

氮化硼/聚合物导热复合材料研究进展

沈 衡^{1,2}, 赵 宁^{1*}, 徐 坚¹

(1. 中国科学院化学研究所, 北京 100190; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:电子信息产业的高速发展,使得电子装置或装备在使用过程中产生的热量越来越剧烈,需要及时导出以保证其正常运行,聚合物基导热复合材料由于其优异的加工性和较低的成本得到了应用。六方氮化硼(h-BN)兼具优异的导热性和绝缘性,因此作为导热填料在导热绝缘聚合物复合材料领域受到越来越多的关注。本文主要从氮化硼填料尺寸、表面性质、取向结构以及杂化等方面综述了近年来氮化硼/聚合物导热复合材料的研究进展。

关键词:氮化硼; 导热; 复合材料

引言

随着电子信息科学技术的发展,大至工业设备,小至微电子器件的功率和性能不断提高。不可避免地,这些设备使用过程中产生的热量也会不断增加。这些积聚的热量如果不能及时向外界扩散,将影响设备的工作效率和使用寿命,严重地将造成设备损坏或引发危险。因此需要具有高导热性能的材料将热量及时导出,保证设备仪器的正常运作。其中,聚合物基导热复合材料由于其优异的加工性和较低的成本被广泛应用。

聚合物基导热复合材料以聚合物为基体,导热粉体为填料。导热粉体通常具有较高的导热系数,一般包括陶瓷(如氧化铝、氮化铝、氮化硅、碳化硅、六方氮化硼)^[1~5]、碳(如碳纤维、碳纳米管、石墨烯)^[6~9]和金属(如银、铜、铝)^[10~12]等。虽然碳材料和金属粉体的导热系数很高,但由于其优异的导电性导致由这类材料制备的复合材料在对绝缘性有较高要求的领域应用受到限制。六方氮化硼具有可与金属媲美的高导热系数,同时具有优异的绝缘性,因此近年来在绝缘导热复合材料领域备受关注。氮化硼/聚合物复合材料的导热性能受氮化硼尺寸、表面性质、取向方式等多方面的影响,本文主要从上述几个方面介绍氮化硼/聚合物导热复合材料的研究进展。

1 氮化硼简介

氮化硼是碳的等电子体,具有多种不同的晶体结构。六方氮化硼(h-BN)是一种结构类似石墨的白色层状晶体,因此也被称为“白色石墨”。另外一种常见的氮化硼是立方氮化硼(c-BN),结构类似金刚石,是目前已知的硬度仅次于金刚石的物质。由于 h-BN 独特的物理化学性质,同时可以获得类似石墨烯的单层或少层氮化硼纳米片(BNNS),因此受到了研究人员的广泛关注。如图 1a 所示,一个单独的 h-BN 基面(或单层 BNNS)可以被看作是单层石墨烯中 C 原子被交替的 B 原子和 N 原子完全取代的结构。与石墨烯类似,每一个 h-BN 层中, B 原子和 N 原子通过强共价键相连,不同的是这种共价键具有类似离

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.09.002

收稿:2016-05-20;修回:2016-07-26;

基金项目:国家自然科学基金(编号:51173194);

作者简介:沈衡,中国科学院化学研究所博士,主要研究方向为氮化硼/聚合物导热复合材料;

* 通讯联系人, E-mail: zhaoning@iccas.ac.cn.

子键的特征。B—N 键长 $1.45\text{\AA}$, 相邻六元环中心位点距离 $2.50\text{\AA}$, 石墨烯为 $2.46\text{\AA}$ 。不同于石墨片层间的 AB 型堆积, h-BN 片层间是 AA' 型堆积, c 轴上 B 原子正对 N 原子交替堆积, 层间的极性相互作用强于石墨层间的范德华力, 使得 h-BN 的剥离比石墨更为困难。但这种相互作用对层间距的影响却微乎其微, h-BN 其层间距为 0.333nm , 略小于石墨层间的 0.337nm 。与石墨烯的剥离类似, 少层或单层 BNNS 通常可以溶剂超声或机械球磨等方法剥离获得^[13]。

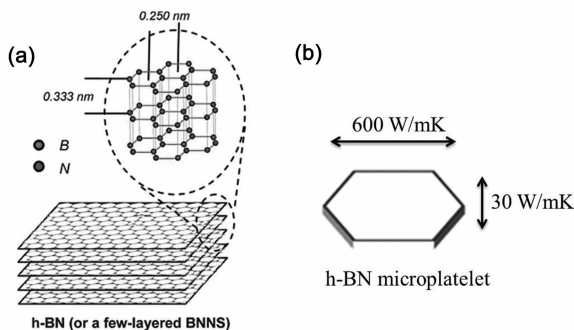


图 1 (a) 六方氮化硼结构示意图^[13]; (b) 六方氮化硼微片导热系数示意图^[14]。

Figure 1 (a) Structure of h-BN nanostructures^[13]; (b) Thermal conductivity of the h-BN microplatelet^[14]

在 h-BN 诸多优异的物理化学性质中, 最引人注目的是其优异的导热性和绝缘性。计算表明 h-BN 水平方向(面内)导热系数在 $300\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})\sim 2000\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 远高于大部分的金属和陶瓷材料, 但低于石墨烯($1500\sim 2500\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$), 这种差异可能主要来自于 B 原子和 N 原子之间的质量差异^[15]。通常认为 h-BN 微米片的导热系数在 $600\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 左右^[14], 并且其导热系数随着层数的减少不断增大, 这是因为随着片层层数的减小, 片层间的声子散射也随之减少^[16, 17]。同时 h-BN 微片具有显著的导热各向异性, 水平方向导热系数约为厚度方向(面外)的 20~30 倍(见图 1b)^[14]。不同于石墨优异的导电性, h-BN 被认为是具有优异电绝缘性的半导体^[18, 19], 其能带隙为 5.8eV , 也有一些研究认为其能带隙可在 6.0eV 以上, 介电常数约 5, 击穿电压 $800\text{MV}/\text{m}$ 。由于 h-BN 同时兼具优异的导热性和绝缘性, 使其广泛应用于导热绝缘复合材料的制备。

2 氮化硼/聚合物导热复合材料

2.1 颗粒大小对复合材料导热性能的影响

当使用不同粒径的 h-BN 片作为导热填料时, 通常大粒径微片对复合材料导热系数提高更大。Zhou 等分别选用横向尺寸 300nm 、 $6\mu\text{m}$ 和 $20\mu\text{m}$ 的 h-BN 片制备了硅橡胶复合材料, 发现在含量 40% (vol) 时, 对应的复合材料导热系数分别为 0.851 、 0.945 和 $1.101\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[20]。这是由于 h-BN 尺寸越小, 相同含量下与基体之间的接触界面越多, 存在更多界面热阻, 容易造成声子散射, 不利于导热性能提高。而将不同粒径 h-BN 微片混合使用, 有利于导热网络的构筑, 进一步提高复合材料的导热性能。Li 等发现当微米级 h-BN($1\mu\text{m}$) 和纳米级 h-BN(70nm) 质量比为 7:3 时, 复合材料导热系数提高最大, 在 30% (wt) 填料含量时可达 $1.2\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 而单独使用纳米级或微米级 h-BN 时, 复合材料的导热系数仅为 0.4 和 $0.5\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[21]。

2.2 界面改性对复合材料导热性能的影响

填料与聚合物基体间的界面相互作用对复合材料性能有重大影响, 对于导热性能同样如此。通常对 h-BN 进行表面改性, 增强与基体的界面作用, 有利于改善其在基体中的分散, 减小界面热阻, 从而提高复合材料的导热性能。硅烷偶联剂是最为常用的 h-BN 界面改性剂。例如, Xu 等^[22] 分别使用丙酮、硝酸、硫酸和硅烷偶联剂对 h-BN 颗粒进行表面处理, 结果显示, 硅烷偶联剂表面改性后制备的环氧复合材料

具有最高的导热系数,在填料含量 57%(vol)时,复合材料导热系数为 10.3W/(m·K)。Yu 等^[23]使用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷在 BNNS 表面引入了氨基,随后接枝了超支化聚芳酰胺(HBP),获得了共价改性的 HBP-BNNS,如图 2a 所示。作者将未改性的 BNNS、非共价改性的 ODA-BNNS 和共价改性的 HBP-BNNS 与环氧树脂混合制备复合材料,发现 HBP-BNNS 在基体中的分散性显著改善,复合材料的热分解温度、导热系数、玻璃化温度和弹性模量提高最大。其中 100℃ 时,5%(wt)HBP-BNNS 含量的复合材料导热系数为 0.329W/(m·K),而环氧树脂的导热系数为 0.265W/(m·K),提高了约 25%。这是由于 HBP 具有丰富的氨基,可与环氧树脂基体发生反应,从而具有最佳的界面相互作用。除了硅烷偶联剂,在 h-BN 表面通过聚合反应包覆聚苯乙烯(PS)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)后与环氧树脂复合,对复合材料的导热系数也有提高^[24]。此外,我们课题组利用多巴胺在水/乙醇混合溶剂中室温下成功改性了 h-BN 微片,具体过程如图 2b 所示^[25]。多巴胺在碱性条件下发生氧化自聚合生成聚多巴胺包覆在微片表面,从而达到改性目的。相比大部分已有的 h-BN 改性方法,这种方法更为绿色温和。由于聚多巴胺含有丰富的酚羟基和氨基等极性基团,在水中和聚乙烯醇基体中的分散性得到显著改善,减少了团聚,改性后的微片制备的复合材料导热系数明显高于未改性微片制备的复合材料。

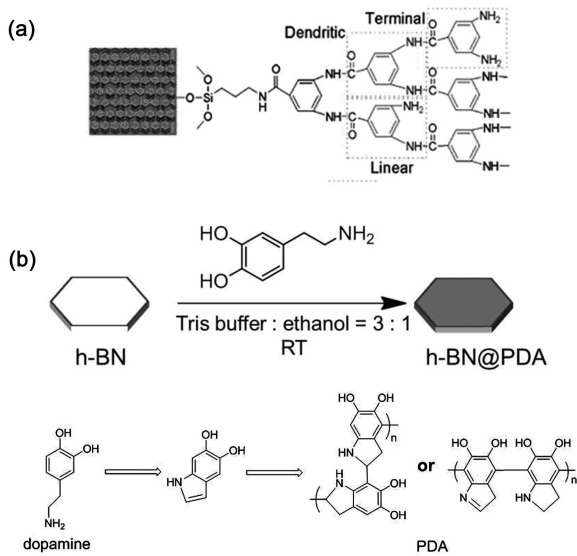


图 2 氮化硼表面改性示意图:

(a) 超支化聚芳酰胺改性^[23]; (b) 多巴胺改性^[25]。

Figure 2 Schematic illustration of surface modification of h-BN by (a) HBP^[23] and (b) dopamine^[25].

2.3 取向结构对复合材料导热性能的影响

制备高导热性能的复合材料,关键在于构筑良好的导热通路。由于 h-BN 具有显著的各向异性,其面内导热系数远高于面外,而常规共混法制备的复合材料中,h-BN 杂乱排列,往往无法充分利用其面内高导热性,导致复合材料导热性能并不十分理想。目前,研究人员已试图利用各种方法使 h-BN 在聚合物基体中取向,从而在取向方向上获得高导热系数。由于 h-BN 显著的二维片状结构,因此沿水平方向(xy 面)取向较为容易,目前已有多种方法可以实现。Song 等^[26]在异丙醇中超声剥离获得了厚度小于 10nm 的 BNNS,与 PVA 复合获得了导热复合薄膜。利用 PVA 的可拉伸性,通过拉伸使 BNNS 在基体中沿水平方向取向,从而显著提高了复合膜的面内导热性能。当 BNNS 含量为 15%(vol)时,经 3 倍拉伸后复合膜面内导热系数高达 13W/(m·K)。Kuang 等^[27]利用双辊压机通过振荡剪切作用制备了具有水平取向结构的 BNNS/橡胶弹性体复合膜。具有取向结构的复合膜面内导热系数明显高于未取向的复合膜,并且其导热系数可以通过拉伸进一步提高。Zeng 等^[28]通过减压抽滤方法获得了仿贝壳结构 BNNS/

PVA 层状复合膜,当 PVA 含量为 6%(wt)时,复合膜面内导热系数最高值达到 $6.9\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。对 h-BN 进行表面改性后,利用刮涂法也可制备水平取向 h-BN/PVA 复合膜,在取向方向上获得高导热系数^[25, 29, 30]。

相比之下,诱导 h-BN 沿垂直方向(z 轴)取向则更为困难,仅有少数方法可以实现。目前较为常用的方法是在 h-BN 表面修饰磁性纳米颗粒($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 或 Fe_3O_4),使其具有磁场响应性,通过外加磁场诱导可以控制 h-BN 微片在基体中沿水平方向或垂直方向取向^[14, 31~34]。Lin 等^[14]利用这种方法制备了 h-BN 在基体中沿垂直方向取向的环氧复合材料(如图 3a 所示),填料含量 20%(wt)时的导热系数约 $0.9\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,而未取向的复合材料导热系数仅为 $0.4\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。Lim 等^[31]制备了类似的复合材料,填料含量 20%(vol)时复合材料导热系数高达 $4.7\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,是纯环氧树脂的 23.5 倍。此外,利用高压电场可使 BNNS 在环氧树脂和硅橡胶基体中沿垂直方向取向,复合材料导热性能相比于未取向的有显著提高^[35]。最近,Zeng 等^[36]使用冰模板法制备了 BNNS 多孔骨架,冰晶在自下而上生长过程中挤压 BNNS 使之沿垂直方向定向排列,冷冻干燥除去冰晶模板后得到具有垂直取向结构的 BNNS 多孔骨架。将多孔骨架与环氧树脂复合得到导热复合材料,BNNS 含量约 9%(vol)时垂直方向导热系数高达 $2.85\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,而共混法制备的复合材料相同含量下导热系数仅为 $1.13\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。我们课题组利用冰模板法在 -60°C 冷冻温度下制备了 h-BN 微片取向骨架,填充 PDMS 后得到了 h-BN/PDMS 导热复合材料(如图 3b 所示),其导热系数为共混法制备复合材料的三倍左右^[37]。此外,这种复合材料的热膨胀系数显著降低(小于 $100\text{ ppm}/^\circ\text{C}$),同时具有一定的可变形性,适用于热界面材料领域。这种冰模板法比磁场、高压电场等诱导方法操作更为简便,无需对 h-BN 进行特殊的表面改性,在水溶液中制备,更为绿色环保,并且也不存在由于填料和基体混合后粘度增大对取向的不利影响。

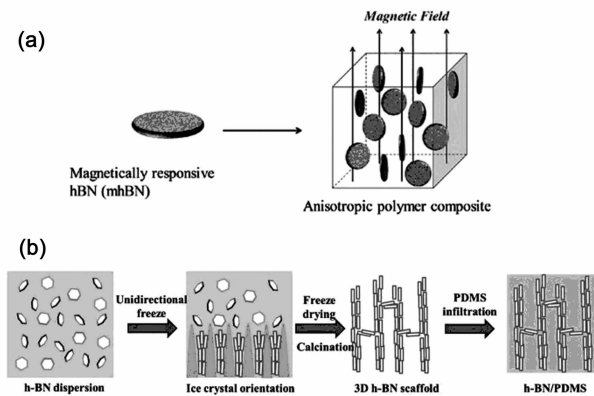


图 3 (a)磁场诱导氮化硼微片垂直取向示意图^[14]; (b)冰模板法制备垂直取向氮化硼/硅橡胶复合材料示意图^[37]。

Figure 3 Schematic illustration of (a) the preparation of vertical alignment h-BN in polymer composite with magnetic field^[14], and (b) the fabrication process of h-BN/PDMS composites with the vertical alignment of hBN^[37].

Tanimoto 等系统地研究了 h-BN/聚酰亚胺(PI)复合材料中颗粒尺寸、形状、含量、取向度以及 PI 分子链刚性对导热性能的影响^[38]。研究表明,大尺寸片状结构的 h-BN 颗粒更容易沿水平方向取向,从而具有更明显的导热各向异性,而小尺寸的颗粒和团聚体在基体中取向程度降低,导热各向异性的差异也随之降低。此外,刚性 PI 基体相比与柔性基体具有更明显的导热各向异性,主要是由于刚性主链倾向于沿水平方向取向,与 h-BN 颗粒的取向一致。

2.4 杂化颗粒对复合材料导热性能的影响

单一导热填料对复合材料导热性能的提高有限,使用不同类型的颗粒杂化或混合可以获得更优异的导热性能。Wang 等^[39]在剥离的 BNNS 表面还原得到了纳米 Ag 颗粒,制备了 BNNS/Ag 杂化导热颗粒。研究发现,当杂化颗粒填料含量低于 11.7%(vol)时,BNNS/环氧和 BNNS/Ag/环氧复合材料的导

热系数并无太大差异。这是因为在较低填料含量时, BNNS/Ag 杂化颗粒被环氧基体包围, 并没有相互接触, 因此 Ag 颗粒未发挥作用。而当含量超过 11.7% (vol) 时, BNNS/Ag/环氧复合材料的导热系数明显大于 BNNS/环氧。当含量达到 25.1% (vol) 时, BNNS/Ag/环氧复合材料的导热系数达到 3.06 W/(m·K), 而 BNNS/环氧仅为 1.63 W/(m·K)。这是因为较大填料含量时, 填料颗粒之间相互搭接, BNNS 表面高导热性的 Ag 颗粒可以作为 BNNS 之间的连接点, 从而降低界面热阻提高导热性能。随后, 作者又将 BNNS/Ag 杂化颗粒与液晶环氧复合, 发现当含量 25.1% (vol) 时, 复合材料的面内导热系数高达 12.55 W/(m·K), 与 BNNS/环氧复合材料相比, 提高了 60.7%^[40]。Ag 纳米颗粒连接了 BNNS 纳米片, 从而降低了界面热阻(如图 4a 所示)。

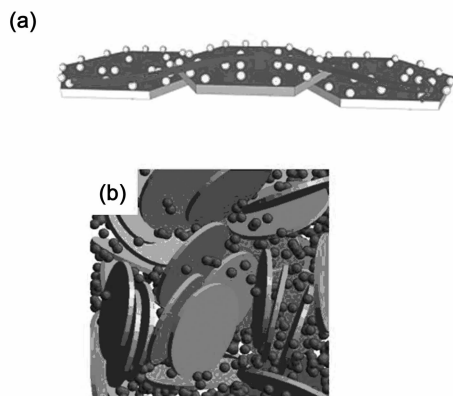


图 4 (a)氮化硼/银纳米杂化颗粒导热通路示意图^[40]; (b)微米石墨烯片/纳米氮化硼杂化导热网络示意图^[41]。

Figure 4 Schematic illustration of thermal pathway constructed by (a) BNNS/Ag nanoparticles^[40], and (b) GnP microplatelets and nm-BN^[41], respectively.

Tsai 等^[42]使用钛酸酯偶联剂 KR44 改性 BN(f-BN)和甲基丙烯酸缩水甘油酯改性的石墨烯(g-TrG)同时与 PI 共混制备了柔性绝缘导热的 PI 复合膜。研究发现, 当 PI/f-BN 复合材料中含有 1% (wt) 的 g-TrG 时, 其导热系数至少是 PI/f-BN 的两倍, 是纯 PI 的 16 倍。当 f-BN 含量为 50% (wt) 时, PI/f-BN-50/g-TrG-1 导热系数为 2.11 W/(m·K), 同时具有优异的柔性、超低的热膨胀系数和足够的绝缘性。作者认为其主要原因是因为柔软的石墨烯片填充了 PI 和 BN 片间的间隙, 使得导热网络更为完整, 同时表面改性减低了微片与基体之间的界面热阻, 从而获得了高导热性能的复合膜。Shtein 等^[41]将微米级石墨烯片(GnP)和纳米级 BN(nm-BN)混合后制备了环氧复合材料, 当 GnP 体积分数 16% (vol)、nm-BN 体积分数 1% (vol) 时, 复合材料的导热系数为 4.72 W/(m·K), 远大于两种填料单独使用时的导热系数。同时, 复合材料导电率为 4×10^{-15} S/cm, 保持了较好的绝缘性。作者认为, 纳米级的 BN 增加了体系中的导热网络, 同时隔断了导电网络, 从而获得了绝缘高导热的复合材料(如图 4b 所示)。Huang 等^[43]将 h-BN 和 GO 混合制备了 h-BN/GO 杂化填料, 其中 GO 所占比重约 5% (wt), 当杂化填料含量为 40% (wt) 时, 制备的环氧复合材料导热系数比单纯使用 h-BN 时高两倍以上。

3 结语

综上所述, h-BN 的二维片状结构及优异的面内导热性, 有利于制备高导热性的聚合物复合材料。大尺寸的 h-BN 片相比小尺寸片可以减少与基体的界面, 在相同含量时可以获得更高的导热系数; 表面改性有利于增强 h-BN 与聚合物间的相互作用, 从而减小界面热阻, 提高导热性能; 制备具有取向结构的 h-BN 导热网络, 可以充分利用其面内的高导热性, 在取向方向上获得高导热系数。此外, 使用不同导热颗粒与 h-BN 进行杂化混合, 有利于导热通路的形成, 从而提高导热系数。

然而, 由于 h-BN 化学性质稳定, 表面缺少活泼基团, 其表面改性非常困难, 目前仍缺乏简单绿色低

成本的表面改性手段;同时,虽然单层或薄层 BNNS 具有更优异的导热系数,h-BN 的剥离产率偏低,BNNS 的使用尚停留在实验室研究阶段;此外大部分 h-BN 取向尤其是垂直取向的方法离规模应用仍然遥远。因此未来氮化硼/聚合物导热复合材料的研究重点将集中在开发(1)简单绿色的表面改性方法;(2)简单有效的剥离方法;(3)易于工程化的取向方法,使其可以真正应用于实际。

参考文献:

- [1] Zhang S A, Ke Y C, Cao X Y, Ma Y M, Wang F S. *J Appl Polym Sci*, 2012, 124(6): 4874~4881.
- [2] Wang J J, Yi X S. *J Appl Polym Sci*, 2003, 89(14): 3913~3917.
- [3] Cui W, Zhu Y, Yuan X, Chen K, Kang F. *J Alloy Compd*, 2012, 540: 165~169.
- [4] Li Y, Huang X Y, Hu Z W, Jiang P K, Li S T, Tanaka T. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3(11): 4396~4403.
- [5] Mezirani M J, Song W L, Wang P, Lu F S, Hou Z L, Anderson A, Maimaiti H, Sun Y P. *ChemPhysChem*, 2015, 16(7): 1339~1346.
- [6] Bozlar M, He D, Bai J, Chalopin Y, Mingo N, Volz S. *Adv Mater*, 2010, 22(14): 1654~1658.
- [7] Cui W, Du F P, Zhao J C, Zhang W, Yang Y K, Xie X L, Mai Y W. *Carbon*, 2011, 49(2): 495~500.
- [8] Araby S, Zhang L Q, Kuan H C, Dai J B, Majewski P, Ma J. *Polymer*, 2013, 54(14): 3663~3670.
- [9] Kong Q Q, Liu Z, Gao J G, Chen C M, Zhang Q, Zhou G M, Tao Z C, Zhang X H, Wang M Z, Li F, Cai R. *Adv Funct Mater*, 2014, 24(27): 4222~4228.
- [10] Seshadri I, Esquenazi G L, Cardinal T, Borca-Tasciuc T, Ramanath G. *Nanotechnology*, 2016, 27(17): 175601.
- [11] Jung S M, Preston D J, Jung H Y, Deng Z, Wang E N, Kong J. *Adv Mater*, 2016, 28(7): 1413~1419.
- [12] Yadav P, Mittal R, Sood V K, Garg R. *J Prosthodont*, 2012, 21(7): 546~551.
- [13] Lin Y, Connell J W. *Nanoscale*, 2012, 4(22): 6908~6939.
- [14] Lin Z, Liu Y, Raghavan S, Moon K S, Sitaraman S K, Wong C P. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5(15): 7633~7640.
- [15] Sevik C, Kinaci A, Haskins J B, Cagin T. *Phys Rev B*, 2011, 84(8): 085409.
- [16] Lindsay L, Broido D A. *Phys Rev B*, 2011, 84(15): 155421.
- [17] Lindsay L, Broido D A. *Phys Rev B*, 2012, 85(3): 035436.
- [18] Watanabe K, Taniguchi T, Kanda H. *Nat Mater*, 2004, 3(6): 404~409.
- [19] Brasse G, Maine S, Pierret A, Jaffrennou P, Attal-Trétout B, Ducastelle F, Loiseau A. *Phys Status Solidi B*, 2010, 247(11): 3076~3079.
- [20] Zhou W Y, Qi S H, Zhao H Z, Liu N L. *Polym Composite*, 2007, 28(1): 23~28.
- [21] Li T L, Hsu S L C. *J Phys Chem B*, 2010, 114(20): 6825~6829.
- [22] Xu Y, Chung D D L. *Compos Interface*, 2000, 7(4): 243~256.
- [23] Yu J H, Huang X Y, Wu C, Wu X F, Wang G L, Jiang P K. *Polymer*, 2012, 53(2): 471~480.
- [24] Wattanakul K, Manuspiya H, Yanumet N. *J Appl Polym Sci*, 2011, 119(6): 3234~3243.
- [25] Shen H, Guo J, Wang H, Zhao N, Xu J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(10): 5701~5708.
- [26] Song W L, Wang P, Cao L, Anderson A, Mezirani M J, Farr A J, Sun Y P. *Angew Chem Int Edit*, 2012, 51(26): 6498~6501.
- [27] Kuang Z, Chen Y, Lu Y, Liu L, Hu S, Wen S, Mao Y, Zhang L. *Small*, 2015, 11(14): 1655~1659.
- [28] Zeng X, Ye L, Yu S, Li H, Sun R, Xu J, Wong C P. *Nanoscale*, 2015, 7(15): 6774~6781.
- [29] Ahn H J, Eoh Y J, Park S D, Kim E S. *Thermochim Acta*, 2014, 590: 138~144.
- [30] Xie B H, Huang X, Zhang G J. *Compos Sci Technol*, 2013, 85: 98~103.
- [31] Lim H S, Oh J W, Kim S Y, Yoo M J, Park S D, Lee W S. *Chem Mater*, 2013, 25(16): 3315~3319.
- [32] Cho H B, Tokoi Y, Tanaka S, Suematsu H, Suzuki T, Jiang W, Niihara K, Nakayama T. *Compos Sci Technol*, 2011, 71(8): 1046~1052.
- [33] Yuan C, Duan B, Li L, Xie B, Huang M, Luo X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(23): 13000~13006.
- [34] Yuan C, Xie B, Huang M, Wu R, Luo X. *Int J Heat Mass Tran*, 2016, 94: 20~28.
- [35] Cho H B, Nakayama T, Tokoi Y, Endo S, Tanaka S, Suzuki T, Jiang W, Suematsu H, Niihara K. *Compos Sci Technol*, 2010, 70(12): 1681~1686.
- [36] Zeng X, Yao Y, Gong Z, Wang F, Sun R, Xu J, Wong C P. *Small*, 2015, 11(46): 6205~6213.
- [37] Shen H, Cai C, Guo J, Qian Z, Zhao N, Xu J. *RSC Adv*, 2016, 6(20): 16489~16494.
- [38] Tanimoto M, Yamagata T, Miyata K, Ando S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5(10): 4374~4382.

- [39] Wang F, Zeng X, Yao Y, Sun R, Xu J, Wong C P. *Sci Rep*, 2016, 6:19394.
- [40] Wang F, Yao Y, Zeng X, Huang T, Sun R, Xu J, Wong C P. *RSC Adv*, 2016, 6(47): 41630~41636.
- [41] Shtein M, Nadiv R, Buzaglo M, Regev O. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(42): 23725~23730.
- [42] Tsai M H, Tseng I H, Chiang J C, Li J J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(11): 8639~8645.
- [43] Huang T, Zeng X, Yao Y, Sun R, Meng F, Xu J, Wong C. *RSC Adv*, 2016, 6(42): 35847~35854.

Research Progress on Boron Nitride/Polymer Thermally Conductive Composites

SHEN Heng^{1,2}, ZHAO Ning^{1*}, XU Jian¹

(1. *Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;*

2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: With the rapid development of electronic industry, more heat is accumulated during the operating of the electric device or equipment. The heat should be removed timely to ensure the normal operation of the equipment. Polymer-based thermally conductive composites are widely used due to their easy processability and low cost. Hexagonal boron nitride (h-BN) possesses both outstanding thermal conductivity and electrical insulativity, and has attracted increasing attention in fabrication of thermally conductive and electrically insulating composites in recent years. The research progress of h-BN/polymer thermally conductive composites is reviewed in this article from the aspects of size, surface modification, orientation structure of h-BN and hybrid fillers.

Key words: Boron nitride; Thermal conductive; Composites