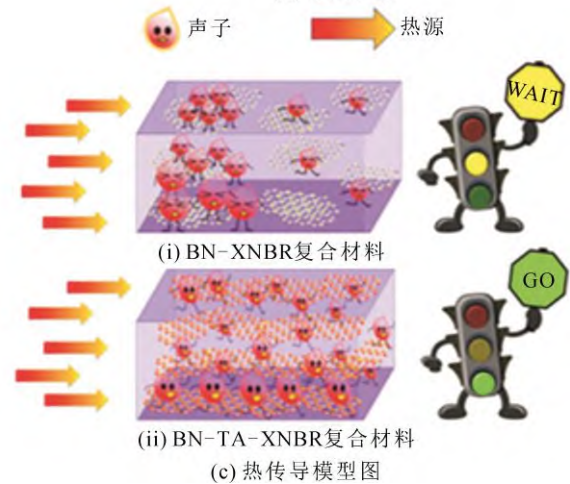
如图 7(b)所示, 当 BN-TA 的质量分数为 30% 时复合材料的导热系数为 0.42 W/(m K), 是纯 XNBR (0.16 W/(m K)) 的 2.6 倍。如图 7(c)所示的热传导模型, TA 的加入使得填料在基体中的分散性能得到改善, 促进了导热通路的构建, 有利于复合材料



(a) 制备工艺示意



(b) 导热性能



(c) 热传导模型图

图 7 BN-TA-XNBR 复合材料的制备流程图、导热性能及热传导模型^[55]

Fig.7 Preparation flow chart, thermal conductivity and thermal conductivity model of BN-TA-XNBR composite^[55]

导热性能的提升。

综上所述, 与共价改性相比, 通过非共价键与 BN 结合虽然不如共价键那样稳固, 但是该方法的优势在于工艺简单、可操作性强, 并且能最大程度上保留 BN 的固有性质。由此可知, 尽管共价和非共价改性都存在一定的缺陷, 但是对于提升填料在聚合物基体中的分散能力都能起到促进的作用, 因此通过对 h-BN 进行表面改性是提升复合材料的导热性能的有效方式。

3 二维氮化硼/其他填料多相复合

对于单一填料的 BN 而言, 其相同的结构和尺寸会在聚合物基体内部形成大量空隙, 空气的导热系数极低(0.0242 W/(m K))^[56-58], 从而影响导热性能的提升。若将 BN 与其他维度的填料复合, 利用多种填料之间的协同作用来提升导热填料在聚合物基体中的填充密度, 不仅有利于导热路径的形成, 而且还能对复合材料综合性能的提升起到良好的促进作用^[59-60]。

二维 BN 与零维填料的复合如碳化硅(SiC)、氧化铝(Al_2O_3)等, 可以提高填料的整体填充率, 有利于导热网络的形成。Cui 等人通过液相剥离制备了层状 BN(s-BN)以及石墨烯(s-GH), 并将其作为填料与聚苯乙烯进行复合^[61]。结果表明当 s-BN 填充质量分数为 1.5%、s-GH 的为 20%时, 复合材料的导热系数达到了 1.76 W/(m K)。但是, 多相填料的简单共混会增加不同填料之间的界面热阻, 阻碍导热性能的进一步提升^[62-63]。Zou 等人发现构建填料异质结构的方式使得导热系数得到进一步提升^[64], 通过 2 种不同的硅烷偶联剂分别对 Al_2O_3 微球以及 BNNS 进行改性, 利用改性剂之间的共价作用成功制备了 BNNS 包覆 Al_2O_3 微球的复合填料 $\text{Al}_2\text{O}_3@BNNS$, 并与 EP 进行复合。如图 8(b)所示的导热示意图, 2 种填料的协同作用促进了基体内部导热路径的构建。当 BNNS 与 Al_2O_3 的体积比为 1:7 时, Al_2O_3 表面基本被 BNNS 完全附着, 见图 8(a), 填料的体积分数为 65%时复合材料的导热系数达到了 2.43 W/(m K)。将制备的复合材料置于正常工作的芯片上, 检测其表面温度, 并选用不同体系的复合材料作为比较, 如图 8(c)所示。结果表明在相同时间内, $\text{Al}_2\text{O}_3@BNNS/EP$ 作为热界面材料时芯片的表面温度最低, 相比于纯 EP 体系的芯片而言温度下降了 16 °C, 证明了 $\text{Al}_2\text{O}_3@BNNS/EP$

复合材料具有非常优异的热管理能力。

此外, Yan 等人同样利用改性剂之间的共价作用成功制备了 BNNS 表面接枝 Al_2O_3 的复合填料 $BNNS@Al_2O_3$ ^[65], 并选择双组分室温硫化硅橡胶(two-component room temperature vulcanized silicone rubber, RTV-2SR)为基体, 以剪切涂覆的方式得到了 $BNNS@Al_2O_3/RTV-2SR$ 导热复合膜。当 2 种填料质量比为 1:1 时, Al_2O_3 均匀地包覆在 BNNS 表面, 形成更完美的“点-面”结构。在该比例下, 当填料的总质量分数为 30%时, 复合材料的横向热导率($\lambda_{//}$)和纵向热导率(λ_{\perp})分别达到了 2.86 W/(m K)、0.89 W/(m K), 是纯 RTV-2SR 膜的 2.8 倍($\lambda_{//}=1.01$ W/(m K))和 4.2 倍($\lambda_{\perp}=0.21$ W/(m K))。并且选择改进的 Hashin-Shtrikman 模型对复合薄膜的界面热阻进行拟合发现, 复合材料的横向热阻(0.1278)低于纵向热阻(0.1359), 归因于涂覆过程的剪切力使得导热填料沿着复合膜的横向排列, 形成更多的导热路径, 从而降低横向热阻, 提高其导热。

一维填料具有管状或者线状的结构, 如碳纳米管(carbon nanotubes, CNT)、纳米线等。与二维 BN 复合时, 能够在导热网络的构建中起到“桥梁”的作用, 将相邻的 BN 连接起来, 这种协同作用不仅能降低复合材料中的界面热阻, 而且对导热网络的构建十分有利。Xiao 等人通过熔融共混的方式将少量 CNT(占填料总质量分数的 2%)添加到聚偏氟乙烯/氮化硼(PVDF/BN)复合材料中^[66], 见图 9(a), CNT 的引入使得复合材料的导热网络结构更加密集。图 9(b)可看出 PVDF/BN/CNT 复合材料的导热系数明显高于 PVDF/BN 体系, 其原因在于 2 种填料的协同作用促进了导热网络的构建。当 BN/CNT 质量分数为 20%时, 复合材料的导热系数增加至 1.30 W/(m K)。在 Pak 等人的研究结果^[67]中表明当用质量分数为 50%的 BN 和 1%的 CNT 作为填料引入到聚苯硫醚(polyphenylene sulfide, PPS)中时, 导热系数从纯 PPS 的 0.31 W/(m K)增加到 1.74 W/(m K)。除此之外, 其他与二维 BN 协同的一维填料如银纳米线(silver nanowire, AgNWs)^[68]、碳化硅纳米线(SiC nanowire, SiCNWs)^[69]、纳米纤维^[70]等, 与聚合物基体复合时导热系数也都明显优于单个填料填充时的导热系数。

二维 BN 与二维填料复合的研究则主要以氧化石墨烯(graphene oxide, GO)居多, 因为 GO 不仅能与 BN 表面发生较强的界面相互作用, 使得复合填

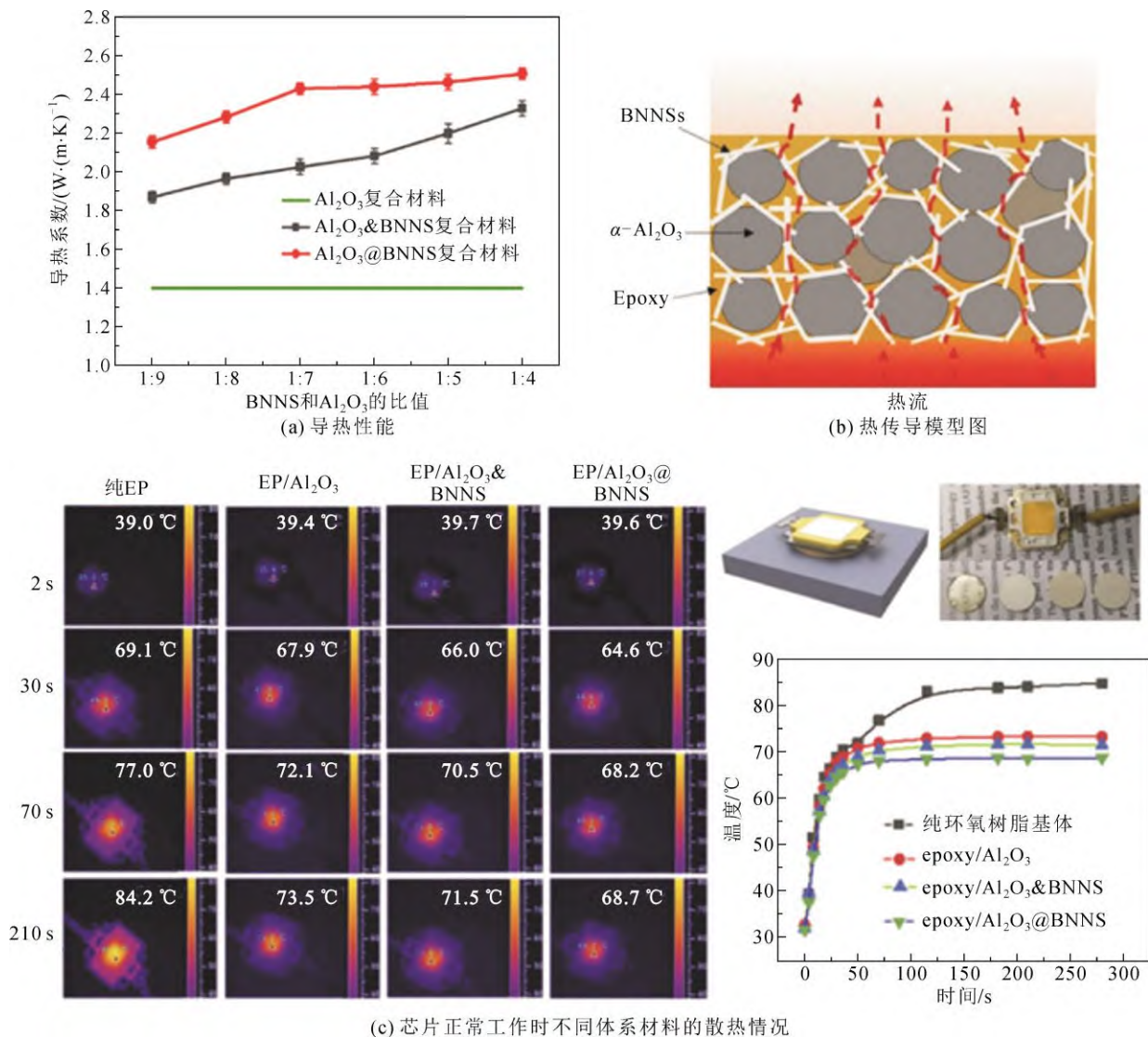


图8 Al₂O₃@BNNS/EP复合材料的导热性能、热传导模型以及材料的热管理能力^[64]

Fig.8 Thermal conductivity, schematic illustration of thermally conductive mechanism and thermal management capability of Al₂O₃@BNNS/EP composites^[64]

料的结构稳定,而且GO与BN具有匹配较好的声子谱,界面处产生的声子散射较弱,界面热阻较低,更有利于导热性能的提升^[71]。An等人将BN悬浮液与GO悬浮液混合,经过水热处理以及室温干燥后得到杂化水凝胶GBA(RGO/BN hybrid aerogel)^[72]。研究发现,GBA具有高度各向异性的结构,片与片之间形成连续的导热路径,有助于减少界面处的声子散射。经测试发现复合材料的导热系数最高可达3.06 W/(m K)。此外,Zhang等人采用球磨的方式对BN进行剥离得到BNNS,并以Hummers方式制备GO纳米片,将2种填料加入到聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)中^[73],由于BNNS与GO之间的协同作用,在低填料含量的条件下,复合材料已表现出

较高的导热系数,并且力学性能也有一定的提升。Su等人将经过多巴胺改性的h-BN与多层石墨烯(multi-layer graphene, mG)混合,利用二者之间的 $\pi-\pi$ 相互作用得到杂化填料mG/h-BN@PDA,并与脂环族环氧树脂(cycloaliphatic epoxy resin, CER)进行复合^[74]。如图10(a)和10(b)所示,当mG质量分数为10%、h-BN@PDA的为25%时,面内和面外导热系数分别为1.31 W/(m K)和1.27 W/(m K),这归因于填料的紧密堆积增强了面内和面外的热传递性能,导热各向异性逐渐消失。并且此时复合薄膜的面内电导率保持在 1×10^{-9} S/cm以下,在电子封装领域具有很大的应用前景。

综上所述,与单一填料相比,在二维BN体系

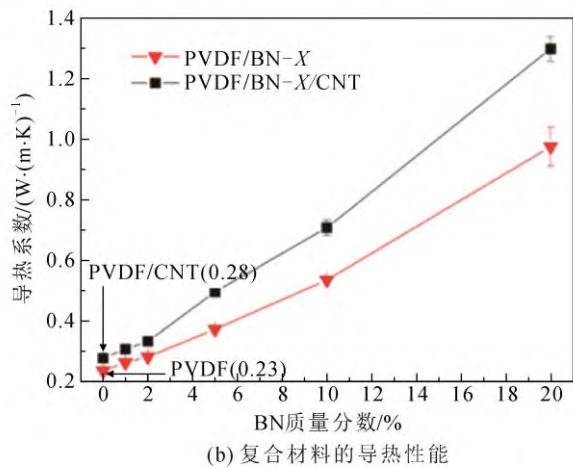
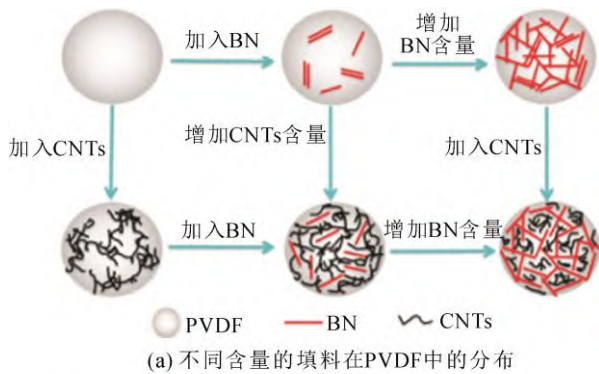


图9 PVDF/BN/CNT 复合材料的制备及导热性能^[66]
Fig.9 Preparation and thermal conductivity of PVDF/BN/CNT composites^[66]

中引入不同维度的填料, 与 BN 之间通过点-面“包覆”, 线-面“桥接”以及面-面“相连”的方式混合, 更有利于材料内部导热通路的构建, 热量沿着填料之间快速传递, 从而使复合材料的导热性能更加优异。从表 2 的研究成果可知, 复合填料的协同作用能够显著改善材料的导热性能, 满足现阶段电力电子领域对材料导热性能的要求^[64,75-82]。

4 3D 氮化硼导热网络构建策略

虽然不同粒径及形貌的复合填料可以有效促进材料内部导热路径的形成, 但是填料的引入会导致界面热阻的增加(填料与基体以及填料与填料之间因导热性能的差异较大, 从而在接触界面不可避免地造成声子散射^[83]), 而在聚合物基体内部构建 3D 导热网络, 不仅能够有效地减少填料与基体之间的接触面积、降低界面热阻^[84], 而且还能在复合材料中建立连续稳定的导热网络, 有利于热量快速传输, 能够实现填料在低含量的情况下获得导热性能优异的复合材料。最常用的 3D 导热网络的构建主

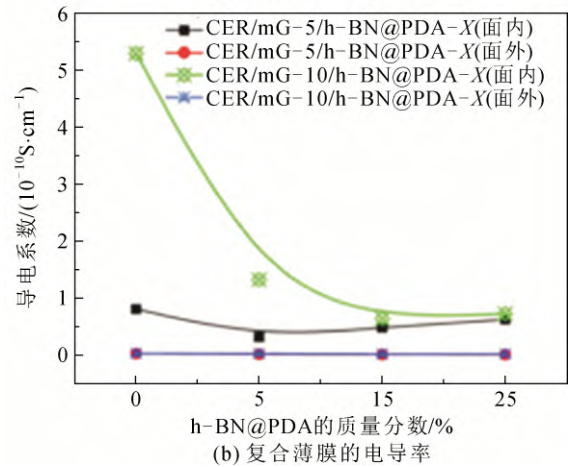
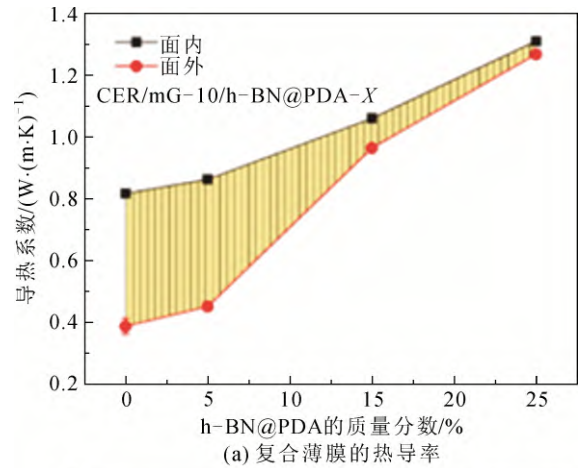


图 10 复合材料的热导率和电导率随杂化填料含量的变化关系^[74]

Fig.10 Relationship between thermal conductivity and electrical conductivity of composites and the content of hybrid filler^[74]

表 2 BN 基多元填料填充导热复合材料的研究成果^[64,75-82]
Table 2 Research progress of thermal conductive composites filled with BN-based multicomponent filler^[64,75-82]

基体	填料与填充质量分数	导热系数/ (W (m K) ⁻¹)	提升率/%
PVDF ^[64]	2% CNTs+20% BN	1.300	465
超高分子量聚乙烯(UPE) ^[75]	40% BN+7% CNT	2.380	495
高密度聚乙烯(HDPE) ^[76]	25% BN+3% CNT	1.449	329
聚碳酸酯(PC) ^[77]	20% BN+1% CNT+1% 石墨烯纳米片(GNPs)	1.420	647
石蜡(PA) ^[78]	10% BN+10% Ag@HGMs(镀银的中空玻璃微球)	1.540	856
EP ^[79]	3% 短切碳纤维(SCF)+2.5% GNP+2.5% BN	0.800	350
EP ^[80]	12% BNNS+60% AlN	1.449	946
EP ^[81]	20% BNNS/CNTs(CNTs 占总质量的 15%)	1.490	1046
PI ^[82]	1% GO+20% BN	11.203	5000

要有冰模板法以及发泡辅助这 2 种方式。冰模板法的原理是将填料溶解在溶剂中，经过低温冷冻的方式得到固体冰晶，再利用冷冻干燥等过程除去冰晶，剩下高度取向且连续的 3D 填料骨架，随后通过溶液浇注的方式制备具有 3D 导热网络的复合材料。因冰模板法具有灵活性强、可扩展、赋予材料丰富的孔形貌等优点受到广泛关注。Hu 等人在羧甲基纤维素钠(SCMC)的辅助下利用冰模板法对 BN 进行定向冷冻，制备了有序的 3D-BNNS 结构^[85]，见图 11。SCMC 的存在促进了 BNNS 的定向排列，当填料的体积分数为 34%时，以 EP 为基体制备的复合材料的导热系数达到了 4.42 W/(m·K)。定向冷冻技术虽然能得到沿着特定温度梯度生长的导热网络，但是冰晶在温度梯度的平面也是随机生长，造成网络的不规则构建，从而影响材料导热性能的大幅上升。而双向冷冻通过引入 2 个不同方向的温度梯度控制冰晶的生长^[86]，能够获得更加有序的微观结构，更有利于导热性能的提升。Hu 等人选择氧化石墨烯(GO)作为填料之间的粘合剂，通过双向冷冻技术制备垂直排列的氟化氮化硼纳米片/氧化石墨烯骨架(F-BNNS/GO)，F-BNNS 与 GO 之间通过氢键以及范德华力连接，起到降低界面热阻以及在骨架中提供机械支撑的作用^[87]。当填料的体积分数为 9.5%时，以聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)为基体得到的复合材料的面外导热系数达到了 3.28 W/(m·K)，这归因于垂直排列的导热通道赋予了声子定向运动的能力，从而减少声子散射现象，改善复合材料的面外导热性能，对于有限空间内的快速散热十分有利。并且此含量下复合材料的最小体积电阻率为 $2.45 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$ ，远高于临界电阻 $10^9 \Omega \text{ cm}$ ，适用于现阶段迅速发展的电力电子领域所需材料。

但是利用冰模板法制备 3D 导热骨架的工艺存在着耗时较长且加工复杂的问题，难以满足工业大规模化的生产。发泡辅助法，即通过在 BN 填料中添加起泡剂，利用气泡结构实现 3D 网络的构建，或者选择具有低密度和超高孔隙率的聚合物材料预先制备出 3D 模板，再将 BN 填料浇筑在模板中从而获得 3D 导热骨架。如图 12(a)所示，Tian 等人选择十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl sulfate, SDS)作为起泡剂以及表面活性剂，明胶维持 BN 在发泡时的结构稳定，以直接发泡的方式制备了具有多孔结构的微米级以及亚微米级 BN 泡沫^[88]。见图 12(b)，

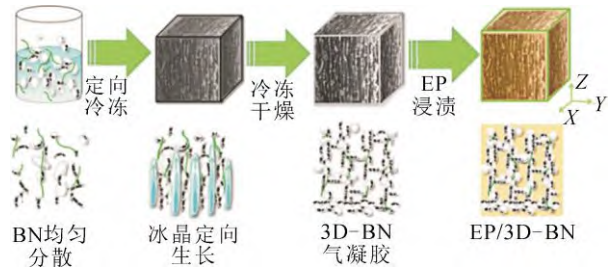
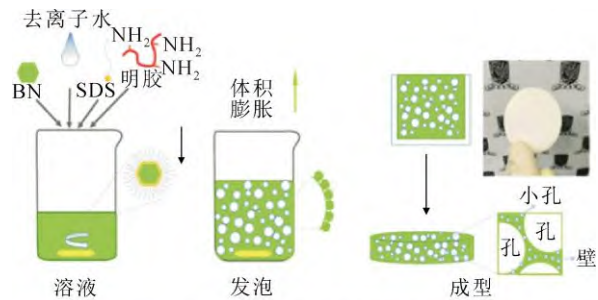
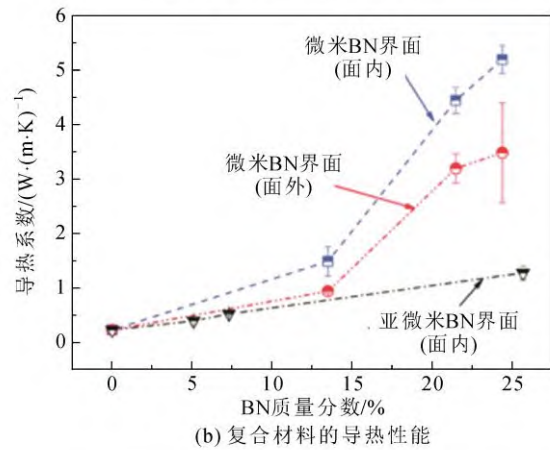


图 11 定向冷冻制备 3D-BN 导热环氧树脂复合材料的流程图^[85]

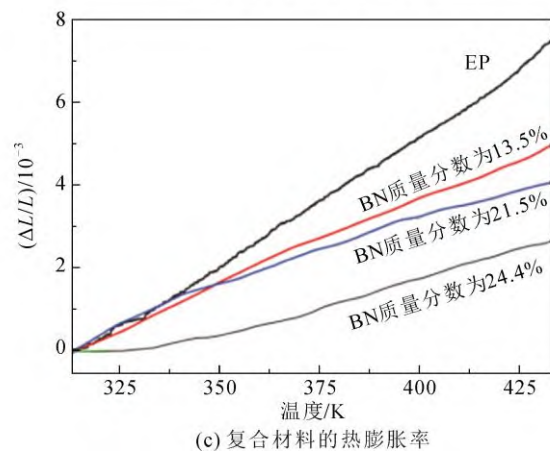
Fig.11 Flow chart of directional freezing preparation of 3D-BN thermal conductive epoxy resin composites^[85]



(a) 多孔BN泡沫的制备流程图



(b) 复合材料的导热性能



(c) 复合材料的热膨胀率

图 12 多孔 BN 泡沫的制备流程图以及 BN/EP 复合材料的性能表征^[88]

Fig.12 Schematic diagram of the preparation of porous BN foam and performance characterization of BN/EP composites^[88]

当微米 BN 的质量分数为 24.4% 时, 以 EP 为基体得到的复合材料面内导热系数达到了 $5.19 \text{ W}/(\text{m K})$, 而且面外导热系数增加到 $3.48 \text{ W}/(\text{m K})$ 。图 12(c) 显示了材料的长度膨胀系数($\Delta L/L$)随温度的变化关系, 由该图的斜率可得到复合材料的热膨胀系数(coefficient of thermal expansion, CTE)。当微米 BN 的质量分数为 24.4% 时, 复合材料的 CTE 值仅为 $24.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 能够很好地抑制材料在高温环境下的热变形现象。

Jiang 等人将经过纳米纤维改性的 BN 溶液(NFC-BN)置于多巴胺改性的聚氨酯海绵中, 得到了三维骨架 BPP(BN/PU@PDA), 经聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG)的浇筑最终获得复合材料 PBPP^[89]。研究发现 BPP 骨架与 PEG 之间具有良好的粘附性, 当填料的质量分数为 17.5% 时, PBPP 的面外导热系数达到了 $2.4 \text{ W}/(\text{m K})$, 并且还具有良好的机械性能。

此外, 研究人员报道了一些通过其他方式制备 3D 导热骨架的方式。Kim 等借助磁性粒子 Fe_3O_4 的特性, 将其与 BNNS 一同引入到 EP 中, 并在固化时施加磁场, 得到了填料垂直排列的复合材料^[90]。对材料的导热性能测试发现, 当填料质量分数为 20% 时, BN/EP 的面外导热达到了 $1.07 \text{ W}/(\text{m K})$, 相比于 BN/EP 简单混合体系而言导热系数提升了 463.2%。Chen 等人通过静电纺丝的方式制备出 PVA 纤维, 随后将 BNNS 分散液喷涂在 PVA 纤维上得到 BNNS 包覆的 PVA 纤维, 最后通过折叠热压的方式制备出含有 BNNS 互连网络的 PVA 复合材料^[91]。当 BNNS 的体积分数为 22.4% 时, 复合材料表现出 $21.4 \text{ W}/(\text{m K})$ 的超高面内导热系数。将该材料与直接热压得到的复合材料分别置于 2 个正常工作的芯片上, 监测芯片的表面温度。如图 13(a)和 13(b), BNNS 互连体系的芯片表现出更低的中心温度以及更宽的热扩散面积, 表明该 PVA/BNNS 纳米复合材料对于及时消散电子设备中产生的热量非常有效。

3D 导热网络的构建对于填料在低含量下高效提高复合材料导热性能十分有利, 网络的构建还赋予了复合材料优异的机械性能, 是现阶段复合材料提升导热性能的重要方式。

5 结论与展望

近年来以 BN 基导热复合材料作为设备或装置

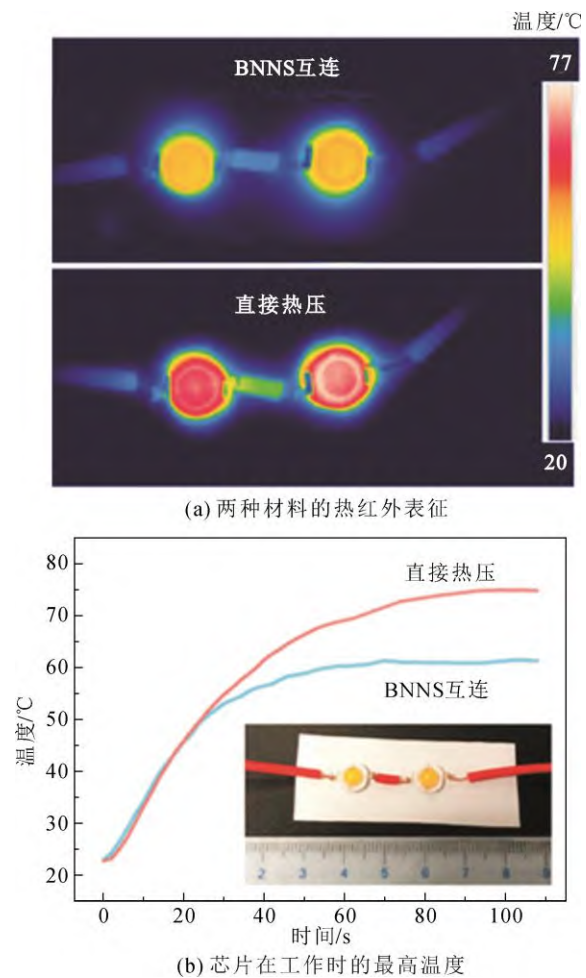


图 13 BNNS 互连以及直接热压这 2 种体系复合材料的散热性能表征^[91]

Fig.13 Characterization of heat dissipation performance of BNNS interconnection and direct hot pressing composites^[91]

的散热部件的研究受到人们的广泛关注。目前虽然针对 BN 与基体之间界面热阻等问题取得了一定的研究成果, 但是存在着其他性能的损失等问题。本文以提升 BN 改性聚合物材料的导热性能为目标, 从单一填料处理、复合填料的协同以及构建 3D-BN 导热网络这三个角度综述了 BN 改性聚合物基导热复合材料的研究进展, 总结了现阶段通过不同方式提升 BN 改性聚合物基复合材料导热性能的问题及挑战。

1) 具有高比表面积的 BNNS 能够使填料与填料之间的接触概率增加, 有利于导热路径的形成。但是高比表面积 BNNS 的剥离常常会带来晶格的破坏或者剥离效果不好等问题, 严重影响填料在基体中的作用。因此针对这一问题, 通过多种剥离方式共同对 BN 进行作用, 或者选择表面张力与 BN 相

适配的插层剂,是解决剥离效果较差的有效途径。

2) BN 在导热基体中的分散性差是影响复合材料导热性能的关键因素。通过对 BN 进行表面改性能够改善其在基体中的分散性。但是改性工艺的不同会造成填料表面缺陷或者结构不稳定等问题,从而影响复合材料的机械性能。对填料进行改性的同时在填料与基体之间引入强相互作用,如 $\pi-\pi$ 相互作用、氢键等作用力,能够加强基体内部的结构稳定性,从而实现引入填料的同时保障材料的机械性能。

3) 不同填料之间的协同作用能够有效提高复合材料的导热性能。但是填料之间接触面积的增大会导致界面热阻增加,而且不同填料的引入也会影响复合材料的其他性能。因此如何减小界面热阻以及弱化填料对材料其他性能的影响显得尤为重要。

4) 3D 导热网络的构建能够提高聚合物基体内部热量的快速传输,使得填料在低含量下即可显著提高复合材料的导热性能,而且对于复合材料面外导热性能的提升也十分有利。但是大多数制备 3D 导热网络的方式都存在着耗时较长、工艺成本较高的缺陷,很难满足工业化的大批量生产。

综上所述,未来的研究建议着眼于对剥离后的 BN 进行官能团改性,同时与其他填料一同在聚合物内部构建 3D 网络骨架,通过借助填料与填料之间相互作用力使得 3D 网络骨架更加稳定有序,从而使热量高效有序地沿着 3D 网络骨架传输,能够更高效地应用在各种导热部件中。另外鉴于 3D 网络骨架制备时的工艺复杂、耗时较长等缺陷不利于工业化大规模生产,探究一种能同时实现剥离、改性以及填料之间复合的工艺显得尤为重要,同时进一步优化聚合物内部 3D 网络骨架的制备工艺,进而能够应用于工业化生产是一个非常有价值的研究方向。

参考文献 References

- [1] 陈敬友,高兵,杨帆,等. 气体绝缘输电线路温升数值计算及绝缘气体换热能力[J]. 高电压技术, 2020, 46(11): 4042-4051.
CHEN Jingyou, GAO Bing, YANG Fan, et al. Numerical calculation of temperature rise of gas insulated transmission lines and heat transfer capability of insulating gases[J]. High Voltage Engineering, 2020, 46(11): 4042-4051.
- [2] 张冬丽. 导热/介电聚合物基复合材料结构与性能研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2019.
ZHANG Dongli. Relationship between microstructure and properties of thermal conduction/dielectric polymer-matrix composites[D]. Beijing, China: University of Science and Technology Beijing, 2019.
- [3] 张晓星, 胡国雄, 伍云健, 等. 氮化硼纳米片改性环氧树脂导热与介电性能的研究[J]. 高电压技术, 2021, 47(2): 645-651.
ZHANG Xiaoxing, HU Guoxiong, WU Yunjian, et al. Study on the thermal and dielectric properties of epoxy resin modified by boron nitride nanosheets[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(2): 645-651.
- [4] 米彦, 葛欣, 刘露露, 等. 微秒脉冲电场强度对 BNNSs 取向程度和环氧树脂复合材料热导率的影响[J]. 电工技术学报, 2022, 37(6): 1533-1541.
MI Yan, GE Xin, LIU Lulu, et al. Effect of microsecond pulsed electric field strength on the BNNSs orientation degree and the thermal conductivity of epoxy resin composites[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2022, 37(6): 1533-1541.
- [5] 李琦, 李曼茜. 高温聚合物薄膜电容器介电材料评述与展望[J]. 高电压技术, 2021, 47(9): 3105-3123.
LI Qi, LI Manxi. High-temperature polymer dielectrics for film capacitors: review and prospect[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(9): 3105-3123.
- [6] 杨菊香, 杨莹, 贾园, 等. 导热高分子材料的制备及其应用研究进展[J]. 高分子通报, 2021(8): 1-8.
YANG Juxiang, YANG Ying, JIA Yuan, et al. The development in preparation and application of thermal conductive composites[J]. Polymer Bulletin, 2021(8): 1-8.
- [7] 王艳艳. 聚酰亚胺/氮化碳纳米复合薄膜的微观结构设计与其导热性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2021.
WANG Yanyan. Study on the microstructure design and thermal conductivity of polyimide/carbon nitride nanocomposite film[D]. Hefei, China: University of Science and Technology of China, 2021.
- [8] 丁咪, 邹亮, 张黎, 等. 功能化掺杂对交联环氧树脂/碳纳米管复合材料热力学性能影响的分子动力学模拟[J]. 电工技术学报, 2021, 36(23): 5046-5057.
DING Mi, ZOU Liang, ZHANG Li, et al. Molecular dynamics simulation of the influence of functionalized doping on thermodynamic properties of cross-linked epoxy/carbon nanotube composites[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2021, 36(23): 5046-5057.
- [9] 佟辉, 臧丽坤, 徐菊. 导热绝缘材料在电力电子器件封装中的应用[J]. 绝缘材料, 2021, 54(12): 1-9.
TONG Hui, ZANG Likun, XU Ju. Application of thermally conductive insulating materials in power electronics packaging[J]. Insulating Materials, 2021, 54(12): 1-9.
- [10] 田付强, 王志晓, 刘雪梅, 等. 高导热绝缘材料及其在电动汽车中的应用[J]. 绝缘材料, 2018, 51(11): 25-33.
TIAN Fuqiang, WANG Zhixiao, LIU Xuemei, et al. High thermal conductive insulating materials and their applications in electric vehicles[J]. Insulating Materials, 2018, 51(11): 25-33.
- [11] 张振昊, 孙海滨, 杨荣坤, 等. 六方氮化硼在绝缘导热聚合物复合材料中应用研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2020, 41(4): 256-268.
ZHANG Zhenhao, SUN Haibin, YANG Rongkun, et al. Research progress of hexagonal boron nitride in insulating thermal conductive polymer composites[J]. Advanced Ceramics, 2020, 41(4): 256-268.
- [12] 罗子秋, 肖黎, 聂伟峰, 等. 极寒条件下纳米 SiO₂ 改性变压器油的导热和绝缘特性[J]. 高电压技术, 2022, 48(9): 3542-3550.
LUO Ziqiu, XIAO Li, NIE Weifeng, et al. Thermal conductivity and insulation of nano-SiO₂ modified transformer oil under extremely low temperatures[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(9): 3542-3550.
- [13] 刘生丽, 冯辉霞, 张建强, 等. 逾渗理论的研究及应用进展[J]. 应用化工, 2010, 39(7): 1074-1078.
LIU Shengli, FENG Huixia, ZHANG Jianqiang, et al. The research of percolation theory and application[J]. Applied Chemical Industry,

- 2010, 39(7): 1074-1078.
- [14] ZHANG L, SHI Z K, ZHANG B N, et al. Silver attached graphene-based aerogel composite phase change material and the enhancement of thermal conductivity[J]. *Materials*, 2020, 13(15): 3271.
- [15] DAI S G, LI J W, LU N X. Research progress of diamond/copper composites with high thermal conductivity[J]. *Diamond and Related Materials*, 2020, 108: 107993.
- [16] WANG H, LI L H, WEI X Z, et al. Combining alumina particles with three-dimensional alumina foam for high thermally conductive epoxy composites[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, 3(1): 216-225.
- [17] GUO Y Q, RUAN K P, GU J W, et al. Factors affecting thermal conductivities of the polymers and polymer composites: a review[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 193: 108134.
- [18] CHENG S S, DUAN X Y, LIU X Q, et al. Achieving significant thermal conductivity improvement via constructing vertically arranged and covalently bonded silicon carbide nanowires/natural rubber composites[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(22): 7127-7141.
- [19] 张景贤, 段于森, 江东亮, 等. 高导热氮化硅陶瓷的低成本制备和性能研究[J]. *真空电子技术*, 2018(4): 18-21, 25.
ZHANG Jingxian, DUAN Yusen, JIANG Dongliang, et al. Low cost preparation and properties of high thermal conductivity silicon nitride ceramics[J]. *Vacuum Electronics*, 2018(4): 18-21, 25.
- [20] 张东飞, 姚亚刚, 祝泽周, 等. 碳纳米管制备及其复合材料导热性能研究进展[J]. *集成技术*, 2019, 8(1): 78-87.
ZHANG Dongfei, YAO Yagang, ZHU Zezhou, et al. Progress in preparation of carbon nanotubes and the application in composites for thermal conduction[J]. *Journal of Integration Technology*, 2018(1): 18-21, 25.
- [21] LEE S, PARK D, KIM J. 3D-printed surface-modified aluminum nitride reinforced thermally conductive composites with enhanced thermal conductivity and mechanical strength[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2022, 33(4): 1291-1297.
- [22] JO I, PETTES M T, KIM J, et al. Thermal conductivity and phonon transport in suspended few-layer hexagonal boron nitride[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(2): 550-554.
- [23] BALANDIN A A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials[J]. *Nature Materials*, 2011, 10(8): 569-581.
- [24] XU M S, LIANG T, SHI M M, et al. Graphene-like two-dimensional materials[J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(5): 3766-3798.
- [25] 付强, 梁良, 王占一, 等. 大型发电机主绝缘的高导热胶黏剂导热及介电性能[J]. *高电压技术*, 2021, 47(2): 652-662.
FU Qiang, LIANG Liang, WANG Zhanyi, et al. Thermal conductivity and dielectric properties of high thermal conductivity adhesive in main insulation for large generators[J]. *High Voltage Engineering*, 2021, 47(2): 652-662.
- [26] 郭坚, 丘泰, 杨建. AlN粉末抗水解处理的研究进展[J]. *电子元件与材料*, 2009, 28(11): 80-84.
GUO Jian, QIU Tai, YANG Jian. Research progress on against hydrolysis treatment of AlN powder[J]. *Electronic Components and Materials*, 2009, 28(11): 80-84.
- [27] LIN Y, CONNELL J W. Advances in 2D boron nitride nanostructures: nanosheets, nanoribbons, nanomeses, and hybrids with graphene[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(22): 6908-6939.
- [28] LI Q, CHEN L, GADINSKI M R, et al. Flexible high-temperature dielectric materials from polymer nanocomposites[J]. *Nature*, 2015, 523(7562): 576-579.
- [29] LI L H, CHEN Y, BEHAN G, et al. Large-scale mechanical peeling of boron nitridenanosheets by low-energy ball milling[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(32): 11862-11866.
- [30] LIN Y, WILLIAMS T V, XU T B, et al. Aqueous dispersions of few-layered and monolayered hexagonal boron nitride nanosheets from sonication-assisted hydrolysis: critical role of water[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(6): 2679-2685.
- [31] TIAN Z B, CHEN K X, SUN S Y, et al. Crystalline boron nitride nanosheets by sonication-assisted hydrothermal exfoliation[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2019, 8(1): 72-78.
- [32] 娄昊, 秦登雪, 汪贞贞, 等. 液相剥离法制备石墨烯进展[J]. *广东化工*, 2019, 46(15): 95-96.
LOU Hao, QIN Dengxue, WANG Zhenzhen, et al. The progress in preparation of graphene by liquid phase exfoliation[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2019, 46(15): 95-96.
- [33] SHARMA K, PURI N K. Enhanced electrochemical performance of hydrothermally exfoliated hexagonal boron nitride nanosheets for applications in electrochemistry[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2021, 168(5): 056512.
- [34] ZHAO L H, LIAO Y, JIA L C, et al. Ultra-robust thermoconductive films made from aramid nanofiber and boron nitride nanosheet for thermal management application[J]. *Polymers*, 2021, 13(13): 2028.
- [35] 张闯, 程卓林, 王诗航, 等. 微纳掺杂对环氧/氮化硼复合绝缘热导率和击穿特性的影响[J]. *绝缘材料*, 2021, 54(6): 38-43.
ZHANG Chuang, CHENG Zhuolin, WANG Shihang, et al. Effect of micro/nano co-doping on thermal conductivity and breakdown characteristics of epoxy/boron nitride composite insulation[J]. *Insulating Materials*, 2021, 54(6): 38-43.
- [36] 米彦, 陈勇, 苟家喜, 等. 双极性纳秒脉冲 DBD 等离子体改性增强 BNNSs 在环氧树脂中的分散性[J]. *高电压技术*, 2022, 48(9): 3755-3764.
MI Yan, CHEN Yong, GOU Jiayi, et al. Dispersion enhancement of BNNSs in epoxy resin by surface modification with bipolar nanosecond pulse DBD plasma[J]. *High Voltage Engineering*, 2022, 48(9): 3755-3764.
- [37] LI G H, XING R F, GENG P P, et al. Surface modification of boron nitride via poly(dopamine) coating and preparation of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer/boron nitride composites with enhanced thermal conductivity[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2018, 29(1): 337-346.
- [38] CAI W, MU X W, PAN Y, et al. Facile fabrication of organically modified boron nitride nanosheets and its effect on the thermal stability, flame retardant, and mechanical properties of thermoplastic polyurethane[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2018, 29(9): 2545-2552.
- [39] WU Y Q, HE Y, ZHOU T G, et al. Synergistic functionalization of h-BN by mechanical exfoliation and PEI chemical modification for enhancing the corrosion resistance of waterborne epoxy coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 142: 105541.
- [40] LU Y, CAO J D, REN S Y, et al. Boron nitride self-assembly cladding structure promoting thermal property and dimensional stability of polymer composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 201: 108536.
- [41] ZHANG Y H, CHOI J R, PARK S J. Thermal conductivity and thermo-physical properties of nanodiamond-attached exfoliated hexagonal boron nitride/epoxy nanocomposites for microelectronics[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 101: 227-236.
- [42] LEE D J, LEE B, PARK K H, et al. Scalable exfoliation process for highly soluble boron nitride nanoplatelets by hydroxide-assisted ball

- milling[J]. Nano Letters, 2015, 15(2): 1238-1244.
- [43] YANG F H, SUN X P, ZHANG X, et al. Polyethylene glycol covalently modified the corroded hexagonal boron nitride to improve the thermal conductivity of epoxy composites[J]. Applied Surface Science, 2021, 569: 151094.
- [44] WANG T, WANG M J, FU L, et al. Enhanced thermal conductivity of polyimide composites with boron nitride nanosheets[J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 1557.
- [45] OH H, KIM J. Fabrication of polymethyl methacrylate composites with silanized boron nitride by in-situ polymerization for high thermal conductivity[J]. Composites Science and Technology, 2019, 172: 153-162.
- [46] YANG N, XU C, HOU J, et al. Preparation and properties of thermally conductive polyimide/boron nitride composites[J]. RSC Advances, 2016, 6(22): 18279-18287.
- [47] CHEN Y M, GAO X, WANG J L, et al. Properties and application of polyimide-based composites by blending surface functionalized boron nitride nanoplates[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(16): 41889.
- [48] TIAN X J, 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.
- [49] CAI W, HONG N N, FENG X M, et al. A facile strategy to simultaneously exfoliate and functionalize boron nitride nanosheets via Lewis acid-base interaction[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 330: 309-321.
- [50] XIE S Y, WANG W, FERNANDO K A S, et al. Solubilization of boron nitride nanotubes[J]. Chemical Communications, 2005(29): 3670-3672.
- [51] LIN Y, WILLIAMS T V, CAO W, et al. Defect functionalization of hexagonal boron nitride nanosheets[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(41): 17434-17439.
- [52] 汪蔚, 曹万荣, 陈婷婷. BN表面改性对BN/环氧树脂复合材料导热性能的影响[J]. 复合材料学报, 2018, 35(2): 275-281.
WANG Wei, CAO Wanrong, CHEN Tingting. Effects of BN surface modification on thermal conductivity of BN/epoxy composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(2): 275-281.
- [53] WANG B, JI H F, ZHANG X J, et al. Preparation of boron nitride nanosheets via polyethyleneimine assisted sand milling: towards thermal conductivity and insulation applications[J]. RSC Advances, 2021, 11(61): 38374-38382.
- [54] TERAO T, BANDO Y, MITOME M, et al. Thermal conductivity improvement of polymer films by catechin-modified boron nitride nanotubes[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(31): 13605-13609.
- [55] YU L Y, GAO S, YANG D, et al. Improved Thermal conductivity of polymer composites by noncovalent modification of boron nitride via tannic acid chemistry[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60(34): 12570-12578.
- [56] MAGUIRE L, BEHNIA M, MORRISON G. A systematic evaluation of thermal performance of interface materials in high power amplifiers[C] // Fifth International Conference on Electronic Packaging Technology Proceedings. Shanghai, China: IEEE, 2003: 355-359.
- [57] WANG Z B, IIZUKA T, KOZAKO M, et al. Development of epoxy/BN composites with high thermal conductivity and sufficient dielectric breakdown strength part I-sample preparations and thermal conductivity[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2011, 18(6): 1963-1972.
- [58] 姚彤, 边万聪, 杨颖. 微米氮化硼-纳米氧化铝复合环氧材料的导热与绝缘特性[J]. 高电压技术, 2021, 47(1): 251-259.
YAO Tong, BIAN Wancong, YANG Ying. Thermal conductivity and insulating property of epoxy composites with micro-BN and nano-Al₂O₃[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(1): 251-259.
- [59] SHI X T, ZHANG R H, RUAN K P, et al. Improvement of thermal conductivities and simulation model for glass fabrics reinforced epoxy laminated composites via introducing hetero-structured BNN-30@BNNS fillers[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 82: 239-249.
- [60] GUO Y Q, YANG X T, GUAN K P, et al. Reduced graphene oxide heterostructured silver nanoparticles significantly enhanced thermal conductivities in hot-pressed electrospun polyimide nanocomposites[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(28): 25465-25473.
- [61] CUI X L, DING P, ZHUANG N, et al. Thermal conductive and mechanical properties of polymeric composites based on solution-exfoliated boron nitride and graphene nanosheets: a morphology-promoted synergistic effect[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(34): 19068-19075.
- [62] HAN Y X, SHI X T, YANG X T, et al. Enhanced thermal conductivities of epoxy nanocomposites via incorporating in-situ fabricated hetero-structured SiC-BNNS fillers[J]. Composites Science and Technology, 2020, 187: 107944.
- [63] LI Z H, WANG L, LI Y, et al. Carbon-based functional nanomaterials: preparation, properties and applications[J]. Composites Science and Technology, 2019, 179: 10-40.
- [64] ZOU D X, HUANG X Y, ZHU Y K, et al. Boron nitride nanosheets endow the traditional dielectric polymer composites with advanced thermal management capability[J]. Composites Science and Technology, 2019, 177: 88-95.
- [65] YAN H, DAI X J, RUAN K P, et al. Flexible thermally conductive and electrically insulating silicone rubber composite films with BNNS@Al₂O₃ fillers[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2021, 4(1): 36-50.
- [66] XIAO Y J, WANG W Y, LIN T, et al. Largely enhanced thermal conductivity and high dielectric constant of poly(vinylidene fluoride)/boron nitride composites achieved by adding a few carbon nanotubes[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(12): 6344-6355.
- [67] PAK S Y, KIM H M, KIM S Y, et al. Synergistic improvement of thermal conductivity of thermoplastic composites with mixed boron nitride and multi-walled carbon nanotube fillers[J]. Carbon, 2012, 50(13): 4830-4838.
- [68] DONG J, CAO L, LI Y, et al. Largely improved thermal conductivity of PI/BNNS nanocomposites obtained by constructing a 3D BNNS network and filling it with AgNW as the thermally conductive bridges[J]. Composites Science and Technology, 2020, 196: 108242.
- [69] HAN Y X, SHI X T, WANG S S, et al. Nest-like hetero-structured BNNS@SiCnws fillers and significant improvement on thermal conductivities of epoxy composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 210: 108666.
- [70] ZHU H L, LI Y Y, FANG Z Q, et al. Highly thermally conductive papers with percolative layered boron nitride nanosheets[J]. ACS Nano, 2014, 8(4): 3606-3613.
- [71] MICHEL K H, VERBERCK B. Theoretical phonon dispersions in monolayers and multilayers of hexagonal boron-nitride[J]. Physica Status Solidi(B)-Basic Solid State Physics, 2009, 246(11/12): 2802-2805.
- [72] AN F, LI X F, MIN P, et al. Highly anisotropic graphene/boron nitride

- hybrid aerogels with long-range ordered architecture and moderate density for highly thermally conductive composites[J]. *Carbon*, 2018, 126: 119-127.
- [73] ZHANG J, LEI W W, LIU D, et al. Synergistic influence from the hybridization of boron nitride and graphene oxide nanosheets on the thermal conductivity and mechanical properties of polymer nanocomposites[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 151: 252-257.
- [74] SU Z, WANG H, YE X Z, et al. Synergistic enhancement of anisotropic thermal transport flexible polymer composites filled with multi-layer graphene (mG) and mussel-inspired modified hexagonal boron nitride (h-BN)[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 111: 12-22.
- [75] GUO Y Y, CAO C L, LUO F B, et al. Largely enhanced thermal conductivity and thermal stability of ultra high molecular weight polyethylene composites via BN/CNT synergy[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(70): 40800-40809.
- [76] CHE J J, JING M F, LIU D Y, et al. Largely enhanced thermal conductivity of HDPE/boron nitride/carbon nanotubes ternary composites via filler network-network synergy and orientation[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 112: 32-39.
- [77] JIN X X, WANG J F, DAI L Z, et al. Largely enhanced thermal conductive, dielectric, mechanical and anti-dripping performance in polycarbonate/boron nitride composites with graphene nanoplatelet and carbon nanotube[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 184: 107862.
- [78] ZHANG H Q, ZHANG S X, LI C J, et al. Form-stable phase change composites with high thermal conductivity and electrical insulation[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 52: 104836.
- [79] OWAIS M, ZHAO J, IMANI A, et al. Synergetic effect of hybrid fillers of boron nitride, graphene nanoplatelets, and short carbon fibers for enhanced thermal conductivity and electrical resistivity of epoxy nanocomposites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 117: 11-22.
- [80] YAO T, CHEN K, SHAO T, et al. Nano-BN encapsulated micro-AlN as fillers for epoxy composites with high thermal conductivity and sufficient dielectric breakdown strength[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2020, 27(2): 528-534.
- [81] YANG W, WANG Y F, LI Y, et al. Three-dimensional skeleton assembled by carbon nanotubes/boron nitride as filler in epoxy for thermal management materials with high thermal conductivity and electrical insulation[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 224: 109168.
- [82] HE X H, WANG Y C. Highly thermally conductive polyimide composite films with excellent thermal and electrical insulating properties[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(5): 1925-1933.
- [83] RUAN K P, GUO Y Q, LU C Y, et al. Significant reduction of interfacial thermal resistance and phonon scattering in graphene/polyimide thermally conductive composite films for thermal management[J]. *Research*, 2021, 2021: 8438614.
- [84] 王绪彬, 张昌海, 张天栋, 等. 三维多孔氮化铝/环氧树脂复合材料的导热与电性能[J/OL]. *复合材料学报*, 2022: 1-9[2022-11-17]. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220905.002>.
WANG Xubin, ZHANG Changhai, ZHANG Tiandong, et al. Thermal conductivity and electrical properties of three-dimensional porous aluminum nitride/epoxy composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022: 1-9[2022-11-17]. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220905.002>.
- [85] HU J T, HUANG Y, YAO Y M, et al. Polymer composite with improved thermal conductivity by constructing a hierarchically ordered three-dimensional interconnected network of BN[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(15): 13544-13553.
- [86] YANG J, XIA Y F, XU P, et al. Super-elastic and highly hydrophobic/superoleophilic sodium alginate/cellulose aerogel for oil/water separation[J]. *Cellulose*, 2018, 25(6): 3533-3544.
- [87] HU B Y, ZHANG W, GUO H, et al. Nacre-mimetic elastomer composites with synergistic alignments of boron nitride/graphene oxide towards high through-plane thermal conductivity[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 156: 106891.
- [88] TIAN Z L, SUN J J, WANG S G, et al. A thermal interface material based on foam-templated three-dimensional hierarchical porous boron nitride[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(36): 17540-17547.
- [89] JIANG F, ZHOU S S, XU T L, et al. Enhanced thermal conductive and mechanical properties of thermoresponsive polymeric composites: Influence of 3D interconnected boron nitride network supported by polyurethane@polydopamine skeleton[J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 208: 108779.
- [90] KIM Y, KIM J. Fabrication of Fe₃O₄ coated boron nitride nanoplatelets by liquid-phase exfoliation for thermally enhanced epoxy composites via magnetic alignment[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 188: 107961.
- [91] CHEN J, WEI H, BAO H, et al. Millefeuille-inspired thermally conductive polymer nanocomposites with overlapping BN nanosheets for thermal management applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(34): 31402-31410.



ZHA Junwei
Ph.D., Professor
Corresponding author

查俊伟(通信作者)
1982—, 男, 博士, 教授, 博导
主要从事储能电介质材料、绝缘材料、先进热管理材料、智能柔性电工材料等研究工作
E-mail: zhajw@ustb.edu.cn



LI Xin

李 鑫
1999—, 男, 硕士生
主要的研究方向为高导热聚合物复合薄膜的制备及其导热机理
E-mail: 1274689556@qq.com

收稿日期 2022-10-13 修回日期 2023-02-01 编辑 曾文君