

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.05.001

低界面热阻、高面外热导率纤维素基复合膜

张良,白露,杨洁,杨伟

(四川大学高分子科学与工程学院,成都 610065)

摘要: 为有效解决电子设备的高效散热问题,迫切需要开发高性能导热复合材料。近年来,具有高面内热导率的导热复合膜已经取得了很大的进展,但低的面外热导率限制了其应用。在实际应用中,具有高面内和面外热导率的导热复合膜表现出均匀的散热性能,是先进电子器件理想的热管理材料。依据“最密堆积模型”,分别使用球形 Al_2O_3 粒子和石墨烯微片(GNPs)作为导热模板和导热增强相,采用真空辅助自组装方法,通过填料立体有序结构设计和界面结构优化,制备了高面外热导率柔性细菌纤维素(BC)基导热复合膜材料。大尺寸 Al_2O_3 粒子构筑基础传热网络,少量小尺寸 Al_2O_3 粒子填充在大尺寸 Al_2O_3 粒子之间的间隙,GNPs 以球形 Al_2O_3 粒子为模板进行有序排列;通过调节不同尺寸 Al_2O_3 粒子的比例和对导热填料进行聚多巴胺(PDA)表面改性,构建了具有低界面热阻的协同立体传热网络,制备的导热复合膜的面外和面内热导率分别达到 $5.42 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $7.06 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。导热填料的 PDA 表面改性增强了填料/基体之间相互作用,在提高复合材料导热性能的同时也改善了力学性能,复合材料的断裂强度和断裂伸长率均得以提升。

关键词: 导热复合膜;立体有序结构;面外热导率;协同效应;界面改性

中图分类号: TQ325.1+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)05-0001-06

Cellulose-based composite films with high through-plane thermal conductivity and low interface thermal resistance

ZHANG Liang, BAI Lu, YANG Jie, YANG Wei

(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract : To realize efficient heat dissipation of advanced electronics, it is urgent to develop high-performance thermally conductive composites. Great progresses have been achieved in thermally conductive composite films with high in-plane thermal conductivity in recent years, but the unsatisfactory through-plane thermal conductivity limits their applications. In practical applications, thermally conductive composite films with high in-plane and through-plane thermal conductivities exhibit uniform heat dissipation performance, making them ideal thermal management materials for advanced electronics. Based on the "densest packing model", flexible bacterial cellulose based thermally conductive composite films with high through-plane thermal conductivity were prepared by adopting a vacuum assisted self-assembly strategy with the design of stereoscopic ordered structure of fillers and optimization of interface structures, in which spherical Al_2O_3 particles and graphene nanoplatelets (GNPs) were employed as thermally conductive templates and enhancement components, respectively. A primary heat transfer network was constructed using large-sized Al_2O_3 particles, and a small number of small-sized Al_2O_3 particles were filled into the gaps between the large-sized particles. GNPs were arranged in an orderly manner using spherical Al_2O_3 particles as templates. The regulation of the ratio of Al_2O_3 particles with different geometries and the polydopamine (PDA) modification of thermally conductive fillers were carried out to form a synergistically stereoscopic heat transfer network with a low interface thermal resistance, endowing the resulting composite films with high through-plane thermal conductivity of $5.42 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ and in-plane thermal conductivity of $7.06 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. PDA surface modification of thermally conductive fillers enhance the interaction between fillers and matrix, simultaneously improving the thermal conductivity and the mechanical properties of the final composites with an increase in their fracture strength and elongation at break.

Keywords : thermally conductive composite film ; stereoscopic ordered structure ; through-plane thermal conductivity ; synergistic effect ; interface modification

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(52003170)

通信作者: 白露, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为导热高分子复合材料

收稿日期: 2024-03-02

引用格式: 张良, 白露, 杨洁, 等. 低界面热阻、高面外热导率纤维素基复合膜[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(5): 1-6.

ZHANG Liang, BAI Lu, YANG Jie, et al. Cellulose-based composite films with high through-plane thermal conductivity and low interface thermal resistance[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(5): 1-6.

随着5G技术和高功率集成电子的快速发展,电子器件产生的热量不断上升^[1-2];而随着温度的攀升,电子器件的故障率呈指数级增长^[3]。为了应对这一挑战,在过去的十年里,研究者们开发了大量的导热复合材料,主要包括金属、陶瓷、高分子基复合材料和全碳材料。其中,通过将高分子基体与导热填料直接复合制备的高分子基导热复合材料由于其低的密度和良好的加工性而备受关注^[4-6]。然而,复合膜材料中的低维填料倾向于在平面方向上取向,导致其面外热导率通常低于 $2\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[7-11]。因此,导热复合膜材料面临的主要挑战之一即为提高其面外方向的传热性能。

目前,改善高分子基导热复合材料的面外热导率主要基于构建三维(3D)网络结构和调整填料在面外方向上的取向排列,采用的加工工艺包括3D打印、模板法和水热还原法等。在笔者最近的工作中^[12-13],提出了一种自模板法制备基于高分子的类纸热界面材料,该材料具有由零维球形 Al_2O_3 粒子在厚度方向上构建定制化传热路径,从而获得了高达 $9\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的面外热导率。另一方面,也可采用填料杂化、界面工程等多尺度结构设计策略,进一步提高具有由填料构建的传热网络的导热复合材料传热效率^[4]。例如,在含有不同几何形状的混合填料的复合材料中,大尺寸填料形成初级导热网络,而小尺寸填料则填充在相邻大尺寸填料之间,通过更有效的填料协同作用提高复合材料热导率^[14]。导热填料表面功能化和共价键连接是改善填料之间界面相互作用的常用方法^[15]。与能够提供优异界面相互作用的共价键改性相比,在不降低填料固有热导率情况下,实施非共价键功能化更加简易、可行,如聚多巴胺(PDA)表面包覆和硅烷处理^[6]。

笔者采用真空辅助自组装方法,构建了具有优异界面相互作用的定制化传热路径,同时提高了高分子基复合膜的面内和面外热导率。使用高的比表面积、丰富的羟基基团的细菌纤维素作为分散介质配置高填料含量的分散液,并赋予复合膜良好的机械柔性。在复合膜中,具有不同几何形状的 Al_2O_3 粒子进行密集堆积,大尺寸 Al_2O_3 粒子构筑基础传热路径,少量小尺寸 Al_2O_3 粒子填充在大尺寸 Al_2O_3 粒子之间的间隙,形成协同立体热传导路径;考虑到 Al_2O_3 粒子相对低的本征热导率,进一步引入高导热石墨烯微片(GNPs)作为导热增强相,其以大尺寸 Al_2O_3 粒子为模板进行有序排列,以强化协同网络的

热传递。此外,导热填料的PDA表面改性增强了填料/基体和填料/填料界面相互作用,降低了界面热阻,使导热复合膜的导热性能和力学性能得以同步提升。制备的导热复合膜在先进集成电子器件的有效热管理领域展现出较好的应用潜力。

1 实验部分

1.1 实验材料

细菌纤维素(BC):水分散液浓度为0.65%,桂林奇宏科技有限公司;

盐酸多巴胺(DOA):纯度>99%,上海泰坦科技股份有限公司;

三羟甲基氨基甲烷(Tri缓冲液):纯度>99%,上海泰坦科技股份有限公司;

Al_2O_3 :尺寸为 $90\text{ }\mu\text{m}$ 和 $15\text{ }\mu\text{m}$,上海百图新材料科技有限公司;

GNPs:GT-G03,密度为 $2.25\text{ g}/\text{cm}^3$,尺寸为 $15\sim 20\text{ }\mu\text{m}$,厦门凯纳石墨烯技术股份有限公司。

1.2 实验仪器

平板硫化机:BL-6170-B,宝轮精密检测仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):Hitachi Regulus8220,日本株式会社日立制作所;

能谱(EDS)仪:Quantax FlatQUAD,美国Bruke公司;

闪射法激光导热仪:LFA467,德国耐驰有限公司;

万能拉伸试验机:Instron5967,美国Instron公司。

1.3 填料表面改性

首先,将 40 g Al_2O_3 粉末分散在 500 mL Tris缓冲溶液(10 mM , $\text{pH } 8.5$)中,再加入 10 g DOA,接着在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下连续搅拌 48 h 。待反应结束后,混合物的颜色从白色逐渐加深到灰黑色,表明PDA成功沉积在 Al_2O_3 表面^[17];然后过滤并用去离子水洗涤数次,直到滤液变为无色;收集固体物经冷冻干燥 $2\sim 3$ 天以去除水分,得到PDA表面改性 Al_2O_3 ,标记为 $\text{PDA}@ \text{Al}_2\text{O}_3$ 。采用相同的实验操作对GNPs粒子进行PDA表面处理,获得 $\text{PDA}@ \text{GNPs}$ 。

1.4 导热复合材料的制备

所有的导热复合材料均通过真空辅助自组装方法制备得到。基于笔者前期工作^[12],导热填料 Al_2O_3 和GNPs的负载量分别设定为70%和17%。具体而言,将质量比为 $65:5$, $60:10$, $55:15$ 和 $50:20$

的90和15 μm 的 Al_2O_3 粒子分别加入到浓度为0.5 mg/mL的BC水溶液中,再加入17%的GNPs,通过水浴超声将混合物分散30 min。然后,使用孔径为220 nm的滤膜将上述配置好的混合液进行真空过滤。最后,经平板硫化机在25 $^\circ\text{C}$ 和2.5 MPa下冷压5分钟制备得到厚度为90~120 μm 的导热复合膜。根据大、小 Al_2O_3 粒子质量比,将制备的BC/ Al_2O_3 /GNPs导热复合膜分别标记为C65, C60, C55和C50。采用相同的实验流程,制备仅含有70%的90 μm Al_2O_3 的导热复合膜(C70),作为对比样。固定大、小 Al_2O_3 粒子的质量比为55:15,采用相同的实验步骤和填料含量,以PDA表面改性 $\text{PDA@Al}_2\text{O}_3$ 和 PDA@GNPs 作为导热填料制备复合膜;仅使用改性的 Al_2O_3 或GNPs制备得到的导热复合膜标记为PA或PG;同时加入改性的 Al_2O_3 和GNPs混合填料,制备得到的导热复合膜标记为PA/PG。

1.5 测试与表征

采用配备有EDS仪的SEM观察改性前后导热粒子及其所制备导热复合材料的形态和结构,加速电压为3 kV;

采用激光导热仪测试各复合材料的面内和面外热扩散系数 α ,分别通过参比法和排水法得到样品比热容 C_p 和密度 ρ ,然后根据公式 $k = \alpha \times \rho \times C_p$ 计算热导率 k ;

采用万能拉伸试验机对样品进行拉伸性能测试,拉伸速度为2 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 Al_2O_3 比例优化

首先,通过调控大、小 Al_2O_3 粒子的比例对其所构筑的协同导热通路进行优化。含有不同粒径的 Al_2O_3 粒子和GNPs的BC基复合膜材料的断面形态结构如图1所示。两种 Al_2O_3 粒子(小:15 μm 和大:90 μm)进行密集堆积,大尺寸的球形 Al_2O_3 粒子构建主体导热路径,减少填料/填料界面;适量的小尺寸粒子则填充在相邻大尺寸颗粒之间的间隙,从而形成协同立体热传导路径;高导热GNPs以大尺寸 Al_2O_3 粒子作为模板沿其表面分布,强化协同网络的传热性能。结果表明,当小尺寸 Al_2O_3 粒子含量极少时,大尺寸粒子之间孔隙的填充有限,仍存在较多缺陷;当小尺寸 Al_2O_3 粒子过量时,其团聚体增加了填料/填料界面,造成了界面处声子散射。因此,当大、小 Al_2O_3 粒子的质量比为55:15时,导热复合材

料具有最优面外热导率,其热导率从1.32 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 提高到了2.80 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ (见图2),提升了112%。

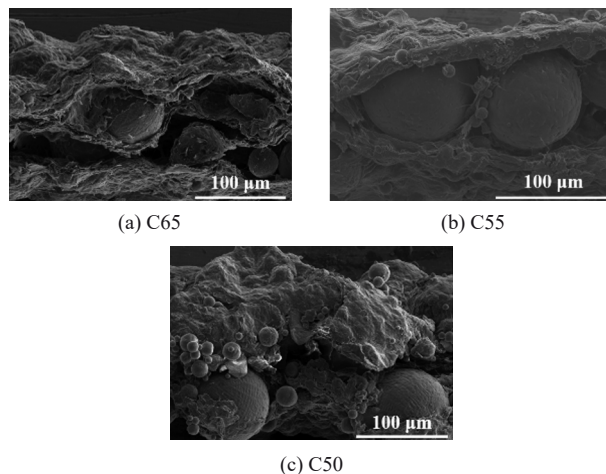


图1 BC/ Al_2O_3 /GNPs复合膜的断面SEM图片

Fig. 1 Cross-sectional SEM images of BC/ Al_2O_3 /GNPs composite films

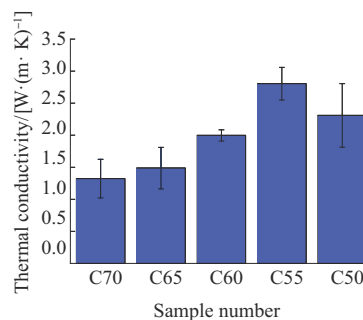


图2 BC/ Al_2O_3 /GNPs复合膜的面外热导率

Fig. 2 Through-plane thermal conductivity of BC/ Al_2O_3 /GNPs composite films

2.2 微观结构

对PDA表面改性后的填料进行SEM和相应元素分布表征,如图3所示。由于PDA的沉积,改性后 $\text{PDA@Al}_2\text{O}_3$ 和 PDA@GNPs 表面变得更加粗糙

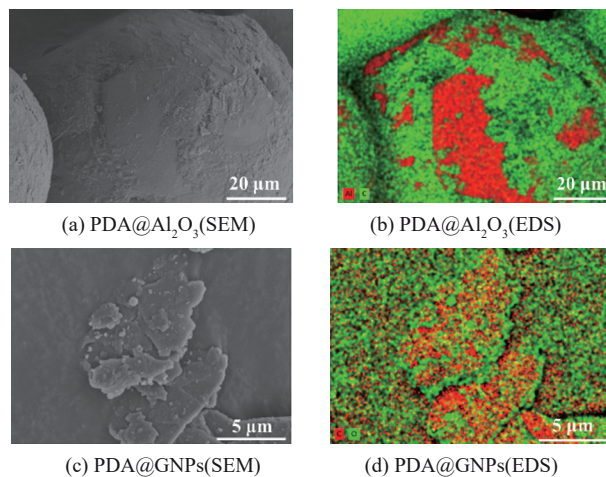


图3 改性填料的SEM和EDS图

Fig. 3 SEM and EDS images of modified fillers

糙^[18];进一步通过元素分布分析,分别在 Al_2O_3 和GNPs粒子表面检测到属于PDA的C元素和O元素。这些结果表明PDA成功包覆在导热填料表面。根据上述球形 Al_2O_3 导热模板优化结果,固定大、小尺寸 Al_2O_3 粒子质量比为55:15,将改性后的填料 $\text{PDA}@/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{PDA}@/\text{GNPs}$ 以相同的比例引入复合材料,从而改善填料/填料和填料/基体之间界面相互作用,在复合材料内部构建具有低界面热阻的协同传热网络。如图1和图4所示,未改性填料与基体之间存在明显缺陷,尤其是大尺寸 Al_2O_3 粒子;使用改性后的 $\text{PDA}@/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{PDA}@/\text{GNPs}$,PA/PG复合材料更加密实、内部缺陷更少,填料/基体界面相互作用更强,有助于降低复合材料内部填料/基体和填料/填料界面热阻,提高其热导率。

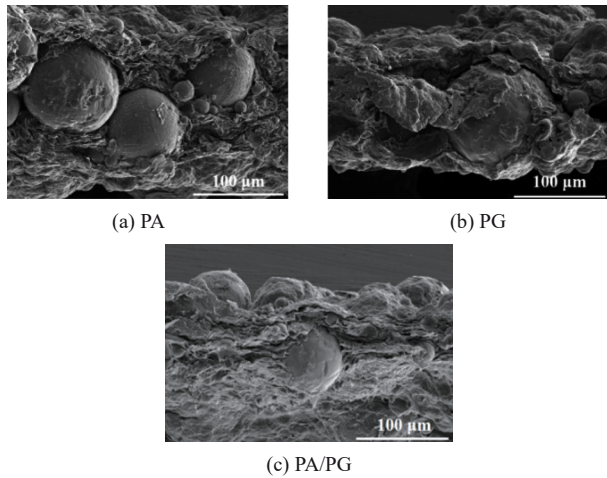


图4 含有不同改性填料的BC/ Al_2O_3 /GNPs复合膜断面SEM图

Fig. 4 Cross-sectional SEM images of BC/ Al_2O_3 /GNPs composite films with modified fillers

2.3 导热性能

加入改性导热填料后,导热复合材料的面内和面外热导率如图5所示。使用表面改性处理导热填料,复合材料的面内和面外热导率得到了同步提

升。从热导率增强幅度来看,相同填料含量,PA的热导率明显高于PG,这说明 Al_2O_3 改性要优于GNPs改性,高含量的 Al_2O_3 粒子作为导热模板在改善复合膜材料热导率方面扮演了更重要角色;同时采用两种改性填料时,降低了填料/填料和填料/基体界面热阻,制备的导热复合膜的面外和面内热导率分别达到5.42和7.06 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,相较于使用未改性填料的复合材料,分别提升了94%和40%。此外,制备的导热复合膜的面内热导率和面外热导率十分接近,保证了作为热管理材料应用时高效且均匀的热传递^[19]。导热复合膜的导热机理如图6所示。由图6可知,大尺寸 Al_2O_3 构筑主体导热路径,降低了面外方向填料/填料界面热阻;适量小尺寸 Al_2O_3 粒子填充在大尺寸粒子间隙、完善了导热路径,两种尺

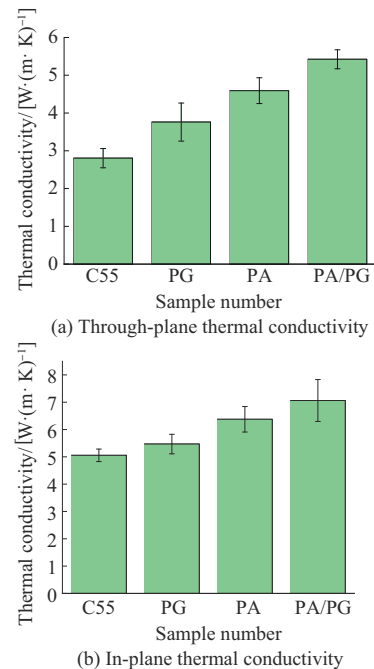


图5 含有改性填料BC/ Al_2O_3 /GNPs复合膜的热导率

Fig. 5 Thermal conductivity of BC/ Al_2O_3 /GNPs composite films with modified fillers

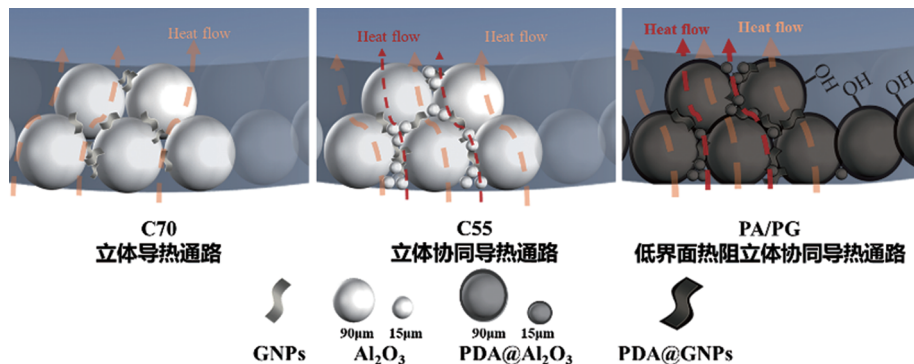


图6 BC/ Al_2O_3 /GNPs复合膜的导热机理示意图

Fig. 6 Schematic of thermal conductivity mechanism of BC/ Al_2O_3 /GNPs composite films

寸的 Al_2O_3 粒子协同提升复合材料热导率;高本征热导率的GNPs以大尺寸 Al_2O_3 粒子作为模板沿其表面进行有序排列,强化了热传递,形成立体有序、高导热通路;将导热填料进行表面PDA包覆处理,增强了填料与富含羟基BC基体之间相互作用,降低了填料/基体界面热阻。微观上,基于最密排模型和填料表面处理,有效降低了填料/填料和填料/基体界面热阻;宏观上,以球形粒子作为导热模板构筑了填料立体有序导热通路,促进了热传递。通过微观/宏观结构设计与优化,得到了低界面热阻、高面外热导率复合膜。

2.4 力学性能

图7为含有改性填料BC/ Al_2O_3 /GNPs复合膜的力学性能。由图7可知,导热填料的PDA表面改性增强了填料/基体之间的相互作用,除了提高复合材料的导热性能之外,还能同时改善其力学性能^[17]。含量高达55%的大尺寸 Al_2O_3 使复合材料更容易在填料/基体界面处形成缺陷,影响了其力学性能。相比于使用未改性填料的复合材料,加入改性填料后的复合材料的断裂伸长率、断裂强度和拉伸弹性模量均有所提升。其中,断裂伸长率从不足4%,提升到了约6%,提升了近65%;断裂强度从4.4 MPa,提升到了6.1 MPa,提升了约39%。类似于导热性能,从断裂强度和断裂伸长率的增幅来看, Al_2O_3 改性要优于GNPs改性,这主要是因为复合材料中 Al_2O_3 的含量较高,且大尺寸的 Al_2O_3 容易在界面处诱导缺陷的产生;当经过PDA表面改性后,改善了填料/基体界面,使得力学性能得以提升。图8为含有改性填料BC/ Al_2O_3 /GNPs复合膜的实物照片。如图8所示,即使复合材料内导热填料的含量高达87%,制备的导热复合薄膜表面仍较为平整,确保了结构/性能的均一性。与此同时,所制备的导热复合膜具有较好的机械柔性,能承受500 g重物的质量。

3 结论

采用真空辅助自组装方法,使用 Al_2O_3 粒子作为导热模板和高导热GNPs作为导热增强相,通过大、小 Al_2O_3 粒子复配和填料PDA表面改性对具有低界面热阻的填料立体有序结构的定制化传热路径进行设计和优化,以同步提升高分子基复合膜的面外热导率和面内热导率,平衡导热性能和力学性能,得出以下结论:

(1) 当大、小 Al_2O_3 粒子的质量比为55:15时,大尺寸 Al_2O_3 粒子构筑主体导热路径,降低了面外方向

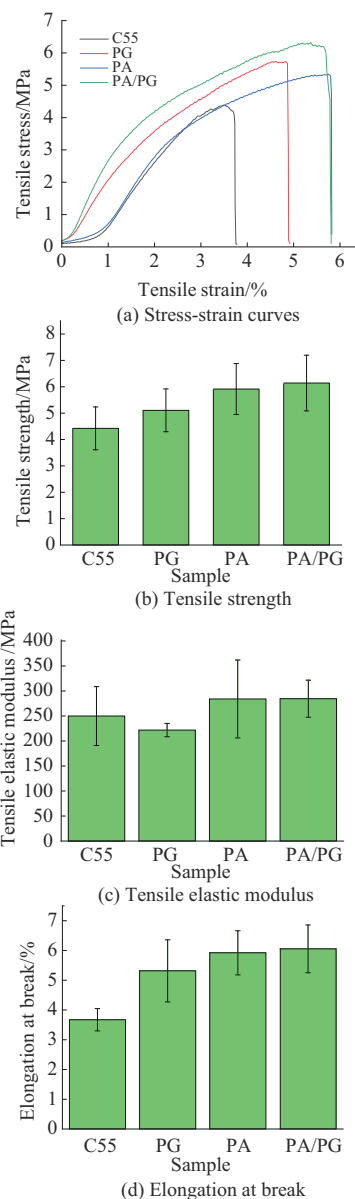


图7 含有改性填料BC/ Al_2O_3 /GNPs复合膜的力学性能
Fig. 7 Mechanical performance of BC/ Al_2O_3 /GNPs composite films with modified fillers

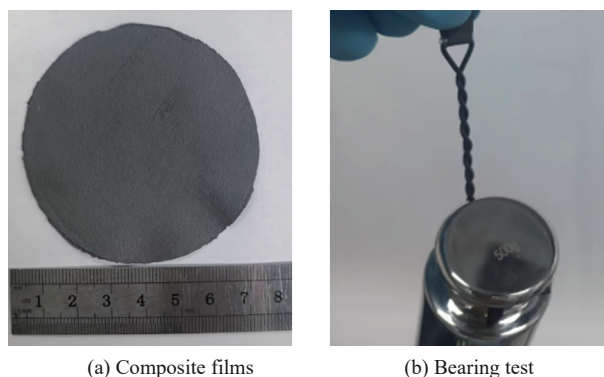


图8 含有改性填料BC/ Al_2O_3 /GNPs复合膜的实物照片

Fig. 8 Digital photos of BC/ Al_2O_3 /GNPs composite films with modified fillers

填料/填料界面热阻;适量小尺寸 Al_2O_3 粒子填充在大尺寸 Al_2O_3 粒子间隙,在导热复合材料内部形成协同导热通路,实现了复合材料面外热导率的最优化,热导率从 $1.32 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 提高到 $2.80 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

(2) 固定大、小 Al_2O_3 粒子的质量比为 55:15,使用改性后的 $\text{PDA}@ \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{PDA}@ \text{GNPs}$,复合材料内部缺陷减少,填料/基体界面相互作用更强,成功构筑了低界面热阻的填料立体有序结构,使得复合材料的面内热导率和面外热导率得到了同步提升。从热导率增强幅度来看, Al_2O_3 改性要优于 GNPs 改性;而当两者同时改性时,所制备的导热复合膜的面外热导率达到了 $5.42 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

(3) 除了提高复合材料导热性能以外,导热填料的 PDA 表面改性还能同时改善其力学性能,使其断裂强度和断裂伸长率得以提升,实现了复合材料导热性能和力学性能的有效平衡。所制备的综合性能优异的导热复合膜在先进器件热管理领域展现出较好的应用潜力。

参考文献

- [1] XU X, CHEN J, ZHOU J, et al. Thermal conductivity of polymers and their nanocomposites[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(17). DOI: 10.1002/adma.201705544.
- [2] 常磊,李迎春,王文生,等.载体包裹填料提高 PE/PP/EPDM/BN 材料导热性[J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(4):20–24.
CHANG Lei, LI Yingchun, WANG Wensheng, et al. Carrier wrapped filler improves the thermal conductivity of PE/PP/EPDM/BN composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(4): 20–24.
- [3] FENG C, YANG L, YANG J, et al. Recent advances in polymer-based thermal interface materials for thermal management: A mini-review[J]. *Composites Communications*, 2020, 22. DOI: 10.1016/j.coco.2020.100528.
- [4] YANG J, SHEN X, YANG W, et al. Templating strategies for 3D-structured thermally conductive composites: Recent advances and thermal energy applications[J]. *Progress in Materials Science*, 2023, 133. DOI:10.1016/j.pmatsci.2022.101054.
- [5] 林少芬,林鸿裕,黄卫明,等. $\text{PA6}/\text{CaCO}_3/\text{GNPs}$ 导热复合材料制备及性能[J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(9):1–6.
LIN Shaofen, LIN Hongyu, HUANG Weiming, et al. Preparation and properties of $\text{PA6}/\text{CaCO}_3/\text{GNPs}$ thermally conductive composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(9):1–6.
- [6] 王艳芝,陈厚振,张艳丽,等. Al_2O_3 和 BN 共混合填充 PP 复合材料的结构与性能[J]. *塑料工业*, 2022, 50(12):69–75.
WANG Yanzhi, CHEN Houzhen, ZHANG Yanli, et al. Structure and properties of PP composites filled with Al_2O_3 and BN[J]. *China Plastics Industry*, 2022, 50(12):69–75.
- [7] SONG N, JIAO D, CUI S, et al. Highly anisotropic thermal conductivity of layer-by-layer assembled nanofibrillated cellulose/graphene nanosheets hybrid films for thermal management[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(3):2 924–2 932.
- [8] SHEN Z, FENG J. Highly thermally conductive composite films based on nanofibrillated cellulose in situ coated with a small amount of silver nanoparticles[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(28):24 193–24 200.
- [9] ZENG X, SUN J, YAO Y, et al. A combination of boron nitride nanotubes and cellulose nanofibers for the preparation of a nanocomposite with high thermal conductivity[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(5):5 167–5 178.
- [10] CHEN J, HUANG X, SUN B, et al. Highly thermally conductive yet electrically insulating polymer/boron nitride nanosheets nanocomposite films for improved thermal management capability[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(1):337–345.
- [11] OU X, CHEN S, LU X, et al. Enhancement of thermal conductivity and dimensional stability of polyimide/boron nitride films through mechanochemistry[J]. *Composites Communications*, 2021, 23. DOI:10.1016/j.coco.2020.100549.
- [12] FENG C, CHEN L, TIAN G, et al. Robust polymer-based paper-like thermal interface materials with a through-plane thermal conductivity over $9 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123784.
- [13] 宋攀,冯昌平,张凯,等.细菌纤维素/氧化铝/二氧化硅改性石墨烯复合导热膜的结构与性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(6):140–145.
SONG Pan, FENG Changping, ZHANG Kai, et al. Structure and properties of bacterial cellulose/alumina/silica modified graphene composite thermal conductive film[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2021, 37(6):140–145.
- [14] SHTEIN M, NANIV R, BUZAGLO M, et al. Graphene-based hybrid composites for efficient thermal management of electronic devices[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(42): 23 725–23 730.
- [15] YAO Y, SUN J, ZENG X, et al. Construction of 3D skeleton for polymer composites achieving a high thermal conductivity[J]. *Small*, 2018, 14(13). DOI:10.1002/smll.201704044.
- [16] YANG J, QI G, TANG L, et al. Novel photodriven composite phase change materials with bioinspired modification of BN for solar-thermal energy conversion and storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(24):9 625–9 634.
- [17] CHEN K, TIAN Q, TIAN C, et al. Mechanical reinforcement in thermoplastic polyurethane nanocomposite incorporated with polydopamine functionalized graphene nanoplatelet[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(41):11 827–11 838.
- [18] WU H, KESSLER M R. Multifunctional cyanate ester nanocomposites reinforced by hexagonal boron nitride after noncovalent biomimetic functionalization[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(10):5 915–5 926.
- [19] LIU D, LEI C, WU K, et al. A multidirectionally thermoconductive phase change material enables high and durable electricity via real-environment solar-thermal-electric conversion[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(11):15 738–15 747.