

六方氮化硼/聚合物导热复合材料研究进展

戢炳强^{1,2}, 吴冶平¹, 张 平², 赵秀丽^{1,2*}

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900;

2. 西南科技大学材料科学与工程学院, 绵阳 621010)

摘要:随着电子技术快速的发展, 聚合物材料自身较低的热导率已不能满足现代电子器件的散热需求, 因此提高聚合物热导率, 实现高效率的传热具有重要意义。六方氮化硼(h-BN)具有良好的高电击穿强度, 导热性能、介电性能、低吸湿率、高温耐氧化等诸多特性, 是制备低介电常数、低介电损耗和高导热聚合物的理想填料。本文分别从目前制备 BNNSs 的主要方法及提高 BN 复合材料热导率的不同思路两个方面, 综述了以六方氮化硼(h-BN)为填料的导热聚合物复合材料的研究现状。

关键词:六方氮化硼(h-BN); 导热; 聚合物

高效的散热对于现代电子设备的性能、寿命和可靠性至关重要。随着电子技术向小型化, 集成化和功能化的发展, 高效的散热成为一个极具挑战性的问题^[1]。聚合物因其优异的机械性能、耐腐蚀性、可加工性、质轻、成本低等优点被广泛用于航空航天、微电子封装、LED 照明、换热工程、电磁屏蔽等国防和民用领域, 在现代高科技领域发挥着重要作用。然而, 绝大多数聚合物的导热性差, 热导率在 $0.10 \sim 0.25 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 范围内, 几乎不能满足日益严格的散热需求^[2]。目前提高聚合物热导率常用的方法是向聚合物基体中添加高导热填料, 在不影响聚合物本身性能的基础上, 提高其导热性能。该方法具有成本低、加工简便、适合工业化生产等特点, 是目前国内外导热聚合物的主要制备方法。一般添加的导热填料有金属类(如银、铝、铜等)、金属氧化物(如氧化铝、氧化镁、氧化锌等)、陶瓷类(如氮化铝、二氧化硅、碳化硅氮化硼等)和碳(如石墨烯、碳纳米管、碳纤维等)^[3]。由于金属类和石墨烯碳纳米管等具有导电性, 所以不适用于高绝缘场所。六方氮化硼(h-BN)具有宽带隙(5.2 eV)、高热导率(理论计算约 $2000 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 经验 $380 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$)、耐高温抗氧化性等优异的物理化学性能, 能够在提高聚合物热导率的同时, 还保持优异的绝缘性, 近年来在绝缘导热复合材料领域备受青睐。

氮化硼(BN)是由氮原子和硼原子所构成的晶体, 具有几种不同的变体, 分别为六方 BN(h-BN)、菱方 BN(r-BN)、立方 BN(c-BN)、密排六方 BN(w-BN)。h-BN 中 sp^2 杂化的层状构造与石墨相似, 又被称为“白色石墨烯”^[4]。h-BN 不仅在导热绝缘方面性能优越, 还在催化^[5,6]、吸附^[7,8]等方面应用广泛。本文主要从 h-BN 在聚合物中的取向、h-BN 表面改性、三维 h-BN 结构以及与其它填料杂化等角度来综述六方氮化硼/聚合物导热复合材料的研究进展。

1 纳米氮化硼的制备

将微米级别层状 h-BN 通过一些方法剥离成单层或者少层(一般几个纳米)的厚度就可以得到纳米氮化硼(BNNSs), 这种 BNNSs 具有极高的热导率、电绝缘性和其它综合性能^[9]。与 h-BN 粉末相比, BNNSs 片层的减少, 降低了层与层之间的声子阻力, 有效提高了热导率。h-BN 和石墨烯之间具有极高的相似性, h-BN 的结构由六边形平面 2D 层中的硼和氮原子交替键合组成, 它们通过范德华力和静电相

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.09.002

收稿:2019-02-02;修回:2019-06-18;

基金项目:国家自然科学基金(21404094);

作者简介:戢炳强(1993-),男,硕士,从事氮化硼导热复合材料方面的研究;

* 通讯联系人, E-mail: zhaoxiuli@caep.cn.

相互作用,组合堆叠在一起^[10,11],在平面内和平面外的轻微离子键合(BN 中的“lip-lip”相互作用),也使它们在结构构型上与石墨烯/石墨不同,并且一些纳米材料性质有所不同。具体而言,较强的层间相互作用使得将 h-BN 剥离成 BNNS(见图 1)比从石墨中剥离石墨烯更困难^[12]。与石墨烯纳米片结构相同的 BNNSs 具有非常高的热导率 $1700\sim 2000\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,与 h-BN 粉末相比,制备 BNNSs 更有利于提高热导率^[13]。目前,制备氮化硼纳米片的主要方法有机械剥离、液相剥离、球磨、化学气相沉积(CVD)、化学剥离和化学合成等方法。

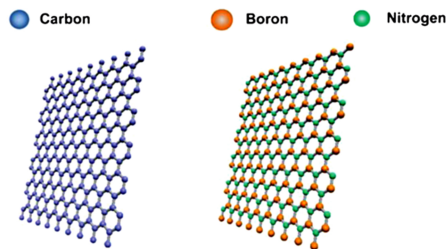


图 1 石墨烯和氮化硼纳米片结构示意图^[12]

Figure 1 Structures of a graphene sheet (left), a boron nitride sheet (right)^[12]

液相剥离是用 h-BN 粉末制备 BNNSs 的最常用方法。通常,将 h-BN 粉末与溶剂混合,并将能量(通常是超声能量)引入系统中,从而实现对 h-BN 的剥离。研究表明,h-BN 在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)^[14]、异丙醇(IPA)^[15]、3,4 二甲基亚砜(DMSO)和 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中分散良好^[16]。Cao 等^[17]研究开发了一种新型、简便的混合溶剂方法(氨水溶液/异丙醇),用于大规模制备 BNNSs,结果表明剥离的 BNNSs 在异丙醇溶液中非常稳定。其可能机理为:h-BN 可被路易斯碱化合物攻击,并形成路易斯酸碱配合物以辅助分散剥离。Morishita 等^[18]通过使用离子液体(IL)直接剥离大块 h-BN,以高产率制备具有微米尺寸边缘的 BNNSs。ILs 强烈附着在 BNNSs 表面上,并显著增强了剥离作用,得到高浓度的 BNNSs 分散体(约 $1.9\text{ mg}/\text{mL}$),产率达到约 50%。Ye 等^[19]将超支化聚乙烯(HBPE)作为稳定剂,在普通有机溶剂(如四氢呋喃、氯仿、正庚烷或甲苯)中的块状 h-BN 液相剥离,HBPE 在超声处理时有效促进了四氢呋喃和氯仿中的 h-BN 剥离,产生了具有可调浓度的高质量单层或少层 BNNS 的稳定分散体,所得 HBPE 官能化 BNNS 在氯仿或 *N,N*-二甲基甲酰胺中高度分散,浓度高达 $10.0\text{ mg}/\text{mL}$ 。Marsh 等^[20]提出了一种使用共溶剂方法剥离和分散 h-BN 的简单方法。与单个组分相比,在含 60%(w/w)的叔丁醇-水溶液剥离 h-BN 时非常有效。Habib 等^[21]利用溶剂交换实验证明,叔丁醇实际上对胶体稳定性至关重要;还证明 BNNSs 在水/叔丁醇体系中的稳定分散体可以冷冻干燥,得到非聚集的、可再分散的 BNNSs 粉末。Wang 等^[22]报道了一种简便有效的方法,通过使用甲磺酸来液相剥离 h-BN 获得 BNNSs。得到的 BNNSs 可以容易地分散在许多有机溶剂中,例如 *N*-甲基-2-吡咯烷酮,所获得的 BNNS 主要是单层或少层,厚度小于 3nm。Zhang 等^[23]使用单乙醇胺(MEA)水溶液对 h-BN 进行高效液相剥离制备 BNNSs。结果表明,MEA 溶液可以比目前已知的溶剂更有效地剥离 BNNSs,并且通过 MEA-30%(wt) H_2O 溶液中的超声剥离获得高达 42%的高收率。

除了超声液相剥离外,Tian 等^[24]通过剪切辅助超临界 CO_2 剥离工艺实现 BNNSs 的制备(见图 2),在此过程中,超临界 CO_2 嵌入并扩散在氮化硼层间,然后通过克服范德华力在快速减压过程中达到 BNNSs 的剥离。结果表明,块状氮化硼成功地剥离成平均 6 层的薄纳米片,在异丙醇(IPA)中良好分散,与块状 BN 相比具有更高的消光系数。Mateti 等^[25]用球磨的方法,使用氨气作为研磨气氛以剥离 BNNSs。Wang 等^[26]采用化学剥离,通过使用浓硫酸插入 h-BN,随后快速加热 H_2SO_4 与水混合溶液的方法来制备 BNNSs。所获得的 BNNSs 主要由厚度范围为 1~2nm 的少层薄片组成,对应于 3~6 层。在浓硫酸-插层剥离过程中,BNNSs 中不会发生氧化,所得的 BNNSs 可以很好地分散在水中,并且 BNNSs 分散体的浓度可以以相对高的产率(高达 15%(wt))达到 $0.26\text{ mg}/\text{mL}$ 。Xiong 等^[27]采用化学合

成方式制备 BNNSs。他们将硼酸、双氰胺和巴比妥酸按一定比例在超纯水中混合,反应得到的固体在 N₂ 保护下高温煅烧,得到 BNNSs。Wang 等^[28] 使用蒲公英花、纸等物质作为碳源,通过碳热还原气态氧化硼来合成 BNNSs,这种方法有效可行,产量可达数十克,合成的 BNNSs 是单晶、片径大、厚度可达原子级。Yu 等^[29] 通过微波等离子体 CVD 在硅衬底上合成垂直排列的 BNNSs。通过适当改变生长条件,可以很好地控制 BNNSs 的大小、形状、厚度、密度和排列。CVD 合成和超临界气体剥离等方法具有产率高、效率快等优点,但需要特种设备,能耗较高;球磨法和化学剥离法能够获得大量的多层 BNNSs,但纳米片的缺陷较多,对导热性能有一定的影响。液相超声剥离得到的纳米片形貌完整,缺陷少,但产率低。目前大规模制备缺陷少、层数低的 BNNSs 还是一个亟待解决的问题,仍需要进一步发展。

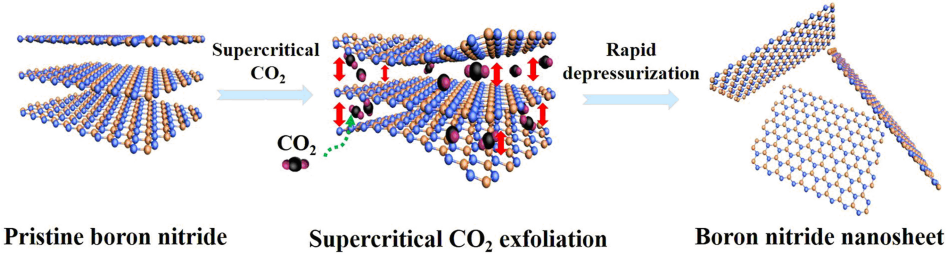


图 2 剪切辅助超临界 CO₂ 剥离法合成 BNNSs 的示意图^[24]
Figure 2 Scheme of BNNSs synthesis by shear-assisted supercritical CO₂ exfoliation^[24]

2 氮化硼/聚合物复合材料

2.1 BN 在聚合物中的取向

BN 作为二维六角形材料时,其面内热导率为 600W/(m·K),几乎是平面热导率的 20 倍。因此,控制聚合物基质中 BN 的取向对于优化其复合材料的性能至关重要^[30]。如果控制取向方向相同,对导热性能的提升将有极大帮助。因此,研究人员采用不同的方法使 BNNSs 在聚合物中按一定的取向分散,来提高热导率。

Kuang 等^[31] 选择了两种弹性体作为基质:硅橡胶(SiR)和天然橡胶(NR)。如图 3 所示,通过超声将块状的 h-BN 首先在异丙醇(IPA)中剥离,然后将所得的 BNNSs 分别分散在 IPA 中的 SiR 溶液和 NR 胶乳的溶液中。在前者的简单相分离和后者的分散共聚后,分别获得具有均匀分散的 BNNSs 的 BNNSs/SiR 和 BNNSs/NR 复合物。当复合物通过双辊研磨机中狭小的辊隙时,BNNSs 会在剪切力的作用下在剪切方向上产生取向。然后将这两种复合材料硫化,以减少分子松弛,并稳定 BNNSs 的取向。结果表明,在简单振荡剪切后,具有取向 BNNSs/SiR(热导率>4W/(m·K),23%(vol)BNNSs)中的热导率增强幅度远高于具有取向 BNNSs 的 BNNSs/NR 中的热导率增强幅度。Sun 等^[32] 报道了 BN 微片/聚碳酸酯复合材料,其中 BN 微片通过热压后取向基本一致。由于 BN 微片的有序排列可以为声子输送提供通路,因此所获得的复合材料在 BN 负载达到 18.5%(vol)时,沿着排列方向具有 3.09W/(m·K)的最大热导率。

Cho 等^[33] 通过超声处理将六方 BNNSs 分散在聚硅氧烷的预聚物混合物中,然后进行高速混合。将均匀悬浮液浇铸在微米级厚度的隔板上,并在其交联之前施加高直流电场。X 射线衍射、扫描电子显微镜和光学显微镜表征结果显示,在聚硅氧烷基质中形成了 LABN(纳米片线性组装),并且 LABN 中的 BNNSs 垂直于膜平面排列,具有高各向异性,因此极大增强了复合膜的导热性能(见图 4)。

另外,他们^[34] 还利用氧化铁改性 BNNSs。通过 CVD 在 BNNSs 表面沉积氧化铁纳米颗粒进行改性,并且在磁场下控制 BNNSs 的一维排列,以制备高度取向的聚硅氧烷/BNNSs 复合膜。结果表明,表面修饰后的 BNNSs 在水平或垂直方向上与薄膜平面对齐。由于 BNNSs 在聚合物基质内的取向,纳米

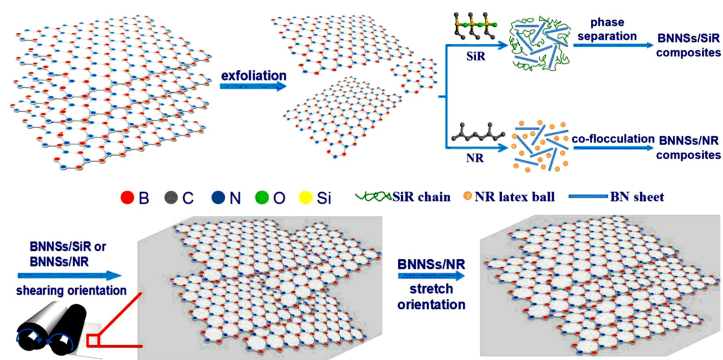


图 3 BNNSs/SiR 和 BNNSs/NR 纳米复合材料的制备^[31]

Figure 3 Fabrication of BNNSs/SiR and BNNSs/NR nanocomposites^[31]

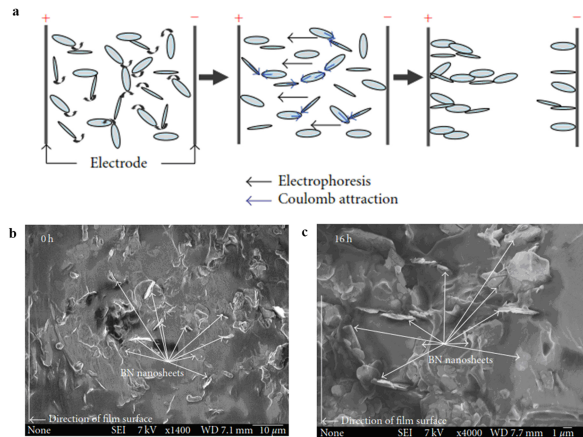


图 4 (a)在直流电场下形成 LABN(纳米片线性组装)示意图；
聚硅氧烷/BN 复合膜的横截面 SEM 图：(b)无直流电场；(c)存在直流电场^[33]。

Figure 4 (a) Schematic illustration of formation of LABNs under DC electric field; cross-sectional SEM views of polysiloxane/BN composite film (b) without and (c) with the application of DC electric field^[33].

复合膜的透射率和热导率同时得到改善。Choi 等^[35]使用纳秒脉冲电场以产生高电流，在环氧树脂纳米复合膜中实现了具有高各向异性的 BN 的简单取向，整个过程中不损坏复合膜，也无需对 BN 的表面改性。垂直于纳米复合膜平面的 BN 取向度平行于电流，可以通过在交联之前施加纳秒脉冲不同的时间长度来控制。与没有取向制备的复合材料相比，所得到的具有取向 BNNSs 的复合薄膜表现出更好的热扩散性。目前 BNNSs 在聚合物中获得取向一致，主要是采用热压成膜和利用外力场(强磁场或高电场)控制。热压成薄膜和依靠磁场或者电场等都能在一定程度上调节 BNNSs 的取向，然而热压成膜的方法不适合制备体性块状材料，适用范围有限。而施加外力场不易控制 BNNSs 的方向，容易引起团聚，需要在聚合物未交联固化之前完成。

2.2 BN 的表面改性

导热填料粒子因其极性和表面化学基团等因素的影响，与聚合物基体的相容性通常很差，导致其在基体中分散不均匀，容易发生团聚，这大大影响了聚合物的导热性能及其它性能，很大程度上阻碍了它们在聚合物复合材料中的应用。因此需要对导热填料进行表面改性，让它们能够均匀分散在聚合物基体中，且能够稳定存在。这不仅可以增加其在聚合物中的相容性，也可以提高其它方面的性能。Lee 等^[36]提出了一种通过聚(己内酯)(PCL)“聚合”到 BNNSs 上来提高聚合物复合材料的热导率的有效方法。通过超声波处理将块状 h-BN 剥离成 BNNSs，再通过自由基进行氧化。这些氧化的 BNNSs(oxi-BNNSs)

用作 PCL 后续开环聚合的引发剂,并成功地将 PCL 化学接枝到 BNNSs(PCL-*g*-BNNSs)上。PCL-*g*-BNNSs 在普通溶剂中的优异分散性能够容易地制备包含嵌入 PCL 基质中的 PCL-*g*-BNNSs 的聚合物复合材料,并且该复合材料的热导率在平面外和平面内模式分别比原始 PCL 高 5 倍和 9 倍。Wu 等^[37] 首先用聚罗丹宁在水中将 BNNSs 包裹,形成聚罗丹宁@BNNSs 纳米结构(PRh-BNNSs),然后与苯乙烯-丁二烯橡胶混合形成弹性体复合材料。由于聚罗丹宁的独特固化反应性,在所得弹性体复合材料中形成了强界面。因此,SBR/PRh-BNNSs 复合材料表现出高机械性能和高导热性的独特组合(见图 5)。

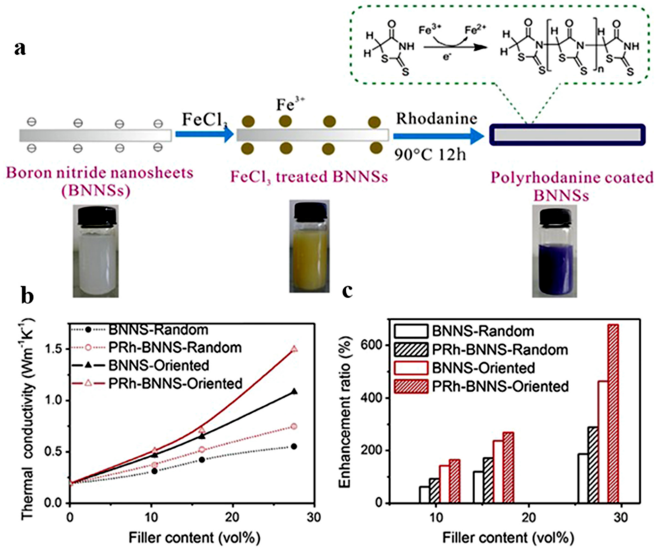


图 5 (a) 罗丹宁在 BNNSs 上的原位氧化聚合的示意图;
填料含量对 SBR 复合材料的(b)热导率和(c)热导率增强的影响^[37]。
Figure 5 (a) Schematic illustration of in situ oxidative polymerization of rhodamine on BNNSs;
effects of filler content on (b) TC and (c) TC enhancement of SBR composites^[37].

Li 等^[38] 利用仿生学方法对 h-BN 进行功能化,以增强丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物/氮化硼(ABS/BN)复合材料中的界面相互作用。通过多巴胺在水溶液中的氧化自聚合,在 BN 的表面上形成聚多巴胺(DOPA)层。将涂覆有 DOPA 的改性 BN(mBN)与 ABS 树脂通过熔融混合,通过 DOPA 衍生的 π - π 堆积以及范德华力的强界面相互作用,不仅显著促进了 h-BN 在基质中的均匀分散,而且有效地促进了有效的界面应力转移,即使在轻低的 mBN 含量下也能提高 ABS/mBN 的冲击强度。在 20%(wt)mBN 含量下获得 0.501W/(m·K)的高热导率,达到纯 ABS 值(0.176W/(m·K))的 2.63 倍。Salehirad 等^[39] 用三种不同的方法对 BNNSs 表面进行改性,通过表面引发的原子转移自由基聚合(SI-ATRP)方法,在改性的 BNNSs 和苯乙烯分子之间形成间接共价键,进行聚苯乙烯接枝。在所有方法中,首先将作为 ATRP 引发位点的烷基溴引入 h-BNNSs,并实现了由引发剂固定 BNNSs 表面苯乙烯的 SI-ATRP 反应。PS-*g*-h-BN 纳米片的最高接枝含量约为 20%,这可以提高矿物油基纳米流体的导热率,其中纳米填料的浓度最小(0.01%(wt))。功能化促进了 h-BN 层状结构的剥离,成为少量层片,其中片材的厚度取决于改性技术和接枝在纳米片上的聚合物的含量。Pan 等^[40] 通过冷压和烧结方法将硅烷偶联剂 KH550 改性 h-BN 微片引入到 PTFE 基体中。结果表明,经过表面处理后,h-BN 薄片与 PTFE 基体之间的界面粘附性得到改善,h-BN 薄片在 PTFE 基体中的面内取向度降低,有效地提高了复合材料的热导率。填料含量为 30%(vol)的 h-BN-KH550/PTFE 复合材料的热导率为 0.722W/(m·K),是纯 PTFE 的 2.7 倍。此外,增强的界面粘附性和降低的 h-BN 片层表面亲水性显着降低了界面极化,不仅导致介电常数和介电损耗正切较低,而且频率依赖性较弱。Seyhan^[41] 通过微流化(microfluidization)对大量特殊合成的 h-

BN 产品进行化学剥离,然后将所得 BNNSs 的表面用乙烯基-三甲氧基硅烷(VTS)偶联剂再次通过微流化进行官能化,以使它们与有机材料相容,尤其是包括聚合物的有机材料。结果发现,与含有 BNNSs 的硅烷处理的 PP 纳米复合材料相比,含有硅烷化 BNNSs 的 PP 纳米复合材料表现出更高的导热性。Zhang 等^[42]将胺封端的丁二烯-丙烯腈(ATBN)共价接枝在 BN 表面上,以增强 BN 与羧化苯乙烯-丁二烯橡胶(XSBR)基质之间的界面亲合性,从而制备具有强大热物理性质的热界面材料。Xiao 等^[43]制备铜酞菁接枝的 BNNSs 混合物(CuPc-g-BN)以改善 CuPc 的导热性。结果表明,当混合物的质量分数为 50%(wt)时,杂化物的形成有效地提高了 CuPc 的热导率,其高达 $0.63\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,增幅为 290%。h-BN 的表面改性有利于强化与聚合物基体材料之间的黏结,降低界面热阻,提高热导率,从而改善聚合物复合材料导热性能。

2.3 BN 在聚合物中的 3D 结构

由于填料与聚合物基体间界面热阻的存在,填料对复合材料导热性能的提升通常低于预期。通过构造 3D 互连填料结构,可以有效避免界面热阻的影响。由于没有异质界面,3D BN 网络是导热复合材料的理想填料,能够最大限度地减少填料-填料界面声子散射。Hu 等^[44]通过结合冰模板自组装和渗透方法制备环氧树脂/有序三维氮化硼(3D-BN)网络复合材料。与填料无规分布复合材料相比,聚合物复合材料具有更高的热导率,高达 $4.42\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,且填料含量相对较低,同时具有高玻璃化转变温度和尺寸稳定性(见图 6)。

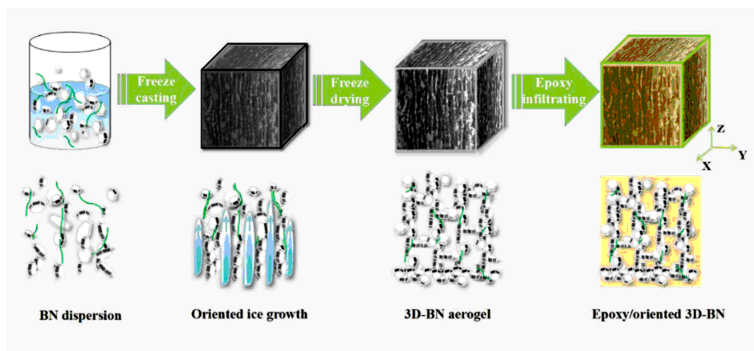


图 6 环氧/有序 3D-BN 的制备过程的示意图^[44]

Figure 6 Schematic illustrations of the preparation process of epoxy/ordered 3D-BN network composites^[44]

Huang 等^[45]通过溶胶-凝胶和冷冻干燥在 3D 纤维素骨架上自组装 BNNSs,然后将 3D BNNSs 气凝胶浸渍到环氧树脂中来制备高度导热的复合材料。在低 BNNSs 含量(即 9.6%(vol))下实现 $3.13\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 的高热导率。此外,通过在互连的三维网络中调控 BNNSs 含量,可以轻松调整热导率,并且获得的复合材料具有高度绝缘性以及更高的玻璃化转变温度。Zeng 等^[46]首先通过冰模板法构建三维氮化硼纳米片(3D-BNNSs)网络,然后浸入环氧树脂中固化。获得的聚合物复合材料在相对较低的 BNNSs 负载(9.29%(vol))下具有高热导率($2.85\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$)和低热膨胀系数。Ashton 等^[47]使用简单的大气压 CVD 工艺制备 h-BN 泡沫,然后浸入到 PMMA 中聚合固化。在 h-BN 重量分数仅为 0.21~0.27%的情况下,在室温和 140K 下测试的热导率分别为 $0.34 \pm 0.03\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 和 $0.73 \pm 0.07\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。此外,h-BN 泡沫在空气中高温退火 48h,使热导率进一步提高了近三倍,在室温下达到 $0.97 \pm 0.10\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。Wang 等^[48]通过使用三聚氰胺骨架作为基底和 BNNSs 作为构建块的重复逐层(L-B-L)组装来制造 3D-BNNSs。通过这种方法得到的具有有序和互连 BNNSs 层的 MF@BNNSs 支架可作为导热网络,能进一步用环氧树脂填充(见图 7)。在超低 BNNSs 负载量~1.1%(vol)时,获得了相对较高的热导率为 $0.6\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,与环氧树脂相比,热导率提高了 233%。此外,得到的环氧复合材料还具有良好的机械性能和优异的电绝缘性。

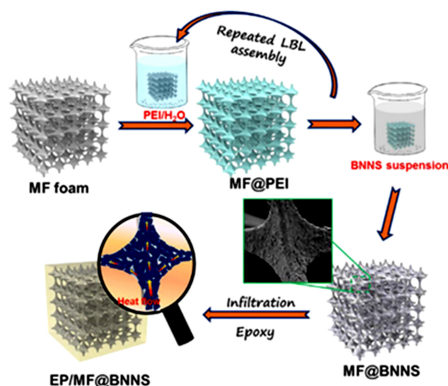


图 7 MF@BNNSs 泡沫和 EP/MF@BNNSs 复合材料的形成过程的示意图^[48]

Figure 7 Schematic illustration of the formation process of MF@BNNSs foam and EP/MF@BNNSs composites^[48]

Jiang 等将氢键用于调节 3D BN 互连网络的形成,以充当热塑性聚酰胺-酰亚胺(PAI)材料中的高导热网络。在低 BN 负载量为 4%(wt)/2%(vol)时,制备的电绝缘 PAI/3D-BN 复合材料的热导率为 1.17W/(m·K),与 PAI 相比,复合材料的热导率提升 409%。他们将热导率增强的原因归结于 3D BN 互连网络的构建以及羟基化 BN 和聚乙烯醇之间的氢键作用所构成的有效导热网络^[49]。

2.4 BN 与其它填料的杂化

通过添加高导热填料来增强聚合物导热性的常用方法,通常不能达到预期值,尤其是对于需要电绝缘的复合材料,所以需要引进其它填料来辅助达到预期值。两种或多种导热填料的合理组合可以克服单一导热填料的缺点,发挥其相互协同作用,容易形成导热通路或导热网络,从而大大提升复合材料的导热性能和其它物理性能。Yao 等^[50]报道了一种基于仿生的新型导热复合纸。这种受仿生启发的纸相对于传统复合材料的优势在于,它们具有非常高的面内热导率,高达 21.7W/(m·K),以及良好的机械性能和高电绝缘性。高导热性归因于引入的银纳米颗粒改善了组装部件之间的界面相互作用,以及基于氮化硼纳米片和碳化硅纳米线的取向结构(见图 8)。

Li^[51]使用单宁酸(TA)作为表面改性剂,通过湿球磨法剥离 h-BN 微片,有效地获得了少量氮化硼纳米片(BNNSs)。通过对氧化石墨烯(GO)和 BNNSs 的分散体进行真空抽滤取向,可以容易且低成本地制备 GO/BNNSs 的层状复合膜。由于 GO 和 BNNSs 沿水平方向的有序取向和所使用的纳米片的高固有热导率,使用 80%(wt)的 BNNSs 达到 11.9W/(m·K)的高面内热导率。Kim 等^[52]通过润湿方法制造基于环氧基质的导热复合材料,使用了 h-BN 和多壁碳纳米管(MWCNT)的混合填料。9%(wt)的 MWCNT 足以将 BNNSs 复合材料的热导率从 3.12W/(m·K)增加到 4.25W/(m·K),这是因为 BNNSs 之间纳米管的嵌入提供了三维热流路径。此外,MWCNTs 中断了致密颗粒堆积,并且填充剂浓度从 56.7%(wt)降低至 43.8%(wt)。在 h-BN 复合材料的情况下,这种效果相对较弱,因为纳米管在微米级 BN 颗粒之间聚集(见图 9)。

Vu 等将具有硅烷功能化的 h-BN(fBN)和氧化碳纳米管(oCNT)通过静电相互作用的自组装用于改善导热性,同时保持环氧复合材料的电绝缘性能。含有 20%(wt)oCNTs@fBN10 的环氧复合材料的热导率为 1.26W/(m·K),与纯环氧树脂相比,其热导率提高了 600%,同时即使在高含量的 oCNTs@fBN 填料的情况下,环氧树脂复合材料也能保证绝缘。热导率的显著改善归因于 oCNT 和 fBN 之间物理连接的形成以及 oCNTs@fBN 在环氧基质中的良好相容性^[53]。

Nagabandi 等^[54]报道了依赖于 Ag-BNNSs 和有机配体的化学键的新型杂化纳米复合热界面材料(TIM),物理和化学共轭的 TIM 的热导率分别为 236~258W/(m·K)和 306~321W/(m·K)。Sun 等^[55]报道了银纳米粒子沉积的氮化硼纳米片/纳米原纤化纤维素复合材料的制备,其具有高达 1.31W/

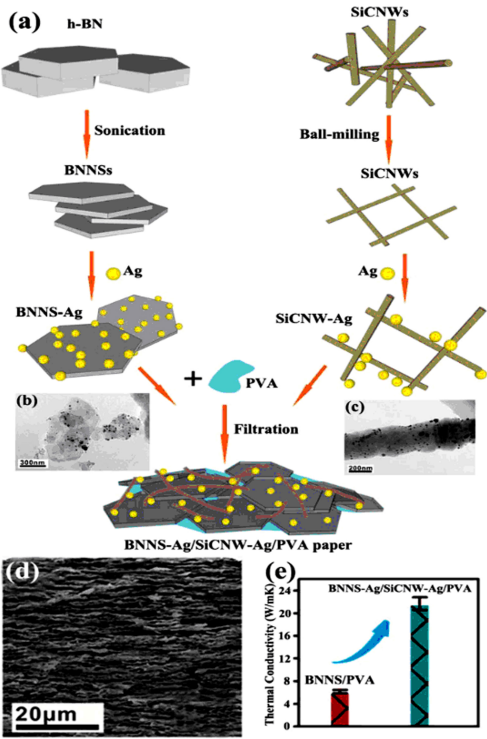


图 8 (a)BNNs-Ag/SiCNW-Ag/PVA 纸的制备;(b)BNNs-Ag 和(c)SiCNW-Ag 的 TEM 图像;
(d)BNNs-Ag/SiCNW Ag/PVA 纸的断裂 SEM 形貌;(e)BNNs/PVA 和 BNNs-Ag/SiCNW-Ag/PVA 纸的热导率^[50]。
Figure 8 (a) Fabrication of BNNs-Ag/SiCNW-Ag/PVA paper; TEM images of (b) BNNs-Ag and (c) SiCNW-Ag;
(d) fracture SEM observation of BNNs-Ag/SiCNW-Ag/PVA paper; (e) thermal conductivity of BNNs/PVA and
BNNs-Ag/SiCNW-Ag/PVA papers^[50].

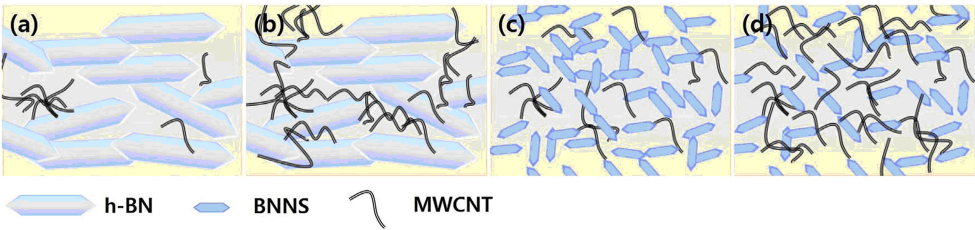


图 9 填料分散状态示意图:(a)具有低 MWCNT 含量的 h-BN 复合材料;(b)具有高 MWCNT 含量的 h-BN 复合材料;
(c)具有低 MWCNT 含量的 BNNs 复合材料;(d)具有高 MWCNT 含量的 BNNs 复合材料^[52]。
Figure 9 The schematic diagram of filler dispersion state: (a) h-BN composite with low MWCNT content;
(b) h-BN composite with high MWCNT content; (c) BNNs composite with low MWCNT content;
(d) BNNs composite with high MWCNT content^[52].

(m·K)的高交叉平面热导率。银纳米粒子通过发挥桥接作用可以降低相邻氮化硼纳米片之间的界面热阻,在氮化硼纳米片/纳米原纤化纤维素复合材料内产生更多的导热通路。此外,银的掺入不会破坏原始氮化硼纳米片/纳米原纤化纤维素复合材料的电绝缘性。

Wang 等^[56]通过构建隔离结构和混合导电网络来提高聚合物复合材料的导热性。将氮化硼(BN)和氮化铝(AlN)机械包裹在超高分子量聚乙烯(UHMWPE)颗粒上,然后进行高压固结。在典型的分离途径中,多面体 AlN 与相邻的 BN 微片串联。通过混合导电网络实现了热导率的显著协同增强。在填料总含量为 50%(wt)时,填料比为 6 : 1 的 BN-AlN/UHMWPE 复合材料的热导率为 7.1W/(m·K),优于

BN/UHMWPE 和 AlN/UHMWPE 复合材料,分别提高了 35.1%和 613%。基于有效介质方法的渗透效应,理论计算表明,AlN 在隔离的导电通路中互连 BN 微片起到桥梁作用,有利于形成更有效的导热通路。利用两种或者多种导热填料的形态大小差异进行合理组合,可以更好地减少填料之间的间隙,有利于导热链和导热网络的形成,特别是长径比大的片状或者纤维状的填料。这比单一填料更能提高整体的热导率,也可实现较高填充量。除此以外,多种填料的杂化组合使用,对体系黏度有一定的影响。当粒径分布适当时,可同时得到最高热导率和最低黏度,更有利于提高体系的综合性。

3 结语

综上所述,在 BNNSs 的制备方面,h-BN 的剥离有效降低了层与层之间的声子阻力,更有利于提高热导率,但在大规模制备方面还需要继续探索。在构造氮化硼高导热复合材料方面,通过拉伸高分子薄膜、抽滤以及加外力场等方法使 BN 取向,这一方法只能宏观控制 BN 的取向,适用于薄膜材料,无法制备体型材料;通过在 BNNSs 表面改性的方法通常存在过程繁琐、污染环境(用酸碱来处理 BN)等缺点;制备高导热的 BN 气凝胶(3D 网络结构)然后浸入聚合物中成型在实际应用有很大的局限性。通过使用其它导热填料与 BN 杂化复合,能够通过协同作用提供热导率,但其分散性还有待提高。

现今对 BN 的研究热度不减,在以后的研究中,应该注重以下三个方面:(1)BN 大规模绿色高效剥离的方法;(2)BN 在聚合物中的分散性问题,这有利于降低界面热阻;(3)研究新型的复合导热填料,构建微纳米多层次、多尺度的复合导热材料。

参考文献:

- [1] Moore A L, Shi L. *Mater Today*, 2014, 17(4): 163~174.
- [2] Han Z D, Fina A. *Prog Polym Sci*, 2011, 36(7): 914~944.
- [3] 沈衡, 赵宁, 徐坚. *高分子通报*, 2016, 9: 27~33.
- [4] Fang H M, Baia S L, Wong C P. *Compos Commun*, 2016, 2: 19~24.
- [5] Li P, Li H B, Pan X L, Tie K, Cui T T, Ding M Z, Bao X H. *ACS Catalysis*, 2017, 7(12): 8572~8577.
- [6] Tian L, Li J, Liang F, Chang S, Zhang H J, Zhang M Y, Zhang S W. *J Colloid Interface Sci*, 2019, 536: 664~672.
- [7] Xiong J, Luo J, Yang L, Pang J Y, Zhu W S, Li H M. *J Ind Eng Chem*, 2018, 64: 383~389.
- [8] Zhang J, Zhang H L, Zhou P, Qing P H, Xu H B, Zhang Y. *Mater Lett*, 2018, 213: 211~213.
- [9] Xue S S, Wu Y P, Wang J M, Guo M L, Liu D, Lei W W. *Materials*, 2018, 11(7): 1069~1078.
- [10] Pakdel A, Bando Y, Golberg, D. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 934~959.
- [11] Luo W, Wang Y, Hitz E, Lin Y, Yang B, Hu L. *Adv Funct Mater*, 2017, 27, 1701450~1701469.
- [12] Mezzani M J, Song W L, Wang P, Lu F S, Hou Z L. *Chemphyschem*, 2015, 16(7): 1339~1346.
- [13] Li S Z, Yang T T, Zou H W, Liang M, Chen Y. *High Perform Polym*, 2016, 29(3): 315~327.
- [14] Xue Y F, Liu Q, He G J, Xu K B, Jiang L, Hu X H, Hu J Q. *Nanoscale Res Lett*, 2013, 8(1): 49~56.
- [15] Marsh, K L, Soulimana M, Kaner R. B. *Chem Comm*, 2015, 51: 187~190.
- [16] Coleman J N, Lotya M, O'Neill A, et al. *Science*, 2011, 42(18): 568~571.
- [17] Cao L, Emami S, Lafdi K. *Mater Express*, 2014, 4(2): 165~171.
- [18] Morishita T, Okamoto H, Katagiri Y, Matsushita M, Fukumori K. *Chem Commun*, 2015, 51(60): 12068~12071.
- [19] Ye H, Lu T, Xu C, Han B, Meng N, Xu L. *Macromol Chem Phys*, 2018, 219(6): 1700482~1700494.
- [20] Marsh K L, Souliman M, Kaner R B. *Chem Commun*, 2015, 51(1): 187~190.
- [21] Habib T, Devarajan D S, Khabez F, Parviz D, Thomas C A, Khare R, Micah J G. *Langmuir*, 2016, 32(44): 11591~11599.
- [22] Wang Y, Shi Z, Yin J. *J Mater Chem*, 2011, 21(30): 11371~11377.
- [23] Zhang B, Wu Q, Yu H, Bulin C, Sun H, Li R, Ge X, Xing R. *Nanoscale Res Lett*, 2017, 12(1): 596~603.
- [24] Tian X, Yun L, Zhuo C, Qi L, Hou L, Wu J, Tang Y, Li Y. *Sci Rep*, 2017, 7(1): 17794~17803.
- [25] Mateti S, Wong C S, Liu Z, Yang W, Li Y, Li L, Chen Y. *Nano Res*, 2018, 11(1): 1~9.
- [26] Wang X, Yang Y, Jiang G, Yuan Z, Yuan S. *Diam Relat Mater*, 2018, (81): 89~95.
- [27] Xiong J, Luo J, Yang L, Pang J, Zhu W, Li H. *J Ind Eng Chem*, 2018, (64): 383~389.

- [28] Wang X B, Weng Q, Wang X, Li X, Zhang J, Liu F, Jiang X F, Guo H X, Xu N S, Golberg D, Bando Y. *ACS Nano*, 2014, 8 (9): 9081~9088.
- [29] Yu J, Qin L, Hao Y F, Kuang S Y, Bai X D, Chong Y M, Zhang W J, Wang E G. *ACS Nano*, 2010, 4(1): 414~422.
- [30] Kim K, Ju H, Kim J. *Ceram Int*, 2016, 42(7): 8657~8663.
- [31] Kuang Z, Chen Y, Lu Y, Liu L, Hu S, Wen S, Mao Y, Zhang L. *Small*, 2014, 11(14): 1655~1659.
- [32] Sun N, Sun J J, Zeng X L, Chen P, Qian J S, Xia R, Sun R. *Compos Part A: Appl S*, 2018, 110: 45~52.
- [33] Cho H B, Nakayama T, Suzuki T, Tanaka S, Jiang W, Suematsu H, Niihara K. *J Nanomater*, 2011, (1): 25~32.
- [34] Cho H B, Tokoi Y, Tanaka S, Suematsu H, Suzuki T, Jiang W, Niihara K, Nakayama T. *Compos Sci Technol*, 2011, (71): 1046~1052.
- [35] Cho H B, Tu N C, Fujihara T, Endo S, Suzuki T, Tanaka S, Jiang W, Suematsu H, Niihara K, Nakayama T. *Mater Lett*, 2011, 65(15/16): 2426~2428.
- [36] Lee J, Jung H, Yu S, Cho S M, Tiwari V K, Velusamy D B, Park C. *Chem Asian J*, 2016, 11(13): 1921~1928.
- [37] Wu X, Yang Z, Kuang W, Kuang W, Tang Z, Guo B. *Compos Part A*, 2017, 94: 77~85.
- [38] Li G, Xing R, Geng P, Liu Z, He L, Wang N, Zhang Q, Qu X. *Polym Adv Technol*, 2018, 29: 337~346.
- [39] Salehirad M, Nikje M M A. *Iran Polym J*, 2017, 26(6): 467~480.
- [40] Pan C, Kou K, Jia Q, Zhang Y, Wu G, Ji T. *Compos Part B*, 2017(111): 83~90.
- [41] Seyhan T, Göncü Y, Durukan O, Akaya A, Aya N. *J Solid State Chem*, 2017, (249): 98~107.
- [42] Yin Z, Jang R C, SooJin P. *Polymer*, 2018, (143): 1~9.
- [43] Xiao Q, Zhan C, You Y, Tong L, Wei R, Liu X. *Mater Lett*, 2018, (227): 33~36.
- [44] Hu J, Huang Y, Yao Y, Pan G, Sun J, Zeng X, Sun R, Xu J, Song B, Wong C. *ACS Appl Mater Inter*, 2017, 9(15): 13544~13553.
- [45] Chen J, Huang X, Zhu Y, Jiang P. *Adv Funct Mater*, 2016, 27(5): 1604754~1604763.
- [46] Zeng X, Yao Y, Gong Z, Wang F, Sun R, Xu J, Wong C. *Small*, 2015, 11(46): 6205~6213.
- [47] Ashton T S, Moore A L, Ashton T S. *Int J Heat Mass Tran*, 2017, (115): 273~281.
- [48] Wang X, Wu P. *Chem Eng J*, 2018, (348): 723~731.
- [49] Jiang F, Cui S, Song N, Shi L, Ding P. *ACS Appl Mater Inter*, 2018, 10: 16812~16821.
- [50] Yao Y, Zeng X, Sun R, Xu J B, Wong C P. *ACS Appl Mater Inter*, 2016, 8(24): 15645~15653.
- [51] Li P, Shen H, Qian Z, Yang X, Zhao N, Zhu C, Xu J. *J Mate Sci*, 2017, 53(6): 4189~4198.
- [52] Kim K, Kim J. *Compos Part B*, 2018, 140: 9~15.
- [53] Vu M C, Tran T S, Bae Y H, Yu M J, Doan V C, Lee J H, An T K, Kim S R. *Macromol Res*, 2018, 26(6): 521~528.
- [54] Nagabandi N, Yegin C, Feng X, King C, Oh J K, Scholar E A, Narumanchi S, Akbulut M. *Nanotechnology*, 2018, 29 (10): 105706.
- [55] Sun J, Zeng X, Sun R, Xu J, Wong C. *Int Confer on Elect Pack Technol IEEE*, 2017: 226~230.
- [56] Wang Z, Gong F, Yu W, Huang Y, Zhu L, Lei J, Xu J, Li Z. *Compos Sci Technol*, 2018, 162: 7~13.

Research Progress of Hexagonal Boron Nitride/Polymer Thermal Conductive Composites

JI Bing-qiang^{1,2}, WU Ye-ping¹, ZHANG Ping², ZHAO Xiu-li^{1,2*}

(1. *Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*;

2. *School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China*)

Abstract: The intrinsic low thermal conductivity of polymer materials cannot meet the heat dissipation requirements of modern electronic devices. Therefore, it is important to improve the thermal conductivity of polymers to achieve high-efficiency heat transfer. Hexagonal boron nitride (h-BN) have many advantages such as excellent electrical breakdown strength, high thermal conductivity, excellent dielectric properties, low hygroscopicity and high temperature oxidation resistance. It is also an ideal filler for the preparation of low dielectric constant, low dielectric loss and high thermal conductivity polymer composites. The recent research progress of preparation of BNNSs, as well as methods of improving the thermal conductivity of polymer composites by using BN are reviewed in this article.

Key words: Hexagonal boron nitride(h-BN); Thermal conductivity; Polymer