

氮化硼及其在导热复合材料中的研究进展

杜言莉¹, 王欢², 龚伟², 陶斐²

(1.核工业 203 所, 咸阳 712000; 2.西安理工大学, 西安 710048)

摘要: **目的** 从氮化硼的表面改性、取向结构、形态含量以及杂化填料等 4 个方面介绍氮化硼填充导热复合材料的基础研究进展, 为导热聚合物在电子封装领域的应用提供一定的研究思路。**方法** 通过对近年来国内外的相关文献进行分析和总结, 归纳出微/纳氮化硼的产业化制备方法以及产品性能, 并介绍微/纳氮化硼填料对聚合物基复合材料导热性能影响的研究情况。**结论** 氮化硼各方面均具有优异的性能, 可用于制备填充型高导热复合材料。

关键词: 聚合物; 氮化硼; 导热绝缘复合材料; 热导率

中图分类号: TB33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)21-0072-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.21.014

Research Progress of Boron Nitride and Its Application in Thermal Conductivity Composites

DU Yan-li¹, WANG Huan², GONG Wei², TAO Fei²

(1.Nuclear Industry 203, Xianyang 712000, China; 2.Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

ABSTRACT: This paper introduced the basic research progress of boron nitride (BN) filled thermal conductive composites from four aspects: surface modification, orientation structure, morphology and content of BN filler as well as hybrid fillers, which provided some research ideas for application of thermal conductive polymers in the field of electronic packaging. Based on analysis and summary of the related literatures at home and abroad in recent years, the industrial preparation methods and product properties of micro/nano BN were summarized. Then, the research progress of micro/nano-BN fillers on the thermal conductivity of polymer matrix composites was introduced. Then the thermal conducting mechanism of the composites was discussed. The excellent properties of BN make it possible to prepare filled high thermal conductive composites.

KEY WORDS: polymer; boron nitride; thermal conductive insulating composite; thermal conductivity

随着科学技术的不断发展,电子产品正高速向集成化、大功率化方向发展,然而这类产品在使用过程中会产生大量的热能,导致热量集聚,进而引发设备老化等问题^[1]。常规的电子封装材料一般为高分子有机材料^[2],因其优异的加工性和较低的成本而被广泛应用,但导热性差,严重影响了电器的正常运行。为确保电子设备能够长时间安全可靠的使用,需将热量不断从高温向低温传导,因此应选用介电常数小、介电损耗低、导热率高的材料用于电子产品封装^[3-4]。

通常导热材料分本征型和填充型^[5],前者通过化学合成的方式直接影响高分子的结构性能,并依靠电

子导热机制实现导热^[6];后者是将高导热填料填充到聚合物基体中,制备导热复合材料。目前,填充型导热材料应用较广,其中填料的选择很关键,部分常用金属以及陶瓷填料的导热系数见表 1。其中六方氮化硼(h-BN)因具有绝缘性好、导热系数高、热膨胀系数低、介电常数低和热稳定性好等特性^[7],常被选作导热填料来制备填充型导热绝缘复合材料。氮化硼/聚合物复合材料的导热性能受氮化硼的表面改性、取向结构、形态含量以及杂化填料等因素的影响^[8-9],文中将着重从上述 4 个影响因素介绍氮化硼/聚合物导热复合材料的研究进展。

收稿日期: 2018-06-20

作者简介: 杜言莉(1986—),男,核工业 203 所助理工程师,主要研究方向为绿色包装材料和包装印刷产业化。

1 氮化硼简介

氮化硼（BN）是由氮原子和硼原子构成的晶体，具有 4 种不同的结构形式，分别是六方 BN、菱方 BN、立方 BN 和密排六方 BN。其中六方 BN（h-BN）是石墨型结构，俗称为白色石墨^[10]。h-BN 晶体结构和石墨结构相似，每一层 B 和 N 原子经 sp² 杂化后形成 3 个 B—N 共价键，形成类石墨平面的六角网状结构，层内原子之间呈很强的共价结合（见图 1a）。此外，h-BN 能带宽隙为 5.8 eV，介电常数约为 5，击穿电压为 800 mV/m^[11]，理论导热系数可达到 2000 W/(m·K)^[12]，而实际使用的 h-BN 微米片的导热系数（λ）约 600 W/(m·K)^[13]。同时 h-BN 微片具有较大的长径比（见图 1b），导热各向异性显著，水平方向导热系数约为垂直方向的 20~30 倍^[14—15]。

表 1 部分常用金属以及陶瓷填料的导热系数
Tab.1 Thermal conductivity coefficients of some common metals and ceramic fillers

材料	$\lambda/(\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1})$
Au	315
Ag	417
Al	237
Fe	60
Cu	398
AlN	319
Al ₂ O ₃	30
SiC	270
h-BN	300~2000
Si ₃ N ₄	2~155

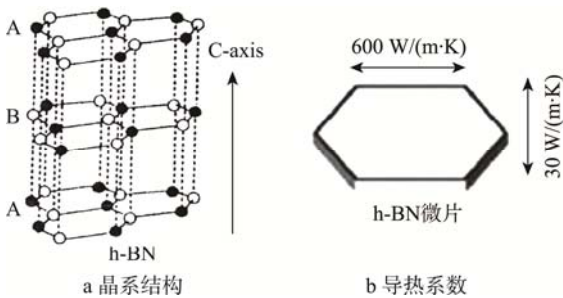


图 1 六方氮化硼结构示意图
Fig.1 Schematic diagram of h-BN structure

将微米氮化硼片层剥离可得到类似石墨烯的单层或多层氮化硼纳米片（BNNSs），BNNSs 可卷曲成纳米管（BNNTs）^[16]（见图 2）。BNNSs 和 BNNTs 具有极高的热导率（350 W/(m·K)）^[17]、优异的电绝缘性（5~6 eV 的带隙）、良好的热稳定性（可加热到 800~900 ℃）、低介电常数及介电损耗。此外，因其极高的长径比（大于 1000），一维管状和二维片状纳米材料沿轴向或面内方向具有更高的热导

率（2000 W/(m·K)）^[18]，且 BNNSs 和 BNNTs 较大的传热面积可有效降低和聚合物基体之间的界面热阻，是综合性能优越的导热绝缘填料。

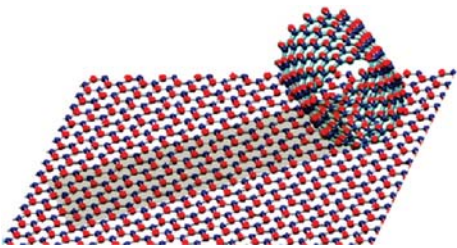


图 2 氮化硼纳米片和氮化硼纳米管模型
Fig.2 Models of boron nitride nanosheet and boron nitride nanotube

通常制备 BN 的方法有化学气相沉积法、先驱体法、水（溶剂）热法等^[19—20]。随后，可通过化学气相沉积、化学剥离、超声剥离以及球磨法等制备 BNNSs^[21]，具体产品性能及工艺特性详见表 2^[22—29]。制备方法对 BN 和 BNNSs 的粒径、晶形、纯度、密度以及产率等方面都有影响，根据实验需求选择合适的制备方法。

表 2 常用 BN/BNNSs 的制备方法以及产品特性
Tab.2 Methods and product performances for commonly prepared BN/BNNSs

制备方法	产品特性	制备工艺
化学气相沉积	BN 粒径较小、纯度较高；BNNSs 产量高、面积可控、品质高且性能好	利用气态或蒸汽态的物质在气相或气固界面上反应生成固态沉积物的技术
先驱体法	颗粒粒径较大、密度较低	经硼源和氮源结合制备固体先驱体，再经烧结制得 BN
水（溶剂）热法	粒径可达纳米级，且均匀性良好，但产率较低	采用有机溶剂作为反应介质，通过加热，创造一个高温、高压反应环境，使物质溶解并反应生成新的晶体
化学剥离法	从 h-BN 中剥离得到单层 BNNSs，但产量较小	反应物在溶液中插入至 h-BN 层间，并发生化学反应，从而得到 BNNSs
超声剥离	BNNSs 产物的片层面尺寸减小明显	直接把 h-BN 加在某种有机溶剂或水中，借助超声波的作用制备一定浓度的单层或少层 BNNSs 溶液
球磨法	产品纯度低，易产生缺陷且尺寸分布不均匀	球磨法是将尺寸较大的 h-BN 经过一段时间的机械力作用得到 BNNSs

2 氮化硼/聚合物导热绝缘复合材料研究进展

2.1 氮化硼表面改性对复合材料导热性能的影响

复合材料的热导率由导热填料和聚合物基材共同决定,但是两者的表面张力存在一定差异,相容性较差,严重影响了复合材料的热导率^[30]。填料/聚合物两相间的结合状态决定了界面处热阻大小,通常对填料粒子表面进行改性,使得填料和基材间更易形成导热通路,从而减少相界面处的热阻^[31],进而提高复合材料的热导率。由于 h-BN 在其晶面上表现出明显惰性,所以有很好的耐化学性,进而填料和基体间热阻大,难以将热流逸散。通常对导热粒子表面进行改性处理,使 h-BN 片晶边缘表面附着的氨基和羟基基团与基体表面通过化学反应相结合^[32],有利于填料与基体间的界面粘结、减少界面缺陷、形成声子传输的导热路径,从而提高复合材料的热导率^[33]。Kim^[34]等研究聚硅氮烷(PSZ)改性 BN 对环氧树脂导热性能的影响,由于填料粒子表面极性官能团 Si—O 键的双偶极作用形成的氢键增强了 BN 与基体的界面粘结性能,故在 300 ℃及 N₂ 环境下热解;当填料含量为 70% (质量分数) 时,复合材料热导率增至 3.521 W/(m·K),比未改性 BN/环氧复合材料的热导率增加了 1.35 倍。Borjas-Ramos^[35]采用超薄等离子体聚乙烯对 h-BN 纳米颗粒进行表面改性,并与 HDPE 制得导热复合材料。当改性填料含量为 8% (质量分数) 和 15% (质量分数) 时,对应的热导率比纯 HDPE 热导率分别高了 97% 和 114%。

BN 剥离出的 BNNSs/BNNTs 具有很好的力学性能,且面内热导率和面外热导率均较高^[36],目前已广泛应用于电子器件散热领域。然而, BNNSs/BNNTs 与聚合物基体间的界面相容性较差,需要对填料粒子进行表面改性,使得在填料与基体间形成更多的导热通道。Yuan^[37]等采用 2,4-甲代亚苯基二异氰酸酯(TDI)对 BNNSs 进行共价改性,极大提高了填料的分散性,在外界载荷作用下制备出高度有序排列的聚氨酯弹性体(TPU)/BNNSs 复合材料。当填料含量为 30% (质量分数) 时,复合材料的热导率高达 5.15 W/(m·K)。

目前从 h-BN 中可大规模剥离出 BNNSs, BNNSs 不仅具有较低的介电常数和介电损耗,而且对聚合物有很好的增韧作用^[38]。Wu^[39]等采用双-(γ -三乙氧基甲硅烷基丙基)-四硫化物(TESPT)改性 BNNSs (Si-BNNSs)/苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)复合弹性体。当填料的体积分数为 10.5% 时,复合弹性体的热导率比纯 SBR 提高了 253%。Lee^[40]等采用(聚)己内酯(PCL)对 BNNSs 进行改性处理得到

(PCL-g-BNNS)。当填料的质量分数为 20% 时, PCL-g-BNNS/PCL 纳米复合材料的面外和面内热导率分别为 1.10 W/(m·K) 和 1.96 W/(m·K), 相比于纯 PCL 的热导率分别提高了 5 倍和 9 倍。

2.2 氮化硼的取向结构对复合材料导热性能的影响

h-BN 具有显著的各向异性,其面内热导率远高于面外热导率,且 BN 通常在聚合物基体中随机分散,材料在热流方向上未能形成导热传输网络,因此热阻较大,进而材料的传热性不能满足电子产品散热的要求^[41]。取向与未取向材料中热流的传输模型见图 3^[42],图 3 中箭头代表热量传递的方向,圆点代表填料粒子。在输入热量相同的情况下,当导热填料在基体中随机分散时(见图 3a),导热网络相互缠绕,导致热量在材料内部沿多个方向传递;当导热粒子发生取向时(见图 3b),导热通道呈拉伸束形状,热量主要沿着取向的方向进行传递,故具有取向结构复合材料的传输热量效率更高^[43]。综上,对聚合物基体中的 h-BN 进行取向排列,充分利用 h-BN 的面内导热特性,进而提高复合材料的热导率。

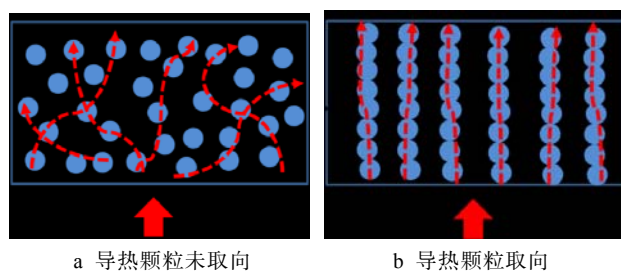


图3 导热复合材料传热模型
Fig.3 Heat transfer model of composite materials with conductive particle

常用的取向方法有刮刀法、磁场校准、振荡剪切、电磁响应及冰模板法^[44]等。由于 h-BN 具有二维片状结构,故引导沿水平面上的取向相对容易。Yu^[44]等采用刮刀切片的方法制备氮化硼/环氧复合材料,使 h-BN 微片在复合材料中垂直排列成密集堆积结构,最终获得平面热导率高达 9 W/(m·K) 的复合材料。Cho^[45]等在电场交换作用下使不同长径比的 BN 纳米粒子重排成线密集的 BN 结构(LDPBN),再与聚硅氧烷复合形成拉伸束取向结构。当填料的体积分数为 15% 时,复合材料热导率达到了 1.56 W/(m·K),比纯基体提高了 15 倍。Feng^[46]等通过对氮化硼/聚烯烃弹性体(POE)复合材料进行热压缩和机械切割处理,使 BN 薄片在基体中完全垂直排列。当 BN 的体积分数为 43.75% 时,复合材料的平面热导率高达 6.94 W/(m·K)。

相比于水平方向的取向, h-BN 获得垂直方向上的取向更困难一些。目前常用的解决办法是在 h-BN

表面涂覆磁性纳米颗粒 (Fe_3O_4), 借助外界磁场的作用诱导 h-BN 沿着水平方向或者垂直方向进行取向。Zhan^[47]等采用磁响应的方法使得导热填料 h-BN 在聚亚芳基醚腈 (PEN) 基体中取向排列。当填料的质量分数为 30% 时, 复合材料热导率达到 $0.662 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 比纯 PEN 增加了 140%。Kim^[48-49]等利用磁响应方法使 h-BN 在环氧树脂中沿垂直方向进行取向, h-BN 诱导偶极相互作用形成具有热传输通路的柱状结构。当填料含量为 30% (质量分数) 时, 导热系数达到了 $3.445 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 比填料随机分散的复合材料增加了 1.96 倍。

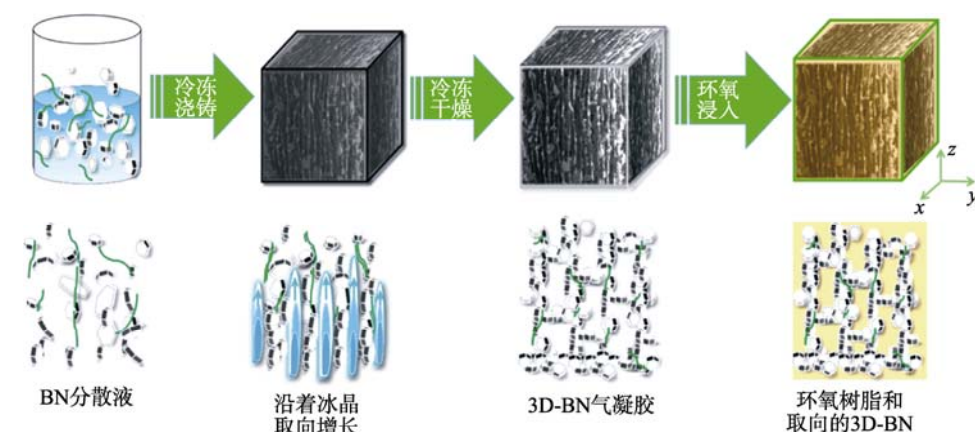


图 4 取向 3D-BN/EP 复合材料的制备

Fig.4 Fabrication procedure of the oriented 3D-BN/Epoxy composites

2.3 氮化硼形态含量对复合材料导热性能的影响

填料的形状、粒径大小也是影响复合材料热导率的重要因素^[52]。通常大粒径填料可以明显提高复合材料的导热系数, 这是因为粒子间界面接触少、热阻较小; 粒径也不能过大, 否则填料与基体之间的空隙大, 不利于导热通路的形成; 小粒径填料易被基体包覆, 导热粒子难以相互接触, 从而导致复合材料的导热系数较低^[53], 因此选用合适的粒径对提高复合材料的热导率至关重要。Wang^[54]等分别选用尺寸范围为 $5\sim 8 \mu\text{m}$, $15\sim 20 \mu\text{m}$ 和 $25\sim 30 \mu\text{m}$ 的 BN 颗粒制备了环氧复合材料。当填料的质量分数为 30% 时, 对应的导热系数分别为 1.103, 1.243, $1.476 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。Sun^[55]等采用剥离的 h-BN 薄片集聚制成 BN 微球填料, 并与环氧制备复合材料。由于剥离的 h-BN 薄片间易形成导热网络, 故截面热导率可达 $1.03 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。Ren 等^[56]分别选用球形氮化硼颗粒 (BN_p 尺寸为 $200\sim 500 \text{ nm}$) 和蝶形氮化硼片 (BN_s 宽度为 $100\sim 150 \text{ nm}$, 高度为 $3\sim 5 \text{ nm}$) 作为超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 的导热填料 (见图 5)。当导热填料的质量分数均为 50% 时, $\text{BN}_p/\text{UHMWPE}$ 复合材料热导率增加到 $1.385 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 比 $\text{BN}_s/\text{UHMWPE}$ 热导率 ($1.192 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) 高 16.2%。

冰模板法是一种通过控制制备环境得到具有取向结构材料的方法。Hu 等^[50]采用冰模板法制备了 BN 多孔骨架 (3D-BN), 冰晶在自下而上的生长过程中诱导 BN 沿着垂直方向定向排列, 除去冰晶后再与环氧基体复合 (见图 4), 3D-BN 便形成了垂直取向的导热网络。当填料的体积分数为 34% 时, 3D-BN/EP 复合材料的热导率达到了 $4.42 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

此外, 还可以采用氮化硼纤维来引导取向。Wang^[51]等制备出了排列取向的氮化硼纤维 (BNNF)/环氧树脂复合材料薄膜, 当 BNNF 的质量分数为 2% 时, 复合材料导热系数比环氧基体高了 36.4%。

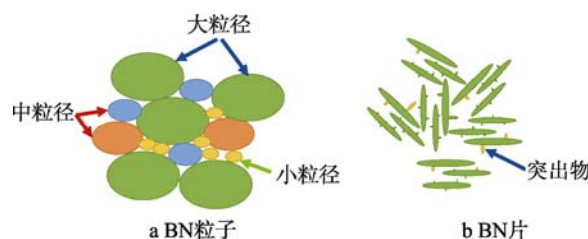


图 5 BN_p 和 BN_s 填料之间的连接示意

Fig.5 Schematic diagram of connections among BN_p and BN_s fillers

填料含量会直接影响材料内部导热网络的形成。当含量较低时, 填料易被基体包覆, 从而填料间接接触变差难以形成通路, 导致热阻较大。当填料含量达到“逾渗”阈值后, 填料不再是均匀分散, 而是形成链状或网状的导热链形态, 从而形成导热通路^[57]。当填料含量过高时, 填料粒子易聚集, 不利于热量传输, 且会导致复合材料的力学性能下降, 因此选用合适的填料含量对提高复合材料的热导率至关重要^[58]。Gu^[59]等通过改变聚甲基乙烯基硅氧烷橡胶 (VMQ) 中 h-BN 的含量发现, 随着填料含量的增加复合材料热导率不断增加, 当 h-BN 的质量分数为 40% 时导热系数和热扩散系数分别提高到了 $1.110 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $1.174 \text{ mm}^2/\text{s}$, 相比于纯的 VMQ 分别提高了 6 倍和 9

倍。Liao^[60]等发现在 h-BN/MVQ(甲基乙烯基硅橡胶)复合材料中,当 h-BN 的质量分数为 50%时,复合材料热导率达到了 1.13 W/(m·K),比纯 MVQ 的热导率高 5 倍多。

2.4 杂化填料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较为有限,使用不同的导热填料进行杂化,通过粒子间的协同效应可进一步提高热导率^[61]。其中杂化材料是指含有 2 种及以上纳米或者分子水平成分的复合材料,且内部较均匀,相比混合材料具有新的特性^[62]。Ren 等^[63]将氮化硼和多壁碳纳米管(MWCNT)进行混合杂化形成相互缠结的网络结构,通过 2 种填料间的协同作用提高 UHMWPE 材料的导热性能。当杂化填料的质量分数为 50%时,复合材料热导率达到 1.794 W/(m·K),比 BNs/UHMWPE 的热导率提高了 7%。Yang^[64]以二维 h-BN 和三维纳米金刚石为杂化填料制备了导热绝缘复合材料。当杂化填料的质量分数为 30%,即氮化硼和纳米金刚石的质量比为 9:1 时,复合材料的热导率高达 0.596 W/(m·K),比纯基体的热导率高出 3.5 倍。Li^[65]等将 BN 和 Al₂O₃ 混合与聚对羟基苯甲酸酯(PHB)制备了复合材料。当 BN:Al₂O₃ 质量比为 43:7,即混合填料的质量分数为 50%时,BN/Al₂O₃/PHB 复合材料的热导率达到了 1.79 W/(m·K),比纯的 PHB 提高了 590%。

若将杂化填料与填料在基体中的取向分布结合起来制备导热复合材料,将大幅提高材料的导热性能^[66]。Che^[67]等采用此方法,通过熔融共混和热轧的方法制备取向排列的高密度聚乙烯(HDPE)/氮化硼(BN)/碳纳米管(CNT)三元复合材料。当 CNT 的质量分数为 3%时,BN 质量分数分别为 5%、25%的 BN/CNT/HDPE 热导率相比纯 HDPE 分别增加了 350%和 600%。由此可知,填料在基体中的取向分布和杂化填料含量对复合材料的导热性能具有重要影响。此外,Su^[68]等制备了 h-BN/氨基碳纳米管(CNT-NH₂)/脂环族环氧树脂(CER)复合材料,由于填料间的协同作用以及填料在基体中的取向分布,因此复合材料面内和面外热导率分别为 1.09 W/(m·K)和 1.76 W/(m·K)。

3 结语

由于氮化硼独特的物理化学性质,使其具有优异的导热性和绝缘性,有利于氮化硼/聚合物导热复合材料的制备,可应用于电子产品的封装技术中,确保电器设备安全、稳定的运行。目前还存在许多问题要解决,例如对 h-BN 表面进行改性非常困难,仍缺乏简单、绿色化、低成本、高效的改性方法。此外,h-BN 剥离效率低以及取向排列困难,这些都将是以后的重

要研究方向,因此,为解决电子器件的散热问题,针对氮化硼/聚合物导热复合材料的研究还从未停止。

参考文献:

- [1] XIA R, SUN M, YANG B, et al. Morphology, Thermal and Crystallization Properties of Polyamide-6/Boron Nitride (BN) Thermal Conductive Composites[J]. Polymer Korea, 2018, 42(2): 230—241.
- [2] BAO J, JEPPSON K, EDWARDS M, et al. Synthesis and Applications of Two-dimensional Hexagonal Boron Nitride in Electronics Manufacturing[J]. Electronic Materials Letters, 2016, 12(1): 1—16.
- [3] MOSANENZADEH S G, NAGUIB H E. Effect of Filler Arrangement and Networking of Hexagonal Boron Nitride on the Conductivity of New Thermal Management Polymeric Composites[J]. Composites Part B Engineering, 2016, 85: 24—30.
- [4] 徐建林, 王程程, 牛磊, 等. 导热绝缘复合材料的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(8): 120—123.
XU Jian-lin, WANG Cheng-cheng, NIU Lie, et al. Research Progress of Thermal Conductive Insulation Composites[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(8): 120—123.
- [5] 周文英, 丁小卫. 导热高分子材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2014.
ZHOU Wen-ying, DING Xiao-wei. Thermal Conductive Polymer Materials[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2014.
- [6] 周文英, 张亚婷. 本征型导热高分子材料[J]. 合成树脂及塑料, 2010, 27(2): 69—73.
ZHOU Wen-ying, ZHANG Ya-ting. Intrinsic Thermal Conductive Polymer Materials[J]. Synthetic Resins & Plastics, 2010, 27(2): 69—73.
- [7] HUANG X Y, JIANG P K, TANAKA T. A Review of Dielectric Polymer Composites with High Thermal Conductivity[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2011, 27(4): 8—16.
- [8] SHEN H, ZHAO N, JIAN X U. Research Progress on Boron Nitride/Polymer Thermally Conductive Composites[J]. Polymer Bulletin, 2016, 9: 27—34.
- [9] NIE S, ZHANG X, LUO J, et al. Synergistic Effect of Boron Nitride and Tetrapod-shaped Zinc Oxide Whisker Hybrid Fillers on Filler Networks in Thermal Conductive HDPE Composites[J]. Polymer Composites, 2017, 38(9): 1902—1909.
- [10] BHIMANAPATI G R, GLAVIN N R, ROBINSON J A. Chapter Three-2D Boron Nitride: Synthesis and Applications[J]. Semiconductors and Semimetals, 2016, 95: 101—147.
- [11] BRASSE G, MAINES, PIERRET A, et al. Optoelectronic Studies of Boron Nitride Nanotubes and Hexagonal Boron Nitride Crystals by Photoconductivity and Photoluminescence Spectroscopy Experiments[J].

- Physica Status Solidi, 2010, 247(11/12): 3076—3079.
- [12] FANG H, BAI S L, WONG C P. “White Graphene”——Hexagonal Boron Nitride Based Polymeric Composites and Their Application in Thermal Management[J]. Composites Communications, 2016, 2: 19—24.
- [13] LINDSAY L, BROID D A. Enhanced Thermal Conductivity and Isotope Effect in Single-layer Hexagonal Boron Nitride[J]. Physical Review B, 2011, 84(15): 3990.
- [14] LIN Z Y, 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]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(15): 7633—7640.
- [15] LINDSAY L, BROID D A. Theory of Thermal Transport in Multilayer Hexagonal Boron Nitride and Nanotubes[J]. Physical Review B, 2012, 85(3): 317—322.
- [16] GOLBERG D, BANDO Y, HUANG Y, et al. Boron Nitride Nanotubes and Nanosheets[J]. ACS Nano, 2010, 4(6): 2979—2993.
- [17] ZHI C Y, BANDO Y, TANG C C, et al. Boron Nitride Nanotubes[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2010, 70(3): 92—111.
- [18] ZHI C Y, BANDO Y, TANG C C, et al. Boron Nitride Nanotubes: Functionalization and Composites[J]. Journal Materials Chemistry, 2008, 18(33): 3900—3908.
- [19] 葛雷, 杨建, 丘泰. 六方氮化硼的制备方法研究进展[J]. 电子元件与材料, 2008, 27(6): 22—25.
GE Lei, YANG Jian, QIU Tai. Progress in Preparation of Hexagonal Boron Nitride[J]. Electronic Components and Materials, 2008, 27(6): 22—25.
- [20] 何冬青, 梁嘉鸣, 梁兵. 六方氮化硼颗粒制备方法研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(9): 92—96.
HE Dong-qing, LIANG Jia-ming, LIANG Bing. Progress in Preparation of Hexagonal BN Particles[J]. Material Review, 2015, 29(9): 92—96.
- [21] 赵迪, 柯瑞林, 邹雄, 等. 氮化硼纳米片制备方法研究进展[J]. 功能材料, 2016, 47(12): 12071—12075.
ZHAO Di, KE Rui-lin, ZOU Xiong, et al. Research Progress on Preparation Methods of Boron Nitride Nanosheets[J]. Functional Materials, 2016, 47(12): 12071—12075.
- [22] KIM K K, HSU A, JIA X, et al. Synthesis of Monolayer Hexagonal Boron Nitride on Cu Foil Using Chemical Vapor Deposition[J]. Nano Letters, 2012, 12(1): 161—166.
- [23] ZHANG C, HAO X, WU Y, et al. Synthesis of Vertically Aligned Boron Nitride Nanosheets Using CVD Method[J]. Materials Research Bulletin, 2012, 47(9): 2277—2281.
- [24] ZHOU Y, SUN R, ZHANG Z, et al. Preparation of Boron Nitride Fiber by Organic Precursor Method[J]. Results in Physics, 2016, 7: 705—709.
- [25] 张振昊, 赵晓帆, 孙海滨. 六方氮化硼合成及其对导热硅橡胶性能的影响[J]. 陶瓷学报, 2018, 39(2): 244—247.
ZHANG Zhen-hao, ZHAO Xiao-fan, SUN Hai-bin. Synthesis of Hexagonal Boron Nitride and Its Effect on Properties of Thermally Conductive Silicone Rubber[J]. Chinese Journal of Ceramics, 2018, 39(2): 244—247.
- [26] HU K P, YUAN S D, LUO Y, et al. Study Progress of Preparation Methods of Boron Nitride with High Specific Surface Area[J]. Journal of Jiangnan University, 2013, 41(1): 55—60.
- [27] MORISHITA T, OKAMOTO H. Facile Exfoliation and Noncovalent Supercritical 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.
- [28] YUAN F, JIAO W, YANG F, et al. Scalable Exfoliation for Large-size Boron Nitride Nanosheets by Low Temperature Thermal Expansion-assisted Ultrasonic Exfoliation[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(25): 6359—6368.
- [29] YAO Y, LIN Z, LI Z, et al. Large-scale Production of Two-dimensional Nanosheets[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(27): 13494—13499.
- [30] 马拯, 刘璐. 无机填料的改性及其在复合材料中的应用[J]. 装备制造技术, 2011, 29(6): 169—172.
MA Zheng, LIU Lu. Modification of Inorganic Filler and Its Application in Composite Materials[J]. Equipment Manufacturing Technology, 2011, 29(6): 169—172.
- [31] 马腾飞, 王宽, 杨洋, 等. 氮化硼表面修饰及其对氮化硼/硅橡胶复合材料热性能的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65(2): 173—177.
MA Teng-fei, WANG Kuan, YANG Yang, et al. Surface Modification of Boron Nitride and Its Effect on Thermal Properties of Boron Nitride/Silicone Rubber Composites[J]. Rubber Industry, 2018, 65(2): 173—177.
- [32] FELIX I M, PREIRA L. Thermal Conductivity of Graphene-hBN Superlattice Ribbons[J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 2737.
- [33] JANG I, SHIN K H, YANG I, et al. Enhancement of Thermal Conductivity of BN/Epoxy Composite Through Surface Modification with Silane Coupling Agents[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2017, 518: 64—72.
- [34] KIM K, JU H, KIM J. Pyrolysis Behavior of Polysilazane and Polysilazane-coated-boron Nitride for High Thermal Conductive Composite[J]. Composites

- Science & Technology, 2017, 141: 1—7.
- [35] BORJAS-RAMOS J J, RAMOS-DE-VALLE L F, NEIRA-VELAZQUEZ M G, et al. Thermal Conductivity of Nanocomposites Based in High Density Polyethylene and Surface Modified Hexagonal Boron Nitride via Cold Ethylene Plasma[J]. Plasma Chemistry & Plasma Processing, 2018, 38(2): 429—441.
- [36] YE H, LU T, XU C, et al. Liquid-phase Exfoliation of Hexagonal Boron Nitride into Boron Nitride Nanosheets in Common Organic Solvents with Hyperbranched Polyethylene as Stabilizer[J]. Macromolecular Chemistry & Physics, 2018, 219(6): 1700482.
- [37] YUAN F, JIAO W, YANG F, et al. Surface Modification and Magnetic Alignment of Hexagonal Boron Nitride Nanosheets for Highly Thermally Conductive Composites[J]. Rsc Advances, 2017, 7(69): 43380—43389.
- [38] WANG W, CHEN S J, BASQUIROTO F D S, et al. Exfoliation and Dispersion of Boron Nitride Nanosheets to Enhance Ordinary Portland Cement Paste[J]. Nanoscale, 2017, 10(3): 1004—1014.
- [39] WU X, LIU H, TANG Z H, et al. Scalable Fabrication of Thermally Conductive Elastomer/Boron Nitride Nanosheets Composites by Slurry Compounding[J]. Composites Science and Technology, 2016, 123: 179—186.
- [40] LEE J, JUNG H, YU S, et al. Boron Nitride Nanosheets (BNNs) Chemically Modified by “Grafting-from” Polymerization of Poly (Caprolactone) for Thermally Conductive Polymer Composites[J]. Chemistry an Asian Journal, 2016, 11(13): 1921—1928.
- [41] CHEN L, SUN Y Y, XU H F, et al. Analytic Modeling for the Anisotropic Thermal Conductivity of Polymer Composites Containing Aligned Hexagonal Boron Nitride[J]. Composites Science and Technology, 2016, 122: 42—49.
- [42] 许帅. BN&Fe/环氧树脂磁场取向复合材料的制备与性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
XU Shuai. Study on Preparation and Properties of BN&Fe/Epoxy Magnetic Orientation Matrix Composites[D]. Chongqing: Chongqing University, 2016.
- [43] HU J, HUANG Y, ZENG X, et al. Polymer Composite with Enhanced Thermal Conductivity and Mechanical Strength Through Orientation Manipulating of BN[J]. Composites Science & Technology, 2018, 160: 127—137.
- [44] YU C P, ZHANG J, LI Z, et al. Enhanced Through-plane Thermal Conductivity of Boron Nitride/Epoxy Composite[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 98: 25—31.
- [45] CHO H B, NAKAYAMA T, SUEMATSU H, et al. Insulating Polymer Nanocomposites with High-thermal-conduction Routes via Linear Densely Packed Boron Nitride Nanosheets[J]. Composites Science and Technology, 2016, 129: 205—213.
- [46] FENG C P, BAI L, BAO R Y, et al. Electrically Insulating POE/BN Elastomeric Composites with High Through-plane Thermal Conductivity Fabricated by Two-roll Milling and Hot Compression[J]. Advanced Composites & Hybrid Materials, 2018, 1(1): 160—167.
- [47] ZHAN Y Q, LONG Z H, WAN X Y, et al. Enhanced Dielectric Permittivity and Thermal Conductivity of Hexagonal Boron Nitride/Poly (Arylene Ether Nitrile) Composites Through Magnetic Alignment and Mussel Inspired Comodification[J]. Ceramics International, 2017, 43(15): 12109—12119.
- [48] KIM K, JU H, KIM J. Surface Modification of BN/Fe₃O₄ Hybrid Particle to Enhance Interfacial Affinity for High Thermal Conductive Material[J]. Polymer, 2016, 91: 74—80.
- [49] KIM K, KIM J. Vertical Filler Alignment of Boron Nitride/Epoxy Composite for Thermal Conductivity Enhancement via External Magnetic Field[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2016, 100: 29—36.
- [50] HU J T, HUANG Y, YAO Y M, et al. Polymer Composite with Improved Thermal Conductivity by Constructing a Hierarchically Ordered Three-dimensional Interconnected Network of BN[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(15): 13544—13553.
- [51] WANG Z, LIU J, CHENG Y, et al. Alignment of Boron Nitride Nanofibers in Epoxy Composite Films for Thermal Conductivity and Dielectric Breakdown Strength Improvement[J]. Nanomaterials, 2018, 8(4): 242.
- [52] 郝鲁阳, 温变英, 张宜鹏. 填料形状对聚酰胺 6 基复合材料导热性能的影响[J]. 中国塑料, 2017, 31(11): 35—40.
HAO Lu-yang, WEN Bian-ying, ZHANG Yi-peng. Effect of Filler Shape on Thermal Conductivity of Polyamide 6-based Composites[J]. China Plastics, 2017, 31(11): 35—40.
- [53] 周文英, 王子君, 董丽娜, 等. 聚合物/BN 导热复合材料研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2015, 32(2): 80—84.
ZHOU Wen-ying, WANG Zi-jun, DONG Li-na, et al. Research Progress of Polymer/BN Thermal Conductive Composites[J]. Synthetic Resin and Plastic, 2015, 32(2): 80—84.
- [54] WANG Z D, HUANG J L, CHEN S Y, et al. Epoxy/h-BN Composites Based on Oriented Boron Nitride Platelets with High Thermally Conductivity for Electronic Encapsulation[C]// IEEE International Workshop on Integrated Power Packaging, 2017: 1—4.
- [55] SUN J, WANG D, YAO Y, et al. Boron Nitride Microsphere/Epoxy Composites with Enhanced Thermal Conductivity[J]. High Voltage, 2017, 2(3): 147—153.
- [56] REN P G, SI X H, SUN Z F, et al. Synergistic Effect of BN and MWCNT Hybrid Fillers on Thermal Conduc-

- tivity and Thermal Stability of Ultrahigh-molecular-weight Polyethylene Composites with A Segregated Structure[J]. *Journal of Polymer Research*, 2016, 23(2): 13—21.
- [57] 孙蓉, 胡建滔, 曾小亮, 等. 一种氮化硼/环氧树脂复合材料及其制备方法: 中国, 106700427 A[P]. 2017-05-24.
- SUN Rong, HU Jian-tao, ZENG Xiao-liang, et al. Boron Nitride/Epoxy Resin Composite Material and Preparation Method: CN, 106700427 A[P]. 2017-05-24.
- [58] LEI Y, HAN Z, REN D, et al. Design of h-BN-filled Cyanate/Epoxy Thermal Conductive Composite with Stable Dielectric Properties[J]. *Macromolecular Research*, 2018, 26(7): 602—608.
- [59] GU J W, MENG X D, TANG Y S, et al. Hexagonal Boron Nitride/Polymethylvinyl Siloxane Rubber Dielectric Thermally Conductive Composites with Ideal Thermal Stabilities[J]. *Composites Part A Applied Science & Manufacturing*, 2016, 92: 27—32.
- [60] 廖治强, 张凯, 杨文彬, 等. h-BN用量对h-BN/MVQ导热绝缘复合材料性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(2): 65—70.
- LIAO Zhi-qiang, ZHANG Kai, YANG Wen-bin, et al. Effect of h-BN Dosage on the Properties of h-BN/MVQ Thermally Conductive Insulating Composites[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2016, 32(2): 65—70.
- [61] RIBEIRO H, TRIGUEIRO J P C, OWUOR P S, et al. Hybrid 2D Nanostructures for Mechanical Reinforcement and Thermal Conductivity Enhancement in Polymer Composites[J]. *Composites Science & Technology*, 2018, 159: 103—110.
- [62] 马红雷. 集成电路封装用GNPs/CNTs/HDPE导热高分子复合材料的研究[J]. *电镀与精饰*, 2018, 40(1): 5—11.
- MA Hong-lei. Research on GNPs/CNTs/HDPE Thermal Conductive Polymer Composites for IC Packaging[J]. *Plating & Finishing*, 2018, 40(1): 5—11.
- [63] REN P G, HOU S Y, REN F, et al. The Influence of Compression Molding Techniques on Thermal Conductivity of UHMWPE/BN and UHMWPE/ (BN+MWCNT) Hybrid Composites with Segregated Structure[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 90: 13—21.
- [64] 杨娜, 王农跃, 姚艳梅, 等. 氮化硼和纳米金刚石混杂填充聚酰亚胺导热复合材料的制备与表征[J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(1): 153—157.
- YANG Na, WANG Nong-yue, YAO Yan-mei, et al. Preparation and Characterization of Boron Nitride and Nanodiamond Mixed-filled Polyimide Thermal Conductive Composites[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2017, 33(1): 153—157.
- [65] LI Z L, JU D D, HAN L J, et al. Formation of More Efficient Thermally Conductive Pathways Due to the Synergistic Effect of Boron Nitride and Alumina in Poly (3-hydroxybutyrate)[J]. *Thermochimica Acta*, 2017, 652: 9—16.
- [66] KIM K, KIM J. Exfoliated Boron Nitride Nanosheet/MWCNT Hybrid Composite for Thermal Conductive Material via Epoxy Wetting[J]. *Composites Part B Engineering*, 2018, 140: 9—15.
- [67] CHE J, JING M, LIU D, et al. Largely Enhanced Thermal Conductivity of HDPE/Boron Nitride/Carbon Nanotubes Ternary Composites via Filler Network-network Synergy and Orientation[J]. *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*, 2018, 112: 32—39.
- [68] SU Z, WANG H, YE X, et al. Anisotropic Thermally Conductive Flexible Polymer Composites Filled with Hexagonal Born Nitride (h-BN) Platelets and Ammine Carbon Nanotubes (CNT-NH₂): Effects of the Filler Distribution and Orientation[J]. *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*, 2018, 109: 402—412.