

## 引文格式:

陈申, 苏预达, 邢文奎, 等. 液态金属填充型聚合物基导热材料的研究进展 [J]. 集成技术, 2023, 12(5): 1-11.  
 Chen S, Su YD, Xing WK, et al. Advances in liquid metal-filled polymer-based thermally conductive materials [J]. Journal of Integration Technology, 2023, 12(5): 1-11.

## 液态金属填充型聚合物基导热材料的研究进展

陈 申 苏预达 邢文奎 宋成轶\*

(上海交通大学材料科学与工程学院 金属基复合材料国家重点实验室 上海 200240)

**摘要** 集成电路技术的进步不断推动着芯片向高集成度和高性能的方向发展, 随之而来的高密度热流带给芯片热管理的挑战也日益严峻。聚合物由于具有柔软的力学性能, 且易于加工, 十分适合作为电子产品中的导热材料。目前, 聚合物的导热性能较低, 向其中填充高导热填料, 制备高导热的聚合物基复合材料是实现其工业化应用的主要手段。该文综述了近年来以液态金属为填料的聚合物基导热材料的研究现状及应用。液态金属在聚合物基体中的结构分布可分为非连续分布、单向连续分布及三维连续分布。针对不同液态金属分布结构的聚合物基复合材料, 结合前人的研究工作, 该文分别介绍了热界面材料传热机理, 聚合物基液态金属的相关制备方法, 所得复合材料的导热特性以及其面临的技术瓶颈。最后, 对液态金属填充型聚合物基导热材料的未来研究方向进行了展望。

**关键词** 镓; 液态金属; 热导率; 聚合物; 复合材料

中图分类号 TB 333 文献标志码 A doi: 10.12146/j.issn.2095-3135.20221027001

## Advances in Liquid Metal-Filled Polymer-Based Thermally Conductive Materials

CHEN Shen SU Yuda XING Wenkui SONG Chengyi\*

(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, School of Materials Science and Engineering,  
Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

\*Corresponding Author: chengyi2013@sjtu.edu.cn

**Abstract** The progress on the integrated circuits promotes the development of chips towards high integration and high performance. The resulting high heat flux brings serious challenges to the thermal management of chips. Polymers are favored to be used as materials for the purpose of heat dissipation since they have the advantages of excellent mechanical properties characteristic of softness and the ease of processibility. Limited to the low intrinsic thermal conductivity of polymers, filling highly thermally conductive fillers

收稿日期: 2022-10-27 修回日期: 2023-03-03

基金项目: 国家科技部重点研发计划项目(2022YFA1203100)

作者简介: 陈申, 硕士研究生, 研究方向为热界面材料; 苏预达, 硕士研究生, 研究方向为热界面材料; 邢文奎, 博士研究生, 研究方向为热管理材料; 宋成轶(通讯作者), 博士, 副教授, 博士生导师, 研究方向为热界面材料、能量转换材料, E-mail: chengyi2013@sjtu.edu.cn。

to fabricate polymer-based composites with high thermal conductivity is the currently main approach to realize the commercial applications. This paper reviewed the advances and applications in liquid metal-filled polymer-based thermally conductive materials. Based on the previous work, the distribution of liquid metal in the polymer matrix can be classified into three classes including discontinuous distribution, unidirectional continuous distribution and three-dimensional continuous distribution. The heat transfer mechanism of thermal interface materials, polymer-based liquid metals, methods of fabrication, thermally conductive properties and technical bottleneck of these composites with different distribution of liquid metal have been introduced. At last, the outlook on the future studies on the liquid metal-filled polymer-based thermally conductive materials has also been proposed.

**Keywords** gallium; liquid metal; thermal conductivity; polymer; composites

**Funding** This work is supported by National Key Research and Development Program from Ministry of Science and Technology of China (2022YFA1203100)

## 1 引言

与金属和陶瓷等材料相比，高分子聚合物质轻、柔软且易于处理和加工，较适宜手机、电脑等便携式电子设备的热管理，是制备热界面材料、均热材料等导热材料的理想选择<sup>[1]</sup>。由于纯聚合物的导热性能较差，因此，无法直接作为导热材料。研究表明，改善聚合物内部分子排列的有序度<sup>[2-4]</sup>和增强分子链间的作用力<sup>[5-6]</sup>，虽然能有效减少声子散射，增强聚合物的导热能力，但是所需的处理方法较为复杂，难以实现商业化。目前，商业化应用中的聚合物基导热材料主要通过向聚合物基体中填充高导热填料颗粒得到<sup>[7]</sup>。

在制备填充型聚合物基导热材料时，常用的导热填料有铜、铝等金属材料<sup>[8]</sup>，氮化硅<sup>[9]</sup>、氮化硼<sup>[10]</sup>等陶瓷材料，以及石墨烯<sup>[11]</sup>等碳基材料，填料的热导率、含量、尺寸、形状、表面性质及分布情况对复合材料的热导率有较大影响<sup>[12-13]</sup>。由于这些导热填料都以固体颗粒的形式填充到聚合物基体中，因此，为获得较高的热导率，所需固体填料的体积分数通常较高。但加入过量的固体颗粒又会使复合材料整体硬化，从而丧失原有

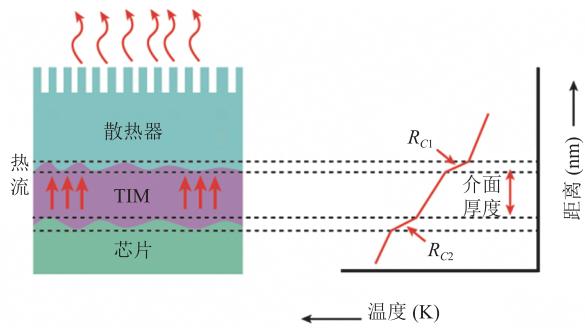
的力学性能优势。因此，导热性能的提升和力学性能的恶化这一对矛盾是限制聚合物基导热复合材料发展的主要因素，而液态金属的出现为此提供了有效的解决方案<sup>[14]</sup>。

## 2 热界面材料的传热机理

在用作热界面材料时，液态金属基导热材料和液态金属填充型聚合物基导热材料都具有较理想的前景，因此，了解热界面材料的传热机理具有重要意义。

热界面材料大多应用在大功率电子器件的散热过程中。当电子器件与散热设备相接合时，热界面材料可填充两接触面间的空气间隙，从而降低界面热阻，提高电子器件的散热性能。当热量从电子器件经热界面材料流向散热设备时，除材料本身的热阻外，电子器件基板和热界面材料之间的接触热阻也在一定程度上阻碍热量的传导。除此之外，接触热阻还出现在热界面材料内部的基体与填料之间(图1)。对于液态金属基导热材料而言，电子器件基板和热界面材料之间、材料内部填料与基体之间的热阻主要由晶格失配、缺

陷引起的电子散射导致。而对于液态金属填充型聚合物基导热材料而言, 由于电子器件基板和热界面材料之间、材料内部填料与基体之间的接触界面是金属与非金属界面, 因此, 声子和电子都可作为热传导的载体。Zhou 等<sup>[16]</sup>提出一种传热机理, 指出金属和聚合物基体之间的接触热阻取决于界面处声子-声子耦合、声子-电子耦合和电子-电子耦合过程的相对关系。此外, 在进行界面热阻预测方面, Hopkins 等<sup>[17]</sup>基于扩散失配模型, 考虑了声子非弹性散射的影响, 提出一种可以在更宽范围内测量界面热导的联合频率弥散失配模型, 该模型可在几百开尔文的温度范围内, 对多种材料进行界面热导率预测。



注: TIM 为热界面材料,  $R_{C1}$  和  $R_{C2}$  为接触热阻

图 1 热界面材料在电子器件中的散热与界面热阻原理图<sup>[15]</sup>

Fig. 1 Schematic diagram of heat dissipation and thermal resistance of thermal interface materials in electronic devices<sup>[15]</sup>

### 3 液态金属材料及其应用

镓基液态金属主要包括金属镓(Ga)、镓铟共晶合金(EGaIn)及镓铟锡合金(Galinstan), 相关的物理性质如表 1 所示。与易挥发且具有毒性

的汞(Hg)和具有放射性的铷(Rb)、铯(Cs)、钫(Fr)<sup>[20]</sup>相比, 镓基液态金属除了具有导热、导电等金属特性和室温流动性外, 还具有无毒、生物相容性好等优点, 在化学<sup>[21]</sup>、柔性电子<sup>[22]</sup>、热管理<sup>[23]</sup>、生物医疗<sup>[24]</sup>等方面具有广阔的应用前景, 是近几年科学的研究的热门材料<sup>[25]</sup>。

在热管理领域, 镓基液态金属兼具高导热和流动性的特点, 既可作为对流换热介质<sup>[26]</sup>, 也可直接作为热界面材料, 因而备受研究者关注。向镓基液态金属中混入更高导热的材料, 如铜(Cu)<sup>[27]</sup>、钨(W)<sup>[28]</sup>、金刚石<sup>[29]</sup>、改性石墨<sup>[30]</sup>等, 可获得具有更高导热的液态金属混合填料。Kong 等<sup>[28]</sup>分别向 Ga 和 Galinstan 中添加占总体积分数为 40% 的 W 粉, 所得混合填料的热导率可分别提升至  $(62 \pm 2.28) \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  和  $(57 \pm 2.08) \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。本课题组<sup>[30]</sup>使用球磨法将镀镍石墨粉和 Ga 进行球磨(图 2), 当镀镍石墨粉填料的体积分数为 17% 时, 液态金属混合填料的热导率可达  $44.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。此外, 液态金属填充型聚合物基复合材料在电磁屏蔽、柔性电子、生物医学等领域也有较好的应用前景。Yao 等<sup>[31]</sup>通过在二甲基硅氧烷(PDMS)弹性泡沫中引入镓铟合金, 获得一种兼具高热导、高电磁屏蔽效能的柔软耐用的液态金属-聚合物复合泡沫材料。Xu 等<sup>[32]</sup>用由聚乙烯醇和液态金属组成的可打印、可回收油墨制备了灵敏度高、应用广泛的柔性传感器, 为下一代环保柔性器件开辟了新方向。Wang 等<sup>[33]</sup>设计了柔软可塑的新型功能性光热转换材料镁掺杂液态金属(Mg-GaIn), 用于微创皮肤肿瘤光热疗法, 在临床癌症治疗中具有广阔的应用前景。

表 1 镓基液态金属的物理性质<sup>[18-19]</sup>

Table 1 Physical properties of gallium based liquid metals<sup>[18-19]</sup>

镓基液态金属	熔点 (°C)	密度 ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	电导率 ( $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ )	热导率 ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
Ga	29.8	5.90	$6.35 \times 10^6$	29
GaIn <sub>24.5</sub> (EGaIn)	15.4	6.25	$3.40 \times 10^6$	26~39
Ga <sub>68.5</sub> In <sub>21.5</sub> Sn <sub>10</sub> (Galinstan)	-19.0	6.44	$3.46 \times 10^6$	16~39

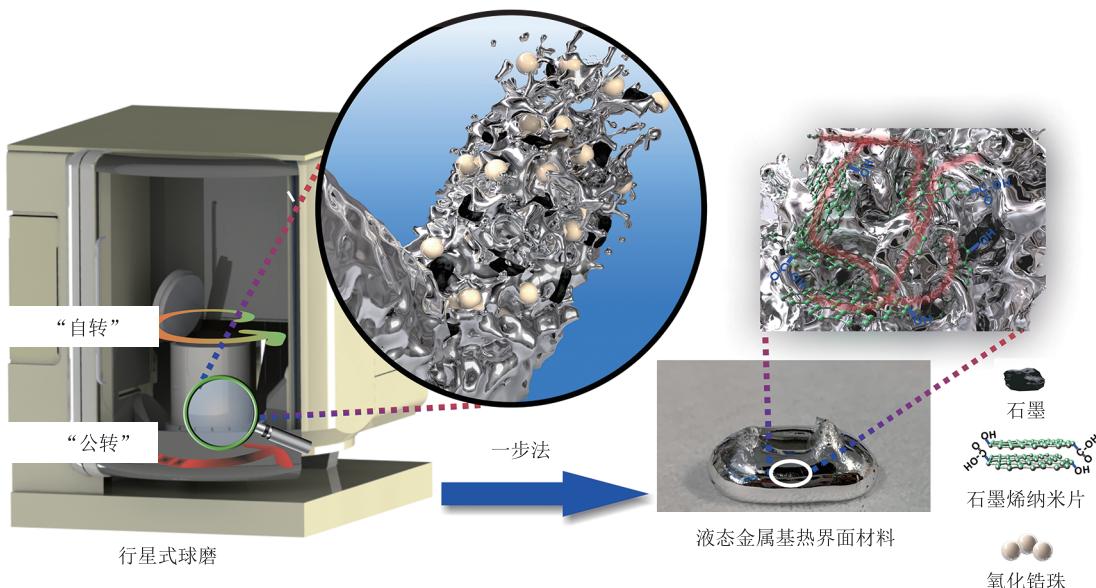


图2 一步球磨制备液态金属混合填料<sup>[30]</sup>

Fig. 2 Schematic illustration that shows the preparation of the liquid metal hybrid filler by one-step ball milling<sup>[30]</sup>

#### 4 液态金属填充型聚合物基导热材料

镓基液态金属及其混合填料虽然具有较高的热导率，但由于其具有流动性，因此，在实际应用过程中，容易出现泄漏问题<sup>[34]</sup>。泄漏的液态金属具有导电特性，易造成电路短路，且 Ga 对 Cu、Al 等材料具有腐蚀性<sup>[35]</sup>，溢出的液态金属还容易造成器件的结构损坏，这将为电子器件系统埋下较大的安全隐患，因此，一般不直接将其作为电子器件热管理中的导热材料。为避免液态金属泄漏，通常将其包裹在聚合物基体中，制成聚合物基复合材料，利用液态金属的高导热和流动性优点，在提高导热性能的同时，使复合材料仍具有柔软的力学性能，从而解决因固体填料加入而使复合材料硬化的问题。

通过不同的制备方法可使液态金属在聚合物基体中具有不同的分布结构，进而影响复合材料的整体导热特性。液态金属在聚合物基体中的结构分布可分为非连续分布、单向连续分布及三维连续分布，不同的分布状态对所得复合材料的导热特性影响较大。

##### 4.1 非连续分布

非连续分布指液态金属在聚合物基体中呈液滴状孤立分散，液态金属滴被聚合物包裹，缺乏有效的导热路径。通常，将液态金属和未固化的聚合物（如聚二甲基硅氧烷（PDMS）、硅油等）进行机械混合，可得到该种复合材料，其通常具有各向同性的导热性能，但热导率提升有限。

2014 年，Mei 等<sup>[36]</sup>通过机械搅拌的方式将 Galinstan 和硅油混合，得到分散有液态金属滴的硅油基导热硅脂，当 Galinstan 的体积分数为 81.8% 时，Galinstan/硅油复合材料的热导率可达  $5.27 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，且可以很均匀地涂抹在金属表面。由于 Galinstan 被硅油包裹，因此，在保持复合材料呈电绝缘状态的同时，还解决了对 Al 基底的腐蚀问题。Jeong 等<sup>[37]</sup>将 Galinstan 与 PDMS 均匀混合后，得到分散有 Galinstan 液滴的 PDMS 基复合材料 Galinstan/PDMS（图 3）。当 Galinstan 的体积分数为 66.1% 时，Galinstan/PDMS 的热导率约为  $2.2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，具有较好的电绝缘性和可拉伸性。

简单机械搅拌得到的液态金属滴通常为微米

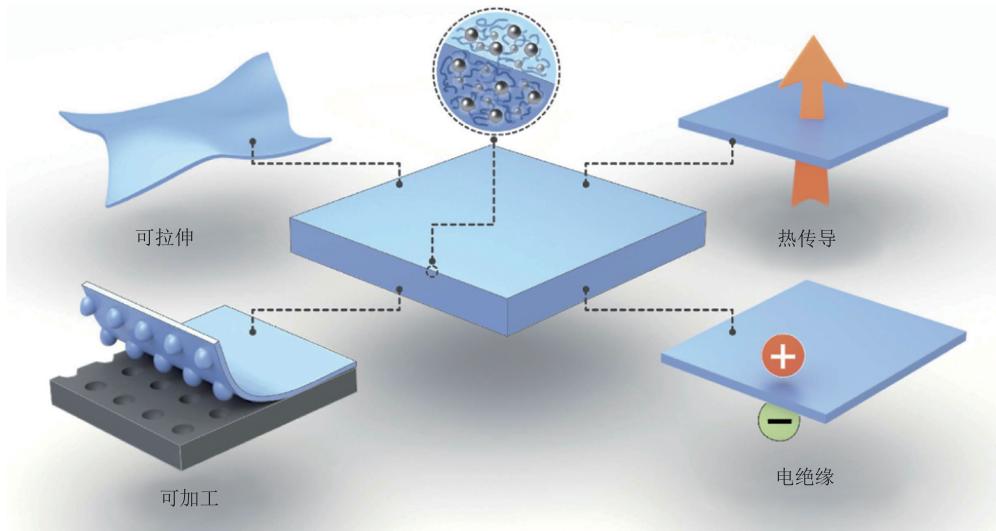


图3 机械搅拌法制备 Galinstan 液滴非连续分布的 PDMS 基复合材料示意图<sup>[37]</sup>

Fig. 3 The schematic of the preparation of PDMS-based composites with dispersed Galinstan droplets by the method of mechanically mixing<sup>[37]</sup>

级。由于液态金属与聚合物基体之间存在密度差异,因此,在制备过程中,液态金属易沉降,这使得复合材料的导热性能下降。同时,在使用过程中,液态金属滴因易破裂而有溢出风险。纳米级的液态金属滴具有较高的稳定性,不易沉降,且拉普拉斯压力较高,不易被挤破<sup>[38]</sup>。Fan 等<sup>[39]</sup>首先将 EGaIn 在乙醇中进行超声,并在其表面修饰 Span 85,以获得纳米级的液态金属滴,然后将其与硅油复合,得到分散有 EGaIn 纳米液滴的复合材料。当 EGaIn 的体积分数为 85.7% 时,该复合材料的热导率可达  $(6.73 \pm 0.04) \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,并具有较高的稳定性。

使用更高热导率的液态金属基混合填料可以进一步提升所得复合材料的热导率。Tutika 等<sup>[14]</sup>将掺杂了 Cu 颗粒的 EGaIn 混合填料与硅橡胶混合,当填料体积分数为 80% 时,复合材料的热导率可达  $(6.7 \pm 0.1) \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。而 Mei 等<sup>[36]</sup>通过同样方法制得 Galinstan/硅油复合材料,当 Galinstan 的体积分数为 81.8% 时,热导率仅为  $5.27 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

液态金属填充型聚合物基导热材料可用于修

饰其他界面材料,以降低接触面间的界面热阻。Gao 等<sup>[40]</sup>用聚多巴胺和 EGaIn 纳米胶囊共同修饰石墨烯纸,将石墨烯纸和接触面之间的接触热阻从  $46 \text{ K} \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$  降至  $15 \text{ K} \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ ,冷却效率提高了 26%,为石墨烯基热界面材料在电子冷却中的实际应用提供了可能。

通过将液态金属与聚合物进行混合的方式,制备分散有液态金属滴的聚合物基导热材料,并可通过选择聚合物种类、调控液态金属填料的含量和成分,制备能适应不同热管理需求的导热复合材料,具有较好的灵活性。Krings 等<sup>[41]</sup>将多相液态金属夹杂物嵌入高度可变形的硅弹性体中,得到轻质液态金属弹性体,该轻质液态金属弹性体在控制较高导热系数的同时,将材料密度降至  $2.34 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,可作为需要机械性能的新兴重量敏感应用领域的被动热管理的解决方案。然而,由于液态金属填料之间被聚合物阻隔,缺乏有效的传热路径,因此,热导率的提升有限。只有液态金属的体积分数较高时,才可获得较高的热导率,而过多的液态金属又会使复合材料的力学性能急剧下降<sup>[42]</sup>。因此,为在较低的液态金属体积

分数下获得较高的热导率，应合理设计液态金属在聚合物基体中的分布，避免液态金属填料的孤立分散<sup>[43]</sup>。

#### 4.2 单向连续分布

液态金属在聚合物基体中单向连续分布指液态金属具有一定取向的排列特征，在择优取向方向上，液态金属连续或准连续分布，以形成热传导路径；在垂直于连续分布的方向上，液态金属填料因被聚合物分离而难以有效导热。因而该复合材料具有各向异性的导热特性，在液态金属体积分数较小的情况下，液态金属填充型聚合物基导热材料能在某一方向上获得较高的热导率。

通过拉伸方法可使聚合物中分散的液态金属滴沿拉伸方向被拉长，因此，液态金属沿拉伸方向呈一定取向的连续分布。Bartlett 等<sup>[44]</sup>研究发现，机械混合法制备的 EGaIn/PDMS 薄膜在 EGaIn 体积分数为 50% 时热导率仅为  $1.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，对复合薄膜进行拉伸，随着拉伸应变的增加，沿拉伸方向的薄膜热导率不断增加，而垂直于拉伸方向的热导率则呈略减小的趋势。经测试，在 400% 的拉伸应变下，薄膜沿拉伸方向的热导率增至

$9.8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，此时，通过光学显微镜发现，液态金属滴因拉伸而变成沿拉伸方向排列的长条状（图 4）。在对 EGaIn 体积分数为 50% 的 EGaIn/PDMS 薄膜施加 600% 的应变后，去除外力，薄膜维持 210% 的不可恢复应变，此时，测得的沿拉伸方向的热导率仍可维持在  $4.9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

Ralphs 等<sup>[45]</sup>向 Galinstan 中添加镀 Ag 的 Ni 颗粒，由于 Ag 增加了 Ni 与液态金属之间的润湿性，因此，两者能更紧密地结合在一起。随后，将该液态金属基混合填料与硅橡胶混合，并将混合物置于磁场中，利用带有磁性的 Ni 使液态金属混合填料在磁场作用下沿磁场方向纵向排列。当填料体积分数为 50% 时，所得复合材料的热导率接近  $6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

通过抽滤方法得到的薄膜通常具有层状结构的特征。Jia 等<sup>[46]</sup>通过超声方法将 Galinstan 分散成微液滴，随后，将液态金属分散液与芳纶纤维混合后抽滤，得到复合液态金属/芳纶纤维薄膜（liquid metal/aramid nanofiber, LM/ANF）。热导率测试结果表明，LM 体积分数为 40% 的 LM/ANF 复合材料的面内热导率可达  $7.14 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，而

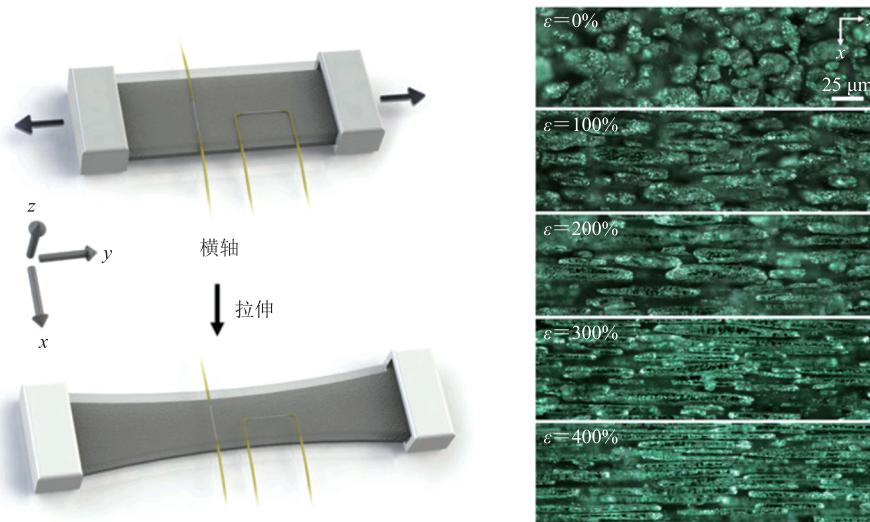


图 4 EGaIn/PDMS 复合薄膜拉伸示意图及拉伸过程中薄膜微观结构的光学显微图<sup>[44]</sup>

**Fig. 4 The schematic of stretching EGaIn/PDMS composite and the optical micrographs of the microstructures of EGaIn/PDMS composite during stretching<sup>[44]</sup>**

面外热导率约为  $1.68 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 这一各向异性的热导率测试结果与通过 SEM 表征观察到的液态金属在复合薄膜中呈层状分布的特征相符。

本质上, 拉伸、外场约束、抽滤等都是利用液态金属在聚合物中的定向排列来实现该方向上的连续分布。与非连续分布相比, 在定向排列的方向上, 热量传递更有效, 因而使用较少的液态金属就能使某一方向上的热导率显著提升。针对不同的热管理应用场合, 可选用不同的制备方法, 以实现目标方向上的导热性能强化。对于热界面材料等纵向散热场合而言, 可利用磁场约束, 使复合材料的纵向热导率提升, 而对于均热板等横向散热的应用场合来说, 可利用拉伸或抽滤的方法, 使横向热导率提升。

### 4.3 三维连续分布

液态金属在聚合物基体中的三维连续分布指在横向和纵向等多个方向上, 液态金属均呈连续分布, 在三维方向上均能提供导热通路, 因此, 所得复合材料具有各向同性的高热导率<sup>[47]</sup>。目前, 模板法是实现液态金属三维连续分布的主要制备方法, 通过所用模板的三维网络结构, 构建液态金属三维网络, 从而实现三维连续分布。

Yu 等<sup>[48]</sup>通过真空处理, 使液态金属 Ga 填充多孔糖块的孔隙, 在冷水中溶解糖块后得到 Ga 网络。随后, 向 Ga 网络中灌注 PDMS, 得到具有 Ga 网络的 PDMS 基复合材料(图 5)。当 Ga 的体积分数为 25% 时, 所得复合材料的热导率

可达  $(2.7 \pm 0.2) \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。Yao 等<sup>[31]</sup>通过糖模板法制得 PDMS 泡沫, 随后, 通过真空处理使 EGaIn 渗透到 PDMS 泡沫中, 形成 EGaIn 的体积分数为 15% 的三维网络。在 60% 的压缩应变下, 所得复合材料的面内和面外热导率分别达到  $4.25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  和  $4.05 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 显示出较好的导热性能。

通过在聚合物内部构建液态金属网络, 在复合材料内部构建三维方向上的导热通路, 可在液态金属含量较低的情况下, 同时提高面内和面外等多个方向上的热导率, 所得复合材料可适用于各种热管理场合, 具有广阔的应用前景。然而, 目前, 在聚合物基体中构建液态金属三维网络的方法均基于模板法, 由于受制于模板, 因此, 制备过程复杂耗时, 灵活性不高。未来研究应注重探索更加简单灵活的构建液态金属三维网络结构的方法, 这对实现高导热及各向同性的聚合物基导热材料的商业化具有重要意义。

## 5 技术瓶颈

目前, 液态金属虽然在很多领域都有着广阔的应用前景, 各类液态金属填充型聚合物基导热材料的优势如表 2 所示。但仍存在一些技术瓶颈, 主要体现在以下几方面。

无论是液体金属基复合材料还是液态金属填充型聚合物基导热材料, 液态金属的热导率都

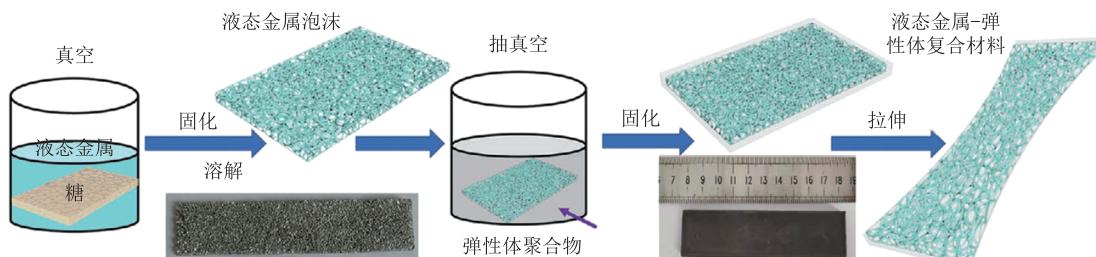


图 5 糖模板法制备具有液态金属三维网络的聚合物基复合材料的过程示意图<sup>[48]</sup>

Fig. 5 The schematic of the preparation of the polymer-based composites with liquid metal network based on the method of sugar-template<sup>[48]</sup>

表2 各类液态金属填充型聚合物基导热材料的优势总结

Table 2 Summary of advantages of various types of liquid metal filled polymer based thermal conductivity materials

聚合物	文献	液态金属填料	分布类型	热导率 ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	优势
硅油	Mei 等 <sup>[36]</sup>	Galinstan	非连续分布	5.27	电绝缘性、无腐蚀问题
PDMS	Jeong 等 <sup>[37]</sup>	Galinstan	非连续分布	2.20	电绝缘性、可拉伸性
硅油	Fan 等 <sup>[39]</sup>	EGaIn	非连续分布	6.73	高热导率、高稳定性
硅橡胶	Tutika 等 <sup>[14]</sup>	EGaIn(Cu)	非连续分布	6.70	高热导率、电绝缘性
聚多巴胺	Gao 等 <sup>[40]</sup>	EGaIn	非连续分布	4.30	低界面热阻
硅弹性体	Krings 等 <sup>[41]</sup>	EGaIn	非连续分布	1.00	低密度
PDMS	Bartlett 等 <sup>[44]</sup>	EGaIn	拉伸单向连续分布	9.80	高热导率
硅橡胶	Ralphs 等 <sup>[45]</sup>	Galinstan(Ag、Ni)	磁场控制填料纵向分布	6.00	高热导率
ANF	Jia 等 <sup>[46]</sup>	Galinstan	面内单向连续分布	7.14	面内高热导率
PDMS	Yu 等 <sup>[48]</sup>	EGaIn	三维网络	4.25	低填料含量、高热导率

待提高，需通过添加其他更高热导率的填料来优化其作为热界面材料的导热性能。目前，对于该类问题，除将铜、银等高热导率的金属材料作为填料外，该领域还有将更高热导率的金刚石作为填料的趋势。例如，Zeng 等<sup>[49]</sup>使用金刚石和碳纤维混合填料获得的液态金属基导热复合材料可以达到  $129 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  的热导率，这为该领域的研究提供了新的发展方向。

在对液态金属进行填料改性时，由于金属颗粒与液态金属的界面润湿性差，往往只有依赖氧化膜才能将填料混入基体，但这种氧化膜的热导率较低，会增大导热材料的热阻。例如，本课题组在使用铜颗粒对镓基液态金属进行共混时，需在空气中操作，以便让镓基液态金属表面生成氧化镓薄膜，从而帮助铜颗粒成功混入基体，而氧化镓的较低热导率和新引入的界面将降低材料的热导率，导致其与计算机的模拟结果有一定偏差。2022 年，Kuang 等<sup>[50]</sup>采用电偶腐蚀法，在未生成氧化膜的情况下，利用铜泡沫填料的自润湿性与液态金属直接混合，为填料与液态金属的混合提供了新思路。

除此之外，部分液态金属在与铜、铝等金属接触时会形成合金。合金的形成不仅会导致导热材料基体硬化，还会对电子器件造成腐蚀，这限

制液态金属基复合材料投入实际应用。针对此问题，目前有两个解决方向：对器件表面进行修饰和对液态金属基体进行处理。例如：Handschuh-Wang 等<sup>[51]</sup>在固体金属表面涂敷金刚石薄膜，使固体金属与液态金属稳定结合；Mei 等<sup>[36]</sup>将镓铟锡液态合金与甲基硅油混合，在保证较高热导率的前提下，减少热界面材料与固体金属间的腐蚀；Fan 等<sup>[39]</sup>使用经超声分散的改性聚合物对液态金属进行表面处理，制备了基于纳米液态金属的高稳定性热界面材料，在各个方向均表现出较高的导热性和绝缘性，以及较优的耐腐蚀性。

## 6 结语

聚合物基液态金属复合材料兼顾导热性能和力学性能，在热管理领域极具应用潜力。由于液态金属的室温流动特性为制备相关导热复合材料提供了多样的制备方法，因而可灵活调控液态金属在聚合物基体中的分布，以获得适应各种热管理应用场合的导热性能。基于目前研究中存在的问题，并结合本课题组在该领域探索的经验，未来，发展聚合物基液态金属导热复合材料应重点关注以下几个方面：(1)更利于热传导以及提高热导率的具有液态金属三维网络结构的聚合物基

复合材料的骨架设计; (2)通过对液态金属填料或聚合物的表面进行改性, 进一步降低液态金属与聚合物间的界面热阻; (3)更高热导率的液态金属基混合填料的组分设计; (4)提高复合材料的热稳定性, 以适应长时间的高温工作环境<sup>[52]</sup>; (5)提高热界面材料与器件表面的润湿性, 以减少液态金属的泵出问题; (6)更加灵活且成本控制在足以投入实际生产的制备方法等。

## 参 考 文 献

- [1] Huang CL, Qian X, Yang RG. Thermal conductivity of polymers and polymer nanocomposites [J]. Materials Science and Engineering R-Reports, 2018, 132: 1-22.
- [2] Xu YF, Kraemer D, Song B, et al. Nanostructured polymer films with metal-like thermal conductivity [J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 1771.
- [3] Singh V, Boughez TL, Weathers A, et al. High thermal conductivity of chain-oriented amorphous polythiophene [J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(5): 384-390.
- [4] Shen S, Henry A, Tong JK, et al. Polyethylene nanofibres with very high thermal conductivities [J]. Nature Nanotechnology, 2010, 5(4): 251-255.
- [5] Kim G-H, Lee D, Shanker A, et al. High thermal conductivity in amorphous polymer blends by engineered interchain interactions [J]. Nature Materials, 2015, 14(3): 295-300.
- [6] Xu YF, Wang XX, Zhou JW, et al. Molecular engineered conjugated polymer with high thermal conductivity [J]. Science Advances, 2018, 4(3): eaar3031.
- [7] Feng CP, Yang LY, Yang J, et al. Recent advances in polymer-based thermal interface materials for thermal management: a mini-review [J]. Composites Communications, 2020, 22: 100528.
- [8] Fu YX, He ZX, Mo DC, et al. Thermal conductivity enhancement with different fillers for epoxy resin adhesives [J]. Applied Thermal Engineering, 2014, 66(1-2): 493-498.
- [9] He H, Fu RL, Han YC, et al. High thermal conductive Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> particle filled epoxy composites with a novel structure [J]. Journal of Electronic Packaging, 2007, 129(4): 469-472.
- [10] Wang XW, Wu PY. Preparation of highly thermally conductive polymer composite at low filler content via a self-assembly process between polystyrene microspheres and boron nitride nanosheets [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(23): 19934-19944.
- [11] Yuan H, Wang Y, Li T, et al. Fabrication of thermally conductive and electrically insulating polymer composites with isotropic thermal conductivity by constructing a three-dimensional interconnected network [J]. Nanoscale, 2019, 11(23): 11360-11368.
- [12] Chen HY, Ginzburg VV, Yang J, et al. Thermal conductivity of polymer-based composites: fundamentals and applications [J]. Progress in Polymer Science, 2016, 59: 41-85.
- [13] 袁腾, 周显宏, 王锋, 等. 高导热率低膨胀复合型硅橡胶及导热填料研究进展 [J]. 功能材料, 2014, 45(20): 20001-20006+20011.
- [14] Yuan T, Zhou XH, Wang F, et al. Progress of high thermal conductivity and low expansion composite silicone rubber and thermally conductive filler [J]. Journal of Functional Materials, 2014, 45(20): 20001-20006+20011.
- [15] Tutika R, Zhou SH, Napolitano RE, et al. Mechanical and functional tradeoffs in multiphase liquid metal, solid particle soft composites [J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(45): 1804336.
- [16] Xing WK, Xu Y, Song CY, et al. Recent advances in thermal interface materials for thermal management of high-power electronics [J]. Nanomaterials (Basel), 2022, 12(19): 3365.
- [17] Zhou J, Li BW. The physics of heat dissipation in micro-nano-scale devices [J]. Physics, 2013, 42(2): 89-99.
- [18] Hopkins PE, Norris PM. Effects of joint vibrational

- states on thermal boundary conductance [J]. *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering*, 2007, 11(3-4): 247-257.
- [18] Wang XL, Guo R, Liu J. Liquid metal based soft robotics: materials, designs, and applications [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2019, 4(2): 1800549.
- [19] Daeneke T, Khoshmanesh K, Mahmood N, et al. Liquid metals: fundamentals and applications in chemistry [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(11): 4073-4111.
- [20] Song H, Kim T, Kang S, et al. Ga-based liquid metal micro/nanoparticles: recent advances and applications [J]. *Small*, 2020, 16(12): e1903391.
- [21] Zavabeti A, Ou JZ, Carey BJ, et al. A liquid metal reaction environment for the room-temperature synthesis of atomically thin metal oxides [J]. *Science*, 2017, 358(6361): 332-335.
- [22] Dickey MD. Stretchable and soft electronics using liquid metals [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(27): 1606425.
- [23] Wang XH, Lu CN, Rao W. Liquid metal-based thermal interface materials with a high thermal conductivity for electronic cooling and bioheat-transfer applications [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2021, 192: 116937.
- [24] Lu Y, Hu QY, Lin YL, et al. Transformable liquid-metal nanomedicine [J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 1-10.
- [25] Kalantar-Zadeh K, Tang JB, Daeneke T, et al. Emergence of liquid metals in nanotechnology [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(7): 7388-7395.
- [26] Ma KQ, Liu J. Nano liquid-metal fluid as ultimate coolant [J]. *Physics Letters A*, 2007, 361(3): 252-256.
- [27] Tang JB, Zhao X, Li J, et al. Gallium-based liquid metal amalgams: transitional-state metallic mixtures (TransM2ixes) with enhanced and tunable electrical, thermal, and mechanical properties [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(41): 35977-35987.
- [28] Kong W, Wang ZY, Wang M, et al. Oxide-mediated formation of chemically stable tungsten–liquid metal mixtures for enhanced thermal interfaces [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(44): 1904309.
- [29] Wei S, Yu ZF, Zhou LJ, et al. Investigation on enhancing the thermal conductance of gallium-based thermal interface materials using chromium-coated diamond particles [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30: 7194-7202.
- [30] Xing WK, Chen S, Wang H, et al. Construction of 3D conductive network in liquid gallium with enhanced thermal and electrical performance [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2022, 7(5): 2100970.
- [31] Yao B, Xu XW, Li H, et al. Soft liquid-metal/elastomer foam with compression-adjustable thermal conductivity and electromagnetic interference shielding [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 410(8): 128288.
- [32] Xu JY, Guo HD, Ding HY, et al. Printable and recyclable conductive ink based on a liquid metal with excellent surface wettability for flexible electronics [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(6): 7443-7452.
- [33] Wang XL, Yao WH, Guo R, et al. Soft and moldable Mg-doped liquid metal for conformable skin tumor photothermal therapy [J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2018, 7(14): e1800318.
- [34] Chen S, Deng ZS, Liu J. High performance liquid metal thermal interface materials [J]. *Nanotechnology*, 2020, 32(9): 092001.
- [35] Deng YG, Liu J. Corrosion development between liquid gallium and four typical metal substrates used in chip cooling device [J]. *Applied Physics A*, 2009, 95(3): 907-915.
- [36] Mei SF, Gao YX, Deng ZS, et al. Thermally conductive and highly electrically resistive grease through homogeneously dispersing liquid metal droplets inside methyl silicone oil [J]. *Journal of Electronic Packaging*, 2014, 136(1): 011009.
- [37] Jeong SH, Chen S, Huo JX, et al. Mechanically stretchable and electrically insulating thermal elastomer composite by liquid alloy droplet embedment [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1):

18257.

- [38] Bark H, Tan MWM, Thangavel G, et al. Deformable high loading liquid metal nanoparticles composites for thermal energy management [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(35): 2101387.
- [39] Fan P, Sun Z, Wang Y, et al. Nano liquid metal for the preparation of a thermally conductive and electrically insulating material with high stability [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(29): 16232-16242.
- [40] Gao JY, Yan QW, Tan X, et al. Surface modification using polydopamine-coated liquid metal nanocapsules for improving performance of graphene paper-based thermal interface materials [J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(5): 1236.
- [41] Krings EJ, Zhang HP, Sarin S, et al. Lightweight, thermally conductive liquid metal elastomer composite with independently controllable thermal conductivity and density [J]. *Small*, 2021, 17(52): e2104762.
- [42] Zhao LY, Liu HQ, Chen XC, et al. Liquid metal nano/micro-channels as thermal interface materials for efficient energy saving [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(39): 10611-10617.
- [43] 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.
- [44] Bartlett MD, Kazem N, Powell-Palm MJ, et al. High thermal conductivity in soft elastomers with elongated liquid metal inclusions [C] // Proceedings of the National Academy of Sciences, 2017: 2143-2148.
- [45] Ralphs M, Kong W, Wang RY, et al. Thermal conductivity enhancement of soft polymer composites through magnetically induced percolation and particle-particle contact engineering [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(6): 1801857.
- [46] Jia LC, Jin YF, Ren JW, et al. Highly thermally conductive liquid metal-based composites with superior thermostability for thermal management [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(8): 2904-2911.
- [47] Chen S, Xing WK, Wang H, et al. A bottom-up approach to generate isotropic liquid metal network in polymer-enabled 3D thermal management [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 439: 135674.
- [48] Yu DH, Liao Y, Song YC, et al. A super-stretchable liquid metal foamed elastomer for tunable control of electromagnetic waves and thermal transport [J]. *Advanced Science*, 2020, 7(12): 2000177.
- [49] Zeng CZ, Ma CF, Shen J. High thermal conductivity in diamond induced carbon fiber-liquid metal mixtures [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 238: 109902.
- [50] Kuang HL, Wu BH, Wang JY, et al. Wettability and thermal contact resistance of thermal interface material composited by gallium-based liquid metal on copper foam [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2022, 199: 123444.
- [51] Handschuh-Wang S, Wang T, Zhu LF, et al. Corrosion-resistant functional diamond coatings for reliable interfacing of liquid metals with solid metals [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(36): 40891-40900.
- [52] Wang H, Xing WK, Chen S, et al. Liquid metal composites with enhanced thermal conductivity and stability using molecular thermal linker [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(43): 2103104.