

三维 Si₃N₄-BN 陶瓷框架的原位燃烧合成 以增强环氧复合材料导热性

曹欣鹏^{1,3}, 孟 晴², 戴浩宇^{1,3}, 江 雷^{1,3}

(1. 中国科学院理化技术研究所仿生智能界面科学实验室, 2. 低温科学与技术全国重点实验室, 北京 100190;
3. 中国科学院大学未来技术学院, 北京 100049)

摘要 提出了一种基于原位燃烧合成的策略, 以低成本的 Si, B₂O₃ 和 α -Si₃N₄ 粉末为反应前驱体, 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为造孔剂, 通过一步法快速制备出孔隙率可控的三维结构的 Si₃N₄-BN 陶瓷(3D-SNBN)框架. 随后, 采用真空抽滤法将环氧树脂(EP)浸渍填充至该多孔骨架中, 构建了高性能的 3D-SNBN/EP 复合材料. 实验结果表明, 即使在 3D-SNBN 框架负载量(体积分数)仅为 57.9% 的条件下, 复合材料的热导率仍高达 6.4 W·m⁻¹·K⁻¹, 比纯环氧树脂(0.22 W·m⁻¹·K⁻¹)和传统采用随机分散 Si₃N₄-BN 填料的复合材料(0.86 W·m⁻¹·K⁻¹)分别提升了 2809% 和 644%. 此外, 该复合材料在加热与冷却过程中均表现出优异的动态热响应行为, 展现出快速的升温与散热能力, 进一步验证了其在实际热管理场景中的可靠性与应用潜力. 这种高性能、可扩展的导热复合材料体系, 为高导热聚合物基材料的设计与制备提供了普适性强、工艺简便的技术路径.

关键词 高热导率; 聚合物复合材料; 多孔 Si₃N₄-BN 陶瓷; 原位燃烧合成; 热管理

中图分类号 O647 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20250360

Three-dimensional Si₃N₄-BN Ceramic Framework Prepared by *in-situ* Combustion Synthesis for Thermal Conductivity Enhancement of Epoxy Composites

CAO Xinpeng^{1,3}, MENG Qing^{2*}, DAI Haoyu^{1,3*}, JIANG Lei^{1,3}

(1. Laboratory of Bio-Inspired Smart Interface Science, Technical Institute of Physics and Chemistry,
2. State Key Laboratory of Cryogenics, Technical Institute of Physics and Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;
3. School of Future Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Accompanied with the great progress on highly integrated soft electric devices consistent with Moore's law, the demand for heat management with high efficiency is increasing, which makes the polymer-based heat dissipating materials attract intensive interest from both scientific and industrial communities. Therefore, to meet the demand, the construction of thermal conduction network in the polymer matrix is essential to improve the thermal conductivity of a polymer composites. Herein, a three-dimensional Si₃N₄-BN ceramic (3D-SNBN) framework was effectively prepared within one step *in-situ* combustion synthesis using low-cost Si, B₂O₃ and α -Si₃N₄ as raw materials and polymethylmethacrylate (PMMA) as pore-forming agent. High-performance epoxy composites (SNBN/EP) were then prepared by impregnating epoxy resin (EP) into the 3D-SNBN framework. The thermal conductivity of the composites with a 3D-SNBN framework loading of 57.9% (volume fraction) was as high as 6.4 W·m⁻¹·K⁻¹, which

收稿日期: 2025-11-28. 网络首发日期: 2025-12-23.

联系人简介: 孟 晴, 女, 博士, 工程师, 主要从事燃烧合成新型陶瓷方面的研究. E-mail: mengqing@mail.ipc.ac.cn

戴浩宇, 男, 博士, 副研究员, 主要从事仿生超浸润材料的规模构筑及界面化学方面的研究. E-mail: daihaoyu@iccas.ac.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 92263205)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 92263205).

exhibited a significant enhancement of 2809% and 644% compared with pure EP ($0.22 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) and epoxy composites with conventional randomly dispersed Si_3N_4 -BN powders ($0.86 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). In addition, the composites exhibited outstanding thermal behaviors during heating and cooling processes accordingly, which further demonstrates their reliability and wide application potential in industrial heat management. The discovery not only provides a feasible material candidate for heat transfer in the future, but also offers a general strategy in high thermal conductive polymer matrix design and preparation.

Keywords High thermal conductivity; Polymer composites; Porous Si_3N_4 -BN ceramic; *In-situ* combustion synthesis; Heat management

随着现代电子器件向微型化和高集成率方向的快速发展,其在高功率运行下积累了大量内部热量,导致系统过热,甚至缩短电子器件寿命^[1-5].特别是自2019年以来,第五代(5G)乃至第六代(6G)无线通信技术快速发展,进一步推动了对高导热导电封装材料的需求^[6,7].在此背景下,聚合物基材料因其良好的可加工性、高电绝缘性及出色的柔韧性,在柔性电子器件领域展现出广阔的应用前景,被视为潜在的理想散热基体材料^[8-12].然而,大多数本征聚合物由于声子平均自由程极短,晶格振动传输受限,导致其热导率普遍较低,通常仅处于 $0.1\sim 0.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 范围内,难以满足日益增长的高效散热需求^[13-15].因此,开发一种高效、可规模化实施的策略来提升聚合物复合材料的热导率,已成为先进电子封装和热管理材料研究中的关键科学问题与技术挑战.针对这一问题,将高导热陶瓷材料引入聚合物基体以构建兼具高热导率与优良综合性能的聚合物复合材料已成为当前研究的热点方向.常用的导热陶瓷填料主要包括氮化硅(Si_3N_4)、氮化硼(BN)、氮化铝(AlN)和碳化硅(SiC)等,这些材料不仅具有较高的本征热导率,还具备良好的电绝缘性与化学稳定性,因而适用于电子封装等对介电性能要求较高的应用场景^[16-19].从构建策略上来说,聚合物基体与导热填料的简单混合是制造高导热复合材料的最常用方法^[20,21].其中, Si_3N_4 和BN因其较高的本征热导率、较好的绝缘性以及化学稳定性,相较于其它导热陶瓷填料在电子封装等应用领域展现出更显著的优势^[22-26].然而,这种方法在低填充负载条件下受限于渗透网络中填充物与填充物之间以及填充物与聚合物接触处的声子散射,即使填充物含量能够超过渗透阈值也几乎不可能形成有效的传热通道,因而整体热导率也难以得到大幅提升^[27,28].面对这一理论限制,在聚合物基体中构建连续三维(3D)导热网络被视为显著提升其热导率的有效途径,近年来已有多项研究验证了该策略的可行性.如,Han等^[29]采用冰模板法制备了三维氮化硼(BN)气凝胶,并通过真空浸渍环氧树脂,获得了热导率达 $1.077 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的3D BN- Al_2O_3 /环氧复合材料;Ye等^[30]构建了三维 Si_3N_4 网络结构,在陶瓷填料体积分数为41%时实现了 $2.99 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的热导率,显著优于传统混合法所制备材料.尽管具有三维导热网络的高分子复合材料研究进展显著,但上述方法所涉及的严苛温度条件、长合成周期和昂贵的原材料制约了其进一步的发展和应用^[29-31].此外,三维导热网络的孔隙率调控仍然面临挑战^[32,33].大量的研究证明,具有微纳结构的陶瓷框架聚合物基复合材料还有望进一步提升其力学性能,使其更加符合实际应用场景中对强韧性的需求^[34-38].因此,发展一种兼具低成本、短周期、高效率且可调控孔隙结构的三维导热网络制备方法,已成为推动高性能聚合物基复合材料实用化发展的关键需求.

基于上述挑战,本文提出一种高效、低成本的材料设计策略,采用节能且快速的原位燃烧合成法,以廉价的Si, B_2O_3 , α - Si_3N_4 和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为原料,通过一步法制备了三维结构的 Si_3N_4 -BN陶瓷(3D-SNBN)框架,并通过调控PMMA的添加量,实现了对3D-SNBN框架孔隙率及微观结构的精确调节.在此基础上,结合真空抽滤法将环氧树脂(EP)浸渍填充至多孔陶瓷骨架中,构建了具有连续导热网络的3D-SNBN/EP复合材料.随后系统表征了复合材料的热导率及其在真实加热与冷却条件下的动态热响应行为.结果表明,所制备的3D-SNBN框架显著提升了环氧基体的热传导能力,复合材料展现出优异的导热性能与热管理潜力.该方法不仅克服了传统三维网络构筑工艺中高成本、长周期和难调控的局限,还为高性能聚合物基热管理材料的规模化制备提供了可行路径,进一步证实了其在工业级电子散热应用中的广阔前景.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硅(Si)粉(粒径 3 μm)、氧化硼(B_2O_3)粉(粒径 45 μm)和氧化钇(Y_2O_3)粉,纯度均为 99.99%,国药集团化学试剂有限公司;氮化硅(Si_3N_4)粉, α 相>90%,自制;聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微球,纯度 99%,江苏盛邦聚合物有限公司;双酚 F 型环氧树脂,纯度 99%,大连连晟贸易有限公司;聚醚胺(D230)和三(二甲氨基甲基)苯酚(DMP-30),纯度 99%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;无水乙醇和丙酮,分析纯,国药集团化学试剂有限公司.除 Si_3N_4 粉外,其它材料或试剂均为商业材料或试剂,且并未经过其它处理.

D8 focus 型 X 射线衍射仪(XRD),德国 Bruker 公司;QUANTA FEG 250 型场发射扫描电子显微镜(FESEM),美国 FEI 公司;LFA467 型热常数分析仪,德国 Netzsch 公司;红外相机,德国 InfraTec 公司.

1.2 3D-SNBN 框架的合成

以 Si_3N_4 粉体为反应稀释剂, Y_2O_3 粉体为烧结助剂,按质量分数将 Si 粉、 B_2O_3 粉、 Si_3N_4 粉和 Y_2O_3 粉分别按 40%, 15%, 40% 和 5% 进行配比,作为原位合成 3D-SNBN 框架的初始反应原料.以无水乙醇为分散介质,将上述粉末与不同含量(0~50%)经 500#筛分处理后的 PMMA 微球(作为造孔剂)共同置于 500 mL 球磨罐中,使用行星式球磨机均匀混合 2 h.球磨所得浆料经干燥与过筛处理后,获得均质粉末混合物,各粉末成分如表 1 所示.随后,将该混合物在 Φ 17 mm 不锈钢模具中以 20 MPa 的压力进行单轴干压成型,制得圆柱形坯体.将坯体以 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 600 $^\circ\text{C}$,保温一定时间以充分去除 PMMA 造孔剂.最后,将预处理后的坯体置于铺有同成分粉体的多孔石墨坩埚中,在 4 MPa 氮气气氛下通过钨丝点火引发原位燃烧合成反应.整个反应过程持续约 10 min,即制得 3D-SNBN 框架.

Table 1 Composition of various 3D-SNBN framework precursors with different PMMA additions

Sample	$w(\text{Si})(\%)$	$w(\text{B}_2\text{O}_3)(\%)$	$w(\text{Si}_3\text{N}_4)(\%)$	$w(\text{Y}_2\text{O}_3)(\%)$	$w(\text{PMMA})(\%)$
S1	40	15.0	40	5.0	0
S2	36	13.5	36	4.5	10
S3	28	10.5	28	3.5	30
S4	20	7.5	20	2.5	50

此外,以 40% Si 粉、15% B_2O_3 粉和 40% Si_3N_4 (质量分数)稀释剂为原料,通过燃烧合成法制备作为对标的 Si_3N_4 -BN 粉体.将原料粉末以无水乙醇为球磨介质球磨 2 h 后,于 80 $^\circ\text{C}$ 干燥 24 h,确保溶剂完全挥发.所得干燥混合粉体经筛分处理,装填入多孔石墨模具中,并在 4 MPa 的氮气压力环境下进行燃烧合成反应.反应通过钨线圈通电加热引发,点火电流设定为 30 A,最终得到 Si_3N_4 -BN 粉体.

1.3 3D-SNBN 框架和 Si_3N_4 -BN 粉体增强的环氧复合材料的制备

以商业化的双酚-F 型环氧树脂作为聚合物基体,聚醚胺(D230)为固化剂,三(二甲氨基甲基)苯酚(DMP-30)为交联催化剂,配制用于浸渍的环氧树脂体系.首先,将环氧树脂与固化剂 D230 按质量比 1:0.34 在丙酮溶液中混合,并在真空条件下于 35 $^\circ\text{C}$ 恒温搅拌 60 min,以确保充分溶解与均匀分散并去除气泡.随后,向上述预混液中加入添加量为环氧树脂质量 2% 的催化剂 DMP-30,并在真空环境中于 60 $^\circ\text{C}$ 继续搅拌 30 min.将所得环氧预聚物在真空条件下通过抽滤法引入已预置的 3D-SNBN 陶瓷框架中,持续 12 h.浸渍完成后,采用分步热固化工艺实现基体的完全交联:先在 40 $^\circ\text{C}$ 下预固化 6 h,再升温至 80 $^\circ\text{C}$ 后继续固化 4 h,从而获得 3D-SNBN/环氧复合材料.

Si_3N_4 -BN/环氧树脂复合材料(Si_3N_4 -BN/EP)采用经 200 目筛分的 Si_3N_4 -BN 粉末,通过重力混合法制备.首先,将筛分后的 Si_3N_4 -BN 粉末加入环氧树脂基体中,并利用行星式离心混合器进行分散处理,持续 10 min 以确保填料在基体中均匀分布.随后,依据环氧树脂与固化剂的质量比 100:3,依次加入固化剂 D230 及交联催化剂 DMP-30,并充分混合.最终,将所得均匀混合物置于 60 $^\circ\text{C}$ 条件下固化 12 h,即获得 Si_3N_4 -BN/EP 复合材料.

1.4 材料的表征

材料相组成由带铜靶的X射线衍射仪以 0.01° 的扫描步进和 $0.1^\circ/\text{s}$ 的扫描速度测定. 样品的形貌通过场发射扫描电子显微镜表征. 3D-SNBN框架样品的密度和显孔隙率通过阿基米德法测量获得. 此外, 各复合材料的热导率通过下式计算:

$$K = \alpha \times \rho \times C_p \quad (1)$$

式中: $K(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$ 为热导率; $\alpha(\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1})$ 为热扩散率, 其通过激光闪射法利用热常数分析仪测量获得; $\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$ 为密度; $C_p(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$ 为比热容. 最后, 使用红外相机进行热成像分析并得到实时样品表面温度.

2 结果与讨论

2.1 3D-SNBN框架的相组成和微观结构

为了探究3D-SNBN框架的相组成信息, 对通过原位燃烧合成并添加不同量PMMA制备的3D-SNBN框架进行了XRD表征. 图1(A)所示结果表明, PMMA的添加对产物的相组成影响不大, 制备的所有产物均由 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, BN, 极少量 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和残留Si组成. 此外, 从图1(A)可以确认PMMA已被完全从SNBN框架中去除.

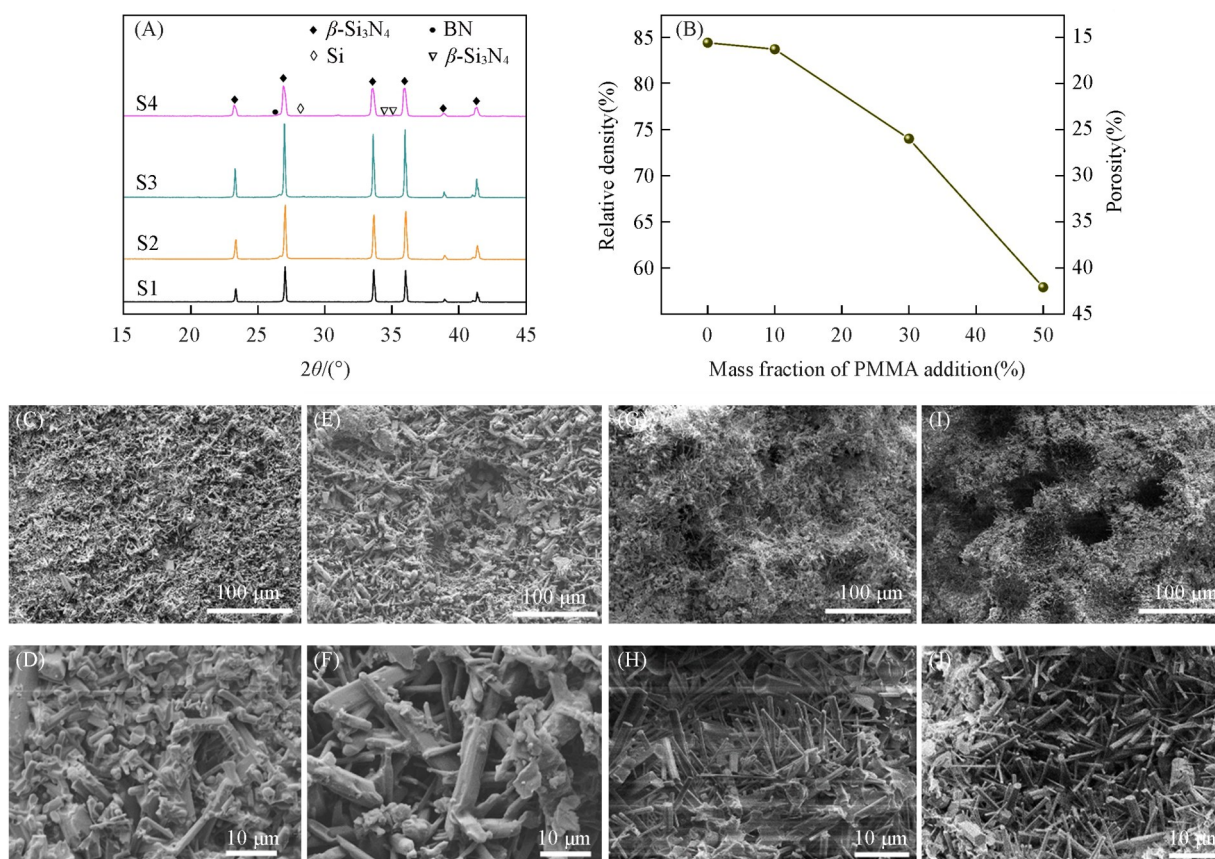


Fig. 1 Phase and matrix structure of 3D-SNBN frameworks prepared by *in-situ* combustion

(A) XRD patterns of 3D-SNBN frameworks prepared by combustion synthesis with different PMMA additions; (B) relationship between the porosity of 3D-SNBN frameworks with different PMMA additions; (C—J) SEM images and magnified images of 3D-SNBN frameworks with 0%(C, D), 10%(E, F), 30%(G, H) and 50%(I, J) PMMA contents, respectively.

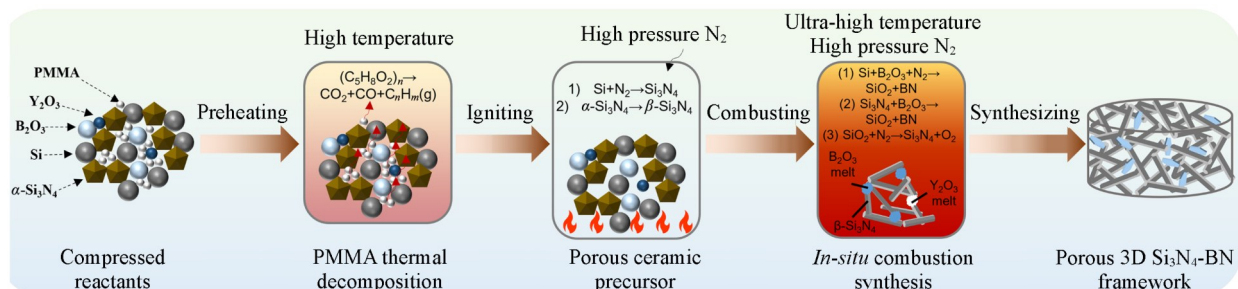
为了从微结构层面揭示反应体系与3D-SNBN框架微结构之间的联系, 采用阿基米德法测定了各3D-SNBN框架样品的孔隙率. 图1(B)示出了反应原料中PMMA添加量与所得框架孔隙率之间的相关性. 随着PMMA含量的增加, 3D-SNBN框架样品的显孔隙率由15.6%显著提升至42.1%. 该结果表

明,通过调控前驱体混合物中PMMA造孔剂的添加比例,可有效实现对3D-SNBN框架孔隙率的精确调节,从而为优化材料多孔结构提供了可行的工艺途径.值得注意的是,相较于添加质量分数30%和50%PMMA的样品而言,添加10%PMMA的3D-SNBN框架孔隙率提升并不明显,这进一步说明了陶瓷框架孔隙率与PMMA添加量的直接对应关系.

该结论还可通过不同PMMA添加量样品的微观结构表征进一步验证.图1(C)~(J)所示扫描电子显微镜(SEM)照片显示,经热解后的样品中形成了大量直径约为30 μm 的球形孔隙,且此类孔隙的数量随PMMA添加量的增加而显著增多,这证明了PMMA在复合材料中的造孔作用[图1(C),(E),(G)和(I)].此外,在3D-SNBN框架内部还可观察到由 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 颗粒相互交错堆叠形成的微米级细小孔隙[图1(D),(F),(H)和(J)].上述两类由PMMA热解产生的球形孔与 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 颗粒间形成的微孔的协同作用,共同导致了3D-SNBN框架整体的高孔隙率.

2.2 3D-SNBN框架的合成机理

为深入理解原位燃烧合成法制备的三维陶瓷框架的形成机制,进一步探讨了构建3D-SNBN框架特定物相与微观结构所涉及的化学反应机理.如Scheme 1所示,通过球磨与干压成型工艺,并得益于稀释剂 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 以及各反应粉体球状或等轴状的形态,各反应组分在初始阶段即实现了均匀混合并紧密接触,从而为后续高温反应过程中充分的固-气或固-固相互作用提供了有利条件.在随后进行的600 $^\circ\text{C}$ 热处理过程中,由于该温度显著高于聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的完全热解温度(约400 $^\circ\text{C}$),导致PMMA发生热分解并释放出二氧化碳,一氧化碳及部分挥发性烃类气体产物,这些气态副产物从压坯中逸出,进而诱导形成具有预设形貌的多孔结构.由此产生的孔隙率及孔结构可通过调控PMMA添加量实现精确控制^[39].此外,所形成的均匀多孔结构显著增加了样品的比表面积,有利于反应物之间的界面接触和传质过程,从而有效促进后续燃烧合成反应的进行^[40].



Scheme 1 Schematic diagram of mechanism of preparation of 3D-SNBN framework

对于最重要的原位燃烧反应过程,一系列化学反应会依次或同时发生.合成过程中所必需的高温 and 活化能来自于Si和 N_2 的首个化合反应(见下式),这是强烈的放热反应:



随着 Si_3N_4 的不断生成,反应体系温度很快升至1700 $^\circ\text{C}$ 以上,导致 B_2O_3 和 Y_2O_3 在Si和 Si_3N_4 上熔融.此外,超高温还同时诱导了 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 向 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的相变,后者表现出棒状形态,从而构建了3D-SNBN的基础框架.当然,Si的化合反应和 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的相变过程实际上并不能完全转化,但由图1(A)可见剩余反应物的量是几乎可以忽略不计的.然而, Si_3N_4 的生长和熔融的 Y_2O_3 的烧结效应则使得维持3D-SNBN框架的孔隙率成为一大挑战.为此,适当的 B_2O_3 添加是必要的.在高温高 N_2 压力下,反应(3)~(5)在热力学上可以进行^[41]:



反应生成的层状BN抑制了反应(式2)产生的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 不受控制的生长.具体而言,棒状 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的长度-直径比得到了限制.因此,经过燃烧合成反应和烧结后,PMMA分解留下的多孔结构依然存在,与图1表征结果相符,且解释了添加10%PMMA的3D-SNBN框架孔隙率提升不明显的原因:PMMA添加

量较小时,其热解形成的孔结构通常小而密集,因此在后续 β - Si_3N_4 的相变生长中易被掩盖;而对于PMMA添加量较大的样品而言,由于BN生成对 β - Si_3N_4 的抑制,其PMMA热解形成的较大尺寸孔隙便不易被填充而呈现较高孔隙率的形态。

值得注意的是,上述三维陶瓷框架的合成机制并不受特定材料或反应的限制.只要存在强烈的放热反应,就可以在一次燃烧合成步骤内制造其它的三维陶瓷框架。

2.3 3D-SNBN/EP复合材料的微观结构及对应热学性质

图2展示了不同PMMA添加量条件下制备的3D-SNBN/EP复合材料的微观结构特征.图2(A),(D),(G)和(K)所示扫描电子显微镜(SEM)照片表明,通过真空抽滤,环氧树脂已完全填充至3D-SNBN框架中的球形孔隙.其中,亮度较高的区域对应于富含重元素的3D-SNBN骨架,而较暗区域则代表主要由轻元素组成的环氧基体,这种对比源于两者之间显著的原子序数差异所导致的二次电子信号强度不同.此外,如图2(B),(E),(H)和(L)所示,存在于3D-SNBN框架单元壁之间的微米级和亚微米级孔隙也被环氧树脂充分浸润与填充,进一步证实该多孔陶瓷骨架与环氧基体之间具有优异的界面相容性与浸润性能.上述结果同样得到了能量色散X射线光谱(EDS)分析结果的支持,图2(C),(F),(J)和(M)中的元素分布谱图显示,陶瓷骨架所特有的Si,N,B等特征元素主要集中于骨架区域,而环氧树脂所特有的C等元素则主要分布在基体区域,与预期结构分布一致.此外,将不同PMMA添加量的3D-SNBN框架内环氧树脂填充量进行比较,可以发现随着合成中PMMA添加量的增加,陶瓷框架的孔尺寸随之增大,环氧树脂可填充孔隙分数的增加和真空抽滤拉普拉斯压力的降低共同导致了环氧树脂

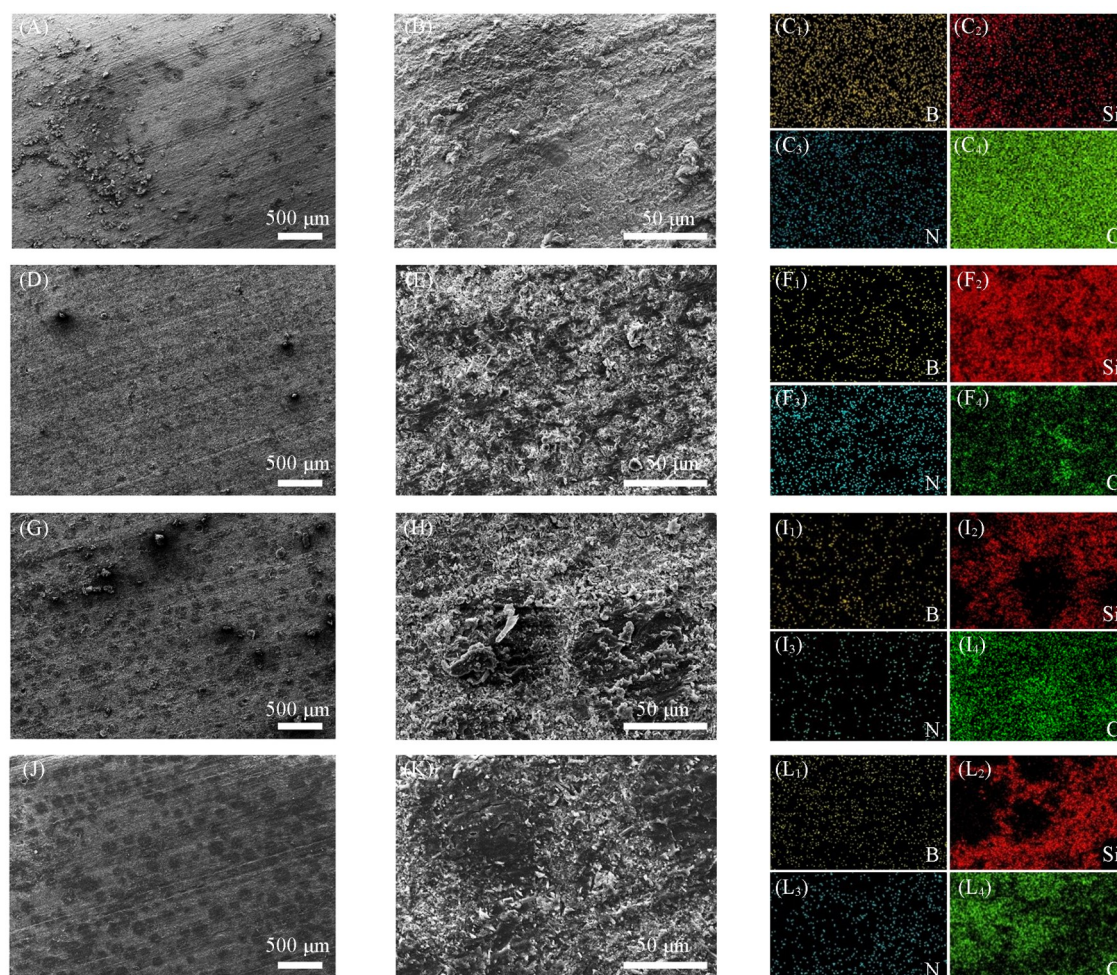


Fig. 2 SEM images(A, B, D, E, G, H, J, K), EDS mapping(C, F, I, L) of 3D-SNBN/EP composites with different PMMA contents characterized by SEM-EDS

(A, B, C₁–C₄) 0% PMMA; (D, E, F₁–F₄) 10% PMMA; (G, H, I₁–I₄) 30% PMMA; (J, K, L₁–L₄) 50% PMMA.

填充分数的提高,而连续的三维陶瓷框架网络结构则仍然存在.综上所述,3D-SNBN/EP复合材料呈现出如图2(K)和(L₁~L₄)所示的连续骨架网络与均匀基体包覆结构,该构型在理论上可为声子传输提供连续且低阻的传导路径,从而有望显著优化材料的导热行为与整体热性能^[42,43].

为验证该材料设计策略在热性能提升方面的有效性,表征了3D-SNBN/EP复合材料的热导率随3D-SNBN框架体积分数变化的关系.如图3(A)所示,随着3D-SNBN框架负载量(体积分数)从57.9%增至84.4%,复合材料的热导率由6.4 W·m⁻¹·K⁻¹提升至20.88 W·m⁻¹·K⁻¹,呈现出明显的正相关趋势.值得注意的是,即使在最低填充比例(57.9%)下,复合材料仍表现出高达6.4 W·m⁻¹·K⁻¹的热导率,比纯环氧树脂(典型热导率约0.22 W·m⁻¹·K⁻¹)提升了约2809%,展现出卓越的热传导增强效应.如图3(C)所示,与已报道的其它基于三维陶瓷骨架增强的聚合物复合材料相比,该体系在相近或更低填充水平下实现了更优的热导率,表明3D-SNBN/EP具有显著的性能优势^[29,44-50].

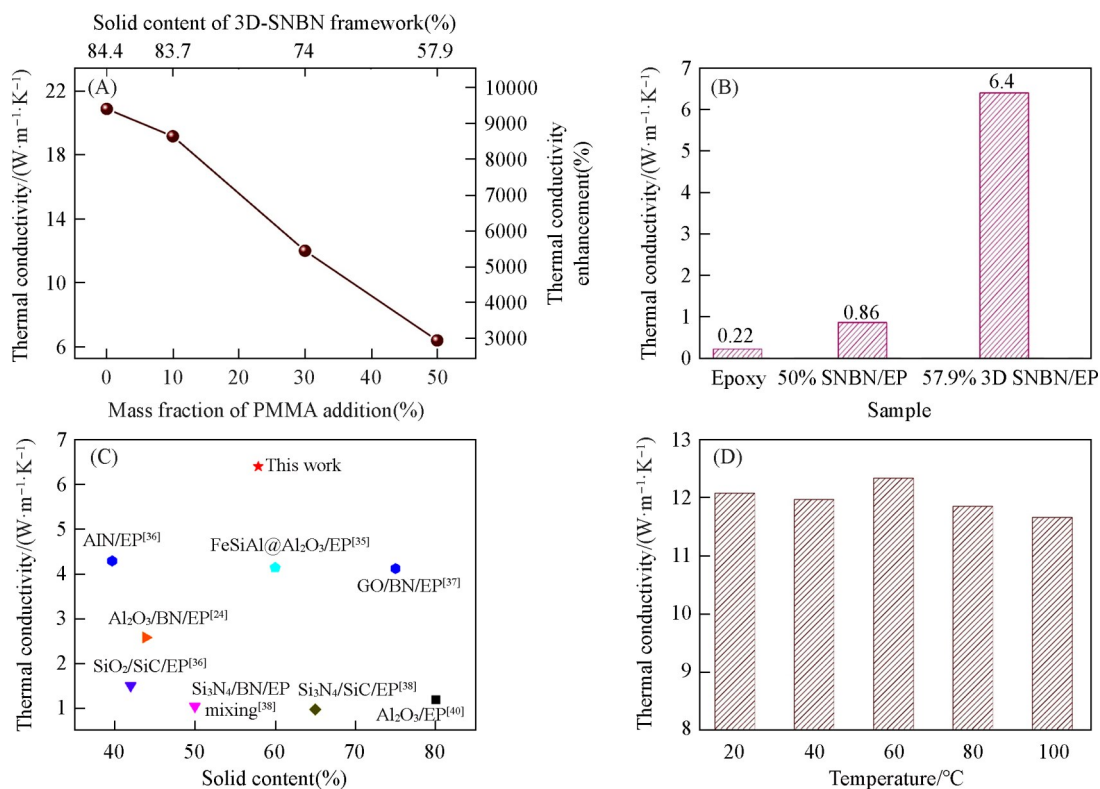


Fig. 3 Thermal conductivity tests of different 3D-SNBN/EP composites

(A) Thermal conductivity of 3D-SNBN/EP composites as a function of the filler content, where the “thermal conductivity enhancement” refers to the increasing ratio of thermal conductivity of samples with respect to that of pure EP (0.22 W·m⁻¹·K⁻¹); (B) thermal conductivity of SNBN/EP composites fabricated by different methods; (C) comparison of thermal conductivity of 57.9% (volume fraction) 3D-SNBN/EP composite in this work with other ceramic framework/epoxy composites^[24,34-40]; (D) thermal conductivity vs. temperature for the 74% (volume fraction) 3D-SNBN/EP composite.

为进一步阐明3D-SNBN框架在构建高效热传导通路中的关键作用,对比了采用真空抽滤法构筑的3D-SNBN/EP复合材料与通过传统直接混合法制备的SNBN/环氧复合材料的热导率性能,结果如图3(B)所示.尽管后者的陶瓷负载分数达50%(体积分数),其热导率仍显著低于负载量分数相近的57.9%(体积分数)3D-SNBN/EP样品,热导率提升幅度达644%.这一显著差异可归因于3D-SNBN框架所形成的连续导热网络有效降低了填料-基体间的界面热阻,为声子传输提供了低损耗,长程有序的传导路径,从而极大提升了整体热传递效率^[51,52].

此外,考虑到电子器件在实际运行中常经历较宽范围的温度波动,进一步测试了74%(体积分数)3D-SNBN/EP复合材料在20~100 °C温度范围内的热导率稳定性.如图3(D)所示实验结果表明,在整个测试温区内,材料的热导率保持高度稳定,未出现明显衰减,证明其具备优异的热性能可靠性.因此,

3D-SNBN/EP复合材料不仅展现出优越的导热能力,且在典型电子封装工作温度范围内具备长期稳定的热管理潜力,为高功率密度电子器件的高效散热提供了潜在的材料科学解决方案.

2.4 实际场景应用中3D-SNBN/EP复合材料的热管理潜力

为更直观地评估该高热导复合材料在实际热管理场景中的传热性能,通过红外热成像技术对纯环氧树脂及不同负载量的3D-SNBN/EP复合材料在底部热台加热温度为150 °C时加热与冷却过程中的温度分布演变进行了实时观测,结果如图4(A)和(D)所示.同时,利用热电偶记录各样品表面的实时温度变化,数据示于图4(B)和(C).实验结果表明,在加热初期,所有样品的表面温度随时间单调上升,并在约300 s后趋于热平衡状态.此时,84.4%(体积分数)3D-SNBN/EP复合材料的表面温度比纯环氧树脂高出19.4 °C,较57.9%填充量的复合材料高出16.4 °C.这与热导率测试结果一致,具有更高3D-SNBN框架含量的复合材料表现出更迅速的升温速率,表明其具备优异的纵向热传导效率.在冷却阶段,尽管3D-SNBN/EP复合材料的初始温度较高,但其降温速率显著快于低热导率的纯环氧树脂材料.如图4(C)所示,在冷却过程中,84.4%(体积分数)3D-SNBN/EP复合材料的温度下降更为迅速,几乎在同一时间内降至与纯环氧树脂相近的水平.此现象进一步验证了高热导率材料不仅能够高效吸收和传递热量,还能快速将热量散逸至周围环境,体现出卓越的双向热响应特性.

综上所述,红外热成像与表面温度监测结果共同表明,3D-SNBN/EP复合材料凭借其构建的连续三维导热网络,展现出了显著增强的热传导与散热能力.该结果不仅从实验层面验证了材料优异的热管理性能,也有力支持了以三维陶瓷骨架为导向的功能化聚合物复合材料设计策略在高性能热界面材料及电子封装领域中的可行性与应用潜力.

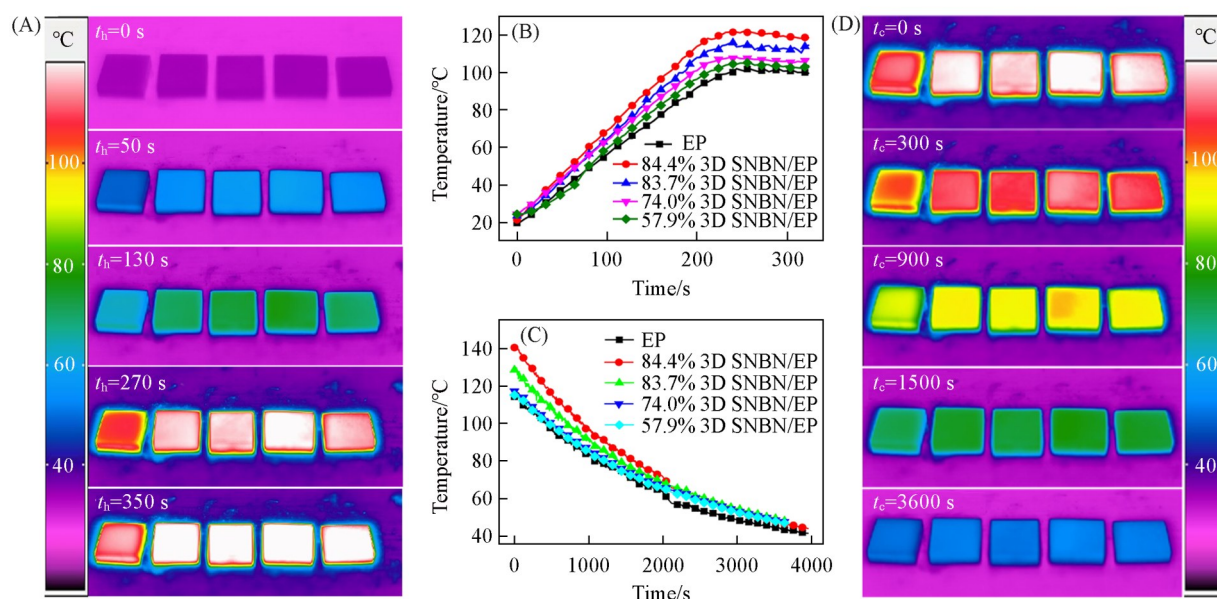


Fig. 4 Thermal behavior of epoxy resin and 3D-SNBN/EP composites with different 3D-SNBN contents in heating and cooling process

(A, B) IR thermal images and the corresponding surface temperature of samples in the heating process, t_h refers to heating time; (C, D) surface temperature and IR thermal images of samples in the cooling process, t_c refers to cooling time.

3 结 论

为提升聚合物基材料的热学性能,本文以低成本的Si, B₂O₃和 α -Si₃N₄粉末为原料,采用原位燃烧合成法在极短时间内一步制备出三维互穿结构的Si₃N₄-BN陶瓷(3D-SNBN)框架,并通过调整PMMA造孔剂的添加量实现了对框架孔隙率及微观结构的有效调控.随后,利用真空抽滤法将环氧树脂(EP)填充至3D-SNBN框架中,构建了一系列高性能的3D-SNBN/EP复合材料.实验结果表明,即使在最低

3D-SNBN 填料含量(体积分数 57.9%)下,复合材料的热导率仍高达 $6.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 比纯环氧树脂 ($0.22 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 和传统随机分散 Si_3N_4 -BN/EP 复合材料 ($0.86 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 分别提升了 2809% 和 644%, 且该优异热导性可在电子器件典型工作温度 ($20\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$) 范围内保持稳定, 展现出良好的热可靠性. 红外热成像与表面温度监测结果进一步表明, 在加热过程中, 高负载量(体积分数 84.4%)复合材料的平衡表面温度比纯环氧树脂高出 $19.4\text{ }^\circ\text{C}$; 而在冷却阶段, 其可在相同时间内从更高初始温度降至相近终温, 体现出卓越的双向热响应能力. 上述结果不仅证明原位燃烧合成的系列 3D-SNBN 框架是增强聚合物热管理性能的理想架构, 也为设计和快速制备高性能、可规模化的聚合物基热功能材料提供了一种可行且通用的策略.

参 考 文 献

- [1] Zhang Y., Lv Q., Wang H., Zhao S., Xiong Q., Lv R., *Science*, **2022**, 378(6616), 169—175
- [2] Sun J. W., Xiong Y. W., Jia H. Y., Han L. X., Ye W., Sun L. T., *Sci. Bull.* **2024**, 69(11), 1716—1727(孙佳惟, 熊雨薇, 贾海洋, 韩龙祥, 叶雯, 孙立涛. 科学通报, **2024**, 69(11), 1716—1727)
- [3] Wang S. B., Li P. M., Wang H., Feng Y., Li H. L., *Appl. Energy*, **2024**, 371, 123729
- [4] Asim M., Baig T., Siddiqui F. R., Khan S., Khan S. A., Babar H., Said Z., Zhao J. Y., Abidi I. H., *J. Energy Storage*, **2025**, 111, 115344
- [5] Zhou S. R., Liu H. J., Ren J., Tan J. H., Ye Y., Zhang G. F., Li K., Zheng H., Liu S., *Appl. Phys. Lett.*, **2023**, 123(20), 203901
- [6] Zhao J. Y., Wang C. B., Wang C. Y., Zhang K., Cong B., Yang L., Zhao X. G., Chen C. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, 43(4), 20210800(赵君禹, 王春博, 王成杨, 张克, 丛冰, 杨岚, 赵晓刚, 陈春海. 高等学校化学学报, **2022**, 43(4), 20210800)
- [7] Pan Z. L., Lu G. Y., Li X., McBride J. R., Juneja R., Long M. C., Lindsay L., Caldwell J. D., Li D. Y., *Nature*, **2023**, 623(7986), 307—312
- [8] Du Y. K., Shi Z. X., Dong S., Jin H., Ke X., Zhao P., Jiang B. B., You F., *Chin. J. Polym. Sci.*, **2024**, 42(3), 277—291
- [9] Dong X. D., Wan B. Q., Zheng M. S., Huang L. B., Feng Y., Yao R. F., Gao J. H., Zhao Q. L., Zha J. W., *Adv. Mater.*, **2024**, 36(7), 2307804
- [10] Wen Y. F., Chen C., Ye Y. S., Xue Z. G., Liu H. Y., Zhou X. P., Zhang Y., Li D. Q., Xie X. L., Mai Y. W., *Adv. Mater.*, **2022**, 34(52), 2201023
- [11] Zhou X. F., Min P., Liu Y., Jin M., Yu Z. Z., Zhang H. B., *Science*, **2024**, 385(6714), 1205—1210
- [12] Cai Z. W., Thirunavukkarasu N., Diao X. F., Wang H. R., Wu L. X., Zhang C., Wang, J. L., *Polymers*, **2022**, 14(20), 4297
- [13] Feldman M., Barrios-Capuchino J. J., Cruguel H., Royer S., Abadie C., Fournier D., Lhuillier E., Ordonez-Miranda J., Lacaze E., Schulz F., Utterback J.K., *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(43), 2504949
- [14] Whalley L. D., Skelton J. M., Frost J. M., Walsh A., *Phys. Rev. B*, **2016**, 94(22), 220301
- [15] Xing L., Chen Y. B., Yang Y. J., He C. C., Wu T., Xia H. X., Shen K. J., Tong G. X., Wu W. H., *Chem. Eng. J.*, **2023**, 469, 143952
- [16] Li C. J., Yang L., Su J. L., Zhang J. P., Cao J. K., Li X. D., He G., Hu Z. G., *J. Alloys Compd.*, **2025**, 1034, 181445
- [17] Liu G., Xu P. F., Luo Z. Z., Zhang L., Luo Y. F., Zhang P. K., Zhu M. M., Wu J., *Appl. Phys. Rev.*, **2025**, 12(2), 021316
- [18] Chen X., Wei C., Ding X., Chen J. W., Chang X. H., Liu Z. H., Zhu Y. T., *Compos. Commun.*, **2025**, 53, 102251
- [19] Cao Y. J., Zhang Y. H., Liu Y. S., Cao L. Y., Shao X. J., Wang J., *J. Am. Ceram. Soc.*, **2023**, 106(11), 6937—6950
- [20] Yi G. Q., Li J. L., Henderson L. C., Lei W. W., Zhu B. Y., Du L., Zhao S. F., *Compos. Commun.*, **2024**, 51, 102090
- [21] Chen H. Z., Wang Y. Z., Zhang W. X., Nan Y., Yue X. Y., Zhang Y. F., Fan H. L., *Mater. Today Commun.*, **2023**, 37, 107300
- [22] Hu F., Wang Z. H., Xie Z. P., *Ceram. Int.*, **2025**, 51(27), 53442—53450
- [23] Wang J. L., Lu D. P., Xuan W. P., Ji Y. C., Chen R. Q., Li S. F., Li W. B., Chen W. Z., Tang S. L., Zheng G. Y., Long F., *J. Adv. Ceram.*, **2024**, 13(4), 496—506
- [24] Zhou Y., Hyuga H., Kusano D., Yoshizawa Y. I., Hirao K., *Adv. Mater.*, **2011**, 23(39), 4563—4567
- [25] Zhang Y., Zhang S. Y., Lan D., Yao J. H., Gao Z. G., Wu G. L., Jiao J., *Small*, **2025**, 21(20), 2500581
- [26] He M. K., Zhang L., Ruan K. P., Zhang J. L., Zhang H. T., Lv P., Guo Y. Q., Shi X. T., Guo H., Kong J., Gu J. W., *Nano-Micro Lett.*, **2025**, 17(1), 134
- [27] Lu X. H., Liu J., Shu C., Zhang S. C., Zhao H. Y., Zhang Y., Wang Q. L., Yu Z. Z., Li X. F., *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(11), 2417324
- [28] Zhang Y. F., Jiang Z., Qin Y., Ye C., Liu J. S., Ouyang T., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15(41), 48235—48245
- [29] Han L. P., Liu L., Chen T., Qian Z., Li J. P., Zuo C., Gan G. Y., *Polymer*, **2024**, 308, 127382
- [30] Ye M. T., Xiang D. P., Gui Z. Y., *Ceram. Int.*, **2024**, 50(24), 53780—53789.
- [31] Xie F., Wang Y. F., Zhuo L. H., Qin P. L., Ning D. D., Wang D. N., Lu Z. Q., *Chem. J. Chinese Universities*, **2020**, 41(3), 582—590(谢璠, 王亚芳, 卓龙海, 秦盼亮, 宁逗逗, 王丹妮, 陆赵倩. 高等学校化学学报 **2020**, 41(3), 582—590)
- [32] Choi H. S., Park J. H., Lee J. H., *Polymers*, **2023**, 15(14), 3083



- [33] Li Z. Y., Yang C. G., Yan K., Xia M., Yan Z., Wang D., Wang W. W., *Soft Matter*, **2024**, 20(5), 1089—1099
- [34] Li Y., Yue H., Lu J., Zhao Q., Liu S., Yin W., Han J., Guo T., Zhao H., Guo L., *Adv. Mater.*, **2025**, 37(51), 2503537
- [35] Wang S., Tan L., Yang Z., Zhao H., Guo L., *Adv. Mater.*, **2024**, 36(29), 2401883
- [36] Lu J., Deng J., Wei Y., Yang X., Zhao H., Zhao Q., Liu S., Li F., Li Y., Deng X., *Nat. Commun.*, **2024**, 15(1), 10182
- [37] Dutto A., Kan A., Saraw Z., Maillard A., Zindel D., Studart A. R., *Adv. Mater.*, **2025**, 37(5), 2412555
- [38] Li Y., Liu S., Zhao H., Guo L., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2022**, 38(3), 763—768
- [39] She W. T., Liu Y. S., Liu Y. S., Cao Y. J., Sun X. K., Du Y. X. *A Ceram. Int.*, **2025**, 51(20), 30573—30582
- [40] Montazeri, M., Masoudpanah S. M., Sarkar T., Aslibeiki B., *Mater. Chem. Phys.*, **2024**, 322, 129608
- [41] Chen S. L., Wang L., He G., Shao G., Wang H. L., Li J. T., Wang C. A., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2022**, 42(12), 4835—4845
- [42] Zhou H. J., Deng H., Zhang L., Fu Q., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9(34), 29071—29081
- [43] Wang J., Ren P. G., Ren F., Zhu G. J., Sun A. Y., You C. Y., *J. Mater. Sci.*, **2021**, 56(13), 7951—7965
- [44] Meng Q., He G., Yang Z. C., Li J. T., *J. Am. Ceram. Soc.*, **2024**, 107(12), 7966—7972
- [45] Zheng Z. Y., Gu X. Y., Liu Y., Xin T., Zeng J. H., Wen J. L., Zhang H. B., Wu W. J., Wan Y. J., Zhu P. L., Sun R., *J. Mater. Chem. A*, **2025**, 13(29), 23643—23654
- [46] Wu L. Q., Xiang D. P., *Ceram. Int.*, **2023**, 49(4), 5707—5719
- [47] Cho J., Su P. C., Kim J., *Appl. Mater. Today*, **2024**, 37, 102149
- [48] Zhao Y. H., Lu X. X., Wang J. K., Qi B. B., Hu Z. X., Hu Y. G., Zeng G. X., Lin Z. Q., Sun R., *Compos. Commun.*, **2025**, 56, 102353
- [49] Yao J., Xiang D. P., *Ceram. Int.*, **2024**, 50(18), 33725—33735
- [50] Zhao T., Zhao Y. L., Miao Z. C., Geng Z., Zhou Z. R., Wang T., Huang R. J., Li L. F., *Mater. Today Sustain.*, **2024**, 25, 100628
- [51] Liu H. B., Liu Z. D., Cheng Z. B., Wang W., *Carbon Lett.*, **2025**, 35(4), 1769—1776
- [52] Yang X. H., Wang N., Li X., Xu T. L., Song N., Qian G., Ding P., *Macromol. Rapid Commun.*, **2024**, 45(22), 2400527

(Ed.: F, K)