

# 填充型高导热环氧树脂复合材料的研究进展

张天栋, 石壮壮, 吴加雪, 张昌海, 冯宇, 迟庆国, 李忠华, 陈庆国

(哈尔滨理工大学 电气与电子工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150080)

**摘要:** 本文从填充型环氧树脂的导热机理出发, 主要综述了不同维度无机导热填料掺杂改性环氧树脂的研究现状。基于构筑导热通路的设计思想, 重点阐述了不同维度的填料尺寸、分布取向、复合填充、表面功能化等因素对环氧树脂复合材料导热性能的改善效果, 并进行了对比分析。最后对填充型环氧树脂研究领域未来的发展做了简要展望。

**关键词:** 环氧树脂; 填料维度; 导热网络; 热导率

中图分类号: TM215 文献标志码: A 文章编号: 1009-9239(2022)03-0010-13

DOI: 10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2022.03.002

## Research Progress of Filled Epoxy Resin Composites with High Thermal Conductivity

ZHANG Tiandong, SHI Zhuangzhuang, WU Jiaxue, ZHANG Changhai,

FENG Yu, CHI Qingguo, LI Zhonghua, CHEN Qingguo

(School of Electrical and Electronic Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

**Abstract:** In this paper, the thermal conductivity mechanism of filled epoxy resins was firstly introduced, and then the research status of the modified epoxy resins doped with different dimensional inorganic thermal conductive fillers was summarized mainly. On the basis of design idea for building the thermal conductive paths, the effect of different dimensions of filler size, distribution orientation, mixed filling, surface functionalization and other factors on improving the thermal conductivity of epoxy resin composites were described emphatically, and a comparative analysis was given. Finally, a brief outlook on the future development of the filled epoxy resin research field was put forward.

**Key words:** epoxy resin; fillers dimension; heat conduction network; thermal conductivity

### 0 引言

随着电子器件不断向着轻薄化、集成化、高频化的方向发展, 其在高频下工作时单位体积产生的热量会大幅增加, 累积的热量会严重影响电子器件的运行可靠性, 成为限制电子器件工作寿命的关键因素<sup>[1]</sup>。已有研究表明, 工作温度每升高 $2^{\circ}\text{C}$ , 电子器件的运行可靠性会降低10%, 变压器绕组温度每升高 $6^{\circ}\text{C}$ , 其老化速度加倍, 预期寿命会缩减一半<sup>[2]</sup>。

此外, 三维芯片、发光二极管和智能电子产业的不断发展, 对电子器件的散热能力提出了更高要求, 开发高导热绝缘材料对改善电子器件与电力设备的热管理能力、提高其工作寿命以及运行可靠性具有重要意义<sup>[3]</sup>。

环氧树脂(EP)因具有优异的电绝缘性能、良好的热稳定性、易于加工、成本低等优点而被广泛应用于电子封装、电子线路板、发光二极管、气体绝缘管道等领域。图1给出了环氧树脂材料的性能优势及典型应用。然而, 纯环氧树脂的热导率仅为 $0.17\sim 0.23\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , 如此低的热导率难以满足现阶段高集成度、高功率密度及高频电子器件的散热要求<sup>[4]</sup>。因此, 在保持电绝缘性能的基础上提高环氧树脂材料的导热能力就显得尤为重要, 开发兼具高

收稿日期: 2021-04-10 修回日期: 2021-06-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U20A20308); 黑龙江省自然科学基金团队项目(TD2019E002)

作者简介: 张天栋(1987-), 男(汉族), 黑龙江大庆人, 副教授, 博士, 主要从事先进电工材料的研究; 通信作者: 迟庆国(1981-), 男(汉族), 山东聊城人, 教授, 主要从事绝缘材料与绝缘技术的研究。

导热性和优异电绝缘性的环氧树脂基复合绝缘材料已然成为当前绝缘材料领域的重要研究方向之一。

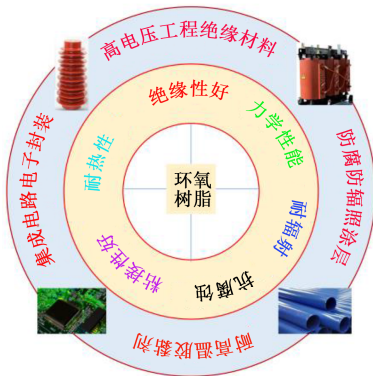


图1 环氧树脂材料的优异性能及典型应用

Fig.1 Excellent properties and typical applications of epoxy resin materials

根据研究现状可知,当前主要采用两种方法来提高环氧树脂的导热性能:一是基于分子结构调控环氧树脂导热性能的本征改性研究,即对环氧树脂分子链结构进行一系列的调控,在环氧树脂基体内部形成规整有序的液晶结构来提高其结晶度或取向度,进而提高环氧树脂材料的热导率,该方法得到的高导热环氧树脂称为本征型导热环氧树脂<sup>[5]</sup>。二是基于无机高导热填料掺杂的环氧树脂导热性能改性研究,即通过在环氧树脂材料中添加一些高导热无机微米、纳米填料,如氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氮化硼(BN)、碳纳米管(CNTs)等,结合制备工艺优化获得填充型导热环氧树脂<sup>[6]</sup>。两种方法各具特点,但相比之下后者制备工艺相对简单、成本较低、可控性强、导热效果提升显著,并且可根据工程应用的不同需求灵活调整填料的填充量,适合工业化的生产。因此,当前国内外学者在填充型环氧树脂的改性研究方面做了大量工作。本文从聚合物导热机理出发,围绕现阶段不同维度的无机导热填料对环氧树脂材料导热性能的改善情况进行综述。

## 1 填充型聚合物导热机理

包括环氧树脂在内的大多数聚合物材料热导率都很低,主要有以下3方面原因:①聚合物内部有部分甚至全部为非晶结构,对声子输运产生强烈散射,而且聚合物大多是热绝缘体,电子传热概率极低;②聚合物的分子量分布较宽且分子大小不一,导致结晶区的晶格结构不完整,影响聚合物内部热

量的传导;③聚合物在制备和保存的过程中难免会引入外部杂质和内部缺陷,由这些因素导致的热散射、杂质散射和缺陷散射在聚合物中普遍存在。这些缺陷会造成声子的平均自由行程变短,进而导致热量不能完全扩散,降低聚合物的热导率。在聚合物中添加高导热无机填料,由于无机填料颗粒规整的晶格使其声子运动的自由行程变长,减小了声子的散射效应,在填料含量达到一定阈值时,能够使热量在无机填料之间高效传递,进而提高聚合物的导热性能<sup>[1,3-4]</sup>。

导热通路模型在填充型导热聚合物材料导热性能的机理研究中被广泛采用。当填料的填充量较小时,填料在聚合物中孤立存在,导致填料之间间距较大且互相不接触,难以形成连续的导热通道。相当于填料粒子被聚合物包覆,而填料之间通过聚合物进行桥接,因此复合材料热导率的提升有限。当填料含量增大至阈值时,填料之间出现相互接触,相当于在聚合物基体中形成导热网络而提升热传递效率,此时聚合物基复合材料的热导率开始明显上升。但是当填充量继续增加时,导热网络体系会逐渐到达一个饱和状态,填料之间的相互堆积产生热阻,增加声子散射,复合材料热导率的提升又会变得缓慢。只有当填料的填充量达到某一临界值时,填料之间才会形成相对稳定的导热网络,聚合物材料会从热的绝缘体转变为热的良导体,这个转变过程称为“逾渗”。图2为填充型导热聚合物的导热性能改性示意图。

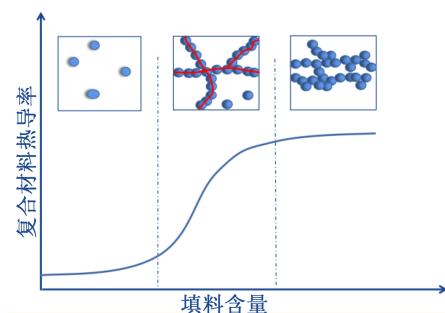


图2 填充型导热聚合物的导热性能改性示意图

Fig.2 Schematic diagram of the improved thermal conductivity of filled thermally conductive polymer

## 2 不同维度填料改性环氧树脂

针对填充型导热环氧树脂的改性主要有以下几种途径:①采用直接共混等方法在环氧树脂基体中添加高导热无机填料,通过相应的工艺制备成高

导热环氧树脂,进而提高环氧树脂材料的热导率;②制备环氧树脂/纳米无机填料复合材料,利用纳米材料独特的光、电、磁等特性来制备高导热环氧树脂,改善环氧树脂的物理性能、化学性能、生物性能,实现环氧树脂的高性能化;③采用化学途径,对导热填料进行表面功能化,改善有机/无机界面的相容性以及填料颗粒在环氧树脂基体中的分散性,进而提高环氧树脂材料的热导率;④利用电场、磁场等外力对环氧树脂基体中的各向异性填料进行定向,提高复合材料在某一方向上的热导率;⑤利用不同维度的导热填料,在复合材料内部构建二维或三维的填料空间结构,进而加强导热网络,制备多维度高导热环氧树脂复合材料。

填充型导热环氧树脂常用的填料按照几何维度大致可分为:①零维纳米填料,如氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氮化硼纳米颗粒(BNNP)等;②一维填料,如碳纤维(CF)、碳纳米管(CNTs)等;③二维填料,如氮化硼纳米片(BNNS)、石墨烯纳米片(GNPs)、黏土等;④三维填料,如三维石墨烯、三维氮化硼等。环氧树脂体系常用高导热填料的热导率如表1所示。除此之外,利用不同维度填料之间的协同作用可以制备出性能优异的复合填料,从而有效提高复合材料的热导率。在填充的过程中,填料的填充量、表面形貌、粒径、表面处理、制备方法等因素对环氧树脂基复合材料的导热性能具有显著影响。

### 2.1 零维填料掺杂环氧树脂的导热性能

零维填料泛指在三维空间中任一维度均受到约束的颗粒、团簇等。研究发现,零维填料在均匀分散时对EP导热性能的改善十分有效,但由于零维纳米颗粒的比表面积较高且易团聚,常用共价键官能团对零维填料进行表面改性使其在聚合物基体中均匀分散。陈立亚等<sup>[7]</sup>研究了偶联剂A151和PMMA功能化 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 对EP导热性能的影响。结果表明,当含量相同时,热导率由高到低依次为A151- $\text{Al}_2\text{O}_3$ /EP、PMMA-g- $\text{Al}_2\text{O}_3$ /EP、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ /EP。K KIM等<sup>[8]</sup>采用羟基化处理以及羟基化处理后改性两种不同的表面处理方法制备了BN纳米粒子,并采用环氧润湿法制备了EP复合材料,研究了BN纳米粒子、羟基化BN和KBM-403改性BN(BN-OH-403)3种填料对EP热导率的改善情况,如图3(a)所示。结果表明,羟基化BN填充的复合材料热导率最高,相对于单纯以BNNP复合的EP热导率提高了1.44倍。然而,共价化的方法可能会引起填料颗粒的结构缺

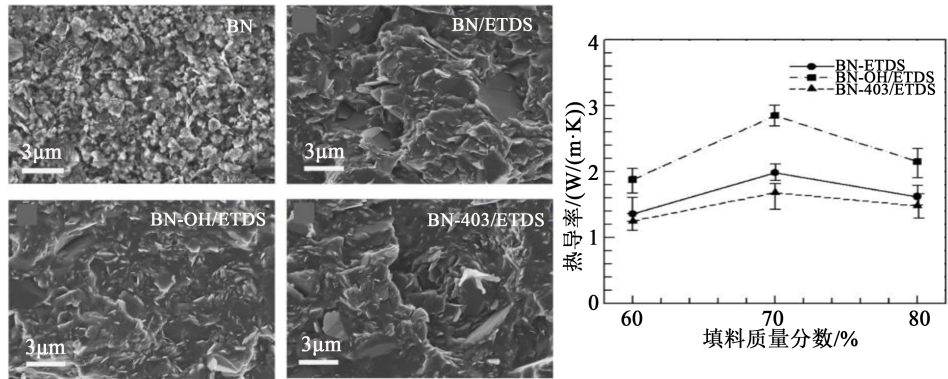
表1 典型高导热填料的热导率

Tab.1 Thermal conductivity of typical high thermal conductive fillers

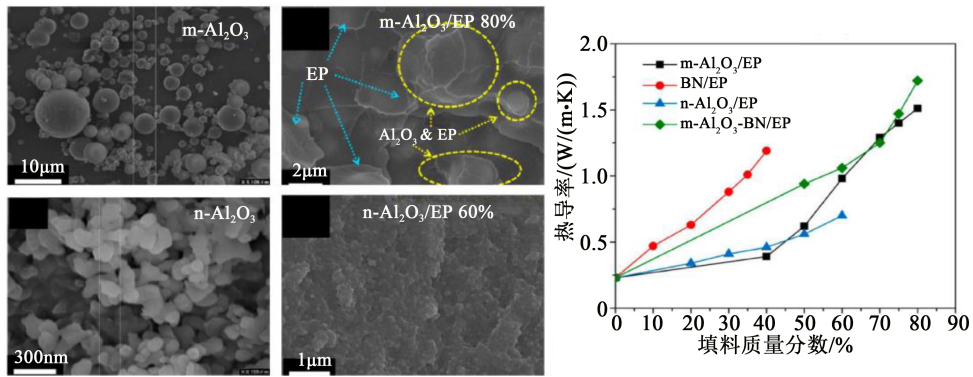
材料类型	热导率/(W/(m·K))
银(Ag)	450
铜(Cu)	483
镍(Ni)	237
氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	30~42
氧化铍(BeO)	240
氧化锌(ZnO)	60
氧化镁(MgO)	40
氮化硼(BN)	250~400
氮化铝(AlN)	150~220
氮化硅( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )	180
碳化硅(SiC)	80~120
碳纤维(CF)	10~2 000
单壁碳纳米管(SWCNT)	3 180
多壁碳纳米管(MWCNT)	3 500
炭黑(CB)	6~174
石墨烯(GR)	4 840~5 300

陷,进而损失复合材料的电绝缘性能或耐热性能,为此,HE Y M等<sup>[9]</sup>采用了非共价功能化的方法,以1-茛丁酸(PBA)分子对BNNP进行表面改性,再将PBA功能化的BNNP(f-BNNPs)与EP基体相结合得到f-BNNPs/EP复合材料。在填料质量分数为10%时,f-BNNPs/EP复合材料的热导率为1.58 W/(m·K),相对于纯EP和未经PBA处理过的BNNP制备的复合材料分别提高了7.3倍和1.5倍。该研究证实了非共价功能化策略在改善填充型高导热环氧树脂材料中的重要作用。

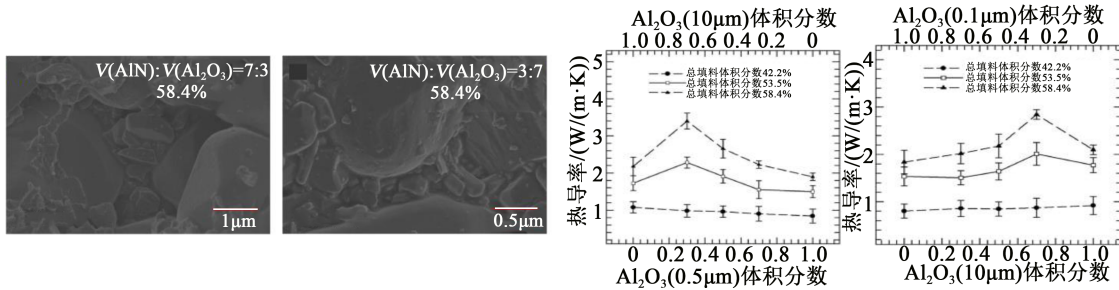
除了对零维填料进行表面处理之外,零维填料的粒径对复合材料导热性能也有影响。马振宁等<sup>[10]</sup>以BN纳米粒子为填料制备了BN/EP复合材料。测试得到填充质量分数为30%不同粒径(1、4、20  $\mu\text{m}$ )BN的BN/EP在25℃时的热导率分别为0.328、0.523、0.920 W/(m·K),相比EP分别提高了0.64倍、1.62倍、3.60倍。W LEE等<sup>[11]</sup>采用不同粒径的微米、纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒制备了m- $\text{Al}_2\text{O}_3$ /EP和n- $\text{Al}_2\text{O}_3$ /EP复



(a)BN 纳米粒子、羟基化 BN、KBM-403 改性 BN(BN-OH-403)3 种填料对 EP 热导率的改善情况



(b)不同粒径的  $m\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$  对 EP 热导率的改善情况



(c) $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 AlN 的复合填充对 EP 热导率的改善情况

图3 零维填料的调控对 EP 复合材料热导率的影响

Fig.3 The effect of 0D filler adjustment on the thermal conductivity of EP composites

合材料,如图 3(b)所示。在填料质量分数为 60% 的情况下,  $m\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{EP}$  的热导率达到  $0.98 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , 而  $n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{EP}$  的热导率仅为  $0.70 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。零维填料粒径对 EP 导热性能的影响机制主要是:①填料的粒径越小,其比表面积和表面能越大,表面能过大会使填料在基体中发生团聚现象,导致导热填料难以搭接成有效的导热网络;②粒径更小的填料在浇注和固化过程中,即使全程真空脱气,相比于大粒径填料还是会引入更多具有隔热作用的气隙和杂质,进而导致复合材料的热导率偏低。

填料复配是提升环氧树脂导热性能的另一种

有效途径。将不同种类、大小、形状的零维填料进行复合填充,能够增加导热填料之间相互接触的概率,进而形成更多更复杂的导热通路。闫懂等<sup>[12]</sup>利用有限元法分析了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  填充 EP 基体的热导率与其粒径之间的关系。结果表明,具有正态分布粒径组合的填料填充的 EP 复合材料热导率更大。这是因为小粒径填料可以进入大粒径填料的空隙之中,能够更有效地构建连续导热通路。S CHOI 等<sup>[13]</sup>以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 AlN 为填料,制备了 A( $10 \mu\text{m}$  AlN 和  $0.5 \mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、B( $0.1 \mu\text{m}$  AlN 和  $10 \mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 两种复合填充的环氧树脂复合材料,如图 3(c)所示。测试结果显

示,在填料总体积分数为58.4%、大小颗粒体积比为7:3时,A、B两体系的热导率分别达到最大值3.402 W/(m·K)和2.842 W/(m·K),这一结果要远高于单掺杂填料时的热导率。说明填料复配为填料体系各组分间带来的协同作用有效提高了复合材料的热性能,但填料体系各组分之间的最佳配比需要进

行更多的尝试,混合后的导热机理也有待进一步的探索。综上所述,零维填料的表面功能化、粒径、复合填充等因素对复合材料的热导率均会产生影响。表2列出了零维填料/环氧树脂复合材料的绝缘性能及导热性能改善情况的相关研究成果。

表2 零维填料/环氧树脂复合材料的热导率及电学参数

Tab.2 Thermal conductivity and electrical parameters of 0D fillers/EP composites

填料	填料尺寸	体积电阻率 /( $\Omega \cdot m$ )	电气强度 /(kV/mm)	相对介电常数	热导率 /(W/(m·K))	参考文献
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 60%	3 $\mu m$	$9.62 \times 10^{13}$	46.67	7.5	0.955	[1]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 75%	45 $\mu m$ 、3 $\mu m$ 之比为3:2	—	—	—	1.8	[1]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 60%, KH560 功能化	3 $\mu m$	$4.81 \times 10^{13}$	55	7	1.25	[1]
BNNP, 70%, KBM-403 功能化	—	—	—	—	2.85	[8]
BNNP, 10%, 1-萘丁酸功能化	25~85 nm	$4 \times 10^{15}$	—	—	1.58	[9]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 60%	5 $\mu m$	$7.81 \times 10^{12}$	—	—	0.98	[11]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 60%	0.19 $\mu m$	$1.1 \times 10^{13}$	—	—	0.7	[11]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +AlN, 58.4%	0.5 $\mu m$ 、10 $\mu m$ 之比为3:7	—	—	—	3.402	[13]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +AlN, 58.4%	10 $\mu m$ 、0.1 $\mu m$ 之比为7:3	—	—	—	2.842	[13]
BNNP, 5%, GPTMS 功能化	10.6 $\mu m$	—	—	—	1.5	[14]
BNNP, 21%, KH-560 功能化	7 $\mu m$	—	—	—	1.2	[15]
BNNP, 21%, KH-560 功能化	70 nm	—	—	—	0.75	[15]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +BN, 26.4%, HBP 功能化	30 nm	—	40.55	—	0.808	[16]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5%	3~5 $\mu m$	—	66	—	0.22	[17]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 20%, HBP 功能化	30 nm	—	—	—	0.4	[18]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Cu, 75%	50 $\mu m$	—	—	—	3.02	[19]

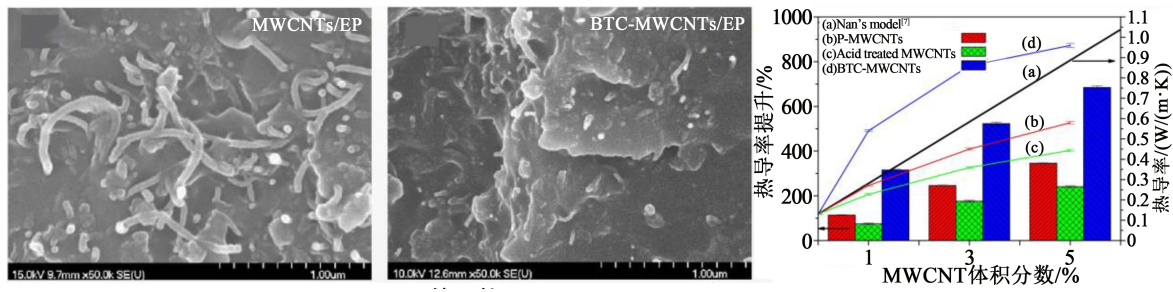
## 2.2 一维填料掺杂环氧树脂的导热性能

一维填料泛指在三维空间中有一维受到约束的填料,例如纳米管、纳米线、纳米棒等。与零维填料相比,一维填料具有较大的长径比,且各向异性。碳纳米管(CNTs)作为一维纳米材料具有极大的长径比和比表面积,同时具有良好的力学性能和高热导率,是制备高导热复合材料的理想功能材料,近年来在热界面材料、导电胶等领域应用广泛。但CNTs极易团聚,与环氧树脂基体的界面结合程度不高、在基体中分散性差,所制备的CNTs/EP复合材料在热导率改善方面远未达到预期效果<sup>[20]</sup>。为了使CNTs与环氧基体具有更好的相容性,研究人员采用

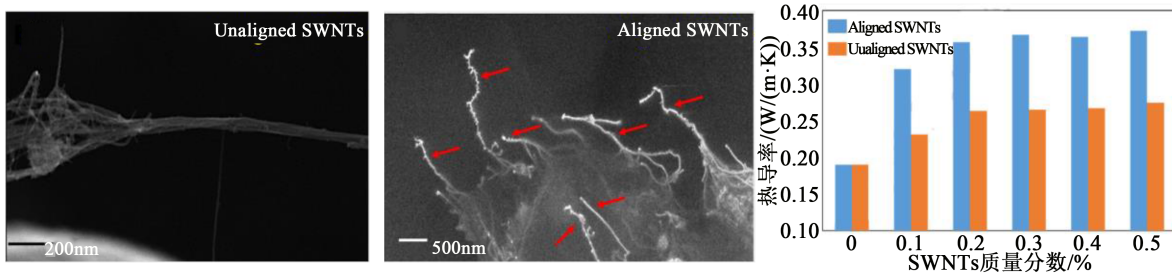
填料表面功能化的方法降低界面热阻和抑制声子散射,从而获得更高的热导率。祁蓉等<sup>[21]</sup>采用混酸(V(浓硫酸):V(浓硝酸)=3:1)对多壁碳纳米管(MW-CNT)进行羧基化处理,然后利用纳米ZnO与活性基团的共价连接制备了MWCNT/纳米ZnO,最后得到羧基化MWCNT/EP与MWCNT/纳米ZnO/EP复合材料。当填料质量分数为2%时,复合材料的热导率相对于EP分别提高了168%、177%。YANG S Y等<sup>[22]</sup>利用苯三甲酸(BTC)接枝改性MWCNTs形成刚性共价键,制备了BTC-MWCNTs/EP复合材料,如图4(a)所示,填料体积分数仅5%就可使复合材料的热导率提高684%。事实上,一维填料的表

面处理一方面可以增强填料在基体中的分散性,增大一维填料相互搭接的概率,有助于形成导热网络;另一方面经表面处理后的—维填料与聚合物基

体之间会形成较强的声子耦合,进而有效降低界面热阻,提高导热效率。



(a)BTC处理的MWCNTs对EP热导率的改善情况



(b)在磁场下定向的SWNTs对EP热导率的改善情况

图4 一维填料的调控对环氧树脂复合材料热导的影响

Fig.4 The effect of 1D filler adjustment on the thermal conductivity of epoxy resin composites

除了表面处理的因素外,在加工过程中巧妙运用特殊技术手段对—维填料进行定向处理,也可以使填料沿取向方向上实现高热导率。近年来,填充型导热聚合物各向异性高热导调控研究受到了广泛关注。目前诱导—维填料取向分布的手段主要有电场诱导<sup>[23]</sup>、磁场诱导<sup>[24]</sup>等。以磁场诱导为例,M ABDALLA等<sup>[25]</sup>采用机械剪切混合与外加磁场(9.4 T)固化的方法对固化过程中的MWCNTs/EP进行定向处理,复合材料的热导率表现出明显的各向异性,平行于纤维方向具有最高的热导率,相比于纯EP提高了71.4%。LIU M R等<sup>[26]</sup>在含表面活性剂的水溶液中成功地将Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米粒子附着在单壁碳纳米管(SWNTs)上,在磁场作用下与EP基体相结合,制备出填料定向排列的SWNTs/EP复合材料,如图4(b)所示,在填料质量分数为0.3%时达到逾渗阈值,此时热导率为0.36 W/(m·K),较纯EP提高了111.8%。D A WALTERS等<sup>[27]</sup>将包含SWNT的悬浮液置于强磁场中,诱导导热填料沿磁场取向,有效提高了热导率。但同时发现即使在强磁场下对—维填料进行定向,复合材料内部的取向程度也有限,无法有效发挥填料本身的高热导率。基于此,

目前国内对外场诱导填料定向排列的研究还比较少,但填料定向形成微观有序的结构对高导热、低填充型聚合物的研究仍具有重要意义。表3列出了环氧体系中—维填料表面处理与定向方法的相关研究成果。

### 2.3 二维填料掺杂环氧树脂的导热性能

二维填料泛指在三维空间中只有一维受到约束的填料,如超晶格、超薄膜、多层纳米膜结构等。相比于零维、—维填料而言,片状的二维填料更容易相互搭接,在较低填充量下就可在聚合物基体内部构建出完整连续的导热网络,进而有效提高聚合物的热导率。马万里等<sup>[34]</sup>采用行星共混法制备出微米BN/EP复合材料(EPM)和纳米BN/EP复合材料(EPN),结果表明,薄片状的纳米BNNS比球形的微米BN相互接触的概率更大,对EP导热性能的改善效果更好。当填充的BNNS质量分数为15%时,EPN的热导率达到0.61 W/(m·K),是纯EP热导率的3.2倍。基于二维填料的诸多优异性能,合理调控二维填料在EP基体的表面功能化、取向、尺寸等因素,设计出具有良好散热效率的复合材料研究越来越受到关注。

表3 一维填料/环氧树脂复合材料的热导率及体积电阻率

Tab.3 Thermal conductivity and volume resistivity of 1D fillers/EP composites

填料	填料尺寸	体积电阻率/( $\Omega \cdot m$ )	热导率/(W/(m·K))	参考文献
ZnO-MWCNT, 2%, 混酸处理	长度 5~10 $\mu m$ , 直径 60~100 nm	—	0.636	[21]
BTC-MWCNT, 5%	长度 1~25 $\mu m$ , 直径 10~50 nm	—	0.96	[22]
MWCNTs, 磁场 0.4 T, 1%	长度 30 $\mu m$ , 直径 35 nm	—	0.29	[25]
SWNTs, 磁场, 0.3%	—	—	0.36	[26]
GNSs, 电场, 1.05%	—	—	0.45	[27]
MWCNTs+BN, 1%	长度 1~25 $\mu m$ , 直径 10~50 nm	—	1.913	[28]
CNTs, 1.5%	—	—	1.237	[29]
CF 7.5%+ SiO <sub>2</sub> 37.5%	长度 45 $\mu m$ , 直径 7 $\mu m$	$1 \times 10^8$	1.9	[30]
APCF, 7.0%	长度 200 $\mu m$ , 直径 4~6 $\mu m$	$4 \times 10^{15}$	2.49	[9]
MPCF+BN, 20%	—	—	4.4	[31]
CF, 50%	长度 1 mm, 直径 10 $\mu m$	—	3.54	[32]
CF 27%+SiC 3%	—	—	1.226	[33]

界面通常是决定聚合物基复合材料导热性能的关键因素。通过表面功能化的方法可以提高二维填料在EP基体中的分散性,改善与EP基体之间的界面结合效果,进而提升复合材料的导热性能。目前,有共价键和非共价键两种表面功能化的方法,前者利用共价键将改性剂接枝到填料表面,后者利用填料与改性剂之间的氢键、静电引力等相互作用来提高填料与基体的相容性。研究表明BNNS表面有氨基和羟基,可用共价键功能化进行表面处理<sup>[35]</sup>。YU J H等<sup>[36]</sup>分别利用十八烷基胺(ODA)和超支化芳香聚酰胺(HBP)对BNNS进行共价和非共价的功能化,制备了BN/EP、BN-ODA/EP、BN-HBP/EP三种复合材料,复合材料的微观结构与导热性能如图5(a)所示。结果表明,HBP功能化的BN与EP基体发生化学反应,形成较强的界面结合力,使BNNS在EP基体中的分散效果最好,热导率相对于未处理过的BN/EP提升了27.5%。非共价处理的BN-ODA与EP基体之间发生了分子链缠结,也使得填料在基体中的分散和导热性能适度改善。在给定温度(100℃)下,复合材料的热导率从小到大依次为BN/EP、BN-ODA/EP、BN-HBP/EP。这说明二维填料的表面功能化特别是共价键功能化对基体与填料之间的界面相互作用有很好的改善效果,有助于进一步提升复合材料的导热性能。

与一维填料类似,二维填料也具有高度的取向性,沿取向方向的热导率远大于垂直方向的热导

率<sup>[37]</sup>。目前已有多种方法使六方氮化硼(h-BN)、石墨烯纳米片(GNPs)等二维填料在聚合物基体中取向。YU C P等<sup>[38]</sup>采用真空过滤和切片的方法制备了具有垂直取向和密集填充特性的h-BN/EP复合材料,如图5(b)所示。在填料体积分数为44%时,复合材料沿取向方向的热导率达到9 W/(m·K)。YAN H Y等<sup>[39]</sup>在300 mT弱磁场下向EP基体中加入GNPs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>混合填料并固化8 h,所得GNPs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/EP复合材料在平行和垂直磁场方向均具有高热导率,较随机分散的GNPs/EP复合材料提高了139%和41%。除此之外,剪切应力<sup>[40]</sup>、电场诱导<sup>[27,41]</sup>等方法也常用于制备具有定向排列填料的聚合物基复合材料。

二维填料的尺寸、形状、表面平整度也是影响复合材料热导率的主要因素。不同状态的二维填料在聚合物基体中的界面结合与声子散射情况不同,会导致复合材料在宏观上具有不同的热导率。CHU K等<sup>[42]</sup>对GNPs的研究表明,在EP基体负载量相同的情况下,填料表面平整度较高的GNPs/EP(f-GNP/EP)复合材料热导率均高于表面粗糙的GNPs/EP(w-GNP/EP)复合材料,如图5(c)所示。这说明二维填料的表面平整度对填料的比表面积、与聚合物基体之间的界面结合作用以及声子散射情况都有一定程度的影响。表面平整度更高的GNPs有着更高的本征热导率,在EP基体中分散得更好,对EP热导率的改善情况更出色。进一步的研究表明,在平整度指数 $\eta$ 较小的情况下,GNPs的厚度、尺

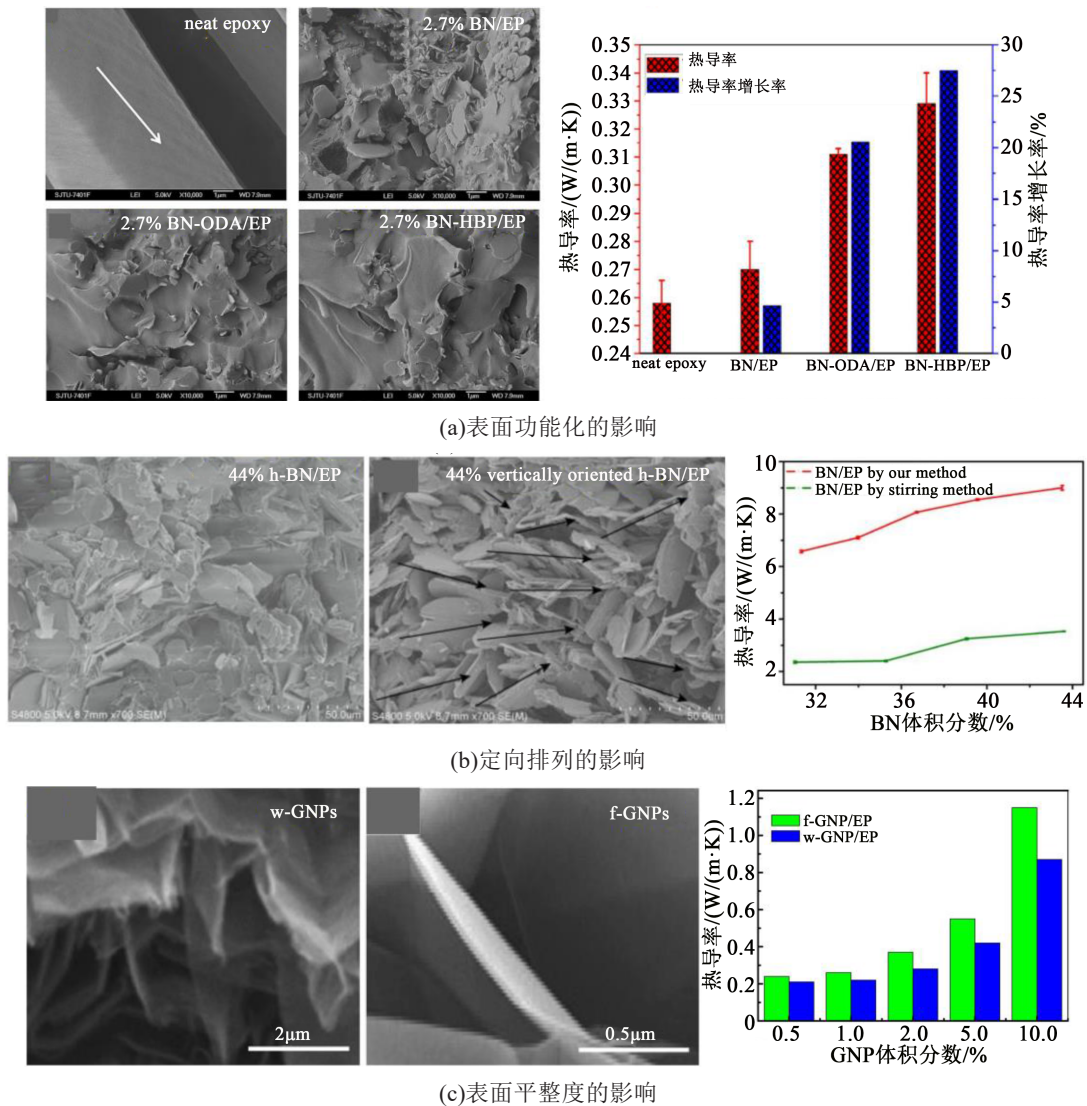


图5 二维填料的调控对环氧树脂复合材料热导率的影响

Fig.5 The effect of two-dimensional filler adjustment on the thermal conductivity of epoxy resin composites

寸以及表面处理等因素对复合材料导热性能的影响较小,在 $\eta$ 较大的情况下这些因素才会对复合体系的导热性能产生比较明显的影响。这说明对于二维填料来说,平整度指数对复合材料热导率的影响程度要高于尺寸、形状等因素带来的影响。因此,在利用二维填料在聚合物基体内部构建导热网络时要格外注意二维填料平整度对热导率的影响。

综上所述,二维填料的表面功能化、定向处理、尺寸以及表面形貌等因素对环氧树脂复合材料的热导率均有影响。表4列出了相关文献报道的二维填料/环氧树脂复合材料的热导率及电学参数。

### 2.4 三维填料的调控对环氧树脂导热性能的影响

利用填料在环氧树脂基体内部构建三维导热网络,能够有效解决简单共混带来的导热填料随机

分布、导热通路构建不完全、复合材料导热效果达不到预期等问题<sup>[37]</sup>。导热填料形成的连续三维(3D)网络,能够为声子的传输提供高速的通道,减小声子散射进而提高复合材料的传热效率。三维填料的制备方法、加工参数、混合填料等因素对最终复合材料的热导率都会产生影响。环氧树脂基体内三维导热网络的形成,最常用的方法是预先将颗粒状或片状填料组装成3D网络结构,再将聚合物填充到三维填料骨架中,使填料的3D网络结构嵌入到聚合物基体中,从而保持填料网络的整体结构。

闫蓉等<sup>[51]</sup>利用聚氨酯泡沫(PF)和纳米三聚氰胺泡沫(MF)两种3D支架结构,结合2D片状无机氮化硼填料(BNNS),采用先浸渍后热压的方法制备

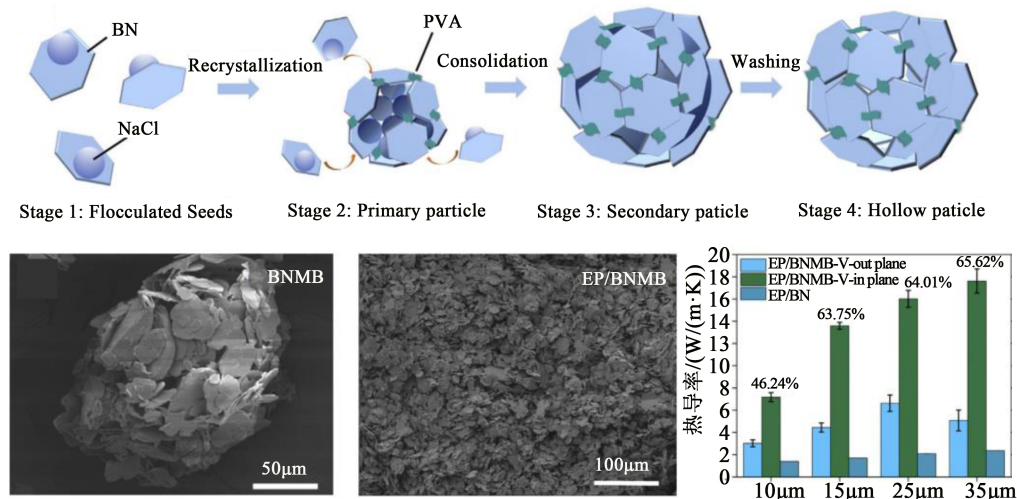
表4 二维填料/环氧树脂复合材料的热导率及电学参数

Tab.4 Thermal conductivity and electrical parameters of 2D fillers/EP composites

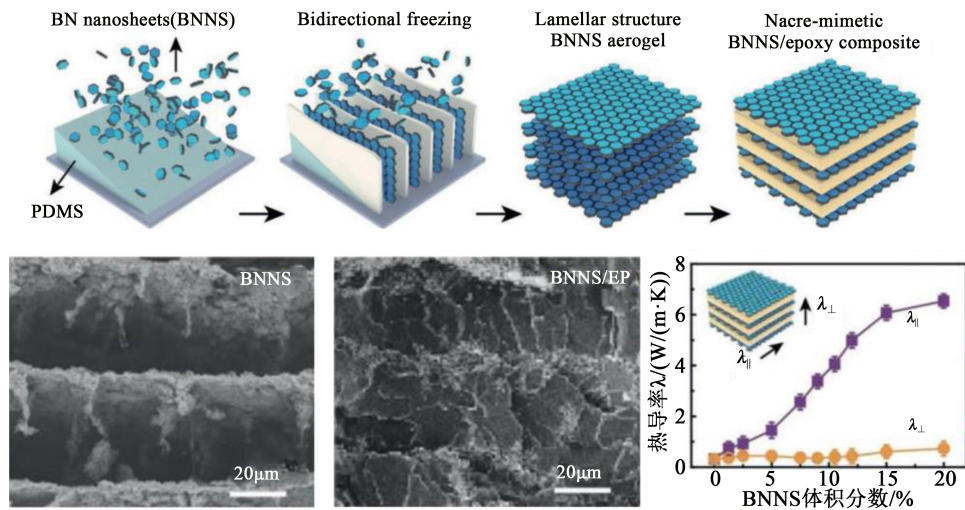
填料	填料尺寸	体积电阻率/( $\Omega \cdot m$ )	相对介电常数	热导率/(W/(m·K))	参考文献
BNNs, 15%	厚度 10 nm, 长度 100 nm	$1.0 \times 10^{10}$	4.1	0.61	[34]
BNNs, HBP 功能化, 27.5%	3 $\mu m$	—	—	0.329	[36]
GA-II/graphene, 2%	厚度 2 nm	$3.05 \times 10^5$	—	1.8	[43]
未加工 GO, 0.5%	厚度 1.5 nm	—	—	0.59	[44]
TEPA-GO, 0.5%				0.71	
h-BN-PGMA, 15%	直径 30 $\mu m$ , 厚度 200 nm	—	5.17	1.198	[45]
h-BN, APTES 改性, 30%	3~5 $\mu m$	$2.71 \times 10^{16}$	—	1.178	[46]
BNNs, APTES 改性, 40%	厚度 2~3 nm	—	—	5.86	[47]
h-BN, 44%	直径 10~30 $\mu m$	—	—	9	[38]
GNPs+Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 300 mT 处理 8 h, 1%	—	—	—	0.41	[39]
2%GNPs+50%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 纤维	直径 1~20 $\mu m$	$1 \times 10^8$	—	1.62	[48]
	厚度 5~15 nm				
GNPs, 10%	—	—	—	1.15	[42]
GNPs, 2%	直径 25 $\mu m$	—	—	0.7	[49]
GNPs, 2%	直径 5 $\mu m$	—	—	0.5	
EG, 3%	直径 10 $\mu m$	$1 \times 10^7$	10.2	0.90	[50]
GNPs, 3%	直径 10 $\mu m$	$2.85 \times 10^7$	—	0.46	
NG, 3%	直径 70 $\mu m$	$2.5 \times 10^7$	—	0.31	

出 3D-BNNS/EP 复合材料。在填料体积分数为 45%, 热压固化压缩比为 90% 时, 平行于复合材料表面方向的热导率达到 4.1 W/(m·K), 垂直于表面方向的热导率达到 3.88 W/(m·K)。XIAO C 等<sup>[52]</sup>采用盐模板法制备出氮化硼空心微球(BNMB), 如图 6(a) 所示, 以 EP 基体渗透并进一步压缩制备出 BNMB/EP 复合材料, 在填料体积分数为 65.6% 时, 复合材料面内、面外热导率分别达到 16.71 W/(m·K) 和 5.08

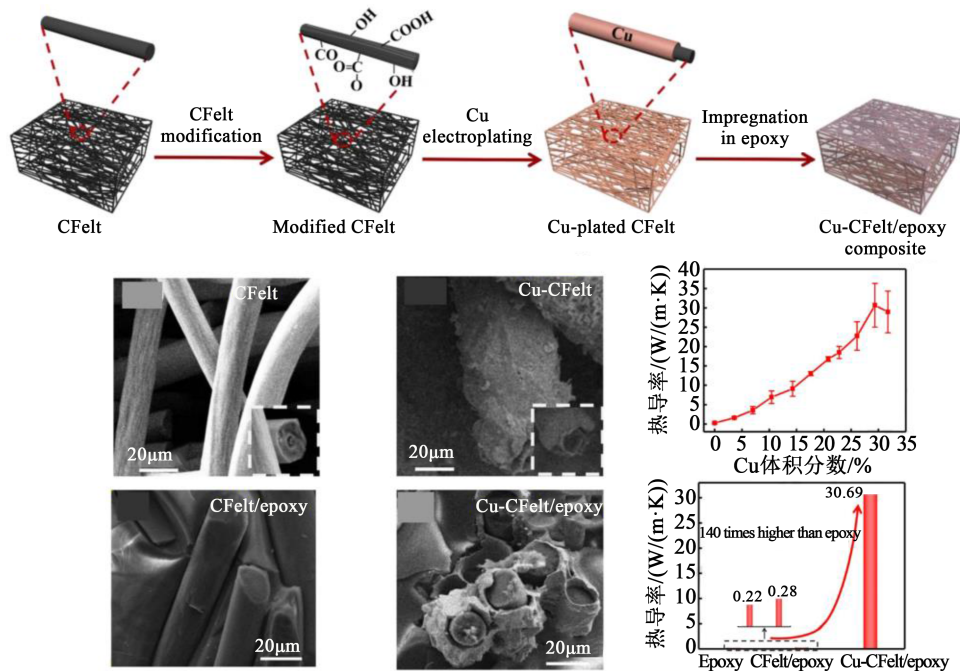
W/(m·K)。这是由于压力的作用使更多的树脂基体渗透到微球缝隙中, 高密度的 3D 导热网络有利于声子导热。除此之外, 填料之间的界面接触得到改善, 界面热阻随之降低。HAN J K 等<sup>[53]</sup>采用独特的双向冻结技术在 EP 基体中构建珍珠层模拟 3D 导热网络, 如图 6(b) 所示, 实现了填料在 EP 基体中低负载、高导热 (15% BNNS 负载下热导率达到 6.07 W/(m·K)) 的目的, 这项研究为高导热复合材料在



(a) 盐模板法制备空心氮化硼微球



(b)双向冻结技术构建导热网络



(c)利用碳骨架支撑制备3D互联Cu网络

图6 环氧树脂中3D导热网络的构建方法与热导率的改善情况

Fig. 6 Construction method of 3D thermal network in epoxy resin and improvement of thermal conductivity

电子封装领域的应用提供了新的思路。XU F等<sup>[54]</sup>以碳毡(CFelt)为3D骨架,在CFelt表面镀Cu构建3D Cu膜(Cu-Felt)作为连续导热网络,并将EP浸渍其中制备出高导热环氧复合材料,如图6(c)所示,在填充体积分数为30%时,环氧基体中3D互联的Cu网络实现了30.69 W/(m·K)的高热导率,约为EP(0.22 W/(m·K))的140倍,是CFelt/EP(0.28 W/(m·K))的110倍。该研究为制备具有大规模生产和实际应用潜力的高性能导热环氧复合材料提供了一条新的、简单的途径。

除此之外,采用CVD原位生长<sup>[55]</sup>、石墨烯焊接碳纳米管<sup>[56]</sup>、混合抽滤制备“豌豆荚”结构<sup>[57]</sup>等方法,也能够实现聚合物基体内3D导热网络的构建。同时,一些研究人员另辟蹊径,预先制备多孔聚合物基体,再向空洞内注入导热填料,同样在聚合物基体内构筑了3D导热网络,使复合材料在保留聚合物基体本身优势的同时获得了良好的导热性能<sup>[58-59]</sup>。

综上所述,在环氧基体内部形成3D网状的散热结构相比于简单的填料共混有着巨大的优势。

一方面,3D 导热网络中填料之间互相搭接,极大地抑制了填料与填料之间的界面热阻;另一方面,填料和环氧基体之间的双连续结构极大地降低了复合材料的逾渗阈值,使复合材料兼具低填充和高导热的特点,同时也很好地保留了环氧树脂基体优异

的电绝缘性能和机械加工性,在电子封装及热管理等领域展现出较大的应用前景。表5列出了相关文献报道的三维填料/环氧树脂复合材料的热导率及电学参数。

表5 三维填料/环氧树脂复合材料的热导率及电学参数

Tab.5 Thermal conductivity and electrical parameters of 3D fillers/epoxy composites

填料	3D 结构制备方法	体积电阻率 /( $\Omega \cdot m$ )	相对介 电常数	热导率 /(W/(m·K))	参考 文献
3D MF-BN, 41%, 热压比 90%	泡孔结构骨架+热压固化	—	—	透平面: 3.88; 面内: 4.1	[51]
3D BNMB, 65.6%	盐模板法	—	3.92	透平面: 5.08; 面内: 17.61	[52]
3D BNNS, 15%	双向冻结技术构建珍珠层	$2.03 \times 10^{10}$	—	6.07	[53]
3D Cu-CFelt, 29.34%	三维骨架+电镀	$1.34 \times 10^{-3}$	—	30.69	[54]
3D BNNS 气凝胶, 9.6%	冷冻干燥	$1 \times 10^{13}$	—	3.13	[60]
3D BNNS, 16%	组装四面体骨架结构	—	—	透平面: 1.15; 面内: 11.05	[61]
3D BN-rGO, 13.16%	混合 rGO	$2.9 \times 10^{10}$	—	5.05	[62]
3D BN, 24.4%	泡沫模板化	—	—	5.19	[63]
3D 网状 GFs, 15%	化学气相沉积法	—	—	4.1	[64]
3D GF 泡沫, 6.8%	模板法	—	—	8.04	[65]
3D GNPs+rGO, 0.2%	化学氧化还原法	—	—	4.6	[66]
3D GF+CFs, 20%	共混	—	—	2.21	[67]
3D GMN	折叠 Ni 网格+化学气相沉积	$8.64 \times 10^{-4}$	—	1.15	[68]
3D BNNSs+BNMSs, 30%	简单共混	$2 \times 10^{12}$	6.0	1.148	[69]
3D DF, 1.2%	真空浸渍法	—	—	2.28	[70]
3D BNNS	冰模板法	—	—	透平面 2.80, 面内 2.40	[71]

### 3 结束语

本文综述了不同维度导热填料对环氧基体导热性能的改善情况以及影响因素的研究现状。首先,对于零维填料颗粒来说,填料的表面功能化加强了填料与环氧树脂基体之间的分散性以及界面结合作用,改善了导热性能;调控零维填料粒径、填料复配填充对复合材料的导热性能都有改善作用。对于一维填料,表面功能化和定向处理等加工因素都会对复合材料的导热性能有所影响。二维填料与一维填料相类似,同样具有高度取向性和各向异性特点。一维或二维填料的取向分布处理、填料尺寸、表面平整度等因素都直接影响着环氧树脂复合材料的热导率。相比其他维度的导热填料,三维填料或者是在环氧树脂基体内合成的三维骨架结构能够为声子传输提供高速通道,极大地改善热量的传输效率,在热导率提升上显示出巨大优势。三维

填料的制备方法、加工参数等都会对环氧树脂复合材料的热导率产生影响。不同维度填料相比之下,构筑三维导热网络能够使环氧树脂的热导率得到更大幅度的提高,在较低填充量下实现高导热。但是从工程应用的角度来说,目前环氧树脂基体中三维导热网络所采用的制备工艺(如冰模板法、自组装法、凝胶注模法等)相对复杂,难以实现大规模的生产,在工业化的进程中还存在很多问题和挑战。另外,在提升环氧树脂导热性能的同时,更应关注无机填料掺杂对复合材料绝缘性的影响规律研究,开发兼具高导热与高绝缘的填充型环氧树脂。

### 参考文献:

- [1] 马万里. 环氧树脂基高导热微纳米复合绝缘材料的结构与性能研究[D]. 北京:北京交通大学,2019.
- [2] MOORE A, SHI L. Emerging challenges and materials for thermal management of electronics[J]. *Materials Today*, 2014, 17(4): 163-174.

- [3] 谢宇宁,雷华,石倩. 电子封装用导热环氧树脂基复合材料的研究进展[J]. 工程塑料应用,2018,46(12):143-147.
- [4] 韩志东,许达. 导热聚合物复合材料的研究进展[J]. 哈尔滨理工大学学报,2011,16(5):11-15.
- [5] LI Y Z, BADRINARAYANAN P, KESSLER M R. Liquid crystalline epoxy resin based on biphenyl mesogen: Thermal characterization[J]. Polymer,2013,54(12):3017-3025.
- [6] 赵斌,饶保林.  $Al_2O_3$ /环氧树脂复合材料导热性能的研究[J]. 塑料,2009,38(1):62-64.
- [7] 陈立亚,付继芳,施利毅,等. PMMA-g-氧化铝填充环氧树脂纳米复合材料的制备及性能研究[J]. 绝缘材料,2012,45(4):1-4.
- [8] KIM K, KIM J. Fabrication of thermally conductive composite with surface modified boron nitride by epoxy wetting method[J]. Ceramics International,2014,40(4):5181-5189.
- [9] HE Y M, WANG Q Q, LIU W, et al. Functionalization of boron nitride nanoparticles and their utilization in epoxy composites with enhanced thermal conductivity[J]. Physica Status Solidi(A), 2014,211(3):677-684.
- [10] 马振宁,钟博,王培侨,等. 氮化硼/环氧树脂绝缘导热材料的制备及性能表征[J]. 材料导报,2016,30(12):65-69.
- [11] LEE W, HUANG C Y, CHEN J X, et al. Enhanced thermal conductivity of epoxy composites filled with  $Al_2O_3$ /boron nitride hybrids for underfill encapsulation materials[J]. Polymers,2021,13(1):147.
- [12] 闫懂,李茂源,姜响良,等. 氧化铝填充环氧树脂复合材料的导热性能[J]. 塑料,2017,46(6):110-113.
- [13] CHOI S, KIM J. Thermal conductivity of epoxy composites with a binary-particle system of aluminum oxide and aluminum nitride fillers[J]. Composites Part B: Engineering, 2013, 51: 140-147.
- [14] CHUNG S L, LIN J S. Thermal conductivity of epoxy resin composites filled with combustion synthesized h-BN particles [J]. Molecules,2016,21(5):670.
- [15] ZHU B L, MA J, WU J, et al. Study on the properties of the epoxy-matrix composites filled with thermally conductive AlN and BN ceramic particles[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010,118(5):2754-2764.
- [16] FANG L, WU C, QIAN R, et al. Nano-micro structure of functionalized boron nitride and aluminum oxide for epoxy composites with enhanced thermal conductivity and breakdown strength[J]. RSC Advances,2014,4(40):21010.
- [17] 王旗. 微/纳米氧化铝对环氧树脂导热和电气性能的影响研究[D]. 上海:上海交通大学,2013.
- [18] YU J H, HUANG X Y, WANG L C, et al. Preparation of hyper-branched aromatic polyamide grafted nanoparticles for thermal properties reinforcement of epoxy composites[J]. Polymer Chemistry,2011,2(6):1380-1388.
- [19] 吴聪,都怡佩,沈意斌,等. 氧化铝/环氧树脂复合材料的制备及散热性能研究[J]. 化工新型材料,2018,46(8):63-66.
- [20] 马莉娜,齐暑华,程博,等. 纳米材料改性环氧树脂的研究进展[J]. 粘接,2014,35(1):75-80.
- [21] 祁蓉,王劲,张立,等. 碳纳米管-纳米ZnO改性环氧复合材料的制备与性能[J]. 材料导报,2016,30(S1):82-86.
- [22] YANG S Y, MA C C M, TENG C C, et al. Effect of functionalized carbon nanotubes on the thermal conductivity of epoxy composites[J]. Carbon,2009,48(3):592-603.
- [23] 李长青,董怀斌. 电场诱导多壁碳纳米管有序排列对多壁碳纳米管/环氧树脂复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报,2018, 35(9):2387-2396.
- [24] 王升,岳皎洁,张东伟,等. 高导热定向石墨烯/环氧树脂复合材料的研究[J]. 化工管理,2017(17):69-70.
- [25] ABDALLA M, DEAN D, THEODORE M, et al. Magnetically processed carbon nanotube/epoxy nanocomposites: Morphology, thermal, and mechanical properties[J]. Polymer,2010,51(7):1614-1620.
- [26] LIU M R, YOUNES H A, HONG H P, et al. Polymer nanocomposites with improved mechanical and thermal properties by magnetically aligned carbon nanotubes[J]. Polymer,2019,166(12): 81-87.
- [27] WALTERS D A, CASAVANT M, QIN X C, et al. In-plane-aligned membranes of carbon nanotubes[J]. Chemical Physics Letters,2001,338(1):14-20.
- [28] TENG C C, MA C C M, CHIOU K C, et al. Synergetic effect of hybrid boron nitride and multi-walled carbon nanotubes on the thermal conductivity of epoxy composites[J]. Materials Chemistry and Physics,2011,126(3):722-728.
- [29] 王登武,王芳. 环氧树脂/碳纳米管导热复合材料的制备与性能研究[J]. 中国塑料,2015,29(4):54-57.
- [30] LI H Y, JACOB K I, WONG C P. An improvement of thermal conductivity of underfill materials for flip-chip packages[J]. IEEE Transactions on Advanced Packaging,2003,26(1):25-32.
- [31] FAN B, LIU Y, HE D, et al. Enhanced thermal conductivity for mesophase pitch-based carbon fiber/modified boron nitride/epoxy composites[J]. Polymer,2017,122(28):71-76.
- [32] 赵雅薇. 片状和纤维状碳材料填充的导热复合材料的制备与研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2014.
- [33] MA A J, LI H, CHEN W, et al. Improved thermal conductivity of silicon carbide/carbon fiber/epoxy resin composites[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering,2013,52(3):295-299.
- [34] 马万里,田付强,熊雯雯,等. 环氧树脂/氮化硼微米复合材料的导热与电气绝缘性能研究[J]. 绝缘材料,2019,52(7):36-42.
- [35] TUTGUN M S, SINIRLIOGLU D, CELIK S U. Investigation of nanocomposite membranes based on crosslinked poly(vinyl alcohol)-sulfosuccinic acid ester and hexagonal boron nitride[J]. Journal of Polymer Research,2015,22(4):47.
- [36] YU J H, HUANG X Y, WU C. Interfacial modification of boron nitride nanoplatelets for epoxy composites with improved thermal properties[J]. Polymer,2012,53(2):471-480.
- [37] 赵敬棋,孟凡成,申景博,等. 导热高分子复合材料的研究进展[J]. 化学工业与工程,2020,37(3):67-73.
- [38] YU C P, ZHANG J, LI Z, et al. Enhanced through-plane thermal conductivity of boron nitride/epoxy composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,2017,98:25-31.
- [39] YAN H Y, TANG Y X, WEI L. Enhanced thermal conductivity in polymer composites with aligned graphene nanosheets[J]. Journal of Materials Science,2014,49(15):5256-5264.
- [40] PARK J G, CHENG Q F, LU J, et al. Thermal conductivity of MWCNT/epoxy composites: The effects of length, alignment and functionalization[J]. Carbon,2014,50(6):2083-2090.
- [41] ZHU Y F, MA C, ZHANG W. Alignment of multiwalled carbon nanotubes in bulk epoxy composites via electric field[J]. Journal

- of Applied Physics,2009,105(5):054319.
- [42] CHU K, LI W, DONG H. Role of graphene waviness on the thermal conductivity of graphene composites[J]. Applied Physics A, 2013,111(1):221-225.
- [43] CAO L, LIU X, NA H, et al. How a bio-based epoxy monomer enhanced the properties of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)/graphene composites[J]. Journal of Materials Chemistry A,2013,1(16):5081-5088.
- [44] SHTEIN M, NADIV R, BUZAGLO M, et al. Graphene-based hybrid composites for efficient thermal management of electronic devices[J]. ACS Applied Materials & Interfaces,2015,7(42):23725-23730.
- [45] JIANG Y, SHI X, FENG Y, et al. Enhanced thermal conductivity and ideal dielectric properties of epoxy composites containing polymer modified hexagonal boron nitride[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,2018,107:657-664.
- [46] HOU J, LI G, YANG N, et al. Preparation and characterization of surface modified boron nitride epoxy composites with enhanced thermal conductivity[J]. RSC Advances, 2014, 4(83):44282-44290.
- [47] LIU Z, LI J, LIU X. Novel functionalized BN nanosheets/epoxy composites with advanced thermal conductivity and mechanical properties[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(5):6503-6515.
- [48] ZHA J W, ZHU T X, WU Y H, et al. Tuning of thermal and dielectric properties for epoxy composites filled with electrospun alumina fibers and graphene nanoplatelets through hybridization [J]. Journal of Materials Chemistry C,2015,3(27):7195-7202.
- [49] CHATTERJEE S, NAFEZAREFI F, TAI N H, et al. Size and synergy effects of nanofiller hybrids including graphene nanoplatelets and carbon nanotubes in mechanical properties of epoxy composites[J]. Carbon,2012,50(15):5380-5386.
- [50] CORCIONE C E, MAFFEZZOLI A. Transport properties of graphite/epoxy composites: Thermal, permeability and dielectric characterization[J]. Polymer Testing,2013,32(5):880-888.
- [51] 闫蓉,张玲,李春忠. 泡沫骨架构筑3D-BN/环氧树脂复合材料的制备和研究[J]. 高分子学报,2019,50(11):1202-1210.
- [52] XIAO C, TANG Y, CHEN L, et al. Preparation of highly thermally conductive epoxy resin composites via hollow boron nitride microbeads with segregated structure[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,2019,121:330-340.
- [53] HAN J K, DU G L, GAO W W, et al. An anisotropically high thermal conductive boron nitride/epoxy composite based on nacre-mimetic 3D network[J]. Advanced Functional Materials, 2019,29(13):1900412.
- [54] XU F, CUI Y X, BAO D, et al. A 3D interconnected cu network supported by carbon felt skeleton for highly thermally conductive epoxy composites[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 388:124287.
- [55] DAI W, LV L, LU J, et al. A paper-like inorganic thermal interface material composed of hierarchically structured graphene/silicon carbide nanorods[J]. ACS Nano,2019,13(2):1547-1554.
- [56] ZHANG F, FENG Y Y, QIN M M, et al. Stress-sensitive thermally conductive elastic nanocomposite based on interconnected graphite-welded carbon nanotube sponges[J]. Carbon,2019,145:378-388.
- [57] CHEN Y P, XIAO H, LIAO M Z, et al. Constructing a “pea-pod-like” alumina-graphene binary architecture for enhancing thermal conductivity of epoxy composite[J]. Chemical Engineering Journal,2020,381(1):122690.
- [58] SONG S Q, WANG J Y, LIU C, et al. A facile route to fabricate thermally conductive and electrically insulating polymer composites with 3D interconnected graphene at an ultralow filler loading[J]. Nanoscale,2019,11(32):15234-15244.
- [59] WU Y M, YE K, LIU Z D, et al. Cotton candy-templated fabrication of three-dimensional ceramic pathway within polymer composite for thermal conductivity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces,2019,11(47):44700-44707.
- [60] CHEN J, HUANG X Y, ZHU Y K, et al. Cellulose nanofiber supported 3D interconnected BN nanosheets for epoxy nanocomposites with ultrahigh thermal management capability[J]. Advanced Functional Materials,2017,27(5):1604754.
- [61] HONG H, JUNG Y H, LEE J S, et al. Anisotropic thermal conductive composite by the guided assembly of boron nitride nanosheets for flexible and stretchable electronics[J]. Advanced Functional Materials,2019,29(37):1902575.
- [62] YAO Y M, SUN J J, ZENG X L, et al. Construction of 3D skeleton for polymer composites achieving a high thermal conductivity[J]. Small,2018,14(13):1704044.
- [63] TIAN Z L, SUN J J, WANG S G, et al. A thermal interface material based on foam-templated three-dimensional hierarchical porous boron nitride[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(36):17540-17547.
- [64] 孙云飞,陶重彝,班建民,等. 三维网状石墨烯/环氧树脂热界面复合材料的制备和热性能[J]. 复合材料学报,2017,34(6):1199-1204.
- [65] LIU Z D, CHEN Y P, LI Y F, et al. Graphene foam-embedded epoxy composites with significant thermal conductivity enhancement[J]. Nanoscale,2019,11(38):17600-17606.
- [66] 张振宇,余浩刚,唐波. 两种石墨烯修饰的复合热界面材料的制备及热性能研究[J]. 热科学与技术,2019,18(4):266-271.
- [67] HUANG S Y, JI Y Q, WEN H R, et al. Three-dimensional graphene foam and carbon fibers reinforced epoxy resin composites with enhanced thermal conductivity[C]//2016 China Semiconductor Technology International Conference. Shanghai, China: IEEE,2016:1-3.
- [68] YANG G Y, CHEN L, JIANG P, et al. Fabrication of tunable 3D graphene mesh network with enhanced electrical and thermal properties for high-rate aluminum-ion battery application[J]. RSC Advances,2016,6(53):47655-47660.
- [69] ZHAO L H, YAN L, WEI C M, et al. Synergistic enhanced thermal conductivity of epoxy composites with boron nitride nanosheets and microspheres[J]. The Journal of Physical Chemistry C,2020,124(23):12723-12733.
- [70] YE W T, WEI Q P, ZHANG L, et al. Macroporous diamond foam: A novel design of 3D interconnected heat conduction network for thermal management[J]. Materials & Design,2018,156:32-41.
- [71] ZENG X L, YAO Y M, GONG Z Y, et al. Ice-templated assembly strategy to construct 3D boron nitride nanosheet networks in polymer composites for thermal conductivity improvement[J]. Small, 2015,11(46):6205-6213.