

六方氮化硼导热复合材料研究进展

林正得 颜庆伟 代文 吕乐 谭雪

(中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室
浙江省海洋与防护重点实验室 宁波 315201)

摘 要 随着电子元器件、电力系统和通讯设备等领域的飞速发展,对散热要求也越来越高。六方氮化硼是一种性能优异的绝缘导热填料,其导热复合材料受到了越来越多的关注。该文综述了近年来关于六方氮化硼基导热复合材料的研究进展,简要介绍了其导热机理和研究现状,进一步总结了当前存在的一些技术困难,并展望了未来六方氮化硼基导热复合材料的发展方向。

关键词 六方氮化硼; 复合材料; 导热性能

中图分类号 TG 156 文献标志码 A doi: 10.12146/j.issn.2095-3135.20180910001

Research Progress on Hexagonal Boron Nitride-Based Thermal Conductive Composites

LIN Cheng-Te YAN Qingwei DAI Wen LV Le TAN Xue

(Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract Rapid development of electronic devices, power systems and communication equipments present an increasing requirement for the heat dissipation. Hexagonal boron nitride (*h*-BN) is very useful as an insulating and thermal conductive filler, and more and more attentions have been paid to its thermal conductive composites. In this article, we focus on the detail progress of *h*-BN-based thermal conductive composites, including thermal transfer mechanism and present situation. Furthermore, some current technical defects and difficulties are summarized, and the future developing trend of *h*-BN-based thermal conductive composites is also prospected.

Keywords hexagonal boron nitride; composites; thermal conductivity

收稿日期: 2018-09-10 修回日期: 2018-11-16

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0406000); 中国科学院科研仪器设备研制项目(YZ201640); 宁波市重大专项项目(2016S1002、2016B10038)

作者简介: 林正得(通讯作者), 研究员, 博士生导师, 研究方向为导热应用、功能复合材料及生医传感器件, E-mail: linzhengde@nimte.ac.cn; 颜庆伟, 博士研究生, 研究方向为氮化硼导热复合材料; 代文, 博士研究生, 研究方向为石墨烯基热界面材料; 吕乐, 硕士研究生, 研究方向为石墨烯基热界面材料; 谭雪, 博士研究生, 研究方向为石墨烯基导热复合材料。

1 引言

随着电子元器件、电力系统和通讯设备等领域的飞速发展, 其小型化、集成化程度越来越高, 功率密度大幅增加, 由此带来的散热困难严重影响着器件的效率和寿命, 在很大程度上制约着微电子集成技术的进一步发展。众所周知, 电子设备的散热能力取决于其所使用的热管理材料而非器件本身, 这也就意味着开发一种高性能的热管理材料成了亟待解决的问题。高分子材料独特的结构和易改性、易加工的特点, 使其具有其他材料不可比拟、不可取代的优异性能, 从而广泛地用于科学技术、国防建设和国民经济的各个领域。但一般高分子材料都是热的不良导体, 其导热系数一般都低于 $0.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。但若在高分子材料中添加高导热材料, 如碳材料(石墨烯、碳纳米管、金刚石等), 陶瓷材料(氮化铝、氧化铝、碳化硅、氮化硼等)以及金属纳米颗粒等, 可以显著提高高分子复合材料的导热能力。

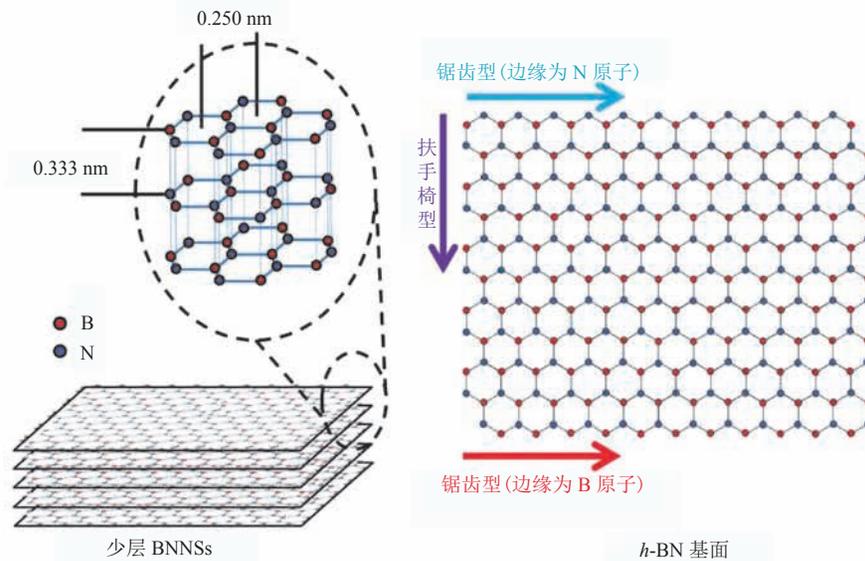
六方氮化硼(Hexagonal Boron Nitride, *h*-BN)也被称为“白色石墨烯”, 是一种具有类石墨烯结构的层状晶体。*h*-BN 具有出色的力学性能, 其面内机械强度可以达 $500 \text{ N/m}^{[1]}$ 。*h*-BN 还具有出色的耐高温性能, 在空气中抗氧化温度为 $900 \text{ }^\circ\text{C}$, 在真空条件下更是可以达到 $2\ 000 \text{ }^\circ\text{C}$ 。同时, *h*-BN 还具有超高的热导率, 其中六方氮化硼纳米片(Boron Nitride Nanosheets, BNNS)的理论计算热导率高达 $1\ 700\sim 2\ 000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1[2]}$ 。更重要的是, *h*-BN 具有优良的绝缘性能, 其禁带宽度为 5.2 eV 、击穿强度高达 $35 \text{ kV/mm}^{[3]}$, 这使得 *h*-BN 可在对绝缘和散热均有要求的工况下使用, 这一点是石墨烯无法比拟的。正是因为拥有上述优异的性质, *h*-BN 是一种极具应用价值和前景的导热填料。

近年来, 研究者们致力于 *h*-BN 基导热复合材料的研究, 并取得了不菲的成就。除了共混

(3.1 小节)外, 为了进一步提高 *h*-BN 基导热复合材料的热导率, 开发了很多新的方法。例如, 为了提高 *h*-BN 和高分子基体之间的匹配度, 进一步降低界面热阻, 对 *h*-BN 进行表面修饰(3.2 小节); 为了充分发挥不同导热填料之间的协同作用, 构建更多有效导热通路, 将石墨烯、氧化石墨烯和金属纳米颗粒等与 *h*-BN 进行混合(3.3 小节); 同样为了构建尽可能多的导热通路, 在低填量下实现高导热, 对 *h*-BN 基导热复合材料进行三维(3D)结构的设计和构筑(3.4 小节)等。本文综述了近年来关于 *h*-BN 基导热复合材料的研究进展, 简要介绍了 *h*-BN 基导热复合材料的导热机理和研究现状, 进一步总结了当前存在的一些技术缺陷, 并展望了 *h*-BN 基导热复合材料未来的发展方向。

2 导热机理

固体内部的导热载体主要分为 3 种: 电子、光子及声子。其中, 电子在迁移的过程中会携带大量的能量, 从而起热传导作用, 但在电绝缘材料中电子会受到束缚; 光子只有在透射性较好的材料中才能起热传导作用; 声子是“晶格振动的简正模能量量子”, 而非真正的粒子, 其通过将能量依次传递给相邻的分子或原子完成热传导过程, 其实质是将晶格的振动想象成是导热载体的运动、传播。对于 *h*-BN 基导热复合材料而言, 只能依靠声子传热, 且热导率主要取决于声子如何传播。影响声子传播的因素有很多: 一方面, *h*-BN 是一种具有类石墨烯结构的层状晶体(见图 1)^[4], 一个单独的 *h*-BN 基面由交替的硼(B)原子和氮(N)原子构成, 其中 B 原子和 N 原子通过强共价键相连接, B-N 键长为 1.45 \AA , 相邻六元环中心位点距离 2.50 \AA 。*h*-BN 层与层之间为 AA' 型堆积, *c* 轴上 B 原子正对着 N 原子交替堆积, 层间距为 0.333 nm ; B 原子和 N 原子

图 1 六方氮化硼结构示意图^[4]Fig. 1 Structural basics of two-dimensional *h*-BN nanostructures^[4]

的电负性差异使得 *h*-BN 层间除范德华力外还带有部分离子键的性质，被称为“lip-lip”作用；*h*-BN 边缘结构包括锯齿型和扶手椅型两种。正是因为 *h*-BN 具有这种长程有序的晶格结构和 B—N 之间的强键合作用，使得声子可以沿晶格方向取向地运动，从而使得 *h*-BN 理论上具有很高的本征热导率。然而，在实际过程中，*h*-BN 的形态和晶格缺陷往往会影响声子的传播，即 *h*-BN 厚度越薄、片径越大，晶格缺陷越少，其本征热导率越高，反之则本征热导率越低。另一方面，声子会在界面处发生散射，从而极大地阻碍了声子的传播。在复合材料中，界面的分布主要有两种情况：当导热填料的含量较低时，高分子基体中的填料主要以孤立的形式存在，彼此之间互不接触，连续相仍是聚合物基体，形成类似于“海-岛”两相体系结构，此时界面较少，界面热阻不是热导率降低的主因，但高分子基体本身不利于声子传播，故此时最需要考虑如何对导热通路进行有效构筑；当填料含量较高时，复合材料内部界面数量将大大增加，主要包括填料/填料界面、填料/高分子界面，此时声

子散射严重，界面热阻急剧增高，所以需要需要通过表面修饰等手段提高 *h*-BN 和高分子基体间的匹配度。

研究者们^[5-8]为了更好地预测 *h*-BN 基导热复合材料的导热性能，在综合考量了上述如导热填料性质、含量及其分布等相关因数后，提出并建立了一些导热模型，具体如表 1 所示。

其中， S 依赖于导热系数测量的方向：当沿着平面方向测量时， $S = \frac{\pi L}{4T}$ ；当沿着厚度方向测试时， $S = 1 - \frac{\pi L}{2T}$ 。其中， L 为片状填料直径； T 为片状材料厚度。

综上所述，*h*-BN 基导热复合材料热量主要依靠声子传播，其热导率主要取决于内部声子的传播状态，而影响声子传播状态的因素主要有：*h*-BN 形态和缺陷密度、导热通路的有无与多寡及界面热阻的高低。因此，制备高质量无缺陷的 BNNS、构建有效导热通路（如填料杂化和构筑 3D 结构）和降低界面热阻（如表面修饰，包括共价修饰和非共价修饰等）是提高 *h*-BN 基导热复合材料的常用手段。

表 1 常见的导热模型

Table 1 Typical models of thermal conductivity

模型名称	表达式	适用范围
Maxwell-Garnett 模型 ^[5-6]	$K_c = K_p \left[\frac{3K_m + 2V(K_p - K_m)}{VK_m + (3-V)K_p + \frac{R_b K_m K_p V}{H}} \right]$	适用于片状填料; $V < 40\%$ 拟合好
Agari 模型 ^[7]	$l_g K_m = VC_2 l_g K_p + (1-V)l_g(C_1 K_m)$	适用于高填充复杂体系
Hatta 模型 ^[8]	$\frac{K_c}{K_m} = 1 + \frac{V}{S(1-V) + \frac{K_m}{K_p - K_m}}$	适用于片状填料

注: K_c 、 K_p 、 K_m 分别表示复合材料、填料和基体的导热系数; V 代表填充体积分数; R_b 表示基体/填料界面处的热阻; H 为填料的厚度; C_1 为影响结晶度和聚合物结晶尺寸因子; C_2 为形成导热填料离子导热链自由因子

3 研究现状

3.1 共混

共混是通过简单的物理方法, 将两种及以上材料均匀混合并成型, 从而改变或提升材料性能的一类方法。运用共混法制备 h -BN/高分子复合材料由来已久。常见的高分子主要有热塑性和热固性两种。限于高分子材料本身特性, 两种高分子具有不同的成型方式: h -BN/热塑性高分子导热复合材料一般通过抽滤、热压等方式制备, 而 h -BN/热固性高分子导热复合材料一般采用固化的方式成型。

3.1.1 h -BN/热塑性高分子共混

热塑性高分子在一定温度范围内具有加热软化、冷却硬化的特性, 大多数线性聚合物均表现出热塑性。常见的热塑性高分子包括聚乙烯醇(PVA)、热塑性聚氨酯(TPU)、聚偏氟乙烯(PVDF)等。常用于制备 h -BN/热塑性高分子复合材料的方法包括抽滤、热压等。2017年, Zhang等^[9]先将 h -BN 抽滤成片, 然后滴加聚乙烯醇溶液使之渗透入 h -BN 片间成膜, 当 h -BN 的含量为 27 vol% 时, 其面内和面外热导率最高可分别达 $8.44 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $1.63 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。Yu等^[10]通过热压方式将 h -BN 与热塑性聚氨酯进行

复合, 在 h -BN 含量为 95 wt% 时, 其面内热导率高达 $50.3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 基本与 Fu 等^[11]报道的纯 BNNS 薄膜热导率相当。随后, Yu 等^[12]又利用同样的方法将 h -BN 与苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯(SEBS)进行复合, 在 h -BN 含量为 95 wt% 时, 其面内热导率为 $45 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。Wang 和 Wu^[13]先将 BNNS 与聚苯乙烯(PS)在溶液中通过自组装形成复合微球颗粒, 然后热压成型, 形成的复合微球颗粒保证了 BNNS 的均匀分散, 在 BNNS 的含量仅为 13.4 vol% 时, 其面内热导率可以达 $8.0 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。2018年, 本文作者课题组也开发了一种低添量高导热的复合材料^[14]: 将聚偏氟乙烯和 BNNS 在溶液中均匀混合, 然后蒸干溶剂, 最后将获得的混合物热压成型, 在 BNNS 含量仅为 4 wt% 时, 其面内热导率高达 $4.69 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。总体而言, 抽滤和热压可以使填料获得取向, 适用于各项异性薄膜的制备; 取向后的薄膜相较于纯高分子基体而言, 导热性能均有较大提升, 特别是在填料含量很高时仍能取得较好的结果, 这是其他方法往往难以做到的。

3.1.2 h -BN/热固性高分子共混

热固性高分子在加入固化剂固化后既不能再次溶解, 也不可再次熔化。 h -BN/热固性高分子复合材料研究也很多, 其中最常用的热固性高分子主要有环氧树脂、聚酰亚胺(PI)两种。2014

年, Lin 等^[15]首先利用球磨法剥离出 BNNS, 然后将其与环氧树脂进行简单共混, 最后固化形成导热复合材料。当 BNNS 的添加量仅为 5 wt% 时, 复合材料的面外热导率比纯环氧树脂提高了 113%。Donnay 等^[16]也利用类似的方法将 *h*-BN 与环氧树脂进行共混, 并探究了 *h*-BN 含量、是否球磨以及硅烷偶联剂用量对 *h*-BN/环氧复合材料热导率的影响。他们发现, 球磨过程中加入高浓度的硅烷偶联剂有助于 *h*-BN 粉末的分散, 当 *h*-BN 粉末含量为 20 wt% 时, 复合物热导率比纯环氧树脂提高了 4 倍。Tanimoto 等^[11]利用流延的方式将 *h*-BN 与 PI 复合起来, 并探究了 *h*-BN 的形状、尺寸、含量、取向以及 PI 分子链刚性对热导率的影响。他们发现将片状 *h*-BN 与具有刚性分子链的 PI 复合, 且当片状 *h*-BN 含量为 35 vol% 时, 复合材料具有最高的热导率。2018 年, 本文作者课题组也开发了一种 BNNS/PI 导热复合材料^[17], 在 BNNS 含量仅 7 wt% 时, 其面内热导率可达 $2.95 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

上述结果表明, 对于 *h*-BN/热固性高分子复合材料而言, 在填料含量较高时, 填料很难在高分子基体中分散, 难以取得理想的效果, 故目前大部分相关工作所添加的填料含量均较低; 在添加一定量的 *h*-BN/BNNS 后, 其热导率相较于纯高分子基体而言均有所提升, 且分散越好、填量质量越高, 热导率越高。

3.2 表面修饰

众所周知, 当对一种材料进行表面修饰后, 可实现很多新的性能和应用, 这对于 *h*-BN 同样适用。相较于石墨烯而言, *h*-BN 缺乏行之有效的化学活性位点, 这使得 *h*-BN 的表面修饰变得更加困难。尽管如此, 基于以下事实, 近年来依然有一些技术成功地发展了起来: 在 *h*-BN 结构中, B-N 键总是部分电离, 其中的 B 原子成为缺电子中心, N 原子成为电子富集中心, 故 B 原子可以吸引亲核基团, 而 N 原子可以吸引亲

电基团, 这些位点使 *h*-BN 的表面修饰变得可能^[18]。常用的表面修饰手段包括共价修饰和非共价修饰两种: 前者是通过共价键结合的方式将自由基接枝到 *h*-BN 上; 后者则通过路易斯酸-碱相互作用、 $\pi-\pi$ 相互作用、氢键作用、范德华力、静电力作用等作用力将 *h*-BN 与官能团结合起来^[19]。

3.2.1 共价修饰 *h*-BN 基导热复合材料

羟基(-OH)是 *h*-BN 修饰中最重要也是研究最多的官能基团之一, 它一般通过共价结合的方式接枝到缺电子的 B 位点上。常用的羟基化方法有: 液相超声^[20]、强酸氧化^[21]、等离子体处理^[22]、热处理^[23-24]及碱辅助球磨^[25]等。

经过羟基化修饰的 *h*-BN 可以直接运用到各种复合材料中以提高其性能。2014 年, Zhu 等^[26]将边缘羟基化的 BNNS 和纳米纤维素(Cellulose Nanofiber, CNF)通过真空抽滤的方式制备成 BNNS/CNF 薄膜。当 BNNS 含量为 50 wt% 时, 其热导率高达 $145.7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 基本与铝合金的热导率相当。2015 年, Xiao 等^[24]利用水蒸气高温下与 *h*-BN 发生的水解反应制备出了边缘羟基化的 BNNS(具体过程见图 2), 并将其作为填料加到聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)中形成水凝胶。当 OH-BNNS 添加量仅为 0.07 wt% 时, 复合水凝胶的热导率就提高了 41%。Jing 等^[27]将羟基化的 BNNS 和聚乙烯醇复合形成水凝胶, 当其含量仅为 0.12 wt% 时, 其热导率就提高了 5%。Wu 等^[28]为研究羟基官能团在 BNNS 上的接枝位置对热导率的影响, 通过硝酸氧化法和球磨法分别对 BNNS 进行官能化。表征发现, 硝酸氧化法修饰的 BNNS(POH-BNNS)的羟基官能团遍布整个表面, 此时晶体结构被严重破坏; 而通过球磨法修饰的 BNNS(EOH-BNNS)的羟基官能团主要集中在边缘, 此时晶体结构可以比较好地保存下来。最终, 将不同方法修饰的 BNNS 与纳米纤维素(CNF)通过抽滤的方式制备成薄膜, 并与未修

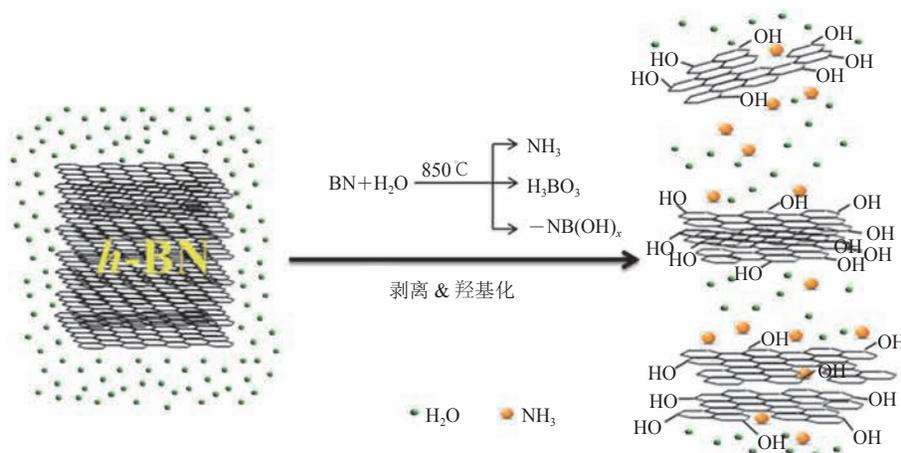


图2 水蒸气环境下水解辅助热处理剥离及羟基化 *h*-BN 原理示意图^[27]

Fig. 2 Schematic illustration of hydrolysis-assisted exfoliation and hydroxylation of *h*-BN powder in hot steam^[27]

饰的 BNNS 作为填料制备出的薄膜进行比较发现, 其热导率呈现不同的结果: 在官能化程度较低时, POH-BNNS/CNF 的热导率相较于 BNNS/CNF 只有略微提升(10.2%), 且当官能团程度较高时, 其热导率甚至有所下降; 而 EOH-BNNS/CNF 的热导率相较于 BNNS/CNF 提高了将近 100%。这主要是因为当羟基官能团接枝在 BNNS 边缘时, 既可以减小 BNNS 和 CNF 之间的界面热阻, 又可以保持 BNNS 晶格的完整, 从而利于声学声子的传播。

和羟基一样, 氨基($-\text{NH}_2$)也是最常用于修饰 *h*-BN 的官能基团, 同样可以通过共价键的形式与氮化硼中亲电子的 B 原子相结合。尿素辅助球磨^[29]是最常用的氨基化方法(原理如图 3 所示), 其相应的导热复合材料研究亦多有报道。Wu 等^[30]将氨基化的 BNNS 与聚二烯丙基二甲基

氯化铵(PDDA)材料复合, 制备出了具有高导热高强度的 BNNS/PDDA 复合薄膜。当 BNNS 含量为 70 wt%, 复合薄膜可以支撑超过自身重量 17 000 倍的重物; 当 BNNS 含量为 90 wt% 时, 其热导率高达 $212.8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。随后, 同一课题组的 Wang 等^[31]将氨基化的 BNNS 和聚乙烯酮(PVA)通过抽滤的方式制备成厚度仅为几微米的薄膜。当 BNNS 含量为 90 wt% 时, 其热导率高达 $120 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 几乎是原始 PVA 薄膜的 100 倍。当 BNNS 含量达到 70 wt% 时, 依然可以卷曲和弯折超过 100 次, 支撑超过自身重量 25 000 倍的重物, 表现出较高的柔韧性和强度。

总体而言, 共价修饰是一种提升复合材料热导率和力学性能的强有力手段; 羟基和氨基是目前研究得最多的官能基团。其中, 与面内接枝官

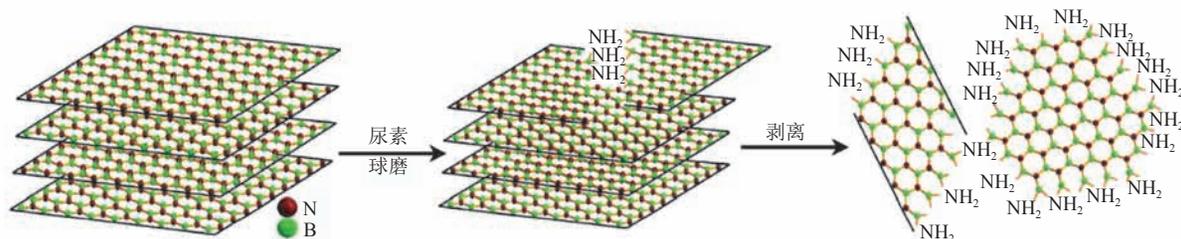


图3 尿素辅助球磨剥离和氨基化 *h*-BN 原理示意图^[29]

Fig. 3 Schematic illustration of exfoliation and amino modification of *h*-BN powder by urea-assisted ball milling^[29]

能团相比, 边缘接枝官能团可以最大程度地保持 BNNS 的晶格完整, 更能提高热导率。目前绝大多数工作均为边缘接枝官能团, 而绝大多数共价修饰的工作都集中在导热薄膜的制备, 但其应用范围尚有待进一步开发和扩展。

3.2.2 非共价修饰 *h*-BN 基导热复合材料

除共价修饰以外, 利用不同的有机化合物进行非共价修饰也是研究的重点。Shen 等^[32]利用聚多巴胺(PDA)对 *h*-BN 进行非共价改性, 以增强 *h*-BN 在聚乙烯醇(PVA)基体中的分散与交互作用。当 *h*-BN 的含量仅为 10 vol% 时, 复合材料的热导率可达 $5.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。Zeng 等^[33]在球磨过程中加入表面活性剂胆酸钠, 其中胆酸钠既可提高 *h*-BN 在水中的分散性, 促进 *h*-BN 剥离, 又可通过范德华力对 BNNS 进行功能化。改性后的 BNNS 再与聚乙烯醇(PVA)复合, 得到了具有杰出抗拉强度和较高热导率的复合材料薄膜。Morishita 和 Okamoto^[34]利用氯磺酸对 BNNS 进行非共价改性, 然后与不同的热塑性高分子进行简单共混。由于改性 BNNS 和高分子材料的交互作用增强, 以及共混过程中改性 BNNS 的随机取向, 所以其横向和纵向热导率均有极大提高 ($\geq 10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), 远远高于同等条件下 BNNS/热塑性高分子复材的热导率 ($\leq 2.6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。2018 年, Yu 等^[35]利用多巴胺修饰 *h*-BN 后, 和纤维素纳米晶复合成薄膜, 并对其不同含量的热导率进行了研究。当 *h*-BN 含量为 94 wt% 时, 复合材料的热导率为 $40 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

与共价修饰相比, 非共价修饰具有不破坏 *h*-BN 的结构、不改变纳米材料二维特性的优点^[36]。但由于非共价修饰与高分子基体之间的交互作用相较于共价修饰而言弱很多, 故其提升材料热导率的能力亦较弱; 但相较于直接共混而言, 同等条件下热导率依然可以有较大提升。

3.3 杂化效应

利用不同导热填料的杂化效应是一种有效提

高热复合材料性能的方法。该方法主要通过两种途径提高复合材料的热导率: 一种以氧化石墨烯(GO)为代表, 由于 GO 和 BNNS 之间匹配的声子谱和较强的界面作用, 可将 BNNS 连接起来, 从而有效减小 BNNS 之间的界面热阻; 另一种以金属颗粒、碳管等为代表, 可在 BNNS 填料之间起到“桥接”作用, 从而构建出更多的导热通路。制备具有杂化填料的导热复合材料策略主要包括两种: 一种是将 *h*-BN 与其他导热材料(如氧化石墨烯、碳管和金属颗粒等)直接复合制备成导热复合材料; 另一种是将多种导热材料混合作为填料再与高分子基体复合。

Cui 等^[37]将 BNNS 和石墨烯作为填料分别与聚苯乙烯和聚酰胺-6(PA-6)进行复合, 由于 BNNS 和石墨烯的协同作用, 与石墨烯单独作为填料相比, 只需加入 1.5 wt% 的 BNNS 就能明显地提高复合材料的热导率。Yao 等^[38]通过真空抽滤的方式将 BNNS 和氧化石墨烯制备成薄膜, 其热导率可达 $29.8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 且具有良好的机械强度、柔韧性和绝缘性能。Huang 等^[39]将 *h*-BN 表面包裹上氧化石墨烯, 并将其作为填料填充到环氧树脂中制备复合材料。当填料的含量为 40 wt% 时, 复合材料的热导率可达 $2.23 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。Li 等^[40]首先通过单宁酸对 BNNS 进行剥离和表面修饰, 然后将改性后的 BNNS 与氧化石墨烯抽滤成膜。当 BNNS 含量为 80 wt% 时, 其面内热导率可达 $11.9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。此外, 若加入 1.6 wt% PVA 来填充薄膜中的空洞, 还可以进一步提高薄膜的热导率。Pak 等^[41]研究了碳纳米管(CNT)与 *h*-BN 的混杂体系, 同样发现 CNT 起到了将 *h*-BN 片连接起来的作用。Wang 等^[42]利用还原硝酸银的方式将 Ag 纳米颗粒附着在 BNNS 表面并与环氧树脂混合。当 BNNS 含量为 25.1 vol% 时, 材料的热导率为 $3.06 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。Yao 等^[43]首先通过还原银离子在 BNNS 和碳化硅纳米线(SiCNW)表面附上银(Ag)颗粒, 从而

形成 BNNS-Ag 和 SiCNW-Ag 杂混结构; 然后将其共同作为填料和聚乙烯醇(PVA)抽滤成膜(BNNS-Ag/SiCNW-Ag/PVA), 过程如图 4 所示。当 BNNS-Ag 和 SiCNW-Ag 的重量比例为 85:10 时, 复合材料面内热导率可达 $21.7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

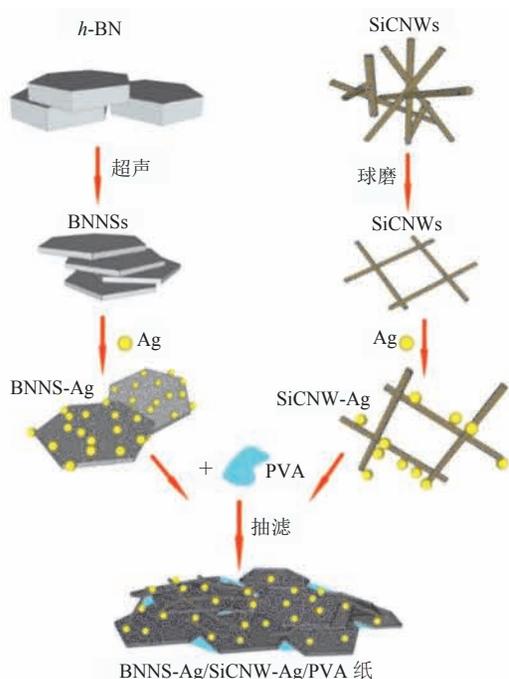


图 4 制备 BNNS-Ag/SiCNW-Ag/PVA 纸过程示意图^[43]

Fig. 4 Schematic illustration of proposed fabrication procedure of BNNS-Ag/SiCNW-Ag/PVA composite papers^[43]

3.4 三维(3D)结构

对具有 3D 骨架结构的导热复合材料的开发与制备已成为近年来研究的热点和难点。有序的 3D 结构骨架不仅可以有效地减少填料和高分子基体之间的界面数量, 降低界面热阻, 还可以充当导热通路, 保证大部分能量可以沿着导热骨架传输, 从而可在导热填料含量相对较低时获得较高热导率的导热复合材料。常见的 3D 结构骨架构筑的方法主要有模板法和自组装机法两种。

3.4.1 模板法

模板法是一种构筑 3D 结构的重要方法, 研究者们往往会利用具有有序结构的多孔材料作为骨架, 从而获得具有高顺向性结构的材料。

例如, Wang 和 Wu^[44]利用三聚氰胺泡沫作为骨架, 使 BNNS 通过静电作用附着在三聚氰胺骨架上并通过真空辅助的方式灌入环氧树脂以形成导热复合材料。在 BNNS 含量为 1.1 vol% 时, 其热导率可达 $0.6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

除此之外, 一些特殊的物理现象也被用于 3D 骨架的构筑。例如, 研究者们发现水在定向结冰的过程中冰晶会产生特定的取向, 并基于此开发了一种制备 3D 结构的全新方法——冰晶模板法。2015 年, Zeng 等^[45]利用该方法制备出了 3D-BNNS/环氧树脂导热复合材料, 具体过程如图 5 所示。该研究首先利用液氮将混合均匀的 BNNS 与聚乙烯醇(PVA)水溶液定向冷冻, 使得 BNNS 沿着有序冰晶结构取向; 随后通过冻干将组分中的水去除, 并将冻干后的样品在马弗炉中 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火 2 h 以获得 3D-BNNS 气凝胶骨架; 最后将环氧树脂灌入到 3D-BNNS 气凝胶骨架中获得最终的 3D-BNNS/环氧树脂导热复合材料。当 BNNS 含量为 9.29 vol%, 沿着取向方向的热导率可以达到 $2.85 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。此外, Shen 等^[46]利用同样的方法制备了 3D-BN/聚二甲基硅氧烷(PDMS)导热复合材料。当 *h*-BN 微米片含量为 20 wt% 时, 复合材料热导率可以达到 $1.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。Hu 等^[47]制备了 3D-BN/环氧树脂导热复合材料。当 *h*-BN 微米片含量为 34 vol% 时, 复合材料热导率可以达到 $4.42 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

除了将 *h*-BN 单独作为填料外, 一些研究者还将氧化石墨烯(GO)、还原氧化石墨烯(rGO)等和 *h*-BN 杂化, 再将其作为填料运用到冰晶模板法中。由于氧化石墨烯等的“桥接”作用, 所以对复合材料的导热能力有所加强。例如, Yang 等^[48]制备了 3D-BN-GO/聚乙二醇(PEG)导热复合材料。当 *h*-BN 含量为 19.2 wt% 时, 其热导率为 $1.84 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。Yao 等^[49]制备了 3D-BN-rGO/环氧树脂导热复合材料。当 *h*-BN 含量仅为 13.16 vol% 时, 热导率高达 $5.05 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

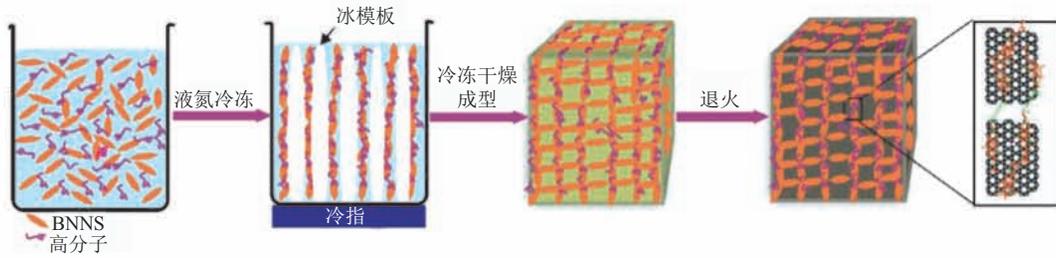


图 5 冰晶模板法制备 3D-BNNS 气凝胶过程示意图^[45]

Fig. 5 Schematic diagram of preparation of 3D-BNNS aerogel sbyice-templated strategy^[45]

3.4.2 自组装法

自组装是指无序系统在无外部条件的干预下,基本结构单元之间产生互动(如吸引和排斥,或自发形成化学键等)而形成一个有序组织结构的过程,是一种有效的“自下而上”构筑 3D 结构的方法。近年来,该法在 *h*-BN 基 3D 导热材料中亦有诸多应用。2016 年,Shao 等^[50]通过水热还原法使 BNNS 与氧化石墨烯自组装形成水凝胶,后辅以冻干的手段得到多孔气凝胶,然后通过原位聚合的方式将聚酰胺-6 引入到气凝胶中以固定其结构,制备出热导率最高可达 $0.89 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的导热复合材料。2017 年,Chen 等^[51]先将纤维素溶解在氢氧化钠/尿素溶液中,然后加入 BNNS 形成纤维素/BNNS 溶液,再加入表氯醇作为交联剂从而得到具有 3D 结构的水凝胶,并通过冻干的方式形成气凝胶,最后再将环氧灌入到气凝胶中形成 3D-C-BNNS/环氧树脂导热复合材料,其过程如图 6 所示。在 BNNS 含量仅为 9.6 vol% 时,其热导率可以达到 $3.13 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,相较于纯环氧树脂提高了 1 400%。Hong 等^[52]将 *h*-BN 均匀分散在水性聚氨酯(PU)溶液中,PU 在聚合过程中可以连同 *h*-BN 一起自组装形成 3D 网络结构,其最高热导率可以达到 $10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,且其还具有很好的柔韧性,这是很多同类导热材料所不具备的。

3.4.3 其他

众所周知,在磁场力作用下,铁磁性材料会产生定向排列。受此启发,研究者们将具有铁磁

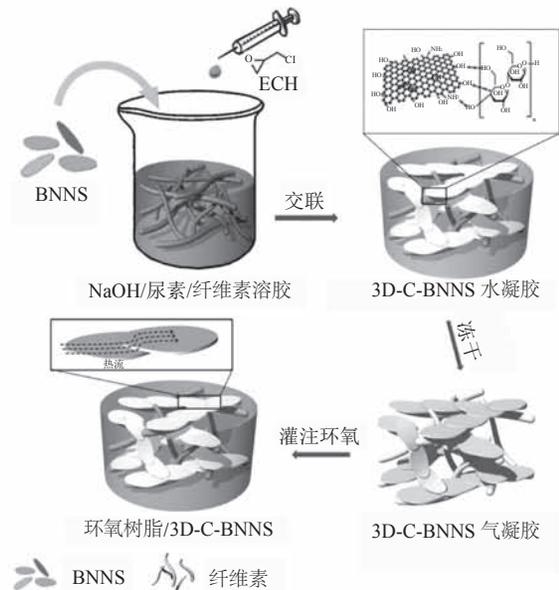


图 6 制备环氧树脂/3D-C-BNNS 纳米复合材料过程示意图^[51]

Fig. 6 Scheme illustrating the preparation process of epoxy/3D-C-BNNS nanocomposites^[51]

性的纳米颗粒附着在 *h*-BN 表面,在外加磁场作用下,使得 *h*-BN 产生取向,从而完成高顺向 3D 结构的构筑。例如, Lin 等^[53]先利用静电作用将氧化铁纳米颗粒附着到 *h*-BN 表面,在外加磁场作用下使其取向,然后以环氧树脂作为高分子基底制备出导热复合材料,如图 7 所示。当 *h*-BN 含量为 20 wt% 时,其热导率可以达到 $0.85 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。Yuan 等^[54]将表面附着有氧化铁的 *h*-BN 均匀分散在低粘度的硅凝胶中,在外加磁场的作用下使得 *h*-BN 获得取向。相较于直接共混的样品,经过取向的样品沿着取向方向的热导率提高了 44.5%。Kim 等^[55]将氧化铁纳米颗粒附着在 *h*-BN

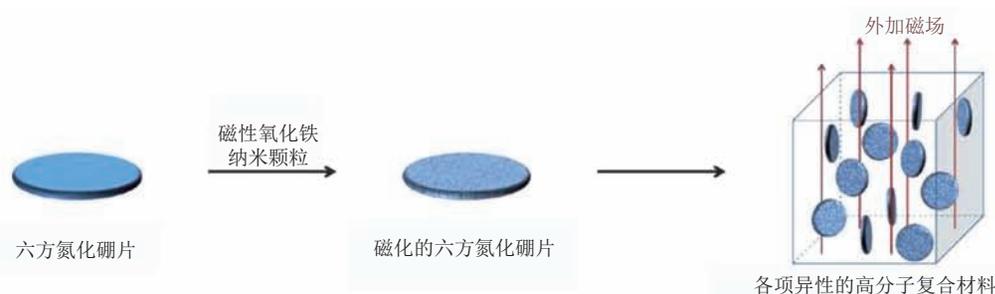


图7 制备磁化 h -BN 及其在外加磁场作用下取向制备各向异性复合材料过程示意图^[53]

Fig. 7 Schematic illustration of the preparation magnetically responsive h -BN and its alignment h -BN under an external magnetic field for anisotropic polymer composites^[53]

和碳化硅(SiC)混合填料上, 同样在外加磁场作用下使其获得取向, 并以环氧树脂作为高分子基体制备出导热复合材料, 其热导率最高可以达到 $5.77 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

此外, 一些学者还研究报道了其他一些用于制备具有 3D 结构的导热复合材料的方法。Yu 等^[56]先将 h -BN 通过抽滤成块体, 在抽滤过程中, 由于重力作用, h -BN 会在水平方向上形成良好的排列; 然后, 将块体沿着竖直方向切割; 最后, 将切割好的块体与环氧复合成型。当 h -BN 的含量为 44 vol% 时, 其纵向热导率可以达到 $9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。Chen 等^[57]先利用静电纺丝制备出 BNNS/聚乙烯醇(PVA)薄膜, 然后将薄膜卷曲起来, 并以聚二甲基硅氧烷(PDMS)固定其结构, 当 BNNS 含量为 15.6 vol% 时, 热导率可以达到 $1.94 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

4 结论与展望

随着现代电子器件、电力系统及通讯设备的飞速发展, 对绝缘散热材料的要求不断提高, h -BN 作为一种性能优异的绝缘导热填料而备受人们关注。近年来, h -BN 基导热复合材料发展迅速, 不断有新方法和新策略被提出。但无论是通过表面修饰解决界面不匹配问题, 还是通过杂化效应和 3D 结构提供更多有效导热通路, 均取

得了不菲的成就。本文总结了近年来 h -BN 基导热复合材料的研究进展, 简要介绍了 h -BN 基导热复合材料的导热机理, 综述了利用共混、表面修饰、杂化效应及 3D 结构构筑等方法制备 h -BN 基导热复合材料现阶段的相关工作。以下是一些简单评述:

(1) 共混的优点在于工艺简单、技术成熟、操作方便, 利于规模化和自动化生产; 缺点在于 h -BN 和 BNNS 在聚合物基体(特别是在 h -BN 或 BNNS 含量较低时)难以均匀分散, 无法有效地构建导热通路, 从而限制了导热性能的提高。目前绝大多数共混样品都需要在很高的含量下才能实现高导热, 从而不可避免地带来填料含量很高时力学性能变差的问题。采用更加有效的手段均匀分散 h -BN 填料, 实现高导热和强机械性能的协同是目前研究的重点和难点。

(2) 表面修饰是目前最常用来提高复合材料导热性能的手段, 其优点在于可以有效提高 h -BN 在聚合物基体中的分散性, 显著降低 h -BN 和聚合物基体之间界面热阻。除此以外, 表面修饰对复合材料的力学性能亦有增强作用。缺点在于目前大多数表面修饰 h -BN 的技术都涉及到强酸、强碱和有毒有害物质, 操作复杂, 耗时长, 且表面修饰往往不可避免地会破坏 h -BN 的晶体结构, 从而使得 h -BN 本征热导率下降。开发新型表面修饰技术有望进一步提高 h -BN 基导热复

表 2 不同制备方法优缺点总结

Table 2 Advantages and disadvantages of different methods

制备方法	优点	缺点
共混法	工艺简单、技术成熟、操作方便, 利于规模和自动化生产	(1) 低添量下难以实现高导热; (2) 高添量下难以实现导热/力学性能协同
表面修饰	(1) 可以有效提高 <i>h</i> -BN/BNNS 在高分子中的分散性; (2) 可以增强 <i>h</i> -BN/BNNS 与高分子基体互作用, 降低界面热阻	(1) 大多数表面修饰技术都涉及到强酸、强碱和有毒有害物质; (2) 共价修饰往往会破坏 <i>h</i> -BN/BNNS 的晶体结构, 降低其本征热导率; (3) 非共价修饰后的 <i>h</i> -BN/BNNS 和高分子基体之间的交互作用依然较弱
杂化效应	利用不同导热填料之间的协同作用, 可以有效提高复合材料的热导率	将 <i>h</i> -BN/BNNS 和导电填料杂化会降低复合材料的绝缘性能
3D 结构	(1) 可在较低添量下实现较高的导热; (2) 具有作为热界面材料使用的潜力	(1) 制备工艺复杂, 耗时长; (2) 绝大多数样品不具备可压缩性; (3) 目前绝大多数样品热导率低于 $10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

合材料的热导率。

(3) 利用不同导热填料之间的杂化效应, 发挥不同填料之间的协同作用, 可以有效地提高材料的热导率, 但其缺点也很明显: 目前绝大多数工作都是将 *h*-BN 和导电填料杂化(如石墨烯、碳管等), 这将降低复合材料的绝缘性能。如何在降低材料绝缘性能的情况下进一步提高导热性能理应成为未来的重点研究方向。

(4) 通过构筑 3D 结构, 可以在填料含量较低的情况下实现较高的导热。特别地, 具有 3D 结构的导热复合材料的高纵向热导率使得其可以运用到电子封装当中。然而, 该方法具有很多需要改进的地方: 首先, 目前大多数制备 3D 结构的方法都耗时较长(往往数以天计), 很难商业化; 其次, 大多数方法制备出的样品均不被可压缩性, 这对于电子封装而言是不利的; 最后, 所制备的样品热导率均较低(绝大多数低于 $10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), 很难满足实际适用需求。

为进一步明晰, 将不同制备方法的优缺点在表 2 中进行总结。

综上所述, 今后的研究重点应放在以下三个方面:

(1) 开发清洁、高效、大规模制备高质量 BNNS 的方法, 彻底解决 *h*-BN 基导热复合材料

原料端的问题;

(2) 实现多种制备方法的协同, 如在 3D 结构构筑过程中引入表面修饰的手段, 或使用杂化导热填料进行 3D 结构的构筑, 可能对进一步提高复合材料热导率具有重要意义;

(3) 注重和运用的结合, 重点开发具有规模化、自动化生产潜力制备技术, 真正解决目前电子电器行业散热难的问题, 是研制高导热 *h*-BN 基导热复合材料最高理想和终极目标。

参 考 文 献

- [1] Tanimoto M, Yamagata T, Miyata K, et al. Anisotropic thermal diffusivity of hexagonal boron nitride-filled polyimide films: effects of filler particle size, aggregation, orientation, and polymer chain rigidity [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(10): 4374-4382.
- [2] Ouyang T, Chen Y, Xie Y, et al. Thermal transport in hexagonal boron nitride nanoribbons [J]. Nanotechnology, 2010, 21(24): 245-701.
- [3] Kim K, Hsu A, Jia X, et al. Synthesis and characterization of hexagonal boron nitride film as a dielectric layer for graphene devices [J]. ACS Nano, 2012, 6(10): 8583-8590.
- [4] Lin Y, Connell JW. Advances in 2D boron nitride nanostructures: nanosheets, nanoribbons,

- nanomeshes, and hybrids with grapheme [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(22): 6908-6939.
- [5] Shahil K, Balandin A. Graphene-multilayer graphene nanocomposites as highly efficient thermal interface materials [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(2): 861-867.
- [6] Xie S, Liu Y, Li J. Comparison of the effective conductivity between composites reinforced by graphene nanosheets and carbon nanotubes [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(24): 197.
- [7] Agari Y, Ueda A, Nagai S. Thermal conductivity of a polyethylene filled with disoriented short cut carbon fibers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, 43(6): 1117-1124.
- [8] Hatta H, Taya M, Kuiaeki FA. Thermal diffusivities of composites with various types of fiber [J]. *Journal of Composite Materials*, 1992, 26(5): 612.
- [9] Zhang J, Wang X, Yu C, et al. A facile method to prepare flexible boron nitride/poly(vinyl alcohol) composites with enhanced thermal conductivity [J]. *Composites Science & Technology*, 2017, 149(8): 41-47.
- [10] Yu C, Gong W, Tian W, et al. Hot-pressing induced alignment of boron nitride in polyurethane for composite films with thermal conductivity over $50 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [J]. *Composites Science & Technology*, 2018, 160: 199-207.
- [11] Fu L, Wang T, Yu J, et al. An ultrathin high-performance heat spreader fabricated with hydroxylated boron nitride nanosheets [J]. *2D Materials*, 2017, 4(2): 025047.
- [12] Yu C, Gong W, Zhang J, et al. Hot pressing-induced alignment of hexagonal boron nitride in SEBS elastomer for superior thermally conductive composites [J]. *RSC Advances*, 2018, 8: 25835-25845.
- [13] Wang X, Wu P. Preparation of highly thermally conductive polymer composite at low filler content via a self-assembly process between polystyrene-microsphere and boron nitride nanosheet [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(23): 19934-19944.
- [14] Wang M, Jiao Z, Chen Y, et al. Enhanced thermal conductivity of poly(vinylidene fluoride)/boron nitride nanosheet composites at low filler content [J]. *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*, 2018, 109: 321-329.
- [15] Lin Z, Mcnamara A, Liu Y, et al. Exfoliated hexagonal boron nitride-based polymer nanocomposite with enhanced thermal conductivity for electronic encapsulation [J]. *Composites Science & Technology*, 2014, 90(2): 123-128.
- [16] Donnay M, Tzavalas S, Logakis E. Boron nitride filled epoxy with improved thermal conductivity and dielectric breakdown strength [J]. *Composites Science & Technology*, 2015, 110(6): 152-158.
- [17] Wang T, Wang M, Fu L, et al. Enhanced thermal conductivity of polyimide composites with boron nitride nanosheets [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 1557.
- [18] Weng QH, Wang XB, Wang X, et al. Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: emerging properties and applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45: 3989.
- [19] Luo W, Wang Y, Hitz E, et al. Solution processed boron nitride nanosheets: synthesis, assemblies and emerging applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(31): 1701450.
- [20] Lin Y, Williams TV, Xu TB, et al. Aqueous dispersions of few-layered and monolayered hexagonal boron nitride nanosheets from sonication-assisted hydrolysis: critical role of water [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(6): 2679-2685.
- [21] Sainsbury T, Satti A, May P, et al. Oxygen radical functionalization of boron nitride nanosheets [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(45): 18758.
- [22] Pakdel A, Bando Y, Golberg D. Plasma-assisted interface engineering of boron nitride nanostructure films [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(10): 10631.
- [23] Cui Z, Oyer AJ, Glover AJ, et al. Large scale thermal exfoliation and functionalization of boron nitride [J]. *Small*, 2014, 10(12): 2352-2355.
- [24] Xiao F, Naficy S, Casillas G, et al. Hydrogels: edge-hydroxylated boron nitride nanosheets as an

- effective additive to improve the thermal response of hydrogels [J]. *Advanced Materials*, 2016, 27(44): 7247-7247.
- [25] Lee D, Lee B, Park KH, et al. Scalable exfoliation process for highly soluble boron nitride nanoplatelets by hydroxide-assisted ball milling [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(2): 1238-1244.
- [26] Zhu H, Li Y, Fang Z, et al. Highly thermally conductive papers with percolative layered boron nitride nanosheets [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(4): 3606-3613.
- [27] Jing L, Li H, Tay RY, et al. Biocompatible hydroxylated boron nitride nanosheets/poly(vinyl alcohol) interpenetrating hydrogels with enhanced mechanical and thermal responses [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(4): 3742-3751.
- [28] Wu K, Liao P, Du R, et al. Preparation of a thermally conductive biodegradable cellulose nanofiber/hydroxylated boron nitride nanosheets film: critical role of edge-hydroxylation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6: 11863-11873.
- [29] Lei W, Mochalin VN, Liu D, et al. Boron nitride colloidal solutions, ultralight aerogels and freestanding membranes through one-step exfoliation and functionalization [J]. *Nature Communications*, 2015, 6(3): 1-8.
- [30] Wu Y, Xue Y, Qin S, et al. BN nanosheet/polymer films with highly anisotropic thermal conductivity for thermal management application [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(49): 43163-43170.
- [31] Wang J, Wu Y, Xue Y, et al. Super-compatible functional boron nitride nanosheets/polymer films with excellent mechanical properties and ultra-high thermal conductivity for thermal management [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6: 1363-1369.
- [32] Shen H, Guo J, Wang H, et al. Bioinspired modification of *h*-BN for high thermal conductive composite films with aligned structure [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(10): 5701-5708.
- [33] Zeng X, Ye L, Yu S, et al. Artificial nacre-like papers based on noncovalent functionalized boron nitride nanosheets with excellent mechanical and thermally conductive properties [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(15): 6774-6781.
- [34] Morishita T, Okamoto H. Facile exfoliation and noncovalent superacid functionalization of boron nitride nanosheets and their use for highly thermally conductive and electrically insulating polymer nanocomposites [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(40): 27064-27073.
- [35] Yu C, Zhang Q, Zhang J, et al. One-step in situ ball milling synthesis of polymer-functionalized few-layered boron nitride and its application in high thermally conductive cellulose composites [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1(9): 4875-4883.
- [36] Georgakilas V, Otyepka M, Bourlinos AB, et al. Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112 (11): 6156-6214.
- [37] Cui X, Ding P, Zhuang N, et al. Thermal conductive and mechanical properties of polymeric composites based on solution-exfoliated boron nitride and graphene nanosheets: amorphology-promoted synergistic effect [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(34): 19068-19075.
- [38] Yao Y, Zeng X, Wang F, et al. Significant enhancement of thermal conductivity in bioinspired freestanding boron nitride papers filled with graphene oxide [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(4): 1049-1057.
- [39] Huang T, Zeng X, Yao Y, et al. Boron nitride@graphene oxide hybrids for epoxy composites with enhanced thermal conductivity [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(42): 35847-35854.
- [40] Li P, Shen H, Qian Z, et al. Facile fabrication of flexible layered GO/BNNS composite films with high thermal conductivity [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(6): 4189-4198.
- [41] Pak SY, Kim HM, Kim SY, 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.

- [42] Wang F, Zeng X, Yao Y, et al. Silver nanoparticle-deposited boron nitride nanosheets as fillers for polymeric composites with high thermal conductivity [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(9): 19394.
- [43] Yao Y, Zeng X, Sun R, et al. Highly thermally conductive composite papers prepared based on the thought of bioinspired engineering [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(24): 15645-15653.
- [44] Wang X, Wu P. Melamine foam-supported 3D interconnected boron nitride nanosheets network encapsulated in epoxy to achieve significant thermal conductivity enhancement at an ultralow filler loading [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 348(15): 723-731.
- [45] Zeng X, Yao Y, Gong Z, et al. Ice-templated assembly strategy to construct 3D boron nitride nanosheet networks in polymer composites for thermal conductivity improvement [J]. *Small*, 2016, 11(46): 6205-6213.
- [46] Shen H, Cai C, Guo J, et al. Fabrication of oriented *h*-BN scaffolds for thermal interface materials [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(20): 16489-16494.
- [47] Hu J, Yun H, Yao Y, 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.
- [48] Yang J, Tang LS, Bao RY, et al. An ice-templated assembly strategy to construct graphene oxide/boron nitride hybrid porous scaffolds in phase change materials with enhanced thermal conductivity and shape stability for light-thermal-electric energy conversion [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4: 18841-18851.
- [49] Yao Y, Sun J, Zeng X, et al. Construction of 3D skeleton for polymer composites achieving a high thermal conductivity [J]. *Small*, 2018, 13(14): 1704044.
- [50] Shao L, Shi L, Li X, et al. Synergistic effect of BN and graphene nanosheets in 3D framework on the enhancement of thermal conductive properties of polymeric composites [J]. *Composites Science & Technology*, 2016, 135(27): 83-91.
- [51] Chen J, Huang X, Zhu Y, et al. Cellulose nanofiber supported 3D interconnected BN nanosheets for epoxy nanocomposites with ultrahigh thermal management capability [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 27(5): 1604754.
- [52] Hong HJ, Kwan SM, Dong SL, et al. Highly flexible and stretchable thermally conductive composite film by polyurethane supported 3D networks of boron nitride [J]. *Composites Science & Technology*, 2017, 152(10): 94-100.
- [53] Lin Z, Liu Y, Raghavan S, et al. Magnetic alignment of hexagonal boron nitride platelets in polymer matrix: toward high performance anisotropic polymer composites for electronic encapsulation [J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(15): 7633-7640.
- [54] Yuan C, Duan B, Li L, et al. Thermal conductivity of polymer-based composites with magnetic aligned hexagonal boron nitride platelets [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(23): 13000-13006.
- [55] Kim K, Ju H, Kim J. Vertical particle alignment of boron nitride and silicon carbide binary filler system for thermal conductivity enhancement [J]. *Composites Science & Technology*, 2016, 123(8): 99-105.
- [56] Yu C, Zhang J, Li Z, et al. Enhanced through-plane thermal conductivity of boron nitride/epoxy composites [J]. *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*, 2017, 98: 25-31.
- [57] Chen J, Huang X, Sun B, et al. Vertically aligned and interconnected boron nitride nanosheets for advanced flexible nanocomposite thermal interface materials [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(36): 30909-30917.