

# 熔盐法合成高导热磷化硼及其热管理性能研究

胡佳军, 王 凯, 侯鑫广, 杨 婷, 夏鸿雁

(西安交通大学 金属材料国家重点实验室, 西安 710049)

**摘 要:** 随着电力电子器件封装密度提高, 开发导热性能优异的热界面材料受到了广泛关注。绝大多数传统导热填料的热导率较低, 因此合成新型高导热填料是提高热界面材料导热性能的重要途径。本研究通过简单的熔盐法合成了高导热的磷化硼(BP)颗粒, 与氮化硼(h-BN)混合并通过搅拌和浇注的方法填充到环氧树脂(EP)基体中制备得到树脂基复合材料(BP-BN/EP)。实验结果表明: 采用三盐法(NaCl : KCl : LiCl)合成的 BP 产率最高达到 74%, 相对于单盐法(41%)和双盐法(39%)分别提高了 33%和 35%。对于 BP-BN/EP 复合材料, 复合材料的微结构显示 BP 和 BN 颗粒均匀分布在环氧树脂基体。当混合填料体积分数为 30%时, 该复合材料的热导率达到  $1.81 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 是纯树脂热导率( $0.21 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )的 8.6 倍, 这与 BP 颗粒作为桥梁连接相邻 BN 颗粒形成导热网络有关。除此以外, 相较于不含 BP 的复合材料(SBN-BN/EP), BP-BN/EP 复合材料展现出更加优异的热导率、热稳定性和较好的热力学性能。因此, 熔盐法合成的 BP 在热管理领域具有较大的应用前景。

**关 键 词:** 熔盐法; 磷化硼; 环氧复合材料; 热导率

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

## Boron Phosphide with High Thermal Conductivity: Synthesis by Molten Salt Method and Thermal Management Performance

HU Jiajun, WANG Kai, HOU Xinguang, YANG Ting, XIA Hongyan

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** With the increase of packaging density of power electronic devices, the development of thermal interface materials with excellent thermal conductivity has received widely spread attention. Due to most traditional heat conductors showing relatively low thermal conductivity, synthesis of new high thermal conductive fillers is an important way to improve the thermal conductivity of thermal interface materials. In this study, boron phosphide (BP) particles were synthesized by a facile molten salt method, then mixed with boron nitride (h-BN) and filled into epoxy resin (EP) to prepare epoxy resin matrix composites (BP-BN/EP) by stirring and casting. With the three salts (NaCl : KCl : LiCl) method, the experimental data showed that the highest yield of BP reached 74%, 33% and 35% higher than that of the single salt method (41%) and the double salt method (39%), respectively. In the BP-BN/EP composites, BP and BN particles were uniformly dispersed in the EP matrix. When the hybrid filler loading at 30% (in volume), the thermal conductivity reached  $1.81 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 8.6 times of that of pure epoxy ( $0.21 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). The

收稿日期: 2021-11-24; 收到修改稿日期: 2022-03-07; 网络出版日期: 2022-06-16

基金项目: 国家电网公司科技项目(SGAH0000KJJS1900437)

Science and Technology Project from Headquarters of State Grid Co., LTD (SGAH0000KJJS1900437)

作者简介: 胡佳军(1993-), 男, 博士研究生. E-mail: hujiajun1123@stu.xjtu.edu.cn

HU Jiajun (1993-), male, PhD candidate. E-mail: hujiajun1123@stu.xjtu.edu.cn

通信作者: 夏鸿雁, 副教授. E-mail: hxyxia0707@xjtu.edu.cn

XIA Hongyan, associate professor. E-mail: hxyxia0707@xjtu.edu.cn

thermal conductivity improvement was related to the construction of thermally conductive network by BP particles linking adjacent BN sheets. In addition to excellent thermal conductivity, the BP-BN/EP composites also showed good thermal stability and good thermodynamic properties. Therefore, the synthesized BP by molten salt method has great application prospects in the field of heat management.

**Key words:** molten salt method; boron phosphide; epoxy composite; thermal conductivity

器件的散热性能是决定电子器件性能、寿命及稳定性的关键因素之一<sup>[1-4]</sup>。随着电子器件微型化、集成化、功能化, 高效散热问题越来越引起科研人员的广泛关注。电子元器件与散热器之间的微观接触表面不平整且存在微空隙, 继而形成非常大的界面接触热阻<sup>[5]</sup>。提高接触界面的换热能力, 已经成为目前解决电子元器件散热问题的关键。

目前解决这一问题的常用方法是使用具有高热导率的热界面材料(Thermal interface material, TIM)填充电子元器件和散热器接触面之间的间隙。热界面材料主要是由聚合物与高导热填料组成的复合材料。聚合物材料具有良好的绝缘性、易加工和密度低等特性, 但是热导率较低( $0.1\sim 0.5\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), 限制了其在热管理领域的应用<sup>[6-9]</sup>。通常需要在聚合物材料中添加导热填料来增强聚合物的导热性能。常见的导热填料( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{AlN}$  和  $\text{h-BN}$ )的导热系数相对较低 ( $30\sim 400\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )<sup>[10-18]</sup>。同时, 这些材料还有其它缺点, 如  $\text{AlN}$  在水和其他溶液中会发生水解; 高含量的  $\text{h-BN}$  使聚合物复合材料与器件之间的界面结合强度较弱。除此之外, 金刚石和  $\text{c-BN}$  材料具有非常高的热导率, 但其需要在高温高压的苛刻条件下合成, 或者通过合成速率较慢的化学气相沉积合成<sup>[19-20]</sup>, 这些合成方法不适合大规模生产导热填料, 进而限制了它们在聚合物基热管理材料中的应用。最近, 研究人员发现 III-V 族二元硼化合物(BAs 和 BP)具有高导热性, 其中磷化硼(BP)具有与  $\text{SiC}$  类似的性能, 即高热导率( $280\sim 490\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )、高德拜温度(985 K)、低热膨胀系数( $3.65\times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ )、低密度( $2.97\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )、化学及热稳定性好、耐酸碱等优点<sup>[21-23]</sup>。因此, 磷化硼是较为理想的热管理候选材料之一。

磷化硼性能优异, 但磷化硼制备成本高, 产率低, 并且反应原料或中间产物有剧毒。目前制备磷化硼的主要方法有 CVD/CVT、机械化学反应法、高温自蔓延法和溶剂热还原法等<sup>[22, 24-25]</sup>。CVD/CVT 法制备周期长, 原料或中间产物有毒、产物产量低; 机械化学反应法形貌难控制, 粒径小, 纯度低, 缺陷多; 高温自蔓延法瞬间产生大量的热, 易产生杂质  $\text{B}_{12}\text{P}_2$ ; 溶剂热还原法尽管反应温度低、时间短,

但反应过程危险, 且生成的纳米尺寸颗粒会引起大的声子界面散射, 降低其本征热导率。因此, 急需探索一种安全、经济快速并且有效的合成路径来控制合成 BP 材料, 以满足日益增长的工业生产需求。

本工作通过熔盐法合成了 BP 颗粒, 研究了熔盐种类和保温时间对合成 BP 产率的影响。此外, 通过 SEM、TEM 和 XRD 对 BP 的结构和形貌进行了表征。随后将合成的 BP 与 BN 混合作为填料加入到树脂中, 接着通过搅拌、浇注的方法制备得到 BP-BN/EP 复合材料。作为对比, 同时制备了 SBN-BN/EP 复合材料。通过与 SBN-BN/EP 复合材料对比, 研究发现 BP-BN/EP 复合材料具有优异的热导率( $1.81\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )、热稳定性及较好的热力学性能, 表明熔盐法合成的 BP 在热管理领域具有较大的应用潜力。

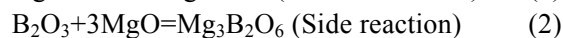
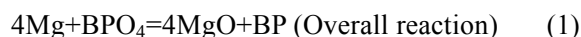
## 1 实验方法

### 1.1 原料

双酚 A 环氧树脂(E51, 南通星辰合成材料有限公司), 固化剂(甲基六氢苯酐, 南通星辰合成材料有限公司), 促进剂(2-乙基-4 甲基咪唑, 上海阿拉丁生化科技有限公司), 镁粉(Mg, 粒径为  $100\sim 200$  目 ( $74\sim 150\text{ }\mu\text{m}$ ), 国药集团化学试剂有限公司), 氯化钠( $\text{NaCl}$ )、氯化钾( $\text{KCl}$ )和氯化锂( $\text{LiCl}$ )(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), BN(平均粒径分别为  $10\text{ }\mu\text{m}$ 、 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ , 上海超威纳米科技公司), 磷酸硼(阿法埃沙(Alfa Aesar))。

### 1.2 熔盐法合成磷化硼

以镁粉、磷酸硼和熔盐介质为原料, 混合均匀, 放置到 BN 坩埚中; 再将坩埚放入反应炉中, 通入氩气保护气体, 升温至  $850\text{ }^\circ\text{C}$  并保温  $1\text{ h}$  进行化学反应, 反应式如下:



将得到的样品在室温下用王水浸泡, 接着在  $60\text{ }^\circ\text{C}$  水浴搅拌  $2\text{ h}$ , 随后真空抽滤并用去离子水洗涤至中性, 放入烘箱干燥后得到 BP。实验制备的磷

化硼为栗色粉末,见图1。

上述提到的熔盐分为三类,为单盐(NaCl)、双盐( $n(\text{NaCl}):n(\text{KCl})=1:1$ )、三盐( $n(\text{NaCl}):n(\text{KCl}):n(\text{LiCl})=5:5:7$ )。当熔盐为单盐、双盐和双盐时,分别固定镁粉、磷酸硼以及氯化钠质量比为1:1:2;镁粉、磷酸硼以及双盐质量比为1:1:4;镁粉、磷酸硼以及三盐质量比为1:1:2.5。除此以外,固定熔盐为三盐时,改变保温时间分别为1、5和10 h。

### 1.3 树脂基复合材料的制备

双酚A型环氧树脂为基体,合成的BP和10 μm BN以一定比例混合(BP与BN的体积比例为1:3)作为填料添加到树脂中,最后制备得到双酚A型环氧树脂复合材料。具体方法如下:按照质量比为100:86:1称取环氧树脂、固化剂、促进剂,并搅拌均匀。随后分别加入体积分数为10%、15%、20%、25%和30%的BP-BN混合填料,在60 °C充分搅拌并倒入模具中,将模具放在单口烧瓶中,先后用水泵和机械泵排除气泡,再放入烘箱固化,固化程序为:80 °C/2 h+120 °C/2 h,最后降温脱模。样品记为x-BP-BN/EP,其中x代表BP-BN混合填料的体积分数。

作为对比,本工作又以0.6 μm BN和10 μm BN混合填料,制备了双酚A型环氧树脂基复合材料,记为y-SBN-BN/EP,y代表SBN-BN混合填料的体积分数。

### 1.4 结构与性能表征

采用场发射电子扫描显微镜(SEM, FEI-300)和高分辨透射电镜(TEM, JEOL JEM-2010)观察BP和树脂基复合材料的形貌与微观结构,X射线衍射分析仪(XRD, D8 Advance, Bruker)和HR800型激光拉曼光谱仪表征合成的BP粉末的晶体结构。



图1 BP粉末的光学照片

Fig. 1 Optical photo of BP powders

使用LFA-467型的激光闪射法测试导热系数,测试样品( $\phi 12.7 \text{ mm} \times 1.0 \text{ mm}$ ),上下表面平行,表面均匀喷涂一层石墨,温度为室温。采用SDTQ600高温热分析表征制备的填充型导热复合材料的TG-DSC曲线,即称取3~5 mg试样放置于坩锅中,并在N<sub>2</sub>气氛中以10 °C·min<sup>-1</sup>的升温速率升温至800 °C,气体流速为100 mL·min<sup>-1</sup>。红外热像仪(Fotric 250, Fotric Inc., China)测量热成像。动态热机械分析仪(DMA 242E, Netzsch)测试材料热力学行为,试样尺寸12.0 mm×3.0 mm×1.1 mm,测试采用单悬臂模式,频率是1 Hz,循环负荷为1 N,升温速度为3 °C/min,温度范围为室温至200 °C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 磷化硼的结构分析

首先,对合成BP的产率进行计算,结果如表1所示。当热处理温度为850 °C,保温时间为1 h时,在三盐(NaCl:KCl:LiCl)环境中,BP合成产率最高,为67%。这可能是由于三盐环境下增强了反应过程中生成的B和P的溶解度。同时相较于单盐和双盐,三盐具有较低的共熔点,这有助于B和P的扩散和充分反应。当固定熔盐环境为三盐,延长保温时间至5和10 h,产率分别为74%和64%。适当增加保温时间,BP产率会提高。但是,当保温时间过长时,BP产率反而降低。分析其原因,850 °C高温段主要发生的是镁热还原反应,见反应式(3)和反应式(4),而反应式(5)主要发生在保温和降温阶段。BP产率主要取决于保温与降温阶段P气体的反应利用率(公式(5))。延长保温时间至5 h,有利于B和P的充分接触与反应,进而提高BP的产率。但是,保温时间延长至10 h,过长高温保温导致P会出现一定的挥发,降温段P在熔盐中含量降低,最终导致BP产率下降。

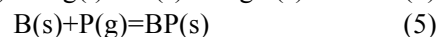
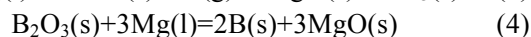
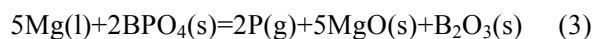


表1 不同条件下合成BP的产率

Table 1 Yields of BP under different synthetic conditions

Sample	Salt types	Holding time/h	Yield/%
1	NaCl	1	41
2	NaCl-KCl	1	39
3	NaCl-KCl-LiCl	1	67
4	NaCl-KCl-LiCl	5	74
5	NaCl-KCl-LiCl	10	64

进一步观察 BP 的微观结构和形貌。图 2(a)是 BP 的 XRD 图谱,表明酸洗后得到的产物为纯净的磷化硼,且衍射峰相对尖锐,表明它的结晶度好。XRD 谱图中有六个特征衍射峰,位于  $2\theta=34.2^\circ$ 、 $39.6^\circ$ 、 $57.4^\circ$ 、 $68.5^\circ$ 、 $72^\circ$ 和  $85.5^\circ$ ,分别对应立方 BP 相(JCPDS 11-0119)的(111)、(200)、(220)、(311)、(222)和(400)晶面。图 2(b)是 BP 的拉曼光谱图,在  $794$ 和  $821\text{ cm}^{-1}$ 处的两个衍射峰,分别对应 BP 的横向光学(TO)和纵向光学(LO)带<sup>[26]</sup>。图 2(c)的粒径分布表明, BP 颗粒粒径分布在  $1\text{ }\mu\text{m}$  以内,并且平均粒径约为  $498\text{ nm}$ 。如图 2(d)所示,产物磷化硼呈无规则的颗粒状,粒径为亚微米,并且颗粒易团聚。图 2(e)是 BP 的透射电镜照片,可以看到清晰的晶格条纹,其晶面间距为  $0.27\text{ nm}$ ,对应 BP 的(111)晶面,与文献<sup>[27]</sup>报道相符。

## 2.2 微观形貌分析

图 3 是纯 EP、SBN-BN/EP 和 BP-BN/EP 复合材料的断面 SEM 照片。从图 3(a)可以看到纯 EP 断

面比较干净并且平整,属于典型的脆性断裂。混合填料加入后,复合材料的断面展现出粗糙并且褶皱的断裂结构。这是由于混合填料会使裂纹沿着填料-聚合物界面延伸并发生断裂。同时,随着混合填料含量增大,混合填料在环氧树脂基体中形成了明显的导热网络。从图 3(b,c)可以看到, SBN 和 BP 颗粒位于相邻的 BN 片之间,它们作为桥梁起到连接相邻 BN 片的作用,增加了导热颗粒间的相互接触,有助于形成散热导通网络。

## 2.3 导热性能分析

图 4(a)为 BP-BN/EP 和 SBN-BN/EP 复合材料的热导率随填料含量的变化关系图。随着混合填料体积分数的增加,复合材料的热导率增强。当混合填料的体积分数为 30%时, BP-BN/EP 热导率为  $1.81\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,相较于纯环氧树脂导热系数 ( $0.21\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )增加了 774%,而同体积分条件下, SBN-BN/EP 热导率为  $1.65\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,较纯环氧

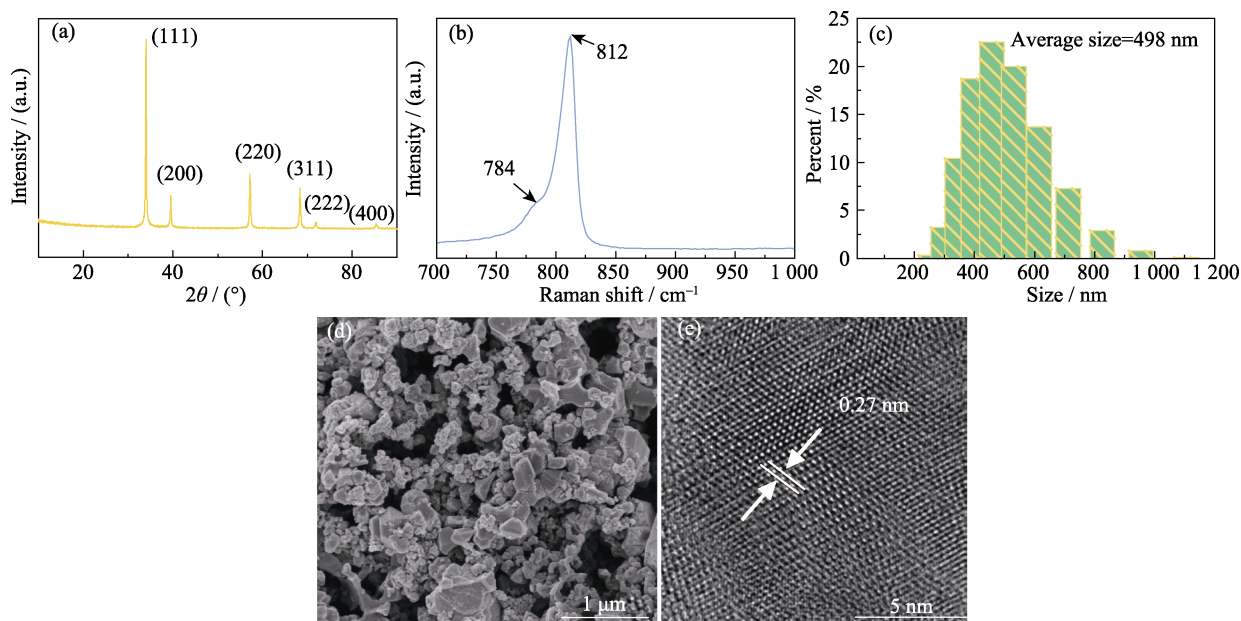


图 2 BP 粉末的形貌和结构表征

Fig. 2 Morphological and structural characterizations of BP (a) XRD pattern; (b) Raman spectrum; (c) Size distribution; (d) SEM image; (e) TEM image

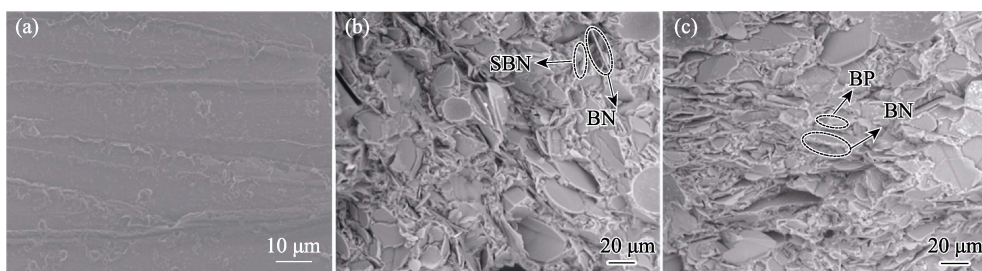


图 3 复合材料的断面 SEM 照片

Fig. 3 Cross-sectional SEM images of composites (a) Pure epoxy; (b) SBN-BN/EP composite; (c) BP-BN/EP composite



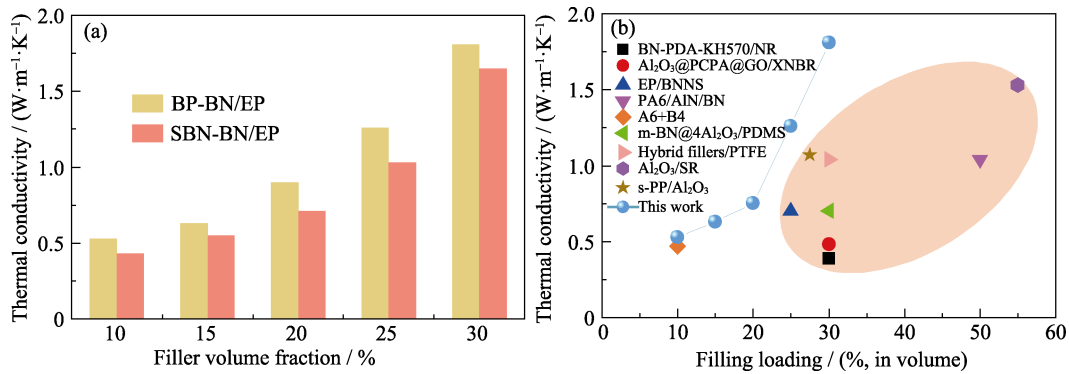


图 4 复合材料的导热性能

Fig. 4 Thermal conductivity of the composites  
(a) Thermal conductivity of the composites; (b) Comparison of BP-BN/EP composites with relevant literatures<sup>[16, 28-35]</sup>

树脂增加了 697%。实验结果表明, BP-BN/EP 复合材料比 SBN-BN/EP 复合材料的热导率高。初步推断是 BP 的本征导热系数高于 SBN, 并且无规则球形 BP 颗粒相对于 SBN 具有更好的分散性, 很好地分布于 BN 片之间, 发挥桥梁作用促进了相邻 BN 片的热量传输。同时, 相较于 SBN, 颗粒状 BP 使复合材料内部形成的缺陷较少。上述原因使 BP-BN/EP 复合材料具有更高的热导率。除此以外, BP-BN/EP 复合材料热导率与其它相关文献进行了比较, 从图 4(b) 可以看出制备得到的 BP-BN/EP 复合材料具有较高的热导率<sup>[16, 28-35]</sup>。为了进一步证明 BP-BN/EP 复合材料具有优异的导热性能, 将 BP-BN/EP 复合材料放置在加热台上并施加 100 °C 的温度, 同时用热成像仪记录复合材料表面温度随时间的变化。并将纯 EP 和 SBN-BN/EP 复合材料作为对比。从图 5(a,b) 可以看出, 相对于纯的 EP 和 SBN-BN/EP 复合材料, BP-BN/EP 复合材料的表面温度更高, 经过 10 s 后, BP-BN/EP 复合材料的表面温度为 100.3 °C, 而纯的 EP 和 SBN-BN/EP 复合材料分别为 75.1 和 94.9 °C。综上, BP-BN/EP 复合材料具有更好的传热

性能。

### 2.4 热稳定性能分析

图 6 为不同体积分数下 BP-BN/EP 和 SBN-BN/EP 复合材料的 TG 曲线。从图 6(a,b) 中可以看出, 在 350~450 °C 温度区间内, 所有的复合材料都有明显的热失重, 初步分析是环氧树脂的分解所造成的。而随着填料体积分数增加, 复合材料的最大分解温度也随之增大, 原因是填料的加入限制了环氧分子链的移动, 并且能够吸收部分热量, 阻挡了环氧树脂分解过程中的传热<sup>[36]</sup>。分解后, 复合材料的残余重量随着混合填料的增加而不断增大。通过比较发现, BP-BN/EP 复合材料的残余质量分数比 SBN-BN/EP 复合材料的要大, 说明掺杂 BP-BN 混合填料的复合材料的热稳定性要优于掺杂 SBN-BN 混合填料的复合材料。究其原因是 BP 的比热高于 SBN, 促使 BP-BN 混合填料吸收更多的能量延缓了环氧分子链的挥发。除此以外, 无规则球形 BP 颗粒比 SBN 具有更好的分散性, 使 BP-BN 混合填料与环氧分子链有更多的交联点, 进而阻碍分子链移动, 最终使 BP-BN/EP 复合材料具有更好的热稳定性。

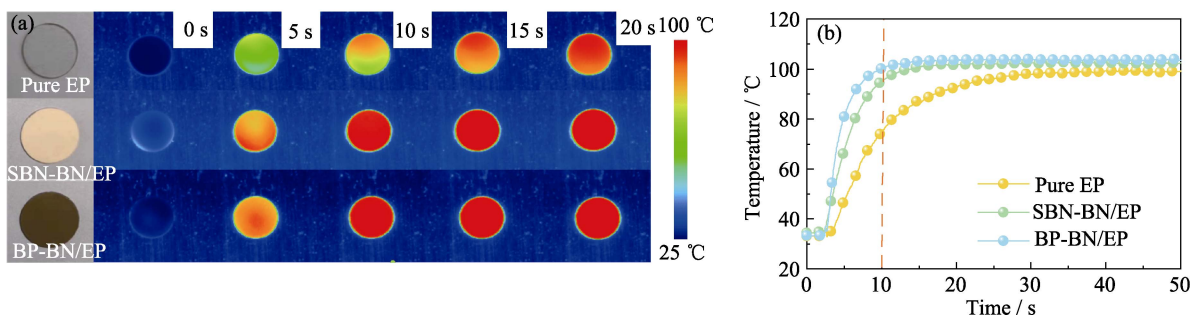


图 5 纯 EP、BP-BN/EP 和 SBN-BN/EP 复合材料的热传输性能

Fig. 5 Thermal transport properties of pure EP, BP-BN/EP and SBN-BN/EP composites  
(a) IR thermal images at different time; (b) Temperature changes of sample surface at different time  
Colorful figures are available on website

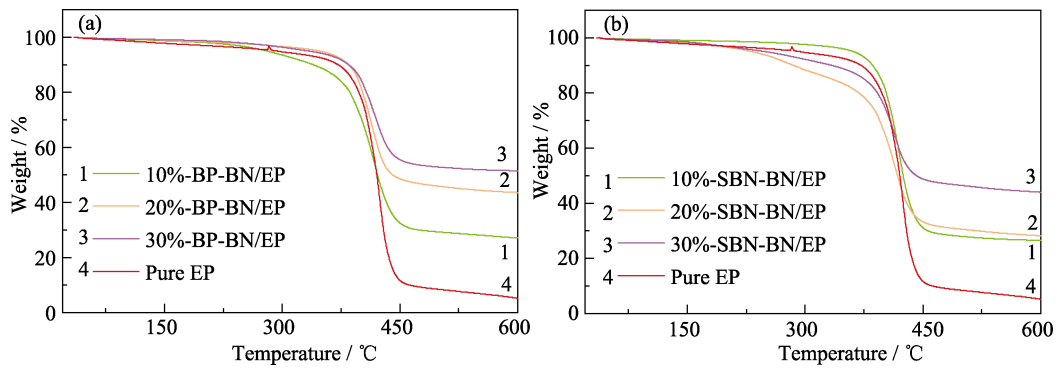


图 6 复合材料的热稳定性能

Fig. 6 Thermal stability of composites

(a) TG curves of BP-BN/EP composites; (b) TG curves of SBN-BN/EP composites

## 2.5 DMA 曲线分析

优异的热力学性能对于电子器件中的热管理材料非常重要。图 7 是 BP-BN/EP 和 SBN-BN/EP 复合材料随温度变化的 DMA 曲线。图 7(a, d) 是 BP-BN/EP 和 SBN-BN/EP 复合材料储能模量与温度的关系曲线。当温度为 70 °C 时, 纯 EP 的储能模量为 1.5 GPa, 而随着混合填料含量增大, 复合材料的储能模量增大。当混合填料的体积分数为 30% 时, BP-BN/EP 和 SBN-BN/EP 复合材料的储能模量分别达到了 3.978 和 3.982 GPa。分析原因可能是填料含量的增多阻碍了分子链的运动, 导致复合材料的刚性增强。除此以外, 因为 BN 和 BP 的弹性模量高, 消除了向 EP 基体传播应力的阻力, 进而提升复合材料的储能模量。当温度进一步升高, 复合材料

的储能模量会发生急剧下降, 这主要是由于聚合物分子链会从玻璃态转变为橡胶态, 能量损耗所致。损耗模量的变化(图 7(b, e))与储能模量变化一致。与此同时, 损耗因子( $\tan\delta$ )可以用来评价复合材料的玻璃化转变温度值。图 7(c, f) 是 BP-BN/EP 和 SBN-BN/EP 复合材料的损耗因子与温度变化的关系曲线, 从图中可以看出, 加入填料后, 复合材料的玻璃化转变温度有所下降, 这是因为加入混合填料促进了复合材料内部热量的传递, 减小了材料内部温度差<sup>[37]</sup>。因此, 高导热的复合材料中的分子链更易移动。除此之外, 混合填料使得复合材料具有更大的自由体积, 进而减小了聚合物分子链移动所需要的能量, 最终导致 BP-BN/EP 复合材料的玻璃化转变温度要比 SBN-BN/EP 复合材料的低, 这也

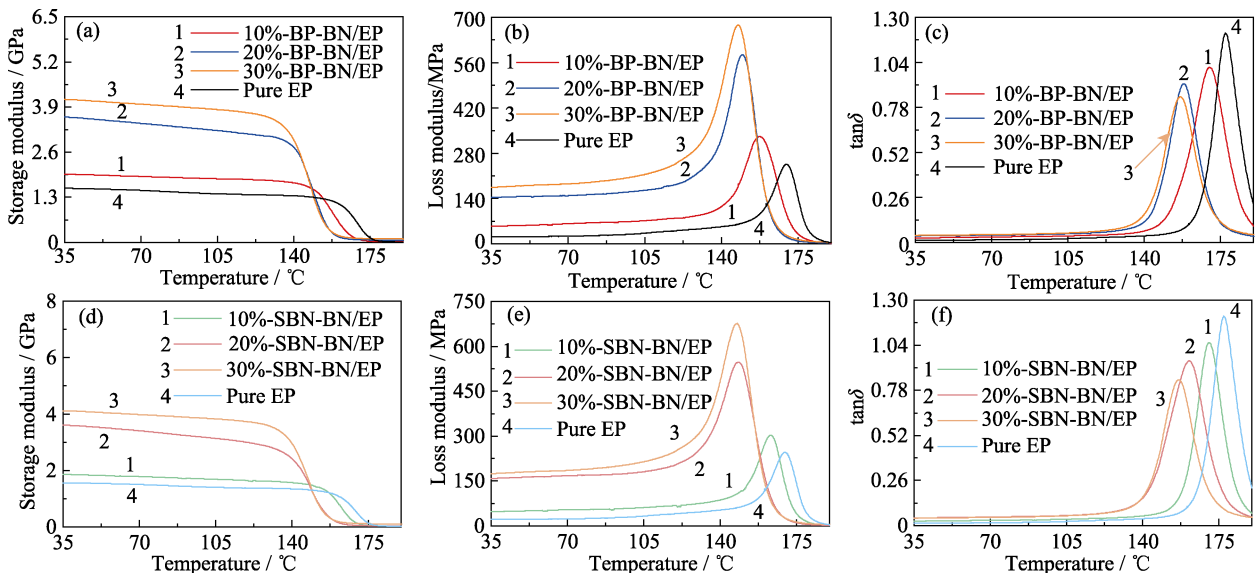


图 7 BP-BN/EP 和 SBN-BN/EP 复合材料的热力学性能

Fig. 7 Thermodynamic property of BP-BN/EP and SBN-BN/EP composites

(a,d) Curves of storage modulus with temperature change; (b,e) Curves of loss modulus with temperature change; (c,f) Curves of loss factor ( $\tan\delta$ ) with temperature change

表明 BP-BN/EP 具有优异的热导率。

### 3 结论

本研究采用熔盐法制备得到了结晶度高、亚微米尺寸的 BP 颗粒, 并通过调节熔盐的种类和保温时间来调控 BP 产率。在此基础上, 将 BP 与 BN 混合作为填料添加到树脂中, 随后通过溶液浇注的方法制备得到 BP-BN/EP 复合材料, 并与 SBN-BN/EP 复合材料的性能进行比较和探讨。研究发现, 当采用三盐法及保温时间为 5 h 时, BP 粉末的产率最高达到 74%(质量分数), 相对于单盐提高了 33%(质量分数)。相较于 SBN-BN/EP 复合材料, 制备得到的 BP-BN/EP 复合材料表现出优异的热导率、热稳定性及较好的热力学性能。当混合填料体积分数为 30% 时, 其热导率达到  $1.81 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 比纯 EP 的热导率提高了 8.6 倍。本研究创新性地提出了低成本熔盐法合成 BP 的方法, 实现了 BP 的高产率, 并证实掺杂 BP 可有效提高复合材料的热导率。

### 参考文献:

- [1] SONG H F, LIU J M, LIU B L, *et al.* Two dimensional materials for thermal management applications. *Joule*, 2018, **2**(3): 442–463.
- [2] MOORE A L, SHI L. Emerging challenges and materials for thermal management of electronics. *Mater. Today*, 2014, **17**(4): 163–174.
- [3] ZHANG R C, HUANG Z H, SUN D, *et al.* New insights into thermal conductivity of uniaxially stretched high density polyethylene films. *Polymer*, 2018, **154**: 42–47.
- [4] CHEN H Y, GINZBURG V V, YANG J, *et al.* Thermal conductivity of polymerbased composites: fundamentals and applications. *Prog. Polym. Sci.*, 2016, **59**: 41–85.
- [5] BO Z, YING C Y, ZHU H R, *et al.* Bifunctional sandwich structure of vertically-oriented graphenes and boron nitride nanosheets for thermal management of LEDs and Li-ion battery. *Appl. Therm. Eng.*, 2019, **150**: 1016–1027.
- [6] WANG X, WU P. Preparation of highly thermally conductive polymer composite at low filler content via a self-assembly process between polystyrene microspheres and boron nitride nanosheets. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**(23): 19934–19944.
- [7] SHEN H, GUO J, WANG H, *et al.* Bioinspired modification of h-BN for high thermal conductive composite films with aligned structure. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**(10): 5701–5708.
- [8] HUANG X, ZHI C, JIANG P, *et al.* Polyhedral oligosilsesquioxane-modified boron nitride nanotube based epoxy nanocomposites: an ideal dielectric material with high thermal conductivity. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, **23**(14): 1824–1831.
- [9] HU J, HUANG Y, YAO Y, *et al.* Polymer composite with improved thermal conductivity by constructing a hierarchically ordered three-dimensional interconnected network of BN. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**(15): 13544–13553.
- [10] PAN G, YAO Y, ZENG X, *et al.* Learning from natural nacre: constructing layered polymer composites with high thermal conductivity. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**(38): 33001–33010.
- [11] SUN R, YAO H, ZHANG H B, *et al.* Decoration of defect-free graphene nanoplatelets with alumina for thermally conductive and electrically insulating epoxy composites. *Compos. Sci. Technol.*, 2016, **137**: 16–23.
- [12] YAO Y M, ZHU X D, ZENG X L, *et al.* Vertically aligned and interconnected SiC nanowire networks leading to significantly enhanced thermal conductivity of polymer composites. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**(11): 9669–9678.
- [13] HUANG Y, HU J T, YAO Y M, *et al.* Manipulating orientation of silicon carbide nanowire in polymer composites to achieve high thermal conductivity. *Adv. Mater. Interfaces*, 2017, **4**(17): 1700446.
- [14] YU S Z, HING P, HU X. Thermal conductivity of polystyrene-aluminum nitride composite. *Compos. Part A-Appl. S.*, 2002, **33**(2): 289–292.
- [15] ZHOU Y, YAO Y, CHEN C Y, *et al.* The use of polyimide-modified aluminum nitride fillers in AlN@PI/epoxy composites with enhanced thermal conductivity for electronic encapsulation. *Sci. Rep.*, 2014, **4**: 4779.
- [16] WANG X W, WU P Y. Melamine foam-supported 3D interconnected boron nitride nanosheets network encapsulated in epoxy to achieve significant thermal conductivity enhancement at an ultralow filler loading. *Chem. Eng. J.*, 2018, **348**: 723–731.
- [17] HOU X, CHEN Y P, LV L, *et al.* High-thermal-transport-channel construction within flexible composites via the welding of boron nitride nanosheets. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2019, **2**(1): 360–368.
- [18] YANG J, TANG L S, BAO R Y, *et al.* Largely enhanced thermal conductivity of poly (ethylene glycol)/boron nitride composite phase change materials for solar-thermal-electric energy conversion and storage with very low content of graphene nanoplatelets. *Chem. Eng. J.*, 2017, **315**: 481–490.
- [19] ZHI T, TAO T, LIU B, *et al.* High quality CVD single crystal diamonds grown on nanorods patterned diamond seed. *Diam. Relat. Mater.*, 2021, **119**: 108605.
- [20] SOLOZHENKO V L, BUSHLYA V, ZHOU J M. Mechanical properties of ultra-hard nanocrystalline cubic boron nitride. *J. Appl. Phys.*, 2019, **126**: 075107.
- [21] ZHENG Q Y, LI S, LI C H, *et al.* High thermal conductivity in isotopically enriched cubic boron phosphide. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, **28**(43): 1805116.
- [22] SOLOZHENKO V L, BUSHLYA V. Mechanical properties of boron phosphides. *J. Suprhard Mater.*, 2019, **41**: 84–89.
- [23] DING N, XU J Q, ZHANG Q, *et al.* Controllable carrier type in boron phosphide nanowires toward homostructural optoelectronic devices. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**(12): 10296–10303.
- [24] MUKHANOV V A, VREL D, SOKOLOV P S, *et al.* Ultra-fast mechanochemical synthesis of boron phosphides, BP and B<sub>12</sub>P<sub>2</sub>. *Dalton Trans.*, 2016, **45**(25): 10122–10126.
- [25] FENG X, SHI L Y, HANG J Z, *et al.* Low temperature synthesis of boron phosphide nanocrystals. *Mater. Lett.*, 2005, **59**(8/9): 865–867.
- [26] KANG J S, WU H, HU Y J. Thermal properties and phonon spectral characterization of synthetic boron phosphide for high thermal conductivity applications. *Nano Lett.*, 2017, **17**(12): 7507–7514.
- [27] SUGIMOTO H, FUJII M, IMAKITA K. Size-controlled growth of cubic boron phosphide nanocrystals. *RSC Adv.*, 2015, **5**(11): 8427–8431.
- [28] ZHANG X, XIA X C, YOU H, *et al.* Design of continuous segregated polypropylene/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites and impact of controlled Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> distribution on thermal conductivity. *Compos. Part A-Appl. S.*, 2020, **131**: 105825.
- [29] OUYANG Y, LI X F, DING F, *et al.* Simultaneously enhance thermal conductive property and mechanical properties of silicon rubber composites by introducing ultrafine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanospheres prepared via thermal plasma. *Compos. Sci. Technol.*, 2020, **190**: 108019.

- [30] PAN C, KOU K C, ZHANG Y, *et al.* Enhanced through-plane thermal conductivity of PTFE composites with hybrid fillers of hexagonal boron nitride platelets and aluminum nitride particles. *Compos. Part B-Eng.*, 2018, **153**: 1–8.
- [31] GUAN S W, SU Z R, CHEN F, *et al.* Spherical hybrid filler BN@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> via chemical adhesive for enhancing thermal conductivity and processability of silicon rubber. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2021, **138(41)**: 51211.
- [32] WANG Z D, MENG G D, WANG L L, *et al.* Simultaneously enhanced dielectric properties and through-plane thermal conductivity of epoxy composites with alumina and boron nitride nanosheets. *Sci. Rep.*, 2021, **11**: 2495.
- [33] YİLDİZ G, AKKOYUN M. Thermal and electrical properties of aluminum nitride/boron nitride filled polyamide 6 hybrid polymer composites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2021, **138(22)**: e50516.
- [34] WEI Q G, YANG D, YU L Y, *et al.* Fabrication of carboxyl nitrile butadiene rubber composites with high dielectric constant and thermal conductivity using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PCPA@GO hybrids. *Compos. Sci. Technol.*, 2020, **199**: 108344.
- [35] YANG D, NI Y F, KONG X X, *et al.* Mussel-inspired modification of boron nitride for natural rubber composites with high thermal conductivity and low dielectric constant. *Compos. Sci. Technol.*, 2019, **177**: 18–25.
- [36] REN J W, LI Q H, YAN L, *et al.* Enhanced thermal conductivity of epoxy composites by introducing graphene@boron nitride nanosheets hybrid nanoparticles. *Mater. Design*, 2020, **191**: 108663.
- [37] WANG H T, DING D L, LIU Q, *et al.* Highly anisotropic thermally conductive polyimide composites via the alignment of boron nitride platelets. *Compos. Part B-Eng.*, 2019, **158**: 311–318.