

DOI:10.13296/j.1001-1609.hva.2026.03.021

## 高导热复合绝缘材料制备研究进展:等离子体表面修饰

闫镜伊<sup>1,2</sup>, 张传升<sup>2,3</sup>, 孔飞<sup>2</sup>, 王琨<sup>4</sup>, 杨威<sup>4</sup>, 程显<sup>1</sup>, 邵涛<sup>2,3</sup>

(1. 郑州大学电气与信息工程学院, 郑州 450001; 2. 中国科学院电工研究所等离子体科学和能源转化北京市国际科技合作基地, 北京 100190; 3. 中国科学院大学, 北京 100190; 4. 国网智能电网研究院有限公司, 北京 102209)

**摘要:** 高性能绝缘材料应用广泛,在电气、电子等领域不可或缺。特别是,随着高压电工装备、微电子产品的迅猛发展,传统的绝缘材料难以满足趋于高度集成化发展的器件因单位功率密度显著提高而产生的散热需求,器件的稳定性以及寿命受到严重的影响。在高电压绝缘材料领域中,近年来高分子聚合物因其良好的电气绝缘性能被广泛关注,但其极低的导热性能限制了其在高散热场合下的应用,因此亟待开发高导热绝缘材料。文中首先综述了本征型和填充型复合绝缘材料的制备方法,其中填充型制备是现阶段常用的方案。在该方案中,界面热阻是限制导热性能得到良好提升的瓶颈问题。针对这一问题,相关学者对填料进行表面修饰,以增加填料与聚合物的界面相容性。据此文中全面总结现阶段常用的填料表面修饰方法,并着重对等离子体修饰的机理以及处理方式进行了介绍。等离子体表面修饰是制备高导热复合材料的一种新途径和新思路,与现有工艺相结合,未来有望推动其工业化应用。

**关键词:** 高导热; 无机填料; 等离子体; 表面修饰; 界面热阻; 聚合物

### Research Progress on Preparation of High Thermal Conductivity Composite Insulating Materials: Plasma Surface Modification

YAN Jingyi<sup>1,2</sup>, ZHANG Chuansheng<sup>2,3</sup>, KONG Fei<sup>2</sup>, WANG Kun<sup>4</sup>, YANG Wei<sup>4</sup>,  
CHENG Xian<sup>1</sup>, SHAO Tao<sup>2,3</sup>

(1. School of Electrical and Information Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Beijing International S & T Cooperation Base for Plasma Science and Energy Conversion, Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 4. State Grid Smart Grid Research Institute, Beijing 102209, China)

**Abstract:** High-performance insulation materials have wide application and are indispensable in electrical and electronic fields. In particular, with the rapid development of high voltage electrical equipment and microelectronic products, traditional insulation materials are hard to meet the heat dissipation requirements of devices that are evolving towards higher integration due to the significant increase in unit power density, and the stability and lifetime of devices are seriously affected. In the field of high voltage insulating materials, polymers are focused recently for their perfect electrical insulation properties. However, its extremely low thermal conductivity limits its application in high heat dissipation scenarios. Consequently, it is urgent to develop high thermal conductivity insulating materials. In this paper the preparation methods of intrinsic and filled composite insulating materials are comprehensively described, in which the latter scheme is at present stage the commonly used scheme. In the scheme, the interfacial thermal resistance is the key issue that limits the improvement of thermal conductivity. Regarding this issue, surface modification

收稿日期: 2025-07-18; 修回日期: 2025-09-19

基金项目: 国家自然科学基金智能电网联合基金项目(U2166215); 国家自然科学基金(52177163, 52507198, 52237007); 先进输电技术国家重点实验室开放基金项目资助(GEIRI-SKL-2021-008)。

Project Supported by National Natural Science Foundation of China-State Grid Joint Fund for Smart Grid(U2166215), National Natural Science Foundation of China(52177163, 52507198, 52237007), State Key Laboratory of Advanced Power Transmission Technology(GEIRI-SKL-2021-008).

of the filler is performed by relevant researchers to increase the interfacial compatibility between the filler and the polymer. On this basis, in this paper surface modification methods for fillers which are commonly used at present stage are comprehensively summarized, and the mechanism of plasma modification and the modification process are introduced in particular. Plasma surface modification is a new approach and idea for the preparation of high thermal conductivity composites which, combined with existing processes, is expected to promote industrial applications in the future.

**Key words:** high thermal conductivity; inorganic fillers; plasma; surface modification; interface thermal resistance; polymer

## 0 引言

随着国家双碳战略目标的实施,新能源电力系统电工装备、微电子组装技术、航空航天技术的不断进步,电力设备与电子器件朝着高电压、大容量、高功率、高集成的方向飞速发展,对绝缘材料的导热性能提出更高要求(见图1)<sup>[1]</sup>。如在电工装备领域中,一些绝缘部件在承担着电气绝缘作用的同时,还担负着热管理的作用,此时材料只有兼具良好的电气绝缘性与导热性才能保证系统的稳定运行<sup>[2-3]</sup>;在微电子领域,随着逻辑电路成倍缩小,工作频率却急剧增加,电路内部积聚大量的热能若不及时散出,势必会对元器件的寿命造成严重的影响<sup>[4-5]</sup>。因此,如何有效地提高材料的散热能力便显得尤为迫切。高分子聚合物本身良好绝缘性与易加工性,使其在高压绝缘领域占有不可取代的地位,但其固有的导热系数太低,严重制约了设备的散热效率<sup>[6-7]</sup>。为了满足电工装备、微电子、航空航天等领域的发展需求,制备高导热复合绝缘材料得到研究者的广泛关注。



图1 高导热复合绝缘材料应用领域  
Fig. 1 Applications of high thermally conductive composite

文中旨在对高导热复合绝缘材料的制备方法进行总结和论述。一般地,可分为本征型和填充型

两种制备方法。近年来,通过向聚合物基底中填充高导热无机颗粒提升复合材料整体的导热性能是广泛采用的研究思路。在填充型复合绝缘材料的制备中,填充颗粒的种类、尺寸以及填充方式等都决定了最终导热性能的好坏。然而,大多数研究中,将填料加入聚合物基底后,导热性能都远低于预期效果。这是由于填料与聚合物基底之间的声子散射造成界面热阻升高<sup>[8]</sup>。因此,需要合理设计高导热绝缘复合材料的微观结构,在材料内部精细构建有效且连续的导热路径,通过对填料表面进行修饰(降低表面能、接枝膜结构等)以增加与聚合物基底的界面相容性。

等离子体表面修饰技术是一种新兴技术,在能源<sup>[9]</sup>、材料<sup>[10-12]</sup>、半导体<sup>[13]</sup>等领域等具有广泛的应用潜力。文中重点介绍等离子体表面修饰在填料改性中的应用。等离子体修饰在填料改性中的作用可分为物理和化学两个方面<sup>[13-15]</sup>,前者主要利用等离子体产生大量种类繁多的活性粒子对填料表面进行碰撞轰击与物理刻蚀,改变颗粒表面的形貌,以增加颗粒之间的接触面积;后者主要是利用等离子体产生的自由基与气体分子或反应物发生化学反应,在颗粒表面交联或接枝功能基团从而使表面功能化。最后,总结了现阶段基于等离子体表面修饰的改性装置和处理流程,并对未来的技术发展趋势进行展望,以期推动工业化应用进程的发展。

## 1 绝缘材料的类型及导热机理

固体绝缘材料主要分为有机和无机两大类,其中,有机固体绝缘材料(如橡胶、塑料、树脂等)因其柔韧性好、加工性强等优点,而被广泛应用于高电压绝缘应用中。此类材料多为高分子聚合物,由于材料内部无自由电子存在,体系饱和,分子自身的运动相对来说比较困难,主要通过晶格的热振动进行热传导,其中声子被作为主要的热能载荷者。但是聚合物本身:①高度卷曲和纠缠的链内结构;②松散的链堆积,具有抑制振动传播速度的空隙;③弱的非键链间相互作用(如范德华和偶极-偶极),导

致了高分子材料导热系数相对较低,通常介于 $0.1\sim 0.5\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 之间<sup>[16]</sup>。高分子聚合物的热导率主要取决于材料的结晶性能和取向方向,即声子散射程度的大小。在聚合物中,分子与晶格间的非谐性振动、界面的结合性能以及材料成型过程中所产生的各类缺陷等都会造成声子散射的发生。

### 1.1 高导热复合绝缘材料制备类型

为了提高聚合物的热传输性能,现阶段的制备工艺主要有本征型和填充型两种。两者的本质区别在于:前者直接改变了聚合物本体的结构,而后者是在不改变聚合物本体的基础上,通过掺杂填料来改变导热性能。

#### 1.1.1 本征型

本征型主要通过调控分子结构以及分子链段结构以克服高分子聚合物内部卷曲松散的分子长链对热传输产生的不利影响,提高聚合物内部排列的有序性,进而获得对提升导热性能有益的物理结构。

改变聚合物的分子结构,直接关系到内部分子链的卷曲与堆叠,Xu<sup>[17]</sup>等利用共轭C=C双键和强 $\pi$ - $\pi$ 堆叠非共价相互作用,调控分子链结构,在聚3-己基噻吩(P3HT)薄膜中实现了 $2.2\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的导热系数,是典型聚合物的10倍。另外,外加电场或磁场、物理拉伸、静电纺丝等方法可以使高分子链在某一方向上有序排列,此时聚合物的结晶度提高,形成更完善的晶区导热网络。Shanker<sup>[16]</sup>等使用静电力在分子水平上拉伸聚电解质聚丙烯酸(PAA)骨架,使分子链结构扩展,同时减小堆积量,结果显示,薄膜横切面导热系数达到 $1.2\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,约为大多数非晶薄膜的6倍。Shen<sup>[18]</sup>等采用物理拉伸的方法,使导热系数只有 $0.1\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的PE在应力作用下拉伸成直径在 $50\sim 500\text{ nm}$ 之间的超细拉丝纤维,导热系数最高达到 $104\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,媲美于金属的导热性能。

#### 1.1.2 填充型

填充型高导热复合材料主要是通过向聚合物基体中添加具有高导热系数的填料来获得,是目前较为广泛应用的制备方法。相比于本征型,填充型复合材料的制备具有低成本、过程可控、工艺简单等优点,并且易于工业化生产。用于制备填充型高导热复合材料的填料主要有以下3种。这些常见的导热填料的导热系数见图2<sup>[19]</sup>。

1)金属类填料,铜(Cu)、银(Ag)等金属具有良好的导电性和导热性。因此,金属类填料通常应用于制备非绝缘类的高导热复合材料。

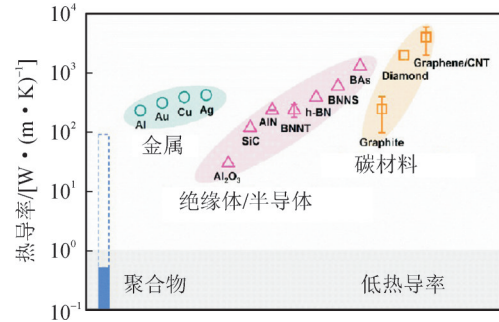


图2 常见导热填料的导热系数

Fig. 2 Thermal conductivity of common thermally conductive fillers

2)碳类填料,金刚石、碳纳米管等,碳材料有很多同素异形体,他们之间导热系数跨度很大,如无定型碳的导热系数只有 $0.01\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,而金刚石在室温导热系数可达到 $2000\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。近年来,碳纳米管由于本身具有超高的导热系数,在半导体行业散热问题的应用中成为备选填料。

3)陶瓷类填料,氮化硼(BN)、三氧化二铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )等陶瓷类材料因具有高导热性以及良好的电绝缘性,常被用于制备高导热绝缘复合材料。

金属和碳材料是以电子迁移为主的传导作用,作为填料时对聚合物基底的导热性能提升效果最好。但伴随而来,填充后材料的电气绝缘性能可能会被削弱。囿于这一问题,研究者通常采用包覆填料修饰或使用以声子传导为主的陶瓷类材料填充等方法提高绝缘材料的导热性能<sup>[20]</sup>。

Cui等<sup>[21]</sup>人通过溶胶-凝胶法合成二氧化硅涂层多壁碳纳米管( $\text{MWCNT@SiO}_2$ ),然后将其掺入环氧树脂基质中,在1 wt%的低填料含量下,复合材料的导热率增加67%。同时,二氧化硅涂层保留了这些复合材料的高电阻率特性。Ahn<sup>[22]</sup>和Yuan<sup>[23]</sup>分别在Cu纳米线的表面包覆 $\text{TiO}_2$ (15 wt%)和聚多巴胺(3.1 vol%),复合材料导热系数分别达到 $1.12$ 、 $2.87\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。在保证导热性能提升的同时,电阻率也保证较高的水平,通过扫描电子显微镜(SEM)图像可以看出Cu纳米线表面包覆有一层薄膜。

### 1.2 填充型复合绝缘材料的导热机理

填充材料大多为晶体材料,结构上对应的原子、分子以及离子按一定的规则有序排列,这种结构有利于声子的快速传递,因此其本体的导热系数都很高。晶体材料的导热机制见图3。当向低导热聚合物中添加高导热材料时,填料均匀分散且被包裹在连续的基体中,在执行热传导时,声子按照聚合物基体—填料—聚合物基体—填料的路径进行传播,相比于单独的聚合物,增加了更多的声子传

输通道,导热性能直接得到有效提升<sup>[24]</sup>。

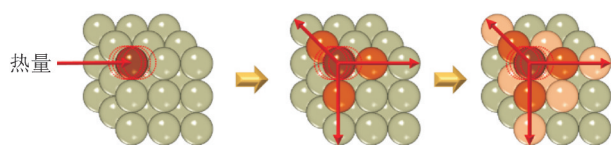


图3 晶体材料的导热机制

Fig. 3 Thermal conductivity mechanisms in crystalline materials

目前,对于填料—聚合物接触界面的研究已经从宏观深入到微纳尺度,许多学者为了更好的对复合材料的导热性能进行预测,通过从宏观、微观角度建立多种导热模型来研究界面的导热机理<sup>[25]</sup>,其中,导热系数是量化导热性能的重要指标。复合材料的导热系数可以通过激光法确定,其表达式为<sup>[26-28]</sup>

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

式(1)中: $K$ 为导热系数, $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ;  $\alpha$ 为扩散速率, $m^2/s$ ;  $\rho$ 为复合材料密度, $g \cdot cm^{-3}$ ;  $C_p$ 为比热, $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ 。

填充型复合绝缘材料的导热系数不仅只与填料以及聚合本身的导热系数有关,填料的含量占比、形貌以及分布状态等都会对复合材料体系产生影响。

1)填料的含量占比。理论上,当填料的含量占比较低时,填料与聚合物基底之间接触面积不高,

基本为两个相互独立的个体,而当填充量增加时,随着填料和基底之间接触点的增加,热传输路径增加,导热效率增加,复合材料整体的导热系数也增加。

2)填料的形貌。根据固体热传导物理学理论,热阻随声子散射的增加而增大,在含量相同的条件下,填料的尺寸越大,接触界面面积越小,声子散射越小,有利于复合材料导热性能的提升;但填充尺寸过大的填料,容易使填料在基体中形成沉降,也会影响最终复合材料整体的机械、电气等理化性能。

3)填料的分布状态。当填料在聚合物基底中均匀分散时,有利于形成均匀连续的网状导热结构。反之,当填料在基底中分布不均甚至发生团聚现象时,导热路径受阻,影响导热性能的提升。因此保证料填料在基底中良好分散是提高导热性能的关键。

综合上述影响因素,目前常用导热模型的总结见表1<sup>[29-31]</sup>。大多的模型只适用于特定的导热体系,由于填充型复合材料结构的复杂性以及各向异性,对其导热系数的预测难度往往很大,因此模型的通用性不强,现有的导热模型仍需进一步完善<sup>[31]</sup>。

表1 常见的导热模型

Table 1 Common thermal conductivity models

| 模型                   | 公式  | 适用条件                               |
|----------------------|---|------------------------------------|
| Maxwell-Eucken 模型    | $k_c = \frac{2k_m + k_p + 2V(k_p - k_m)}{2k_m + k_p - 2V(k_p - k_m)} \cdot k_m$   | 球形填料, $\phi \leq 10 \text{ vol}\%$ |
| Bruggeman 模型         | $1 - V = \frac{k_m - k_c}{k_p - k_m} \left( \frac{k_m}{k_c} \right)^{1/3}$  | 球形填料,含量高且不考虑界面热阻时                  |
| Agari 模型             | $\lg km = VC_2 \lg(kp) + (1 - V) \lg(C_1 km)$   | 高填充,填料粒子相互接触                       |
| Baschirow-Selenew 模型 | $\frac{k_c}{k_m} = 1 - \frac{a^2 \pi}{4} + \frac{a \pi^2}{2} \left[ 1 - \frac{P}{a} \ln \left( 1 + \frac{a}{P} \right) \right]$ 其中: $P = \frac{k_p}{k_m - k_p}$ ; $a = \left( \frac{6V}{\pi} \right)^{1/3}$ | 填料是球形,粒子是球形,且复合体系的两相是各向同性          |
| Hatta 模型             | $\frac{k_c}{k_m} = 1 + \frac{V}{S(1 - V) + \frac{k_m}{k_p - k_m}}$  | 片状填料,其中 $S$ 与导热率测量方向有关             |
| Nielsen-Lewis 模型     | $k_c = \frac{1 + ABV}{1 - BV\varphi}$ 其中: $B = \frac{(k_p/k_m) - 1}{(k_p/k_m) + A}$ ; $\varphi = 1 + \frac{V^2(1 - V_m)}{V_m^2}$  | 考虑了粒子形状,聚集类型和取向方式                  |

注:  $k_c$ 、 $k_p$ 、 $k_m$  分别为复合材料、填充颗粒、基体树脂的导热系数;  $V$  为填充体积分数;  $C_1$  为影响结晶度和聚合物结晶尺寸因子;  $C_2$  为形成导热填料粒子导热链自由因子。

## 2 导热复合材料的改性策略

填充型导热复合材料的改性策略见图4。对于填充型复合材料,其导热性能取决于填料和聚合物

基底的共同作用,热量通过填料—聚合物—填料路径以声子的形式通过晶格振动传递,见图4(a)、(b),当聚合物中填料的填充量较低时,填料均匀分散且被包裹在卷曲、堆叠的分子链中,由于填料与聚合

物之间存在着界面且两者的晶格振动频率相差较大, 热量流经界面时, 使得界面两侧的温度发生跃变, 由此产生较大的界面热阻; 当填充量进一步增大时, 填料与分子链的接触机会增加, 形成“逾渗效应”<sup>[32]</sup>, 在局部形成导热网络, 通过填料相互接触形成的典型的导热网络<sup>[33]</sup>。因此, 提升填充型复合材

料导热性能的关键是最大程度地在聚合物基底中形成导热网络<sup>[32]</sup>。另外, 在达到阈值时, 聚合物的体系黏度、制造成本都会大大提升, 复合材料的机械性能也可能会受到严重的削弱。因此, 在低填充的前提下尽可能提升填料在基体中的分散性并降低界面热阻, 是提升聚合物导热性能最重要的策略之一。

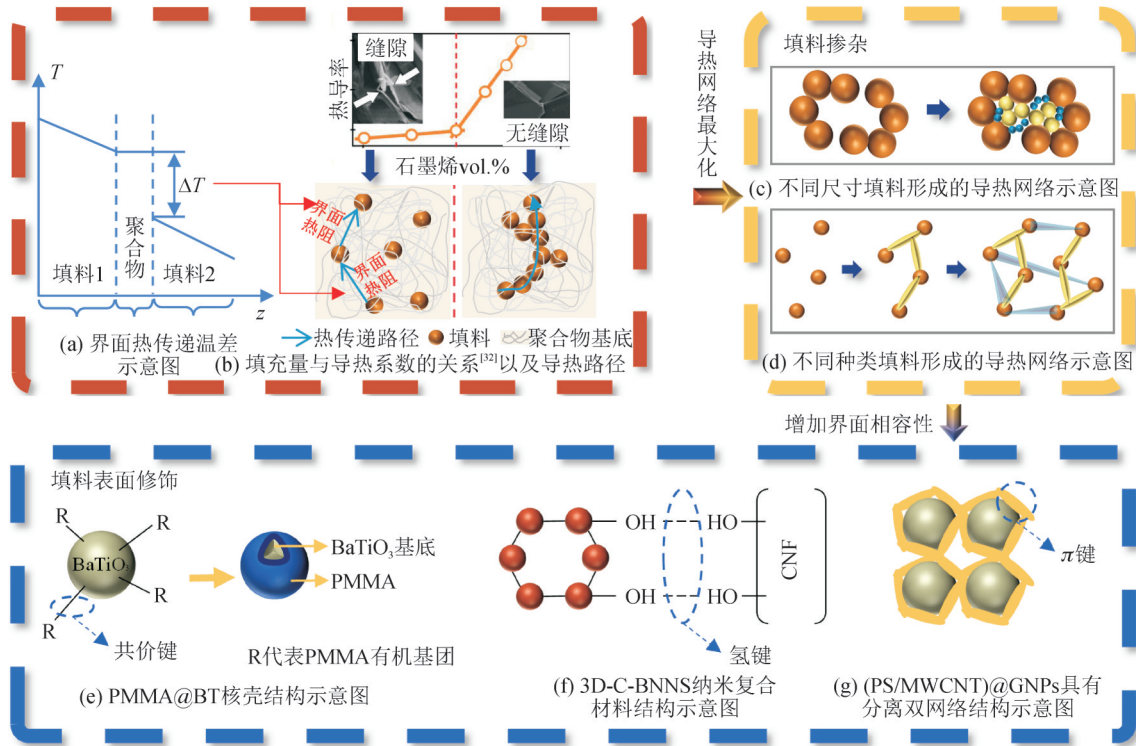


图4 填充型导热复合材料的改性策略

Fig. 4 Modification strategies for filled thermally conductive composites

### 2.1 填料掺杂

填料掺杂是将不同形貌或不同种类的颗粒均匀混合掺入聚合物基底中。由于相同的填料在基底中更倾向于构建固定的空间结构, 填料之间的空隙依旧被卷曲的高分子链填充, 阻碍导热网络更好的形成<sup>[34]</sup>, 因此, 为了实现导热网络最大化, 通常采用填料掺杂复配填充的方法, 以此大幅增加颗粒以及长链之间的接触点数目<sup>[35]</sup>, 进而降低由于热量在界面处跃迁而产生的界面热阻。

不同尺寸填料掺杂的理想模型结构见图4(c)<sup>[36]</sup>。Yung<sup>[36]</sup>等研究了六方氮化硼掺杂立方氮化硼填充环氧树脂的导热性能影响, 相比掺入单一的BN填料, 不同形貌及尺寸掺杂的复合材料导热系数最高提升了217%<sup>[37]</sup>。这一点在后续的许多研究中充分得到证实: Zhang<sup>[38]</sup>研究片状复配球形BN填充环氧树脂导热性能的研究, h-BN/c-BN杂化填料为3:4和2:1的SEM图显示, EP基底中大尺寸c-BN颗粒形成的稀疏间隙被小尺寸h-BN颗粒填充, 形成了相比于单一尺寸填料更多的导热通路, 导热性能也得到了

进一步的提升。

不同种类填料形成的导热网络见图4(d), 在含有混合填料的纳米复合材料中, 可以形成具有协同效应的单一网络, 其中一种混合填料均匀分布, 另一种将它们搭接在一起。Shtein<sup>[39]</sup>等通过形成nm-BN与 $\mu$ -BN(GnP)混合的3D网络来实现导热通路的增加。与单一填料相比, 混合填料有助于形成更有效的热传导渗透网络, 从而显著提高热导率<sup>[33]</sup>。

### 2.2 填料表面修饰

相比较而言, 填充型复合材料的导热性能还远达不到预想的提升效果, 这主要是由于填料和基体之间并没有形成化学键, 而是以弱范德华力的形式相互作用<sup>[40-42]</sup>。高能量声子在跨越基体/填料的界面处时需要通过更多的耦合振动将能量传递到下一个填料, 能量衰减严重。此时, 界面处的键合状态(共价键和非共价键等)体现其在影响复合物整体导热性能的关键作用<sup>[43]</sup>。键合状态修饰后, 界面之间变为类似弹簧的谐振运动, 声子传输时所需耦合振动的能量减少, 能量传递在界面产生的温差减

小,由此达到降低界面热阻的目的。

### 2.2.1 共价键修饰

填料表面的官能团与聚合物基底相互反应,形成新的共价键,像是两者之间建筑起了一座稳定的“桥梁”。Shen<sup>[44]</sup>等建立了4种不同官能团在石墨烯/环氧树脂界面的模型,结合界面结合能,模拟研究了官能团修饰后界面热阻下降的原因:经过表面修饰后的石墨烯与环氧树脂之间形成共价键,以微观原子尺度,当化学键的强度足够大时,将有效地耦合不同物质之间的热载流声子,使热能在界面顺利传输,改善了界面键合度,见图4(e)。Liu<sup>[45]</sup>等人将纳米BaTiO<sub>3</sub>粒子表面通过共价键接枝后形成的核壳结构PMMA@BaTiO<sub>3</sub>粒子填充入聚丙烯(PP)基底中,显著改善了纳米颗粒与PP基底的相容性,在少量填充下提高了复合材料的介电常数和击穿场强。Roy<sup>[46]</sup>等人通过在氧化锡表面接枝聚3-己基噻吩刷,使聚合物分子长链按一定方向排列以此来形成低的界面热阻。

此外,偶联剂常被用作构建“桥梁”的纽带。偶联剂的结构图<sup>[47-48]</sup>见图5,可水解基团可与纳米粒子形成共价键。根据相似相溶原理,有机基团能够良好的分散在有机聚合物基体中,与其兼容。王等人<sup>[49]</sup>在碳化硅(SiC)和石墨烯纳米板(GNP)表面接枝硅烷偶联剂(KH-550和KH-560),形成核壳结构的SiC@GNPs,将SiC@GNPs和纳米金刚石混合制成环氧树脂复合材料,进一步增强了颗粒之间的界面作用,复合材料具有较高的导热系数、机械性能和介电性能。然而,在填料表面进行共价键修饰后,会产生理化性质改变。若表面晶格结构遭到破坏,声子自由程变小,散射增加,反而会使大热率大幅下降。

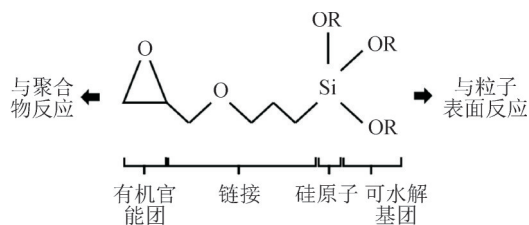


图5 偶联剂的常见结构

Fig. 5 Common structures of coupling agents

### 2.2.2 非共价键修饰

与共价键修饰相比,非共价键修饰基本不会改变填料表面的晶格结构,尽可能减少由此变化带来的影响。非共价键修饰主要包含氢键、 $\pi$ - $\pi$ 键修饰。

已有很多研究通过氢键提升复合材料的导热性能,见图4(f)。Chen<sup>[50]</sup>等人通过简单的真空辅助过滤将BNNS用纳米纤维素(CNF)连接,直接增强了填料与基体的界面相容性,降低了界面热阻。Zeng<sup>[51]</sup>

等人研究了氮化硼纳米管和纤维素纳米纤维组成的纳米复合材料,在25 wt%的氮化硼纳米管下表现出高导热性( $21.39 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )。这种高热导率不仅归因于氮化硼纳米管固有的高导热率,更重要的是氮化硼纳米管和纤维素纳米纤维之间的氢键强相互作用降低了界面热阻。

除了考虑氢键作用, $\pi$ - $\pi$ 相互作用在复合材料制备中也起着重要的作用,见图4(g)。Wu<sup>[52]</sup>等人以聚苯乙烯中的GNP和多壁碳纳米管(MWCNT)为例,设计并制备了一种使用不同尺寸填料协同填充的复合结构。该结构中,GNPs形成分离的网络增加填料之间的接触点,MWCNT嵌入网络提高网络密度。同时制备了使用GNP和MWCNT随机分散的混合网络进行比较。结果表明,双网络的热导率几乎可以达到随机分散混合网络的1.8倍。优异的导热性能归因于双网络的独特效果:①通过GNPs网络内的连接,最大程度的增加GNPs-GNPs接触面积;②作为“桥梁”的MWCNT网络和GNPs网络之间协同作用以及增加网络密度。

## 3 等离子体填料表面修饰技术

低温等离子体是一种非热平衡等离子体,产生的活性粒子具有仅数十至数百纳米量级的小穿透深度,进行表面修饰的同时并不会改变待处理基底的性质<sup>[14]</sup>。相比于化学修饰而言,在满足节能环保需求的前提下,等离子体修饰不仅处理时间短、效率高,并且可连续化处理。放电等离子体产生的大多数粒子能量高于常用的化学键(C-C、H-O、C-O、C=O、C=C等)的键能,放电等离子体产生的粒子与常见的化学键能量表2。从表2可以看出等离子体能够通过破坏化学键再形成新化学键,以此赋予填料特定的功能<sup>[53]</sup>。等离子体修饰调控灵活、工作条件温和、能耗低、反应活性高等特点,是一种理想的表面修饰方法,在微电子、金属、聚合物以及生物功能材料改性中的应用得到了广泛的研究<sup>[54]</sup>。

表2 等离子体产生的粒子与常见的化学键的能量

Table 2 Energy of particles produced by plasma and common chemical bonds

| 粒子    | 能量/eV | 化学键 | 键能/eV     |
|-------|-------|-----|-----------|
| 电子    | 0~20  | C-C | 2.60~5.20 |
| 亚稳态粒子 | 0~20  | H-O | 3.40~5.20 |
| 离子    | 0~2   | C-O | 0.95~3.00 |
| 光子    | 3~40  | C=O | 5.50      |

然而,填料颗粒改性具有一定特殊性。由于填料本身的团聚作用以及比表面积大等原因,在等离

子体处理过程中填料颗粒未暴露在反应区域的部分几乎不会被修饰, 表面作用的有效性以及均匀性难以控制<sup>[55]</sup>。因此相比于在平面基材上的等离子体处理<sup>[56]</sup>, 颗粒基材改性修饰仍需深入研究。

等离子体对填料表面修饰的原理见图6, 主要是利用等离子体的活性粒子进行表面物理刻蚀, 或是将特定功能的化学基团引入表面形成自由基、功能结构等<sup>[57-58]</sup>, 达到第2节所述: 不同形貌填料掺杂、填料表面键合状态修饰的效果, 以此来降低界面热

阻, 提升复合材料整体的导热性能。从反应物性质考虑, 可分为非聚合性反应和聚合性反应。前者利用非聚合性气体(Ar、He等)对颗粒表面进行轰击从而产生物理刻蚀或引入含氧基团; 后者则利用有机物前驱物参与反应, 等离子体活化表面后与有机物进一步反应, 形成聚合物功能结构, 这种情况通常以稳定的化学键形式存在<sup>[59]</sup>。由此也可以看出, 等离子体修饰作用主要在颗粒表面, 对颗粒基体本身的性质影响较小<sup>[60]</sup>。

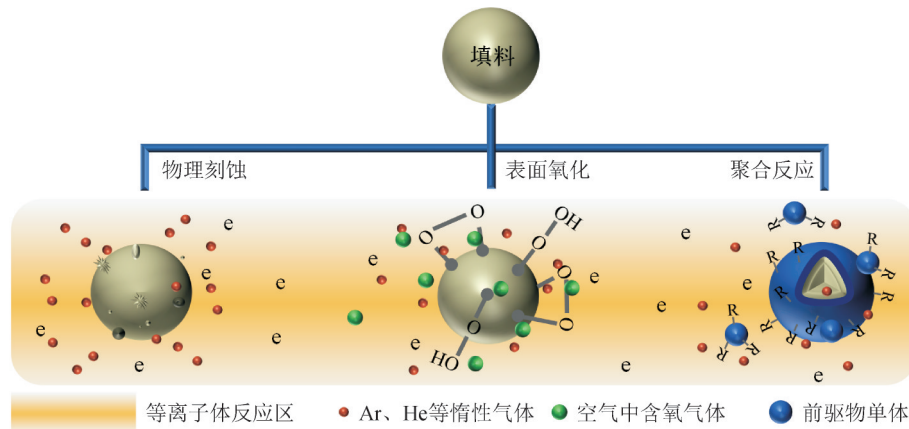


图6 等离子体表面修饰原理

Fig. 6 Principles of plasma surface modification

### 3.1 作用原理

#### 3.1.1 非聚合性反应媒介

非聚合性气体(Ar、He等惰性气体)一般只产生离子和激发态粒子, 对颗粒表面主要产生物理刻蚀作用, 引起表面形貌的改变, 刻蚀后表面粗糙度增加, 填料之间的接触面积相对增加; 但也有部分自由基与空气含氮氧元素的气体分子进行化学反应形成含氧基团。由于刻蚀作用是物理过程, 表面所产生的极性基团易与外界发生反应而失去活性, 因此刻蚀后材料表面的性能变化往往不稳定, 随着时间的推移而减弱, 产生老化效应<sup>[61]</sup>。

#### 3.1.2 聚合性反应媒介

聚合性反应媒介可以满足更多的功能需求, 通过等离子体和表面相互作用而在表面引入功能基团, 从而得到和材料表面原有特性不同的表面状态, 如材料表面发生化学反应生成-OH、-COOH、-NH<sub>2</sub>、C=O、C-OH、Si-O-Si、Si-CH<sub>3</sub>等功能基团, 促进形成聚合膜结构, 调控材料表面的化学相容性、亲/憎水性等。如杨国清<sup>[62-63]</sup>等人利用等离子体氟化对纳米SiO<sub>2</sub>颗粒进行改性, 通过元素分析表明, 氟元素以C-F键的形式接枝在颗粒表面, 强电负性侧链基团具有较活泼的化学性质, 容易与环氧树脂中的有机基团发生反应, 进而增强了界面的键合强度。常

见的前驱物在放电区域产生的功能基团见表3, 根据相似相溶原理, 极性基团常被用作颗粒表面的亲水性改性, 具体的前驱物种类应根据基底的性质以及改性所需的功能进行选择。

表3 前驱物在放电区域产生的功能基团

Table 3 Precursors produce groups in the discharge region

| 修饰类型  | 基团   | 前驱物(反应物)  |
|-------|--|---|
| 极性基团  | O <sub>3</sub> 、-OH、N、NH <sub>2</sub>                                      | O <sub>2</sub> 、N <sub>2</sub> 、CO <sub>2</sub> 、H <sub>2</sub> O |
| 非极性基团 | 氨基、乙烯基、环氧基等大多数有机基团   | KH560等  |
| 其他类   | 无机薄膜(SiO <sub>2</sub> 、TiO <sub>2</sub> 、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 等) | TEOS、HMDSO、TMA、TDMAT等   |

### 3.2 处理方式

放电等离子体产生可通过气体放电、液体放电等方式产生。根据处理样品的介质环境, 等离子体修饰处理方式, 可分为气相、气-液相等。

#### 3.2.1 气相放电

等离子体修饰粉体在早期研究中大多结合流化床、滚筒等机械装置进行处理<sup>[64-66]</sup>。Shi<sup>[67]</sup>利用流化床装置, 通过等离子体聚合处理在氧化铝纳米颗粒表面沉积了一层2 nm的吡咯超薄膜, 这种薄膜沉积对于建立多层纳米结构、制备具有特定功能的材

料具有积极作用。见图7(a)、(b), Yan<sup>[68-69]</sup>等采用两种不同的装置利用射频电源驱动低气压等离子体射流技术,以二甘醇二甲醚蒸汽为单体,在氧化硅(SiO<sub>2</sub>)纳米颗粒上聚合生成了类聚氧化乙烯(PEO)层,并将改性后的纳米颗粒掺杂到环氧树脂(ER)中。改性纳米颗粒表面极性官能团含量高,使其与ER基体具有更好的相容性。

Ji<sup>[70]</sup>等人先采用低分子量聚二甲基硅氧烷(PDMS)溶液对六方氮化硼进行预处理,然后在氩等离子体中处理,一层厚约0.5~2 nm的LSR薄膜被紧密地包覆在h-BN颗粒的表面上,导致h-BN与基体的界面相互作用得到改善。同时,在相同的h-BN体积分数为56%的情况下,填充有改性h-BN的复合材

料导热率是填充未处理h-BN的复合材料的两倍。吴旭辉等的研究表明,大气压空气等离子体处理是一种纳米填料表面干法接羟基的有效方式<sup>[71-72]</sup>。由SEM图像显示,对于Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米粒子,仅需数分钟处理时间,就能显著提高填料在基底中的分散性。

Mi<sup>[59,73]</sup>等人为了同时提高BN/EP纳米复合材料的交流击穿强度和热导率,采用大气压双极纳秒脉冲DBD等离子体(处理方式为Ar+H<sub>2</sub>O)对BNNSs进行羟基化,其装置图见图7(c)。结果表明,等离子体修饰显著增加了BNNS的羟基含量,改性后更多的羟基与硅烷偶联剂SCA结合,提高了SCA在BNNSs表面的包覆率,填充量提高到20%,复合材料的热导率提高67%。

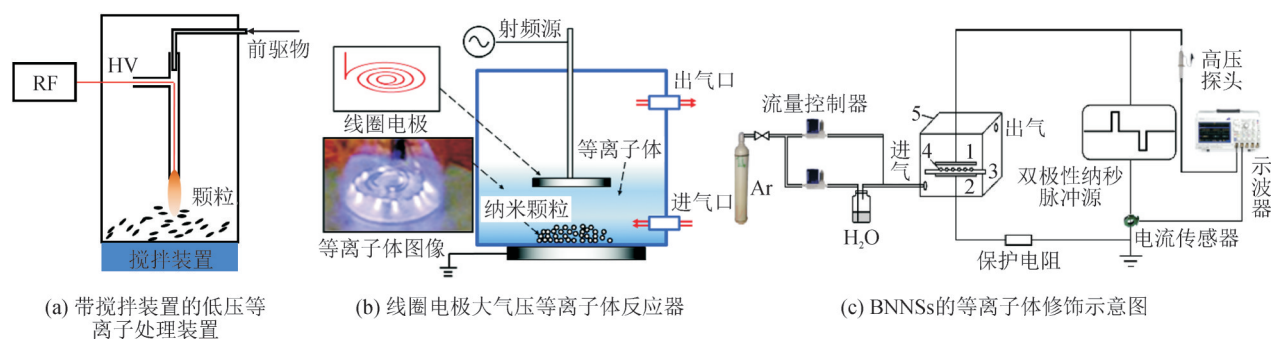


图7 气相放电等离子体修饰

Fig. 7 Gas discharge plasma modification

### 3.2.2 气—液相放电

由于填料颗粒粒径一般为微纳量级,比表面能大,团聚作用强,若采用气氛传动装置用以达到均匀处理的效果,可能会造成收集困难、反应不均匀、危害呼吸健康等影响。近年来,研究者将颗粒与溶液混合,利用气—液放电等离子体对填料颗粒进行处理,试图解决上述问题。

Sri和Michiko<sup>[74]</sup>分别研究了在气相中通过针电极尖端和液体表面之间产生等离子体的方法见图8(a)<sup>[75]</sup>。分别对氮化硼纳米管和TiO<sub>2</sub>纳米颗粒表面进行功能化处理,XPS结果显示,OH和OOH官能团被引入BNNT表面,并促使金纳米颗粒在其表面的包覆率提高。在空气气氛中等离子体处理后,Zeta电位得到显著提升,TiO<sub>2</sub>纳米颗粒在水中的分散性变好。—OH等含氧基团的成功接枝以及分散性的提升,表明液相放电等离子体对颗粒表面修饰的良好效果。

基于样品混合于溶液中的反应条件,设计了在液体中产生等离子体对颗粒表面进行修饰的处理方式。Tatsuru<sup>[76]</sup>等人用钨针电极在氨水溶液中产生等离子体,对碳纳米管(MWCNTs)仅处理2 h的分散

效果远高于化学处理,见图8(b)。FTIR结果表明,MWCNTs表面形成了含氮和含氧基团,另外,使用聚酰胺协同等离子体对MWCNT处理制备的复合材料,表现出了更好的拉伸、弯曲以及冲击强度。Imasaka<sup>[77]</sup>等人在水中利用气泡对等离子体表面修饰工艺进行改进,O<sub>2</sub>、Ar和N<sub>2</sub>通过鼓泡的方式分别进入液体中。处理后的碳纳米管溶解度增加了两倍以上,且表面—OH的数量因气泡而增加,对其在基体中的良好分散有积极作用。Oka<sup>[78]</sup>等人同样利用空气化气泡等离子体的方法,将碳纳米管均匀分散在去离子水中制备了9.2 wt%浓度的碳纳米管悬浊液,处理速度是传统液相等离子体的10倍。Inoue<sup>[79]</sup>在上述装置基础上,增加传动装置以提高颗粒在液体中修饰的均匀性,其装置见图8(c),对氮化硼纳米粒子进行表面修饰,用以制备氮化硼填充体积分数为30 wt%的聚轮烷复合材料,改性后的复合材料导热率和电阻率变化很小,但拉伸强度与伸长率增加了两倍。

## 4 结论和展望

为了提高绝缘材料的导热性能,从材料本身结

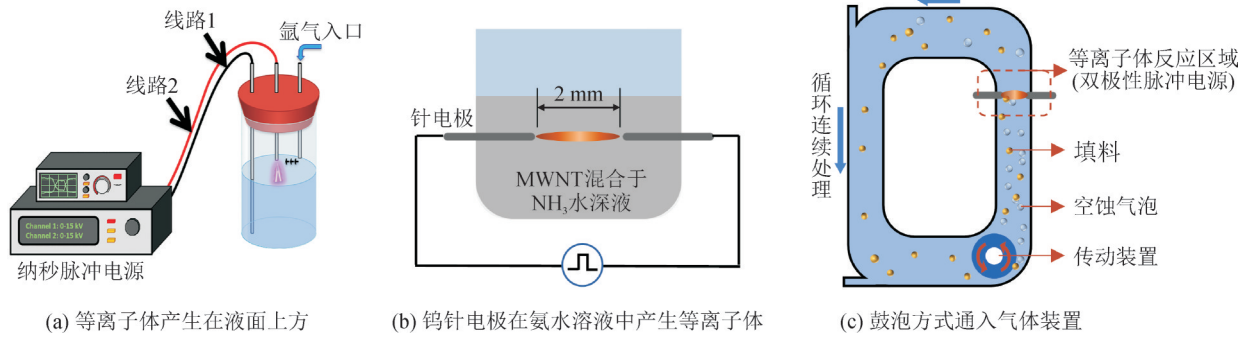


图8 气-液相放电等离子体修饰

Fig. 8 Gas-liquid discharge plasma modification

构设计和填料选取两方面进行了大量研究。聚合物绝缘材料由于内部存在非晶无序性区域, 使得其热导率极低。通过改变分子链的结构和聚集状态, 有利于其规则化排布并在微观层面形成有序结构, 从而利于声子传递而大幅提高热导率, 同时保留了聚合物的韧性。然而, 工艺是制约本征型材料发展的条件。目前最常用的拉伸取向方法很难实现大批量制备, 且热导率受拉伸体积的直接影响。因此, 本征型高导热绝缘材料的相关研究仍处于探索阶段, 后续研究亟需从生产工艺进行技术突破。

填充型高导热材料可直接利用现有成熟工业设备进行制备, 是目前主流的批量化生产方案。通常做法是在聚合物单体溶液中或在聚合物的熔融流动体中添加挑选的单一或复合填料。对于微电子领域, 更注重散热性能, 对于器件封装外的散热, 甚至可以不考虑绝缘性能。因此, 可以添加高比例金属粒子或者石墨烯等来提高导热性能。对于高电压工程等绝缘性能要求较高的场合, 存在掺杂比例过高影响绝缘和机械性能的问题。受表面极性、化学基团的影响, 填料与聚合物材料之间存在界面相容性差的问题, 容易诱发团聚等现象, 导致聚合物材料的导热、电气以及机械等物理性能朝着不利的方向发展。因此, 需要对填料进行表面改性, 增加填料与基底界面的相容性。

等离子体表面修饰是一种具有发展潜力的技术。现有研究表明, 等离子体表面修饰对填料的分散性、相容性等具有积极作用。但是, 对于导热绝缘材料的电气、热学、机械等综合性能的提升仍需深入研究。未来, 等离子体表面修饰技术制备高导热绝缘材料的研究重点主要包括以下几个方面:

1) 等离子体修饰的物理过程仍需深入分析。等离子体参与的物理、化学反应过程复杂, 时间短, 反应快, 等离子体与前驱物、基底、填料之间的作用关系研究难度较大。后续可以借助光学、原位诊断等先进的等离子体诊断测量方法对动态反应过程进

行分析, 为改性工艺流程提供理论支持;

2) 对于气相处理工艺, 将填料颗粒直接置于放电区域, 可能引起放电的不稳定。并且, 填料在气氛中反应不均匀, 限制了等离子体修饰的改性效果。因此, 气相等离子体改性需要设计均匀处理的放电结构。相比较而言, 气-液放电工艺可以显著提高处理均匀性和处理效率, 是今后研究的重要方向;

3) 填料的加入可能会损害复合材料的其他性能, 因此不能一味的追求高填充量对导热带来的有利影响。应结合实际应用场合, 统筹考虑电气、热学、机械等多方面性能, 寻求平衡各项性能的最优方案。

## 参考文献:

- [1] 黄兴溢, 江平开. 聚合物绝缘与功能电介质材料的若干研究热点述评[J]. 绝缘材料, 2016, 49(9): 1-9.  
HUANG Xingyi, JIANG Pingkai. Review of some hot topics on electrically insulating and dielectric polymer materials[J]. Insulating Materials, 2016, 49(9): 1-9.
- [2] 杜伯学, 孔晓晓, 李进, 等. 高导热环氧树脂复合电介质研究现状[J]. 绝缘材料, 2017, 50(8): 1-8.  
DU Boxue, KONG Xiaoxiao, LI Jin, et al. Research status of epoxy resin composite dielectric with high thermal conductivity[J]. Insulating Materials, 2017, 50(8): 1-8.
- [3] ZHANG Li, DENG Hua, FU Qiang. Recent progress on thermal conductive and electrical insulating polymer composites[J]. Composites Communications, 2018(8): 74-82.
- [4] 李俊杰, 梅云辉, 梁玉, 等. 功率器件高电压封装用复合电介质灌封材料研究[J]. 电工技术学报, 2022, 37(3): 786-792.  
LI Junjie, MEI Yunhui, LIANG Yu, et al. Study on composite dielectric encapsulation materials for high voltage power device packaging[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2022, 37(3): 786-792.
- [5] 李可为. 集成电路芯片封装技术[M]. 北京: 电子工业出版社, 2007.  
LI Kewei. Integrated circuit chip packaging technology[M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2007.
- [6] HU Min, YU Demei, WEI Jianbo. Thermal conductivity determination of small polymer samples by differential scanning calorimetry

- [J]. *Polymer Testing*, 2007, 26(3): 333-337.
- [7] 谢伟, 杨征, 程显, 等. 环氧树脂材料热氧老化特性研究[J]. *电工技术学报*, 2020, 35(20): 4397-4404.  
XIE Wei, YANG Zheng, CHENG Xian, et al. Study on thermo-oxygen aging characteristics of epoxy resin material[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2020, 35(20): 4397-4404.
- [8] 汪朝宇, 郝智, 申胥, 等. 填料填充型聚合物基导热材料的研究进展[J]. *高分子通报*, 2022(1): 18-23.  
WANG Chaoyu, HAO Zhi, SHEN Zong, et al. Research progress of filler-filled polymer-based thermal conductive materials[J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 2022(1): 18-23.
- [9] CHEN Guangliang, CHEN Dongliang, HUANG Jun, et al. Focused plasma- and pure water-enabled, electrode-emerged nanointerfaced nico hydroxide-oxide for robust overall water splitting[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(38): 45566-45577.
- [10] LYU Fangcheng, RUAN Haoou, SONG Jingxuan, et al. Enhanced surface insulation and depressed dielectric constant for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> epoxy composites through plasma fluorination of filler[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2019, 52(15): 155201.
- [11] 胡多, 任成燕, 章程, 等. 等离子体射流处理对聚全氟乙丙烯薄膜沿面绝缘特性的影响研究[J]. *中国电机工程学报*, 2019, 39(15): 4633-4640.  
HU Duo, REN Chengyan, ZHANG Cheng, et al. Effect of deposited film on the surface insulation characteristics of FEP material by atmospheric pressure plasma jet[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2019, 39(15): 4633-4640.
- [12] KONG Fei, ZHAO Mingming, ZHANG Cheng, et al. Two-phase-interfaced, graded-permittivity titania electrical insulation by atmospheric pressure plasmas[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(1): 1900-1909.
- [13] 吉建伟, 山村和也, 邓辉. 面向单晶SiC原子级表面制造的等离子体辅助抛光技术[J]. *物理学报*, 2021, 70(6): 68-80.  
JI Jianwei, SHAN Cun hey, DENG Hui. Plasma-assisted polishing for atomic surface fabrication of single crystal SiC[J]. *Acta Physica Sinica*, 2021, 70(6): 68-80.
- [14] 邵涛, 严萍. 大气压气体放电及其等离子体应用[M]. 北京: 科学出版社, 2015.  
SHAO Tao, YAN Ping. Atmospheric pressure gas discharge and its plasma applications[M]. Beijing: Science Press, 2015.
- [15] KONG Fei, ZHANG Penghao, YU Weixin, et al. Enhanced surface insulating performance for polystyrene by atmospheric pressure plasma jet deposition[J]. *Applied Surface Science*, 2020(527): 146826.
- [16] SHANKER A, LI C, KIM G H, et al. High thermal conductivity in electrostatically engineered amorphous polymers[J]. *Science Advances*, 2017, 3(7): e1700342.
- [17] XU Yanfei, WANG Xiaoxue, ZHOU Jiawei, et al. Molecular engineered conjugated polymer with high thermal conductivity[J]. *Science Advances*, 2018, 4(3): eaar3031.
- [18] SHEN Sheng, HENRY A, TONG J, et al. Polyethylene nanofibres with very high thermal conductivities[J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(4): 251-255.
- [19] HE Xuhua, WANG Yuechuan. Recent advances in the rational design of thermal conductive polymer composites[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(3): 1137-1154.
- [20] SHEN Xi, ZHENG Qingbin, KIM J K. Rational design of two-dimensional nanofillers for polymer nanocomposites toward multifunctional applications[J]. *Progress in Materials Science*, 2021(115): 100708.
- [21] CUI Wei, DU Feipeng, ZHAO Jinchao, et al. Improving thermal conductivity while retaining high electrical resistivity of epoxy composites by incorporating silica-coated multi-walled Carbon nanotubes[J]. *Carbon*, 2011, 49(2): 495-500.
- [22] AHN K, KIM K, KIM J. Thermal conductivity and electric properties of epoxy composites filled with TiO<sub>2</sub>-coated copper nanowire[J]. *Polymer*, 2015(76): 313-320.
- [23] YUAN Hao, WANG Yang, LI Ting, et al. Highly thermal conductive and electrically insulating polymer composites based on polydopamine-coated copper nanowire[J]. *Composites Science and Technology*, 2018(164): 153-159.
- [24] 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.
- [25] 翟鹏飞, 彭玉峰, 韩雪云. 不同温度和压强下甲基乙烯基硅橡胶聚合物的分子动力学模拟研究[J]. *电瓷避雷器*, 2021(2): 212-218.  
ZHAI Pengfei, PENG Yufeng, HAN Xueyun. Molecular dynamics simulation of methyl vinyl silicone rubber polymer at different temperatures and pressures[J]. *Insulators and Surge Arresters*, 2021(2): 212-218.
- [26] YORIFUJI D S, ANDO S. Molecular structure dependence of out-of-plane thermal diffusivities in polyimide films: A key parameter for estimating thermal conductivity of polymers[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(18): 7583-7593.
- [27] SANTOSW N D, MUMMERY P, WALLWORK A. Thermal diffusivity of polymers by the laser flash technique[J]. *Polymer Testing*, 2005, 24(5): 628-634.
- [28] HA S M, KWON O H, OH Y G, et al. Thermally conductive polyamide 6/carbon filler composites based on a hybrid filler system[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2015, 16(6): 065001.
- [29] 刘科科. 高导热绝缘环氧树脂基复合材料的制备及其性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2013.  
LIU Keke. Preparation and properties of highly thermally conductive and insulating epoxy resin-based composites[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2013.
- [30] 肖琰, 魏伯荣, 杨海涛, 等. 导热高分子材料的研究开发现状[J]. *中国塑料*, 2005, 19(4): 12-16.  
XIAO Yan, WEI Bairong, YANG Haitao, et al. Research and applications of thermally conductive polymers[J]. *China Plastics*, 2005, 19(4): 12-16.
- [31] 肖超. 三维导热网络的构筑及其环氧树脂复合材料性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.  
XIAO Chao. Construction of three-dimensional thermal conductivity network and its performance of epoxy resin composites[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020.
- [32] SHTEIN M, NADIV R, BUZAGLO M, et al. Thermally conductive

- graphene-polymer composites: Size, percolation, and synergy effects [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(6): 2100-2106.
- [33] HUANG Congliang, QIAN Xin, YANG Ronggui. Thermal conductivity of polymers and polymer nanocomposites [J]. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 2018(132): 1-22.
- [34] YUAN Zhenye, MA Haoqi, HUSSIEN M A, et al. Development and challenges of thermal interface materials: A review [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2021, 306(11): 2100428.
- [35] KIM H S, JANG J, LEE H, et al. Thermal management in polymer composites: A review of physical and structural parameters [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2018, 20(10): 1800204.
- [36] GUO Baochun, TANG Zhenghai, ZHANG Liqun. Transport performance in novel elastomer nanocomposites: Mechanism, design and control [J]. *Progress in Polymer Science*, 2016(61): 29-66.
- [37] YUNG K C, LIEM H. Enhanced thermal conductivity of Boron nitride epoxy-matrix composite through multi-modal particle size mixing [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 106(6): 3587-3591.
- [38] ZHANG Yuanan, GAO Wei, LI Yujing, et al. Hybrid fillers of hexagonal and cubic boron nitride in epoxy composites for thermal management applications [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(13): 7388-7399.
- [39] 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.
- [40] HUXTABLE S T, CAHILL D G, SHENOGIN S, et al. Interfacial heat flow in carbon nanotube suspensions [J]. *Nature Materials*, 2003, 2(11): 731-734.
- [41] SHENOGIN S, XUE L P, OZISIK R, et al. Role of thermal boundary resistance on the heat flow in carbon-nanotube composites [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 95(12): 8136-8144.
- [42] LIU Yuan, HUANG Yu, DUAN Xiangfeng. Van der waals integration before and beyond two-dimensional materials [J]. *Nature*, 2019, 567(7748): 323-333.
- [43] KIM G H, LEE D, SHANKER A, et al. High thermal conductivity in amorphous polymer blends by engineered interchain interactions [J]. *Nature Materials*, 2015, 14(3): 295-300.
- [44] SHEN Xi, WANG Zhenyu, WU Ying, et al. Affect of functionalization on thermal conductivities of graphene/epoxy composites [J]. *Carbon*, 2016(108): 412-422.
- [45] LIU Biao, YANG Minhao, ZHOU Wenying, et al. High energy density and discharge efficiency polypropylene nanocomposites for potential high-power capacitor [J]. *Energy Storage Materials*, 2020(27): 443-452.
- [46] ROY A, BOUGHER T L, GENG Rugang, et al. Thermal conductance of poly(3-methylthiophene) brushes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(38): 25578-25585.
- [47] ANDRITSCH T, FABIANI D, VAZQUEZ I R. Nanodielectrics-examples of preparation and microstructure [J]. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 2013, 29(6): 21-28.
- [48] ZHANG Kun, LU Yi, HAO Ningke, et al. Enhanced thermal conductivity of cellulose nanofibril/aluminum nitride hybrid films by surface modification of Aluminum nitride [J]. *Cellulose*, 2019, 26(16): 8669-8683.
- [49] WANG Rui, XIE Congzhen, GOU Bin, et al. Epoxy nanocomposites with high thermal conductivity and low loss factor: Realize 3D thermal conductivity network at low content through core-shell structure and micro-nano technology [J]. *Polymer Testing*, 2020(89): 106574.
- [50] CHEN Jin, HUANG Xingyi, ZHU Yingke, 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.
- [51] ZENG Xiaoliang, SUN Jiajia, YAO Yimin, 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): 5167-5178.
- [52] WU Kai, LEI Chuxin, HUANG Rui, et al. Design and preparation of a unique segregated double network with excellent thermal conductive property [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(8): 7637-7647.
- [53] 邱介山. 低温等离子体技术在炭材料改性方面的应用 [J]. *新型炭材料*, 2001, 16(3): 58-63.
- QIU Jieshan. Application of low temperature plasma in surface treatment of carbon materials [J]. *New Carbon Materials*, 2001, 16(3): 58-63.
- [54] ZHANG Chen, WANG Ruixue, SHAO Tao, et al. Atmospheric-pressure pulsed discharges and plasmas: mechanism, characteristics and applications [J]. *High Voltage*, 2016, 3(1): 14-20.
- [55] INAGAKI N, TASAKA S, ISHII K. Surface modification of polyethylene and magnetite powders by combination of fluidization and plasma polymerization [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 48(8): 1433-1440.
- [56] SABATA A, VAN OOIJ W J, YASUDA H K. Plasma-polymerized films of trimethylsilane deposited on cold-rolled steel substrates. part 1: Characterization by XPS, AES and TOF-SIMS [J]. *Surface and Interface Analysis*, 1993, 20(10): 845-859.
- [57] DIMITRIOU A, HALE M D, SPEAR M J. The effect of four methods of surface activation for improved adhesion of wood polymer composites (WPCs) [J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2016(68): 188-194.
- [58] CHEN Weimin, ZHOU Xiaoyan, ZHANG Xiaotao, et al. Fast enhancement on hydrophobicity of poplar wood surface using low-pressure dielectric barrier discharges (DBD) plasma [J]. *Applied Surface Science*, 2017(407): 412-417.
- [59] 米彦, 苟家喜, 刘露露, 等. 脉冲介质阻挡放电等离子体改性对BN/EP复合材料击穿强度和热导率的影响 [J]. *电工技术学报*, 2020, 35(18): 3949-3959.
- MI Yan, GOU Jiayi, LIU Lulu, et al. Effect of pulse dielectric barrier discharge plasma modification on breakdown strength and thermal conductivity of BN/EP composites [J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2020, 35(18): 3949-3959.
- [60] 温贵安. 无机粉体的低温等离子体改性 [J]. *材料导报*, 1999, 13(2): 40-42.
- WEN Guian. Low-temperature plasma modification of inorganic

- powders[J]. *Materials Guide*, 1999, 13(2): 40-42.
- [61] 马云飞, 章程, 李传扬, 等. 重频脉冲放电等离子体处理聚合物材料加快表面电荷消散的实验研究[J]. *中国电机工程学报*, 2016, 36(6): 1731-1738.
- MA Yunfei, ZHANG Cheng, LI Chuanyang, et al. Experimental study on accelerated surface charge dissipation by heavy frequency pulsed discharge plasma treatment of polymer materials[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2016, 36(6): 1731-1738.
- [62] 杨国清, 刘阳, 戚相成, 等. 低气压介质阻挡放电条件下纳米SiO<sub>2</sub>表面氟化研究[J]. *高电压技术*, 2021, 47(9): 3144-3152.
- YANG Guoqing, LIU Yang, QI Xiangcheng, et al. Research on surface fluorination of nanosilica by dielectric barrier discharge under low pressure[J]. *High Voltage Engineering*, 2021, 47(9): 3144-3152.
- [63] 杨国清, 戚相成, 高青青, 等. 等离子体氟化协同偶联剂改性纳米SiO<sub>2</sub>/环氧树脂电气性能[J]. *高电压技术*, 2022, 48(2): 689-697.
- YANG Guoqing, QI Xiangcheng, GAO Qingqing, et al. Electrical properties of nanosilica/epoxy resin modified by cooperation of plasma fluorination and coupling agent[J]. *High Voltage Engineering*, 2022, 48(2): 689-697.
- [64] NICHOLS H L, ZHANG Ning, ZHANG Jing, et al. Coating nanothickness degradable films on nanocrystalline hydroxyapatite particles to improve the bonding strength between nanohydroxyapatite and degradable polymer matrix[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2007, 82(2): 373-382.
- [65] MATHEW G, HUH M Y, RHEE J M, et al. Improvement of properties of silica-filled styrene-butadiene rubber composites through plasma surface modification of silica[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2004, 15(7): 400-408.
- [66] KIM H Y, YASUDA H K. Improvement of fatigue properties of poly(methyl-methacrylate) bone cement by means of plasma surface treatment of fillers[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials*, 1999, 48(2): 135-142.
- [67] SHI Donglu, WANG S X, VAN OOIJ W J, et al. Uniform deposition of ultrathin polymer films on the surfaces of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles by a plasma treatment[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 78(9): 1243-1245.
- [68] YAN Wei, PHUNG B T, HAN Zhaojun, et al. Plasma polymer-coated on nanoparticles to improve dielectric and electrical insulation properties of nanocomposites[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2014, 21(2): 548-555.
- [69] YAN W, HAN Z J, PHUNG B T, et al. Silica nanoparticles treated by cold atmospheric-pressure plasmas improve the dielectric performance of organic-inorganic nanocomposites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(5): 2637-2642.
- [70] TUO J I, ZHANG L Q, WANG W C, et al. Cold plasma modification of boron nitride fillers and its effect on the thermal conductivity of silicone rubber/boron nitride composites[J]. *Polymer Composites*, 2012, 33(9): 1473-1481.
- [71] 吴旭辉, 吴广宁, 杨雁, 等. 等离子体改性纳米粒子对聚酰亚胺复合薄膜陷阱特性影响[J]. *中国电机工程学报*, 2018, 38(11): 3410-3418.
- WU Xuhui, WU Guangning, YANG Yan, et al. Influence of nanoparticle plasma modification on trap properties of polyimide composite films[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2018, 38(11): 3410-3418.
- [72] 吴旭辉, 吴广宁, 杨雁, 等. 等离子体改性纳米粒子对聚酰亚胺复合薄膜耐电晕性能的影响[J]. *高电压技术*, 2017, 43(9): 2881-2888.
- WU Xuhui, WU Guangning, YANG Yan, et al. Effect of nanoparticles plasma treatment on corona resistance of polyimide composite films[J]. *High Voltage Engineering*, 2017, 43(9): 2881-2888.
- [73] MI Yan, GOU Jiayi, LIU Lulu, et al. Enhanced breakdown strength and thermal conductivity of BN/EP nanocomposites with bipolar nanosecond pulse DBD plasma modified BNNSs[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(10): 1396.
- [74] BALAJI P S, CHEN Zhiqiang, HUA Lili, et al. Fabrication of boron nitride nanotube-gold nanoparticle hybrids using pulsed plasma in liquid[J]. *Langmuir*, 2014, 30(35): 10712-10720.
- [75] ITO M, HAYAKAWA M, TAKASHIMA S, et al. Preparation of aqueous dispersion of titanium dioxide nanoparticles using plasma on liquid surface[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2012, 51(11R): 116201.
- [76] SHIRAFUJI T, NOGUCHI Y, YAMAMOTO T, et al. Functionalization of multiwalled carbon nanotubes by solution plasma processing in ammonia aqueous solution and preparation of composite material with polyamide 6[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2013, 52(12R): 125101.
- [77] IMASAKA K, KATO Y, SUEHIRO J. Enhancement of microplasma-based water-solubilization of single-walled carbon nanotubes using gas bubbling in water[J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(33): 335602.
- [78] OKA Y, OHNISHI K, ASAMI K, et al. Dispersion of carbon nanotubes into water without dispersant using cavitation bubble plasma[J]. *Vacuum*, 2017(136): 209-213.
- [79] INOUE K, GOTO T, ITO T, et al. Boron nitride with high zeta potential via plasma processing in solution for preparation of polyrotaxane composite[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2021, 54(42): 425202.
- 闫镜伊(1996—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为高导热绝缘复合材料制备。
- 孔飞(1987—), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为放电等离子体应用、先进功能电介质材料、高电压与绝缘技术(通信作者)(E-mail: kongfei@mail.iee.ac.cn)。