

氮化硼基气凝胶微球的制备及其热性能研究

么依民^{1,2} 孙 娜³ 曾小亮¹ 许建斌^{1,4} 孙 蓉¹ 汪正平^{1,5}

¹(中国科学院深圳先进技术研究院 深圳 518055)

²(中国科学院大学深圳先进技术学院 深圳 518055)

³(安徽大学 合肥 230039)

⁴(香港中文大学 香港 999077)

⁵(佐治亚理工学院 亚特兰大 30332)

摘 要 该文提出了一种制备新型导热填料的方法：基于液氮驱动和冰模板法自组装，以氮化硼纳米片和银纳米颗粒为基本组装单元，制备了具有开放孔结构、内部互连的毫米级氮化硼气凝胶球。其中，对气凝胶球的成型机理进行了初步的探索，并对影响气凝胶球微观结构的因素，如制备气凝胶球浆料的固含量等进行研究。另外，该文将环氧树脂灌入到多孔气凝胶球中，从而制得氮化硼球/环氧树脂和氮化硼-银球/环氧树脂复合材料，并对其结构形貌和导热性能进行了研究，其中重点研究了氮化硼纳米片的表面改性、氮化硼微球的不同微观结构对复合材料的导热性能的影响。结果显示，当多孔微球的填充量为 2.7 vol% 时，氮化硼球/环氧树脂复合材料的面外导热系数达 0.57 W/(m·K)，而氮化硼-银球/环氧树脂复合材料的面外导热系数达 0.64 W/(m·K)，相比于纯环氧树脂的导热系数提高了 276.5%。由此可见，氮化硼气凝胶球微球的加入可有效提高环氧树脂基复合材料的导热系数，在氮化硼纳米片表面负载银颗粒后可进一步提升复合材料的导热性能；液氮驱动的冰模板法自组装技术在制备导热填料领域具有巨大的应用前景。

关键词 液氮驱动；冰模板法自组装；氮化硼；导热系数；气凝胶球

中图分类号 TG 156 文献标志码 A doi: 10.12146/j.issn.2095-3135.20181121001

Facile Fabrication of Boron Nitride-based Spongy Sphere and Its Property of Thermal Conduction

YAO Yimin^{1,2} SUN Na³ ZENG Xiaoliang¹ XU Jianbin^{1,4} SUN Rong¹ WONG Chingping^{1,5}

¹(Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

²(Shenzhen College of Advanced Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

³(Anhui University, Hefei 230039, China)

⁴(The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China)

⁵(Georgia Institute of Technology, Atlanta 30332, USA)

收稿日期：2018-11-21 修回日期：2018-12-14

基金项目：科技部国家重点研发项目(2017YFB0406000)；中国科学院前沿科学重点研究项目(QYZDY-SSW-JSC010)；广东省重点实验室(2014B030301014)

作者简介：么依民，博士研究生，研究方向为微纳米材料的自组装；孙娜，硕士，研究方向为高导热复合材料的制备；曾小亮(通讯作者)，博士，副研究员，研究方向为高性能热界面材料，E-mail: xl.zeng@siat.ac.cn；许建斌，博士，教授，研究方向为纳米科学；孙蓉(通讯作者)，博士，研究员，研究方向为电子封装材料，E-mail: rong.sun@siat.ac.cn；汪正平，中国工程院外籍院士，教授，研究方向为电子封装材料与技术。

Abstract In this paper, a novel method based on the liquid nitrogen-driven rotation and ice-templated assembly was proposed to fabricate a new kind of boron nitride nanosheet (BNNS) and BNNS-Ag spongy microsphere used as thermally conductive fillers. The liquid nitrogen driven assembly ultimately led to hierarchical 3D BNNS frameworks with radial alignments, forming a sea urchin-like microstructure. BN sphere/epoxy resin composites were finally obtained by infiltrating the as-prepared spongy microsphere with epoxy resin followed by thermal curing. At the sphere content of 2.7 vol%, the through-plane thermal conductivity of BNNS sphere/epoxy resin composite reaches $0.57 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, while the value for BNNS-Ag sphere/epoxy resin composite reaches $0.64 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, indicating the corresponding enhancement of 276.5% towards pure epoxy resin. The obtained composites exhibit strong potential for thermal management applications for a variety of technological needs, particularly electronic packaging. The combination of liquid nitrogen-driven rotation and ice-templated assembly was demonstrated to a useful tool to fabricate efficient fillers for thermal management applications.

Keywords liquid nitrogen-driven; ice-templated assembly; boron nitride; thermal conductivity; spongy sphere

1 引言

随着电子元器件的封装形式由二维封装向三维封装发展, 单位体积内的元器件数量急剧增加, 从而面临着严重的结构散热挑战。如果积聚的热量无法及时散发出去, 那么会降低电子器件工作时的效率和寿命, 严重时甚至会引起热失效。解决散热问题, 特别是针对未来的 5G 应用场景, 需要依赖于高性能导热复合材料的发展。环氧树脂因其质量轻、强度高、易加工、抗化学腐蚀和电性能优异等特点而被广泛地用作电子封装技术领域的聚合物基体材料^[1]。然而, 环氧树脂的本征导热系数较低, 只有 $0.2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[2-3]。因此, 如何有效提高复合材料的导热系数引起研究者的广泛关注。

2009 年以来, 六方氮化硼逐渐引起了研究者的关注^[4-6]。六方氮化硼具有与石墨烯类似的微观结构, 相比于石墨烯, 六方氮化硼的优势在于具备高导热系数的同时也具有良好的电绝缘性能, 因此可用于特殊的应用场景。将导热填料随机分布在聚合物基体中, 是最简单的制备导

热复合材料思路。在过去十几年中, 研究者们针对随机分布填料-聚合物复合材料展开了大量研究。早稻田大学的 Huang 等^[7]研究了氮化铝 (AlN) 填充的环氧树脂基复合材料的导热性能, 该课题组对 AlN 作了不同的表面改性, 包括表面接枝硅烷、环氧和巯基等官能团。研究表明, 在 AlN 添加量为 65 vol% 时, 复合材料的导热系数最高达到了 $6 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。本文作者所在课题组采用不同改性方法得到了表面功能化的氧化铝 (Al_2O_3) 颗粒, 并将其加入到双马来亚酰胺-氰酸酯 (BT 树脂) 体系中形成 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BT}$ 树脂复合材料^[8]。在 Al_2O_3 填充量为 70 wt% 时, 复合材料的导热系数达到了 $1.07 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。刘运春等^[9]向聚苯硫醚中填充导热的微米级氧化铝制备了聚苯硫醚/氧化铝导热复合材料。研究表明, 随着氧化铝含量的增加, 材料的热导率增大; 当 Al_2O_3 含量为 70 wt% 时, 导热复合材料的热导率达到了 $2.392 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。虽然无机填料具有很高的导热系数, 但随机分布填料-聚合物复合材料在实际应用中备受限制: 一方面, 因为复合材料导热提高效率较低, 一般需要加入大量填料 ($>50 \text{ wt\%/vol\%}$)

才能实现理想的导热性能；另一方面，随机分布填料难以满足定向传热的需求^[10]。在传统的填充型复合材料中，由于界面热阻大、填料本征导热系数低、单位质量的传热效率低等因素导致复合材料导热系数提高效率较低，其中界面热阻是导致导热系数提高率偏低的主要因素。因为界面面积随着填料的尺寸增加而减小，所以在每单位质量中，三维填料的界面面积小于二维、一维填料的界面面积。因此，三维结构填料可用于制备具有高导热的复合材料^[11-13]。

本文以剥离后的六方氮化硼和银纳米颗粒为基本组装单元，基于冰模板法制备了多孔的气凝胶球，并以气凝胶球为填料制备了导热复合材料。利用扫描电子显微镜、投射电子显微镜和激光导热仪等设备研究了不同因素对气凝胶球微观结构、复合材料导热性能的影响。最终制备的复合材料在极低的填料下就表现出优异的导热提高效率，表明本文制备填料的方法具有一定的优势。

2 实验部分

2.1 纳米氮化硼片的制备

将一定质量的平面尺寸为 2 μm 氮化硼(BN)粉末放入适量 N, N'-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中配制成 10 mg/mL 的悬浮液，以 300 W 的功率超声 48 h 后，静置 12 h。取上层悬浮液，以 500 rpm 的转速离心 10 min 后对悬浮液进行抽滤处理，取底部沉积物，置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 的真空烘箱中干燥 12 h，制得纳米氮化硼片(Boron Nitride Nanosheet, BNNS)，留待使用。

2.2 纳米氮化硼片的表面改性

取一定质量干燥后的 BNNS 放入 DMF 溶液(2 mg/mL)中，超声分散 5 min 后转移至 500 mL 的三口烧瓶，加入 BNNS 质量分数为 3% 的聚乙烯吡咯烷酮，超声分散 20 min，在 60 $^{\circ}\text{C}$ 条件下机械搅拌 30 min。取与 BNNS 等质量分数的硝酸

银(AgNO_3)与 25 mL 去离子水混合，逐滴加入三口烧瓶中反应，反应持续 1 h。待反应完成后，立即将反应后的溶液进行抽滤，并用去离子水洗涤 3 次，滤出的杂化氮化硼-银(BNNS-Ag)材料置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中干燥 12 h，去掉多余的溶剂，从而获得 BNNS-Ag 杂化材料。

2.3 多孔氮化硼球的制备

利用 BNNS 制备多孔 BNNS 球，具体做法如下：首先，将 BNNS、去离子水和羧甲基纤维素钠以一定的质量比加入到球磨罐中，以 300 rpm 的转速球磨 1 h。其次，将球磨处理后的混合物缓慢滴入液氮中，待 BNNS 微球成形。最后，将 BNNS 微球放入冰箱中进一步冷冻 24 h。将冷冻后的 BNNS 球放入冷冻干燥机中以去除冰，从而制备多孔 BNNS 球。BNNS-Ag 球制备方法和 BNNS 球制备工艺相同。

2.4 环氧树脂复合材料的制备

环氧树脂复合材料制备的具体过程如下：首先，将环氧树脂、六氢邻苯二甲酸酐和咪唑按照质量比 100 : 100 : 1 放入混料罐中，运用行星搅拌机混合在 200 rpm/min 转速下混合均匀。将多孔 BNNS-Ag 球完全沉浸到环氧树脂混合物中。其次，将复合材料放在真空干燥箱中，真空脱气 6 h。由于低气压环境，环氧树脂液体渗透到多孔球体内部。最后，将未固化环氧树脂复合材料在 120 $^{\circ}\text{C}$ 和 160 $^{\circ}\text{C}$ 分别固化 1 h、2 h，从而获得固化后环氧树脂复合材料。为了进一步研究与比较，纯环氧树脂、含有不同填充量多孔 BNNS 球和多孔 BNNS-Ag 球的复合材料都采用上述相同的制备方法。

2.5 性能测试及组织观察

采用 NETZSCH(LFA 467)激光导热仪测试复合材料的导热性能。导热系数的具体数值 K 由以下公式进行计算。

$$K = \varphi \rho C_p \quad (1)$$

其中， φ 为样品的热扩散系数，由激光导热仪

直接测量获得; ρ 为样品的密度; C_p 为样品的比热容, 基于蓝宝石法由差示扫描量热仪测量。采用美国 FEI 公司 NOVA 450 扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 观察复合材料中 BN 分散状况; 采用日本 Rigaku 公司 SmartLab X 射线衍射仪表征 BNNS 在复合材料内部的取向状况; 采用美国 FEI 公司 Tecnai F20 透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscope, TEM) 观察 BNNS 的表面形貌。

3 结果与分析

3.1 氮化硼片及氮化硼-银杂化材料的表征

图 1(a) 所示为剥离后 BNNS 的表面形貌, 可以看到 BNNS 表现出良好的二维片状形貌。BNNS 的面内尺寸在 500 nm 左右, 尺寸较为均匀, BNNS 表面光滑、无肉眼可见的孔洞及裂纹, 说明超声制备过程中对六方氮化硼的破坏较少。六方氮化硼在 DMF 超声过程中, BN 的边缘会被超声波破坏, 同时 DMF 与 BN 的表面张力相近, 有利于克服 BN 的层间范德华力, 从而破坏块体 BN 的结构。BN 边缘被破坏的同时会引入化学官能团, 如羟基和氨基^[14-17]。溶液中的 Ag^+ 与羟基之间存在静电吸引力, 同时 Ag^+ 与

氨基之间存在较强的络合作用。因此, Ag^+ 会在 BNNS 表面被还原成 Ag 核, 进一步生长后变为 Ag 颗粒^[18-21]。图 1(b) 为 BNNS 表面负载银纳米颗粒后的表面形貌, 可以看到 BNNS 表面负载一些颗粒, 颗粒的直径约为 10~20 nm, 初步判断银颗粒已经成功负载在 BNNS 表面。

本文进一步使用投射电子显微镜对 Ag 颗粒在 BNNS 表面的分布状态进行了表征。图 2 为不同放大倍数下的 BNNS-Ag 杂化材料的形貌。BNNS 片层厚度较小, 因此在 TEM 下呈现半透明状态; 而 Ag 颗粒尺寸较大, 直径约 10~20 nm, 呈现黑色颗粒状。图 2 显示, Ag 颗粒并不是均匀分布在 BNNS 的表面, 更是倾向于分布在 BNNS 的边缘。这是因为 BN 剥离过程中出现的羟基和氨基主要分布在 BNNS 的边缘, 因此 Ag^+ 与 BNNS 边缘具有更强的相互作用力, 这也与前文的讨论相符合。

因扫描电子显微镜和透射电子显微镜只能表征杂化材料的表面形貌, 无法确定杂化材料的组分及晶型, 故本文进一步使用 X 射线衍射对 BNNS、BNNS-Ag 杂化材料进行表征。图 3 显示, BNNS-Ag 杂化材料在 BNNS 峰的基础上, 于 38.2° 、 64.4° 和 77.5° 三个位置出现了新的峰, 这分别对应着立方银颗粒的 (111)、(220) 和

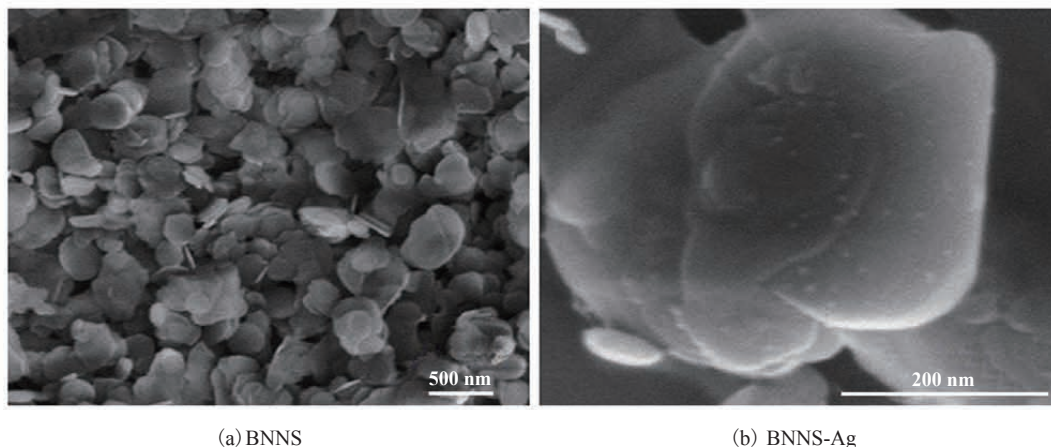


图 1 BNNS 及 BNNS-Ag 的扫描电子显微镜图

Fig. 1 Scanning electron microscope image of BNNS and BNNS-Ag

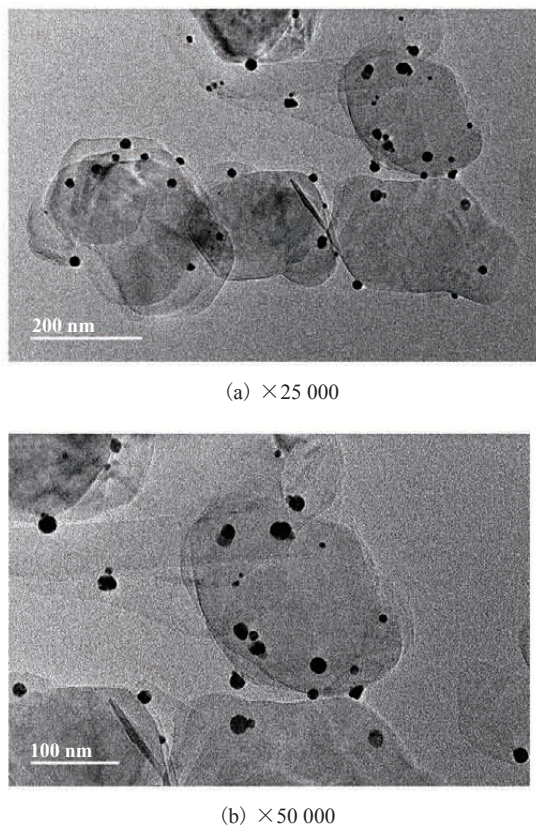


图 2 不同分辨率下, BNNS-Ag 杂化材料的透射扫描电镜图

Fig. 2 TEM images of BNNS-Ag hybrids at different magnifications

(311)三个特征衍射面^[22-25], 说明立方晶型的 Ag 成功地负载在 BNNS 表面。

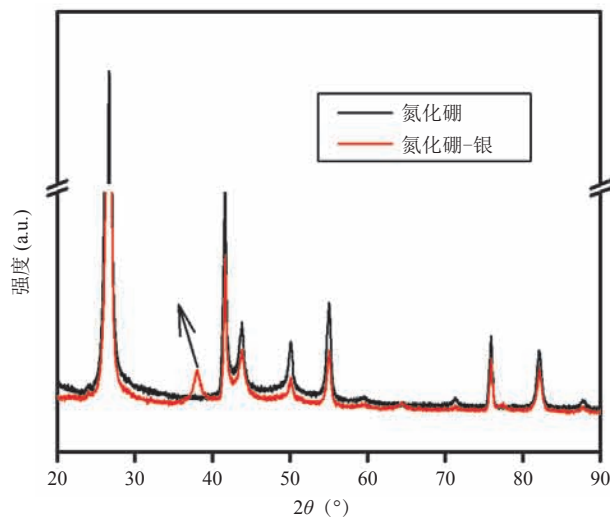
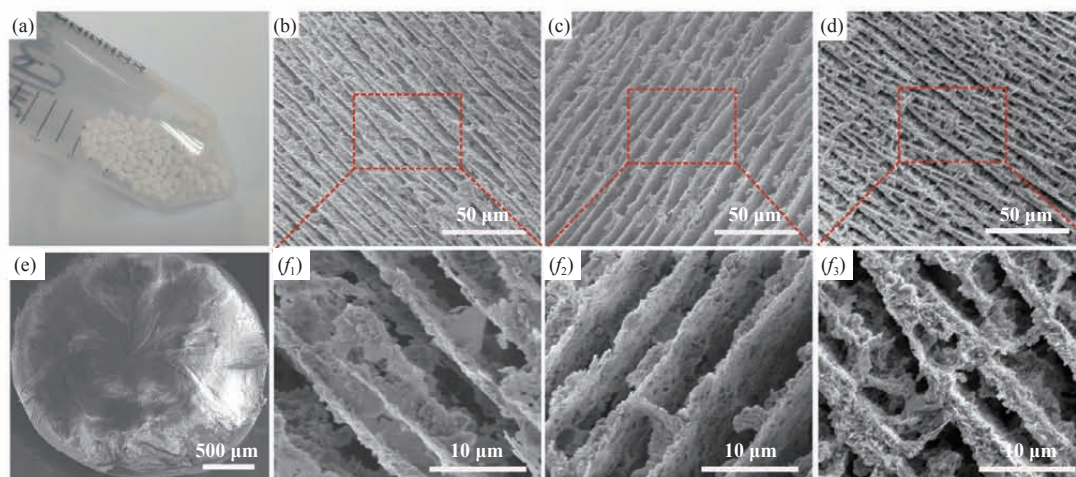


图 3 BNNS 和 BNNS-Ag 杂化材料的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of BNNS and BNNS-Ag hybrid

3.2 氮化硼气凝胶微球的形貌表征

图 4 为氮化硼气凝胶球的形貌表征。从图 4(a)氮化硼气凝胶球的数码电子图像可以看到, 气凝胶球呈现白色, 直径在 2.5 mm 左右。我们可以通过调整初始制备气凝胶球的浆料的固含量来调控气凝胶球最终的微观结构: 如图 4(b~d)所



(a) 多孔氮化硼球的数码电子图; (b~d) 不同固含量 (50 mg/mL、100 mg/mL、200 mg/mL) 氮化硼微球的截面形貌图; (e) 氮化硼微球的扫描电子显微镜图; ($f_1 \sim f_3$) 分别为 (b~d) 中红色矩形区域内对应的放大图

图 4 氮化硼气凝胶微球的形貌表征

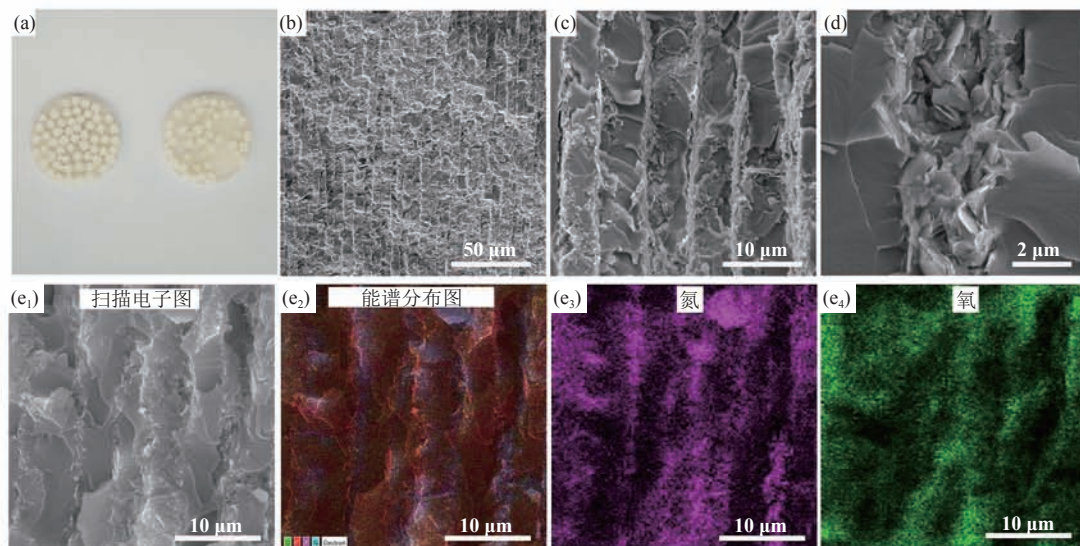
Fig. 4 Characterization of BNNS porous sphere

示, 依次将初始浆料的固含量设定为 50 mg/mL、100 mg/mL 和 200 mg/mL。由图可以明显地看到, BNNS 在气凝胶球内部有良好的取向, BNNS 骨架之间有很多取向空隙, 这是冰晶生长、冷冻干燥后留下的空间。随着初始浆料固含量的增加, BNNS 骨架变得更加紧密, 表明固含量的改变并没有改变气凝胶球的微观形貌特征。这主要是因为固含量的增加, 减少了 BNNS 在冰模板法组装过程中的运动空间, 从而使相邻 BNNS 的距离减小。图 4($f_1 \sim f_3$) 分别为图 4(b~d) 中红色矩形区域内对应的放大的 SEM 图像, 可以看到, 随着固含量的增加, 相邻 BNNS 骨架之间开始形成横向的交联桥梁。这主要是因为固含量的增加会导致浆料体系粘度上升, 而粘度会影响 BNNS 在冰模板组装过程中的运动速率。当 BNNS 的运动速率低于冰晶的生长、愈合速率时, 会存在部分 BNNS 还没形成良好取向时、冰晶已经生长完毕的现象。这部分未来得及取向的 BNNS 就会在相邻已经取向的 BNNS 骨架之间形成交联的桥梁。因此, 由图 4(b~d)

可以看出, 随着固含量的增加, BNNS 骨架的微观取向有所降低, 同时 BNNS 骨架之间交联桥梁的数量显著提高。从气凝胶球的俯视 SEM 图像(图 4(e))可以看到, BNNS 骨架呈现螺旋状的取向, 这种取向是气凝胶球在液氮表面滚动的结果。制备气凝胶球的浆料液滴与液氮最初接触的时候, 因为两者之间存在着巨大的温度差, 因此会在液滴局部瞬时发生冰模板自组装, 冰晶会沿着液滴外表面向液滴中心的方向生长。局部冰冻后, 因为其体积变大、密度变小, 液滴会在液氮表面旋转, 其余未结冰的部分会与液氮继续发生冰模板法组装, 因此最终形成了放射状、类似海胆的微观结构。

3.3 氮化硼气凝胶微球/环氧树脂复合材料表征及导热性能

本文将前面制备的气凝胶球直接加入到环氧树脂中, 固化后得到导热复合材料。图 5(a) 为复合材料的数码电子图像, 可以明显看到透明的环氧基体中均匀分布着白色的氮化硼气凝胶球。图 5(b~d) 为复合材料在不同放大倍数下的截面形



(a) 氮化硼气凝胶微球/环氧树脂数码电子图; (b~d) 氮化硼气凝胶微球/环氧树脂复合材料在不同放大倍数下的截面形貌扫描电镜图; (e₁~e₄) 氮化硼气凝胶微球/环氧树脂的截面形貌中元素分布图

图 5 氮化硼气凝胶微球/环氧树脂复合材料表征

Fig. 5 Characterization of epoxy/BNNS porous sphere composite

貌, 其中白色线状物质为 BNNS 骨架, 深颜色、较为平整的区域为环氧树脂。BNNS 骨架在环氧树脂的灌入后仍保持最初的良好取向, 说明氮化硼气凝胶球具有较好的力学性能, 在环氧树脂灌入过程中没有发生塌陷。从图 5(d) 可以看到, BNNS 骨架中紧密排列 BNNS, 致密的骨架结构可为声子提供高速的运输通道。图 5(e₁~e₄) 为复合材料截面的元素分布扫描结果, 其中硼元素对应着 BNNS 骨架, 而氧元素对应着环氧树脂。从图 5(e₁~e₄) 可以看出, 环氧树脂均匀分布在 BNNS 骨架的空隙中。

本文还对氮化硼气凝胶球填充的环氧树脂复合材料的导热性能进行了表征。首先固定加入环氧树脂中气凝胶球的数量, 改变制备气凝胶球的初始浆料的固含量, 调控范围为 100~300 mg/mL。图 6(a) 显示, 当气凝胶球添加数量为 20 个时, 最终复合材料的导热系数随着浆料固含量的增加而增加。当初始浆料的固含量为 100 mg/mL 时, 复合材料的导热系数为 0.21 W/(m·K)。当固含量进一步提高至 300 mg/mL 时, 复合材料的导热系数提高至 0.35 W/(m·K), 相比于纯环氧树脂的导热系数提高了 105.9%。主要原因如图 4 所示, 浆料固含量越高, 制备得到的气凝胶球中 BNNS 骨架密度就越大, 因此可以提供更多的导

热通路, 从而提高复合材料的导热性能。本文将初始浆料的固含量固定为 300 mg/mL, 并进一步研究加入到环氧树脂中气凝胶球的数量, 即气凝胶球的体积含量对复合材料导热性能的影响, 结果如图 6(b) 所示。与图 6(a) 表现出的趋势相似, 复合材料的导热系数也随着气凝胶球体积分量的增加而提高。值得注意的是, 图 6 的导热数据基本随填料的含量呈线性增长, 复合材料的导热系数正比于加入的氮化硼气凝胶球的数目。气凝胶球加入的数量越多, 气凝胶球之间越容易影响相互位置, 进而会产生材料局部的气凝胶球团聚、错位等缺陷, 从而使复合材料在高填料含量下的导热系数提高效率反而略微降低。在气凝胶球体积分量为 0.65% 时, 复合材料的导热系数为 0.22 W/(m·K)。气凝胶球达到最大填充量时, 其体积分量为 3.4%, 此时复合材料的导热系数达到了 0.63 W/(m·K), 相比于纯环氧树脂的导热系数提高了 270.6%。另外, 与以往报道的导热复合材料^[11]相比, BNNS 微球/环氧树脂复合材料的优势是在很低的填料添加量 (3.4 vol%) 下获得了较高的导热系数, 表现出优异的导热提高效率, 其单位体积填料的导热提高效率达到 79.58。复合材料良好的导热性能主要来源于氮化硼气凝胶球独特的三维互通结构, 因

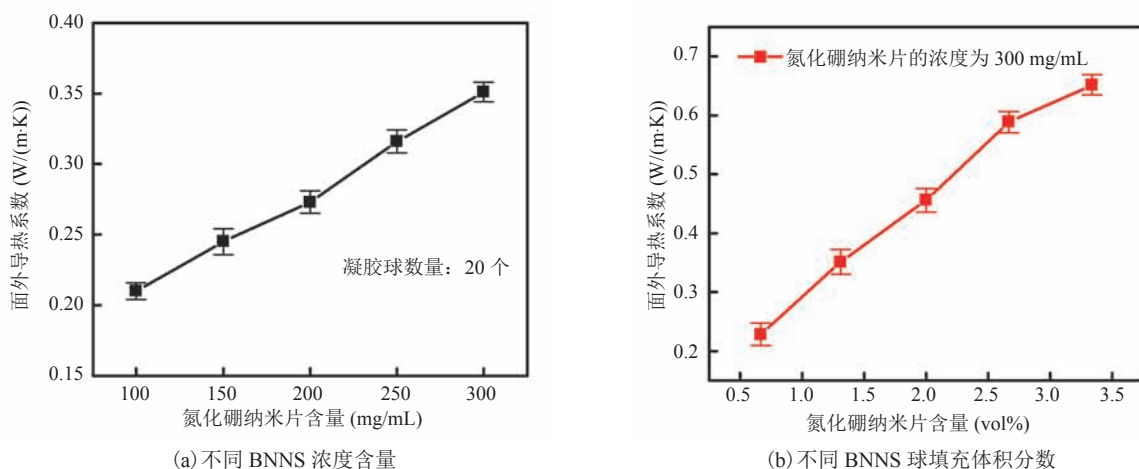


图 6 不同 BNNS 浓度含量及 BNNS 球填充体积分数对环氧树脂复合材料的面外导热性能的影响

Fig. 6 Through-plane thermal conductivity of composites as function of BNNS content and BNNS volume fraction

为气凝胶球尺寸较大, 本身就可作为宏观的导热通路。气凝胶球之间相互接触, 在较低的填料含量下就可以实现宏观导热网络的互通, 实现声子的高速传输。

本文还研究了 BNNS 表面负载 Ag 颗粒后对最终复合材料导热性能的影响。图 7 显示, 相比于填充氮化硼气凝胶球的环氧树脂复合材料, Ag 颗粒的负载可进一步提高复合材料的传热性能。比如, 当气凝胶球的填充量为 2.7 vol% 时, 氮化硼微球/环氧树脂复合材料的导热系数为 0.57 W/(m·K), 而氮化硼-银气凝胶球/环氧树脂复合材料的导热系数达到了 0.64 W/(m·K), 相比提高了 12.3%, 其单位体积填料的导热提高效率达到 102.39。Ag 颗粒带来的导热增益效果主要来源于两点: (1) Ag 本身的高导热系数; (2) Ag 颗粒可在 BNNS 之间作为导热桥梁, 进一步完善氮化硼气凝胶球组成的宏观导热网络。

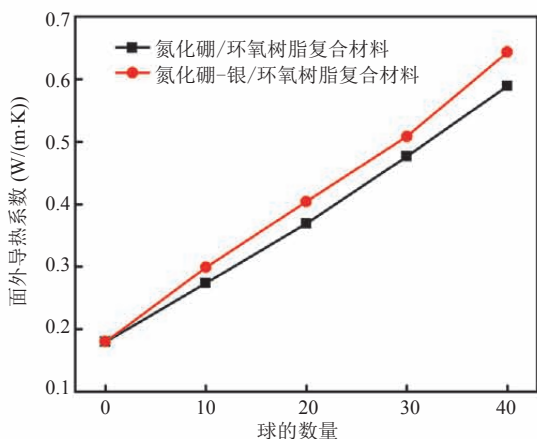


图 7 不同 BNNS 微球、BNNS-Ag 微球填充数量对环氧树脂复合材料的面外导热性能的影响

Fig. 7 Through-plane thermal conductivity of epoxy resin/BNNS porous spheres composites with different number of BNNS-Ag spheres

4 与国内外相似研究对比分析

近年来, 很多研究者都报道了导热复合材

料的制备及性能研究。大部分的前期研究都集中在高填料含量 (>50 vol%/wt%) 下复合材料的制备, 但其导热提高效率往往较低, 这主要是因为复合材料内部没有形成宏观的导热网络。上海交通大学的黄兴溢课题组^[6]使用氮化硼纳米管作为导热填料加入到环氧树脂中, 在填料含量为 30 vol% 时, 复合材料的导热系数为 2.77 W/(m·K), 单位体积填料的导热提高效率为 42.83。布里斯托尔大学的 Yuan 等^[26]使用表面负载氧化铁颗粒的氮化硼片为填料加入硅脂中, 在填料含量为 9.14 vol% 时, 复合材料的导热系数为 0.58 W/(m·K), 单位体积填料的导热提高效率为 28.7。此外, 韩国成均馆大学的 Kim 等^[27]以氮化铝为填料加入到环氧树脂中, 在填料含量为 20 vol% 时, 复合材料的导热系数为 1.754 W/(m·K), 单位体积填料的导热提高效率为 46.59。而本文制备的复合材料中, 导热提高效率最高为 102.39, 表明本文填料制备工艺具有优越性。本研究所报道的工艺简单、成本低廉、对环境友好, 在电子封装相关领域将会具有广阔的应用前景。

5 总结

本文通过超声剥离制备 BNNS, 并对 BNNS 进行表面改性制备 BNNS-Ag, 采用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X 射线衍射等方法对 BNNS 表面改性进行表征。利用冰模板法制备三维多孔 BNNS 球与 BNNS-Ag 球, 再将环氧树脂灌入多孔 BNNS 球与 BNNS-Ag 球中, 从而制备 BNNS-Ag 微球/环氧树脂与 BNNS-Ag 微球/环氧树脂复合材料, 并研究了 BNNS 球与 BNNS-Ag 球对环氧树脂复合材料导热性能的影响。当多孔微球的填充量为 2.7 vol%, BNNS 微球/环氧树脂复合材料的面外导热系数达到了 0.57 W/(m·K), 而 BNNS-Ag 微球/环氧树脂复合材料的面外导热

系数达到了 $0.64 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

参 考 文 献

- [1] Tang B, Hu G, Gao H, et al. Application of graphene as filler to improve thermal transport property of epoxy resin for thermal interface materials [J]. *International Journal of Heat & Mass Transfer*, 2015, 85: 420-429.
- [2] Hu JT, Huang Y, Yao YM, et al. A polymer composite with improved thermal conductivity by constructing hierarchically ordered three-dimensional interconnected network of BN [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(15): 13544-13553.
- [3] Sun JJ, Wang D, Yao YM, et al. Boron nitride microsphere/epoxy composites with enhanced thermal conductivity [J]. *High Voltage*, 2017, 2(3): 147-153.
- [4] Burger N, Laachachi A, Ferriol M, et al. Review of thermal conductivity in composites: mechanisms, parameters and theory [J]. *Progress in Polymer Science*, 2016, 61: 1-28.
- [5] Song WL, Wang P, Cao L, et al. Polymer/boron nitride nanocomposite materials for superior thermal transport performance [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(26): 6498-6501.
- [6] Zhi CY, Bando Y, Terao T, et al. Towards thermoconductive, electrically insulating polymeric composites with boron nitride nanotubes as fillers [J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(12): 1857-1862.
- [7] Huang XY, Iizuka T, Jiang PK, et al. Role of interface on the thermal conductivity of highly filled dielectric epoxy/AlN composites [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(25): 13629-13639.
- [8] Yao YM, Zeng XL, Guo K, et al. The effect of interfacial state on the thermal conductivity of functionalized Al_2O_3 filled glass fibers reinforced polymer composites [J]. *Composites*, 2015, 69: 49-55.
- [9] 刘运春, 殷陶, 陈元武, 等. PPS/ Al_2O_3 导热复合材料的性能及其应用 [J]. *工程塑料应用*, 2009(2): 48-51.
- [10] He H, Fu RL, Shen Y, et al. Preparation and properties of Si_3N_4 /PS composites used for electronic packaging [J]. *Composites Science and Technology*, 2007, 67(11-12): 2493-2499.
- [11] Burger N, Laachachi A, Ferriol M, et al. Review of thermal conductivity in composites: mechanisms, parameters and theory [J]. *Progress in Polymer Science*, 2016, 61: 1-28.
- [12] Renterla JD, Ramirez S, Malekpour H, et al. Strongly anisotropic thermal conductivity of free-standing reduced graphene oxide films annealed at high temperature [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(29): 4664-4672.
- [13] 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.
- [14] Cui Z, Oyer AJ, Glover AJ, et al. Large scale thermal exfoliation and functionalization of boron nitride [J]. *Small*, 2014, 10(12): 2352-2355.
- [15] Lin Y, Williams TV, Cao W, et al. Defect functionalization of hexagonal boron nitride nanosheets [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(41): 17434-17439.
- [16] Xie SY, Wang W, Fernando AS, et al. Solubilization of boron nitride nanotubes [J]. *Chemical Communications*, 2005(29): 3670-3672.
- [17] Zhang YH, Zhou KG, Gou XC, et al. Effects of dopant and defect on the adsorption of carbon monoxide on graphitic boron nitride sheet: a first-principles study [J]. *Chemical Physics Letters*, 2010, 484(4-6): 266-270.
- [18] Chen K, Deng J, Zhao F, et al. Fabrication and properties of Ag-nanoparticles embedded amorphous carbon nanowire/CNT heterostructures [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2010, 5(9): 1449-1455.
- [19] Gao G, Mathkar A, Martins EP, et al. Designing nanoscaled hybrids from atomic layered boron nitride with silver nanoparticle deposition [J].

- Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(9): 3148-3154.
- [20] Lin Y, Bunker CE, Fernando KA, et al. Aqueously dispersed silver nanoparticle-decorated boron nitride nanosheets for reusable, thermal oxidation-resistant surface enhanced raman spectroscopy devices [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(2): 1110-1117.
- [21] Rangari VK, Mohammad GM, Jeelani S, et al. Synthesis of Ag/CNT hybrid nanoparticles and fabrication of their nylon-6 polymer nanocomposite fibers for antimicrobial applications [J]. Nanotechnology, 2010, 21(9): 095102.
- [22] Wang L, Shen L, Xu X, et al. Facile synthesis of uniform *h*-BN nanocrystals and their application as a catalyst support towards the selective oxidation of benzyl alcohol [J]. RSC Advances, 2012, 2(28): 10689-10693.
- [23] Wu M, Zhang Q, Xiao J, et al. Two flexible counter electrodes based on molybdenum and tungsten nitrides for dye-sensitized solar cells [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(29): 10761-10766.
- [24] Fang Z, Li S, Gong Y, et al. Comparison of catalytic activity of carbon-based AgBr nanocomposites for conversion of CO₂ under visible light [J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2014, 18(4): 299-307.
- [25] Zhang X, Qu Z, Li X, et al. Studies of silver species for low-temperature co oxidation on Ag/SiO₂ catalysts [J]. Separation & Purification Technology, 2010, 72(3): 395-400.
- [26] 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: 13000-13006.
- [27] Kim K, Kim J. Magnetic aligned AlN/epoxy composite for thermal conductivity enhancement at low filler content [J]. Composites Part B, 2016, 93: 67-74.