

引用格式: 吴晴珊, 张海琛, 陈高发, 等. 聚合物纳米纤维基各向异性导热复合材料的研究进展[J]. 材料工程, 2026, 54(9): 25-42.
WU Qingshan, ZHANG Haichen, CHEN Gaofa, et al. Research progress in polymer nanofibers-based anisotropic thermally conductive composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2026, 54(9): 25-42.

聚合物纳米纤维基各向异性导热 复合材料的研究进展

吴晴珊¹, 张海琛¹, 陈高发¹, 黄慧莹¹, 胡德超^{1*}, 林 静^{2*}

(1 佛山大学 材料与能源学院, 广东 佛山 528000; 2 五邑大学 应用物理与材料学院, 广东 江门 529020)

摘要: 随着电子元器件日趋智能化、轻量化和集成化, 电子设备的功率密度急剧增大, 高性能导热复合材料的开发已变得尤为重要。一维聚合物纳米纤维有利于导热填料在轴向方向上有效连接, 促进相邻填料之间形成高效导热通路。当添加相同含量的填料后, 这种各向异性的复合材料往往表现出更为优异的导热性能, 近年来引起了导热复合材料领域的广泛关注。本文系统论述了纤维素纳米纤维、芳纶纳米纤维、聚对苯撑苯并二噁唑纳米纤维和静电纺丝纳米纤维等聚合物基各向异性导热复合材料的研究进展, 深入探讨了低维导热填料对纳米纤维基复合材料结构与性能的调控作用, 并展望了纳米纤维基导热复合材料面临的挑战和未来的发展方向。

关键词: 纳米纤维; 导热; 聚合物复合材料; 各向异性

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000777 **CSTR:** 32421.14.j.issn.1001-4381.2024.000777

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2026)09-0025-18

Research progress in polymer nanofibers-based anisotropic thermally conductive composites

WU Qingshan¹, ZHANG Haichen¹, CHEN Gaofa¹, HUANG Huiying¹, HU Dechao^{1*}, LIN Jing^{2*}

(1 School of Materials and Energy, Foshan University, Foshan 528000, Guangdong, China;

2 School of Applied Physics and Materials, Wuyi University, Jiangmen 529020, Guangdong, China)

Abstract: As electronic components become increasingly intelligent, lightweight, and integrated, the power density of electronic equipment increases dramatically. The development of high-performance thermally conductive composites has thus become critically important. One-dimensional polymer nanofibers are conducive to the effective connection of thermally conductive fillers in the axial direction and promote the formation of effective thermal conductivity paths between adjacent thermally conductive fillers. Consequently, when the same content of fillers is added in polymer matrix, these kind of anisotropic composites usually exhibit superior thermal conductivity, which has attracted widespread attention from researchers. This paper systematically summarizes the research progress of polymer nanofiber-based anisotropic thermally conductive composites including cellulose nanofibers, aramid nanofibers, poly-paraphenylene benzobisoxazole nanofibers, and electrospun nanofibers, and discusses the regulation effect of low-dimensional thermally conductive fillers on the properties of polymer nanofiber-based composites. Finally, the challenges and future development directions of nanofiber-based thermally conductive composites are prospected.

Key words: nanofiber; thermal conductivity; polymer composites; anisotropy

随着电子元器件朝着智能化、轻量化和小型化的方向不断发展, 电子设备的功率密度急剧增大, 运行过

程中产生的过多热量严重降低了设备的工作效率, 影响了设备的运行稳定性、可靠性和使用寿命^[1]。开发

性能优异的导热材料是解决电子设备散热问题的有效途径之一。其中,聚合物基导热材料因其轻量化、易加工、成本低等优点在通信设备、航空航天、新能源汽车、LED等设备的高效热管理方面表现出极大的潜力^[2-3]。但大多数的聚合物具有极低的本征导热率,难以满足当前大功率设备的散热要求^[4-5]。为了提高聚合物材料的导热率,目前常用的方法是在聚合物基体中添加高份数的导热填料。其中,低维导热填料是指至少在一个维度上尺寸处于纳米尺度的材料,主要包括零维(0D)、一维(1D)和二维(2D)结构,以及以低维结构为基本单元构筑的杂化结构导热填料。近年来,随着纳米技术的飞速发展,金刚石纳米颗粒、金属纳米线/颗粒、石墨烯、氮化硼等低维导热填料在聚合物基复合材料中得到了广泛应用^[6]。然而,对于大多数传统聚合物而言,往往需要添加高份数的上述填料,不仅造成了复合材料比重的增加,而且也严重影响了其力学性能,如何在低填料份数下构建高效导热通路,有效提升复合材料的导热率仍面临巨大的挑战。众所周知,在聚合物复合材料中,热能主要是通过声子的晶格振动进行传递的,导热填料的随机分布严重限制了导热性能的显著改善,因此,调控填料在聚合物基体中的取向和分布,构建排列有序的填料网络对降低复合材料的界面热阻和提高其各向异性导热性能至关重要^[7-8]。

与无规卷曲的聚合物相比,高长径比的一维聚合物纳米纤维有利于导热填料在轴向方向的有效连接,促进相邻填料之间形成良好的导热通路,当添加相同含量的填料后,这种各向异性的复合材料往往表现出更为优异的热传导效率,导热性能更高^[9-11]。目前,在各向异性导热复合材料领域,常见的聚合物纳米纤维主要包括纤维素纳米纤维(cellulose nanofibers, CNFs)、芳纶纳米纤维(aramid nanofibers, ANFs)、聚对苯撑苯并二噁唑纳米纤维(poly(p-phenylene benzo-bisoxazole) nanofiber, PNF)以及不同聚合物通过静电纺丝技术制备的纳米纤维四类。此外,除了聚合物基体外,聚合物基复合材料的导热性能和填料的形貌结构、添加量也密切相关,同时聚合物纳米纤维-导热填料、导热填料与导热填料之间的界面结合对复合材料的性能也具有较大影响。因此,系统总结纳米纤维基导热复合材料的构建策略以及导热填料对其结构与性能的影响,对于各向异性高导热复合材料的设计与应用具有重要的意义。

为此,如图1所示,本文系统论述了纳米纤维基各向异性导热复合材料的制备方法,深入探讨了低维导热填料对纳米纤维基各向异性导热复合材料的性能

调控作用,并对该类导热复合材料面临的问题及挑战进行了总结和展望,有望为纳米纤维基新型热管理材料的设计、制备与应用提供一定的参考价值。

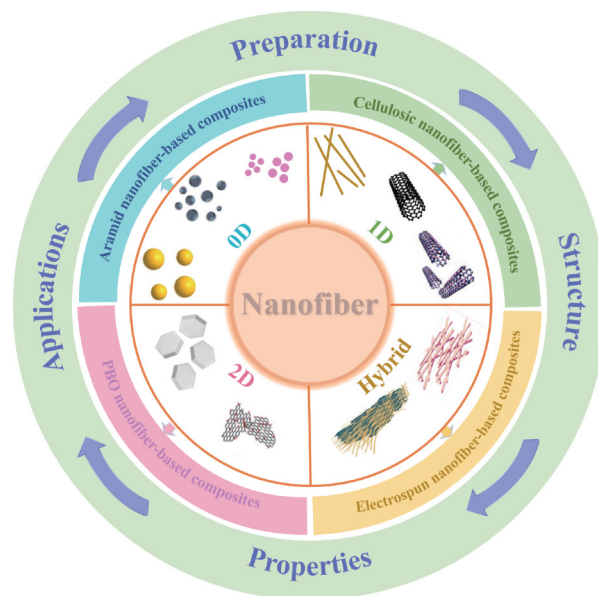


图1 纳米纤维基各向异性导热复合材料的研究

Fig.1 Research on nanofiber-based anisotropic thermally conductive composites

1 纤维素纳米纤维基导热复合材料

纤维素是自然界中含量最高的天然高分子化合物,主要存在于植物细胞壁中以微纤维结构形式存在^[12-13]。如图2(a)所示,木质天然纤维主要由纤维素、半纤维素、木质素、果胶和蜡五种成分组成^[14]。其中,从植物中提取的CNFs具有天然环保、可生物降解、优异的机械强度和柔韧性等特点^[15],特别是,与合成聚合物相比,CNFs的一维特性使其难以完全包覆导热填料,从而有效提高了相邻填料之间的接触概率。因此,在聚合物基体中加入等量的填料后,导热填料更容易在CNFs中形成有效的导热路径。CNFs一般有两种典型的制备方法:一种是机械方法,如研磨工艺;另一种是化学方法,如2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(TEMPO)氧化法^[16],制备的CNFs往往呈现出明显的两亲性,在水中具有优异的分散性,因此,CNFs还可以作为导热填料的高效分散剂,从而促进了填料在CNFs基体中的均匀分散,这对高导热纤维素基导热复合材料的制备至关重要^[6, 17]。

银纳米颗粒作为一种0D填料,在普通聚合物基体中极容易发生团聚,利用传统的熔融或溶液共混很难形成良好的导热通路。Shen等^[17]通过多巴胺化学

反应,将导热0D Ag 锚定在纳米纤维素表面,避免了因纳米纤维素(nanofibers cellulose, NFC)与填料之间极性和密度的显著不匹配而导致的团聚现象。研究表明,Ag 纳米粒子均匀分布在复合膜中,形成了良好的导热通路,Ag 纳米粒子的体积分数仅为2%,薄膜的面内热导率就高达6.0 W/(mK),是纯NFC薄膜的4倍。但值得注意的是,银纳米粒子容易氧化腐蚀且具有良好的导电性,在电子设备的绝缘热管理方面受到严重的限制,与之相比,电绝缘性的纳米金刚石(nano diamond, ND)具有良好的力学性能、高热导率(约2000 W/(mK))和化学惰性。Song等^[18]通过简便的真空辅助抽滤技术,制备了NFC/ND高导热复合膜,在ND含量相对较低(0.5%,质量分数,下同)的情况下,面内热导率从1.122 W/(mK)提高到9.820 W/(mK),显著提高了775.2%(图2(b))。NFC不仅有助于ND稳定地分散在水中,而且在形成分层结构方面也发挥了积极作用。在分子间氢键的作用下,ND可以在分层结构中形成导热通道。此外,由零维ND和一维NFC组成的杂化薄膜具有显著的力学性能和光学透明性,可广泛应用于便携式电子设备的热管理。

与零维纳米填料相比,高长径比的一维纳米线状填料更容易在较低浓度下形成导热网络^[19]。碳纳米管(carbon nanotubes, CNT)因其非凡的杨氏模量(1 TPa)、强度(300 GPa)和高理论热导率而成为提高复合材料导热性能的重要填料^[20]。然而,本征高导电率阻碍了它们在电绝缘部件中的使用。为了协调碳纳米管的导热性和导电性,可以对填料进行表面改性,有效改善聚合物与填料之间的相互作用,减少界面处的声子散射,从而提高复合材料的整体热导率^[21]。比如,为了促进CNFs与填料之间的界面耦合,可以利用表面活性剂、偶联剂和功能性聚合物等改性剂增强填料与CNFs基体之间的结合。此外,碳纳米管的氟化改性也可以有效提升纳米管的绝缘性能,Wang等^[22]使用氟化碳纳米管(fluorinated carbon nanotubes, FCNT)制备了NFC/FCNT复合膜,其中,NFC的一维结构以及NFC与FCNT之间的强相互作用实现了FCNT高效的传热路径,降低了NFC/FCNT的界面热阻。当FCNT含量为35%时,复合膜表现出14.1 W/(mK)的高面内热导率和良好的电绝缘性能。与CNT不同,氮化硼纳米管(boron nitride nanotubes, BNNT)的带隙约为5.5~6.0 eV,具有优异的电绝缘性能,并且表现出良好的导热性能、力学性能(杨氏模量和拉伸强度分别约为1.3 TPa和33 GPa)和热稳定性(CNT在500℃的空气中会发生氧化反应,而

BNNT在相同条件下可耐受高达900℃的温度)^[23]。Zeng等^[24]通过真空辅助抽滤制备了CNFs/BNNT复合材料,如图2(c)所示,CNFs/BNNT复合材料中的BNNT相互搭接在一起,形成了良好的BNNT导热网络,此外,复合膜的截面也显示有序的分层结构(图2(d))。当BNNT负载量为25%时,面内和面外方向的热导率分别达到21.39 W/(mK)和4.71 W/(mK)。

由于一维纳米纤维的导向效应,2D片状填料可以与1D CNFs定向堆叠,通过简便的真空辅助过滤(AVF)构建出珠母贝结构。一方面,这种结构可以最大限度地提高面内热导率,另一方面,这种连续的薄膜结构还能赋予薄膜优异的力学性能^[25]。例如,石墨烯纳米片(graphene nanosheets, GNS)具有极高的电子载流子迁移率、超强的拉伸模量、超高热导率和导电率^[26],能够与CNFs通过氢键组装成高性能纳米复合材料^[27]。如图2(e)所示,Li等^[28]将CNFs溶液和CNFs/GNS溶液交替过滤,制备了一种兼具高热导率和优异电磁屏蔽性能的柔性多层复合膜。在GNS@CNFs薄膜中,高度集中和堆积的GNS可以增加声子传输路径,从而确保CNFs@GNS薄膜的高导热性和导电性,研究发现,GNS负载量为25%的CNFs/GNS薄膜的热导率值可达23.20 W/(mK)。氧化石墨烯(graphene oxide, GO)作为石墨烯最容易获得的前体,具有潜在的导电性、高加工性和在水介质中的分散性。在电子器件领域应用时,应还原GO以恢复其电活性,用氢碘酸(HI)处理被认为是制备具有高电导率的还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, rGO)的有利方法。Yang等^[29]通过真空辅助过滤和HI还原制备了具有极高RGO负载量和各向异性层状结构的超薄RGO/CNFs复合薄膜,该复合薄膜具有优异的电磁屏蔽性能和导热性能。图2(f)为含50% rGO的rGO/CNFs复合膜的横截面的扫描电子显微镜(SEM)图,从图中可以看出,2D rGO纳米片在平面方向上排列整齐,呈现良好的层状结构,有效降低了复合膜的界面热阻,因此,该rGO/CNFs复合膜表现出出色的面内热导率(7.3 W/(mK))。

MXene是一种二维过渡金属碳(氮)化物,在2011年被首次报道,通式为 $M_{n+1}X_n$,其中M表示早期过渡金属,X表示碳或氮^[30]。与石墨烯和碳纳米管等传统碳基导电填料相比,2D MXene因其优异的亲水性、超高导电率和可调节的表面化学特性,在导热、电磁屏蔽复合材料中备受关^[31]。经过选择性蚀刻处理后,MXene表面有丰富的官能团(—F、—Cl、—OH),可与CNFs通过氢键作用等进行组装,纤维与填料结合更加紧密,这有利于增强纳米复合材料的相容性和提高

其性能^[32-33]。Jiao等^[34]通过真空辅助交替自组装技术制备了一种层状类珠母贝纸(图2(g))。在真空辅助自组装过程中,MXene在平面方向上高度取向,可以形成有效的热传导路径,从而在层压纸的面内方向实现热量的高效传递。当MXene的添加量为60%时,层压纸具有出色的热传导率(14.93 W/(mK)),同时热导率各向异性大幅增加到48,可广泛应用于电子设备的定向热扩散领域。

与上述石墨烯、MXene等二维导热填料不同,氮化硼纳米片(boron nitride nanosheets, BNNS)不仅具有优异的面内热导率^[35],而且其带隙大于5 eV,具有较低的介电常数和介电损耗以及良好的电绝缘性能^[36],受到了广泛关注。在前期的研究中,本课题组创新性地通过CNFs和羟基化BNNS(OH-BNNS)的真空辅助自组装以及随后的疏水改性,制备出高导热性和超疏水的纳米纤维素基复合薄膜^[37]。在高阶分层结构和强氢键相互作用的驱动下,含有50% OH-BNNS的层状CNFs基复合薄膜具有很高的面内热导率(15.13 W/(mK)),比纯CNFs薄膜提高了505%。此外,本课题组还利用CNFs和功能化BNNS(BNNS-p-APP),成功地在珍珠状纳米纤维素复合材料中实现了高导热系数和阻燃性能的协同整合,这主要得益于高度取向的分层微结构、强大的氢键相互作用以及聚磷酸铵(APP)的成功固定,所获得的CNFs/BNNS-p-APP复合薄膜实现了9.1 W/(mK)的高面内热导率值和出色的阻燃性^[38]。为进一步提高复合薄膜的机械强度,Wu等^[39]首先利用球磨法在水溶液中加入尿素,制备了具有良好面内结晶结构的功能化BNNS(f-BNNS)。然后在CNFs和f-BNNS的基础上,通过真空辅助过滤,均匀的f-BNNS可以沿CNFs/f-BNNS薄膜的面内方向水平分布,单个f-BNNS可以在过滤膜表面依次过滤,从而制备出具有有序取向结构的可生物降解的高导热薄膜。通过对BNNS的改性和CNFs的引入,f-BNNS的取向性更好,f-BNNS本身之间的连接更充分,f-BNNS与CNFs之间的相互作用更强,这不仅使制备的复合薄膜强度和韧性更高,而且具有更高的面内热导率。与填充物含量为70%的CNFs/BNNS薄膜相比,CNFs/f-BNNS薄膜的面内热导率值提高了70%,拉伸强度提高了63.2%,伸长率提高了77.8%。

一般而言,由于缺陷、界面等引起的声子散射,添加单一类型的填料往往难以实现聚合物复合材料导热率的显著改善。因此,近年来,利用不同形态、结构或尺寸的填料构建的新型杂化填料引起了广泛关注,杂化填料不仅可以有效缓解填料的严重团聚现象,而

且可以充分发挥不同填料的特性,促进导热通路的形成^[40]。在前期,我们报道了一种简便的静电自组装方法,成功构建了基于BNNS的纳米杂化材料,并制备了一系列基于CNFs的高导热复合材料^[41]。研究发现,带正电荷的导热纳米粒子(如纳米金刚石和改性 Al_2O_3)可稳定吸附在BNNS表面,作为“桥梁”有效加强了CNFs/BNNS和BNNS/BNNS界面的热传导途径。此外,得益于其高度定向的“砖-砂”层状结构以及CNFs基体与BNNS纳米杂化物之间强大的界面相互作用,所制备的柔性CNFs基复合材料表现出卓越的导热性。特别的,在高导电性和电磁屏蔽的填料(如GNS、MXene等)中引入电绝缘填料,可以为制备具有电绝缘性又同时具备高电磁屏蔽性能的导热复合材料提供了巧妙的途径。Jiao等^[42]采用简便的真空辅助过滤方法,制备了具有典型珍珠状结构的柔性CNFs/ND/MXene(CNM)复合薄膜。该复合薄膜在厚度为21 μm 时的热导率高达17.43 W/(mK),比CNFs薄膜提高了663%。这主要归功于ND的桥接效应和MXene纳米片的良好取向。此外,MXene和CNFs之间的珍珠状结构和强氢键赋予了其令满意的力学性能(89.14 ± 3.61 MPa)。值得注意的是,由于绝缘ND阻断了MXene形成的导电路径,薄膜的电绝缘性得到了改善($1.63 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$)。除了0D填料ND,Shang等^[43]通过交替真空过滤法成功制备了具有良好取向性的CNFs/BNNS/MXene三明治结构复合膜,其中最外层为CNFs/BNNS层,中间层为MXene层。与单层薄膜相比,多层薄膜具有更高的电磁屏蔽效果,电磁波首先被复合薄膜的表面反射,然后通过导电填料的多重反射和吸收衰减剩余的电磁波,从而导致电磁衰减(图2(h)为电磁屏蔽机理)^[44]。多层薄膜的热导率值随着BNNS含量的增加而提高,特别是当CNFs/BNNS层中的BNNS含量为70%时,其热导率高达19.97 W/(mK),这主要归因于更多的BNNS形成了连续的通路,从而有效降低了声子散射,提高了面内热导率;同时,CNFs/BNNS层赋予了多层薄膜良好的绝缘性能。因此,在制造复合膜时,采用新颖的结构设计有助于实现复合材料优异电磁屏蔽、高热导率和电绝缘性能的结合,这也有效拓宽了MXene等导电填料在功能复合材料中的实际应用范围。

2 芳纶纳米纤维基导热复合材料

聚对苯二甲酰对苯二胺纤维(poly(p-phenylene terephthalamide), PPTA)又称芳纶或凯夫拉纤维,

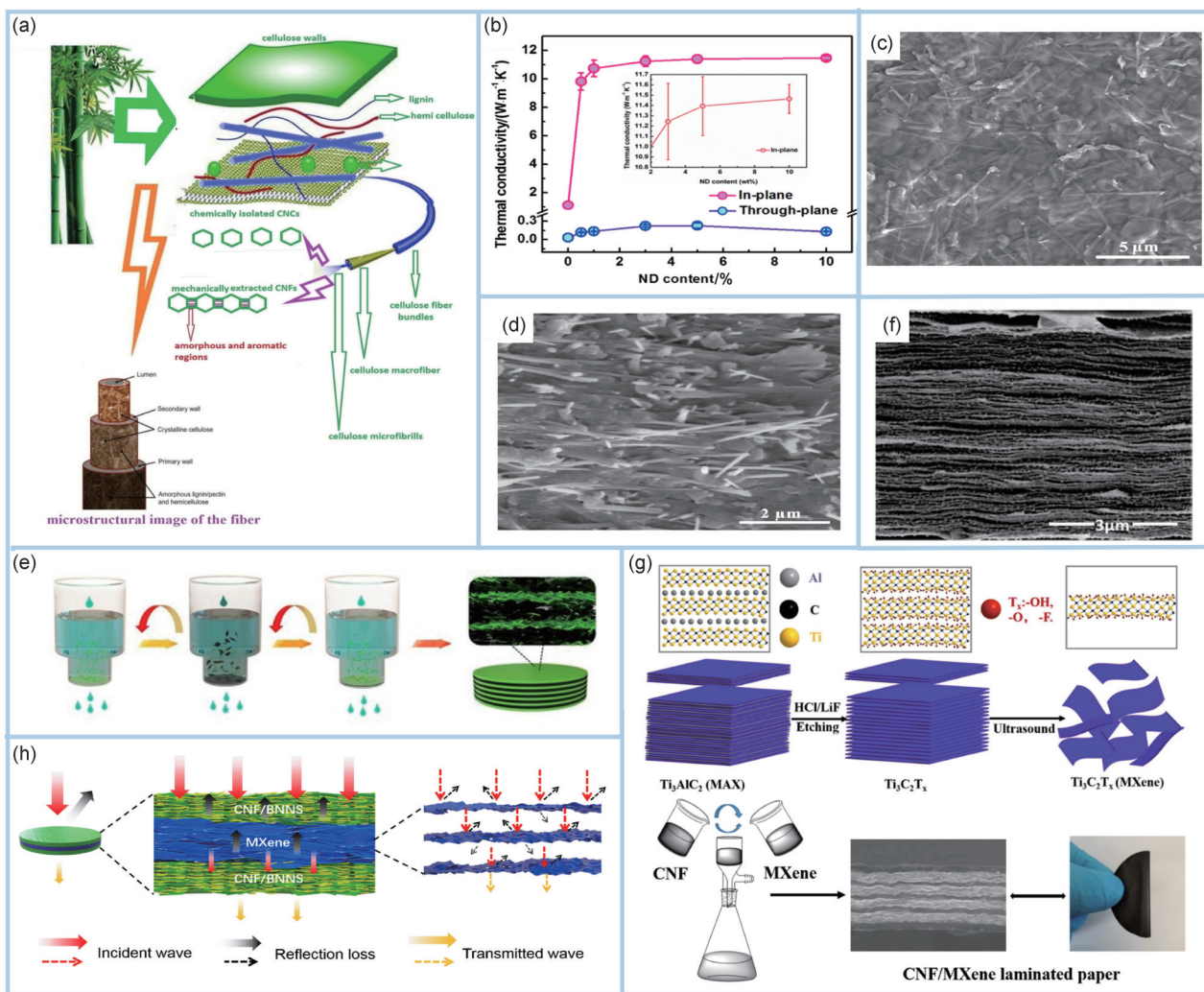


图2 纤维素纳米纤维基导热复合材料的制备与性能调控

(a)木质纤维素天然纤维的一般结构及微观结构^[14];(b)ND与NFC混合薄膜的面内和面外热导率^[18];(c)含有25% BNNT的CNFs/BNNT纳米复合材料的表面扫描电镜图^[24];(d)含有25% BNNT的CNFs/BNNT纳米复合材料的横截面扫描电镜图^[24];(e)利用真空辅助抽滤制备交替多层CNFs@GNS薄膜的示意图^[28];(f)含50% rGO的rGO/CNFs复合薄膜的截面SEM图^[29];(g)CNFs/MXene层压纸制备过程示意图^[34];(h)多层薄膜的电磁屏蔽机理示意图^[44]

Fig.2 Preparation and performance control of cellulose nanofiber-based thermally conductive composite materials

(a)general structure and microstructure of lignocellulosic natural fibers^[14];(b)in-plane and inter-plane thermal conductivity of ND and NFC hybrid films^[18];(c)surface SEM images of CNFs/BNNT nanocomposite containing 25% BNNT^[24];(d)cross-sectional SEM images of CNFs/BNNT nanocomposite containing 25% BNNT^[24];(e)alternating multilayer CNFs@GNS films prepared by AVF process^[28];(f)cross-sectional SEM image of 50% rGO/CNFs composite film^[29];(g)schematic diagram of the preparation process of CNFs/MXene laminated paper^[34];(h)schematic diagram of the electromagnetic shielding mechanism of multilayer films^[44]

PPTA分子链之间存在强相互作用(如氢键、 π - π 堆积和范德华力),具有优异的力学性能、良好的电绝缘能力、高耐化学性、突出的热稳定性和阻燃性^[45-46]。芳纶纳米纤维(ANFs)可在氢氧化钾/二甲基亚砷(KOH/DMSO)体系中通过对大分子芳纶纤维进行去质子化合成,它不仅保持了芳纶纤维的优点,而且还显示出高纵横比和高比表面积等纳米效应^[45, 47],目前已被广泛应用于复合材料、电绝缘材料、吸附介质、电池隔膜、柔性电极和生物组织等领域^[48]。特别是,通过去质子化制备的ANFs带负电荷,这保证其在体系中具

有良好的分散稳定性,并可生成均匀透明的ANFs/DMSO分散体^[48]。因此,ANFs可以作为聚合物基体,通过强氢键与纳米导热填料进行组装,制备出柔韧、坚固、高力学强度和热稳定的ANFs导热复合膜^[45, 48-49]。

与CNFs基导热复合材料类似,为了改善ANFs复合材料的导热性能,研究者们通过将各种低维纳米填料与ANFs进行组装,构建了系列高导热复合膜。例如,Wang等^[50]通过自组装策略制备了功能化聚(二烯丙基二甲基氯化铵)纳米金刚石(ND@PDDA)/

ANFs复合薄膜。由于静电吸引产生的强烈界面相互作用,ND颗粒沿ANFs轴线强烈吸引,形成ANFs/ND“芯-鞘”排列,所制备的ND@PDDA/ANFs复合薄膜在50%的官能化ND负载条件下,有着高达30.99 W/(mK)的面内热导率值和6.34 W/(mK)面间热导率值。众所周知,1D纳米填料比0维纳米粒子具有更高的长径比,更易于形成良好的导热通路。为此,Zhou等^[51]通过简便的真空过滤和热压技术制备了液态金属(liquid metals, LM)互联的高导热LM-CNT/ANFs复合膜(如图3(a))。其中,ANFs通过氢键作为LM和CNT之间的界面黏合剂,而LM则连接相邻的CNT层,以实现声子和电子的快速热传输。因此,制备的复合膜表现出优异的热导率(面内4.6 W/(mK),面外1.1 W/(mK)),可为电子设备提供可靠的冷却效果。此外,Zhao等^[52]通过协同结合ANFs和一维边缘羟基BNNT和聚乙烯亚胺(PEI)制备的高导热复合纸,具有高热导率(9.91 W/(mK))、低介电损耗(<0.01)、超高电击穿强度(≈ 334 kV/mm)和优异的耐热性能。ANFs骨架、PEI和BNNT之间构建了三维氢键网络,使复合纸具有超强的抗张强度(高达317 MPa)和杨氏模量(≈ 7.7 GPa)。

2D的GNS和MXene在ANFs基导热复合膜中同样具有重要的应用前景。He等^[53]通过真空辅助自组装工艺,实现了石墨烯纳米片在ANFs基体中的定向排列,制备了一种具有高度各向异性的高性能纳米导热复合材料,当石墨烯纳米片负载量仅20%时,复合膜的各向异性系数超过100,面内导热系数高达20.54 W/(mK)(图3(b))。图3(c)展示了该纳米复合膜各向异性热传导机制,其中,GNS在ANFs基体中保持低缺陷和高面内取向,并形成了均匀紧密的层状微结构,这有利于GNS互相堆叠,从而降低接触热阻,减少声子散射,实现高面内热导率。由于这种复合膜具有各向异性很强的导热性,可促进热量沿面内方向快速散失,因此,这种纳米复合薄膜可作为大功率电子设备的散热器,防止局部热点过热。类似地,Yan等^[54]将RGO与ANFs相结合制备出了具有珍珠状结构的高导热复合膜。由于RGO在水平方向上层层重叠,形成了连续的各向异性热传导路径,再加上热压干燥后的复合薄膜结构紧密,ANFs中苯环与RGO之间通过 π - π 相互作用结合,复合膜的界面热阻和声子散射得到显著降低。因此,该复合薄膜显示出卓越的热管理性能,当RGO含量为50%时,面内热导率为18.28 W/(mK),比纯ANFs高812%。在提高ANFs基复合材料的导热导电性能上,2D MXene同样是合适的候选材料。Zhan等^[32]通过二甲亚砜/水置换体系,实

现了MXene与ANFs之间强氢键作用,制备了大尺度、均匀、形状可控的水凝胶,经进一步干燥和热压后,制备出的ANFs/MXene纳米复合膜表现出高面内导热系数(15.50 W/(mK))和面间导热系数(0.82 W/(mK)),分别是纯ANFs的3.2倍和7.5倍。此外,MXene与ANFs的杂化组装,不仅能与ANFs形成交联结构,显著提高力学性能(拉伸强度达到52.7 MPa),还能催化ANFs的碳化,防止其表面降解。

前面章节中提到由BNNS和CNFs构建的层状结构导热复合材料具有良好的导热性能和绝缘性能,在电子设备中具有重要的应用前景。然而,这些由CNFs制成的材料介电常数较高且存在亲水吸湿性的风险,并不适用于高频和高速通信应用。与之相比,ANFs是制备具有高拉伸强度和低介电常数薄膜的理想材料^[55]。为此,Wu等^[56]将具有蠕虫状微观形貌的1D ANFs与2D BNNS一通过真空过滤制备出高导热性和热稳定性聚合物纳米复合薄膜。刚性ANFs/BNNS薄膜只需添加30%的BNNS,就能实现高达46.7 W/(mK)的面内热导率,比普通的ANFs/BNNS膜高出137%。卓越的热传导性能归功于刚性ANFs的良好堆积结晶结构,以及ANFs与BNNS之间强范德华相互作用、 π - π 共轭效应和氢键相互作用。Lin等^[55]发现当BNNS质量分数为50%时,复合膜的面外热导率高达0.6156 W/(mK),并且还具有低介电常数(10^8 Hz时约为2.4)以及优异的机械柔韧性和强度(约62 MPa)。此外,Wei等^[57]研究表明弱质子供体更容易恢复ANFs中的分子间氢键,而强质子供体更容易恢复分子内的氢键,并由此提出了一种两步再质子化策略。采用该方法制备的复合膜在填料仅为10%时,即可实现19.66 W/(mK)的高面内热导率,同时该复合膜还兼具优异的力学性能,拉伸强度可达211 MPa,韧性为17.94 MJ/m³,这项作为ANFs基高导热、高机械强度复合材料的构建提供了新颖的见解。

尽管上述研究有效提升了芳纶纤维复合材料的热导率,但利用单一填料实现复合材料的高导热性和机械强度仍然是一项挑战。Xu等^[60]通过真空辅助过滤和热压处理,将ANFs与GO和边缘羟基BNNS(BNNS-OH)结合起来制备机械强度和导热性复合薄膜的新策略。在添加10% GO和50% BNNS-OH时,获得的ANFs/GO/BNNS薄膜显示出33.4 W/(mK)的超高面内热导率,比纯ANF薄膜高出2080%。这种优异的导热性源于复合薄膜的仿生珍珠质“砖墙”层状结构,其中BNNS-OH和GO之间产生了有利的接触和重叠,从而形成了紧密的热传导网络。由于高度取向的层状结构以及GO和ANFs框架之间的强

π - π 相互作用和氢键相互作用,复合薄膜的拉伸强度达到了93.3 MPa。类似的,Zeng等^[61]在ANFs中引入Ag纳米薄片和GO,结果表明,低维材料的协同效应实现了紧密排列的声子网络结构,制备的ANFs/Ag/GO薄膜的面内热导率达到9.84 W/(mK),比纯ANFs高约371%。同时,GO功能基团与ANFs酰胺基团之间形成的强氢键在复杂界面处起到协同增强增韧的作用,拉伸强度达到231 MPa。此外,纳米粒子在填料之间还起着“桥梁”的作用,可以增强声子传输,改善填料与纳米纤维之间的接触面积。Zhan等^[62]基于多巴胺化学还原法,通过在ANFs表面原位沉积银离子的过程,制备了银纳米粒子装饰ANFs (ANFs@Ag),进一步通过真空辅助自组装策略,制备出不同MXene浓度的MXene/ANFs@Ag纳米复合薄膜。当MXene占基体总量(MXene/ANFs@Ag)的5%时,5-MXene/ANFs@Ag的面内热导率高达18.56 W/(mK),是纯ANFs薄膜的4.97倍。这主要归因于MXene与刚性ANFs通过氢键作用形成了连续层状结构,银纳米颗粒将MXene与ANFs进行桥连,形成了高效热传导路径。此外,还可以从层级设计出发,使复合材料实现多功能耦合。例如,Han等^[58]利用BNNS和Ag纳米线(Ag nanowires, AgNWs)通过真空辅助过滤和热压的方法制备出具有Janus结构的(BNNS/ANF)-(AgNWs/ANF)导热和电磁屏蔽复合薄膜。该复合薄膜表现出“一面绝缘、一面导电”的特性,其中,BNNS/ANF表面的电阻率高达 $4.7 \times 10^{13} \Omega$,而AgNWs/ANF表面的电导率为5275 S/cm。更重要的是,如图3(d)所示,当AgNWs和BNNS的总质量分数为50%时,厚度为95 μm 的Janus(BNNS/ANF)-(AgNWs/ANF)复合薄膜的面内导热系数达8.12 W/(mK),这主要归因于一维AgNWs和二维BNNS在复合薄膜的面内方向上形成了高效有序的导热通路,从而大幅降低了声子在面内方向上的散射。此外,获得的复合薄膜电磁屏蔽效果高达70 dB,还具有122.9 MPa的优异拉伸强度,实现了复合材料的多功能耦合。Qin等^[59]制备了具有良好力学性能的柔性非对称三层结构薄膜。该薄膜由镀银芳纶纳米纤维(ANF-Ag)、ANF- Fe_3O_4 /CNT (ANF-FC)和ANF-RGO层组成,其中,导电ANF-Ag层和ANF-RGO层起到了电磁屏蔽、导热层和支撑基底层的作用,磁性ANF-FC层在协同增强电磁屏蔽性能方面发挥了重要作用。有趣的是,通过高倍扫描电镜图像显示,三层薄膜显示着不同的结构形式,如图3(e)所示,Ag以团簇的形式均匀地附着在ANF表面,并紧密地填充了ANF的间隙,这是构建导电和导热通道的关键;图3(f)

表明 Fe_3O_4 分布在CNT和ANF交错的网络中;此外,如图3(g)所示,ANF-RGO高度排列的片状微结构表明石墨烯和ANF已紧密结合在一起,这对提升复合薄膜的力学性能和导热性能极为重要。最终,制成的厚度为112 μm 的柔性非对称三层混合膜的最大导热系数为8.5 W/(mK),电磁屏蔽效率为67.5 dB,同时还保持了75.5 MPa的高抗拉强度和 $2.46 \times 10^6 \text{ S/m}$ 的超强导电性。这种非对称三层结构薄膜在解决智能电子设备、可穿戴电子和电子通信系统的电磁辐射和热积累问题方面具有重要的应用前景。

3 PBO纳米纤维基导热复合材料

聚对苯撑苯并二噁唑(poly(p-phenylene benzobisoxazole), PBO)纤维是20世纪80年代由DOW化学公司和Toyobo公司合成的一种芳香族杂环聚酰胺纤维^[63],具有很高的力学性能、阻燃性能和优异的热稳定性能,被誉为“21世纪超级纤维”。与芳纶纤维相比,PBO纤维具有出色的耐化学性、较低的密度以及较低的介电常数 ϵ (3.0)和介电损耗正切 $\tan\delta$ (0.001)^[64]。此外,PBO纤维可以在甲烷磺酸(MSA)和三氟乙酸(TFA)的作用下分散成PBO纳米纤维^[65]。PBO纤维的氮原子和氧原子逐渐质子化,增加了分子链之间的静电排斥力,促进了PBO纤维自上而下的解离。解离后,微纤维中的纤丝被很好地分离并稳定地分散在混合酸中,生成均匀透明的黄色PNF分散体^[63]。由于PBO具有无侧链基团的高度线性对称链,可有效减少侧链基团旋转和链间振动引起的声子散射,从而也赋予了PNF超强的力学性能、高热导率、优异的热稳定性和出色的阻燃性,使其成为制备新型高导热复合材料的理想基体^[66]。

与CNFs与ANFs相比,虽然PNF有着较高的本征导热率,但是纯PNF薄膜仍难以满足高功率电子设备的散热需求。由石墨插层化合物制备的纯石墨膜(graphite film, GF)密度相对较低,具有良好的耐热性、高导热性和低成本,被广泛应用于许多工业领域。遗憾的是,由于层间相互作用较弱,纯石墨薄膜通常强度和韧性较低。为此,Zhao等^[63]将GF添加到PNF中,开发出了一种具有三维互连纳米纤维网络的改性石墨薄膜,该复合膜不仅具有优异的力学性能,还表现出出色的热传导性能(104.5~179.8 W/(mK))。如图4(a),这种优异的热传导性能与珍珠贝启发的层状结构密切相关,一方面,沿薄膜平面定向的石墨纳米片有利于热的定向传导;另一方面,石墨纳米片与PNF之间的 π - π 相互作用促进了声子在界面上的传

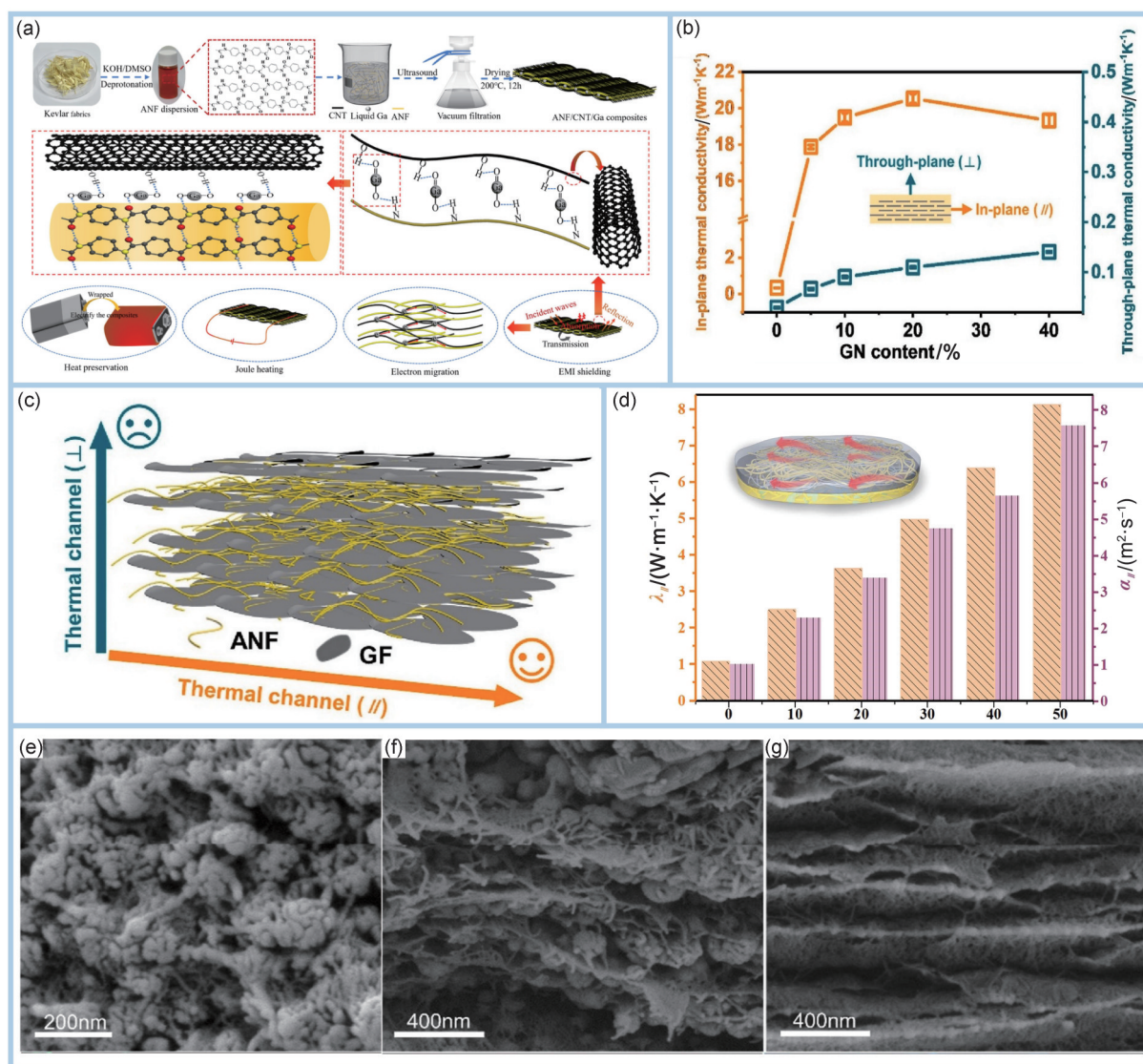


图3 芳纶纳米纤维基导热复合材料的制备与性能调控

(a)LM-CNT/ANFs复合薄膜的制备示意图^[51];(b)不同GN含量的ANFs纳米复合薄膜的面内和面外导热率^[53];
(c)ANFs/20% GN纳米复合薄膜各向异性导热机理示意图^[53];(d)Janus (BNNS/ANF)-(AgNWs/ANF)复合
薄膜的面内导热系数和散热系数^[58];(e)ANF-Ag SEM图^[59];(f)ANF-FC SEM图^[59];(g)ANF-rGO SEM图^[59]

Fig.3 Preparation and performance control of aramid nanofiber-based thermally conductive composites

(a)schematic diagram of the production of LM-CNT/ANFs composite film^[51];(b)in-plane and through-plane thermal conductivity of ANFs nanocomposite films with different GN contents^[53];(c)schematic diagram of the thermal conductivity mechanism of anisotropic ANFs/20%GN nanocomposite film^[53];(d)in-plane thermal conductivity and heat dissipation coefficient of Janus (BNNS/ANF)-(AgNWs/ANF) composite film^[58];
(e)SEM image of ANF-Ag^[59];(f)SEM image of ANF-FC^[59];(g)SEM image of ANF-rGO^[59]

输。此外,Yu等^[67]通过溶胶-凝胶-薄膜转化的方法,开发了一系列含氟石墨烯的纳米复合膜,研究表明,含40%氟化石墨烯(fluorinated graphene,FG)的复合薄膜具有很高的面内导热率(12.3 W/(mK)),比纯PNF薄膜(2.50 W/(mK))高出392%。超薄Ti₃C₂T_x MXene纳米片作为一种新兴的2D材料,具有丰富的表面官能团,已被应用于光催化、传感器、电磁屏蔽等众多领域^[68]。其中,将PNF和Ti₃C₂T_x结合在一起有助于制备柔性、多功能Ti₃C₂T_x基电磁屏蔽复合材

料^[69]。Gong等^[33]首先利用MXene和PNF分散体的“静电自组装和真空辅助过滤”技术制备了柔性超薄珍珠状MXene/PNF复合膜,然后通过聚合物浸润和热解技术获得了碳层包覆的MXene/PNF复合膜(MXene/PNF@C)。随着退火温度的升高,MXene/PNF@C复合薄膜的导热系数逐渐增大,当MXene的质量分数为50%时,在400℃下得到的MP50@C-400的面内导热率达到5.64 W/(mK),这主要是因为表面碳层连续均匀,MXene纳米片的面内取向有利于定向

热传导,此外,MXene纳米片与PNF之间的静电作用降低了界面热障,促进了声子的界面传输。随后,如图4(b)所示,Wang^[69]先将 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片经聚醚酰亚胺功能化(f- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$)之后,再与PNF组装在一起,制备出了具有片状结构的f- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /PNF薄膜。研究发现,大量PNF沿平面方向结合在f- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片上,形成了独特的层状结构,不仅使f- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /PNF薄膜具有优异的力学性能,还能改善层状结构对电磁波的多重反射和吸收。随着f- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片负载量的增加,f- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片之间形成了更多的导热通路,从而实现了优异的面内热导率和热扩散率。当f- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的负载量为70%时,f- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /PNF-70薄膜的面内热导率和热扩散率分别为5.82 W/(mK)和3.53 mm²/s,比纯PNF薄膜提高了138%和121%,此外,电磁屏蔽效率达到35 dB,抗拉强度为125.1 MPa,导电率为1943 S/m,呈现出最佳的综合性能。然而,由于MXene纳米片建立了连续的导电路径,限制了复合材料在绝缘场合中的应用。为此,Liu等^[68]采用溶胶-凝胶-薄膜转化法,通过均匀凝胶化过程,制备了一种由珍珠贝启发的高性能PNF/MXene纳米复合薄膜(图4(c))。图4(d)展示了薄膜的各向异性热传导和电绝缘机理,在强大的毛细力作用下,PNF/MXene凝胶转变为具有层状微结构的薄膜,相互连接的PNF和MXene纳米片具有很高的取向性,因此热量可以在水平方向上快速传导,使薄膜具有42.2 W/(mK)的面内热导率。然而,在垂直方向上,由于层状结构的相互作用较弱(相对于水平方向上构件中的共价键而言),热传导变得非常缓慢。此外,由于PNF网络的阻挡,MXene纳米片之间的电子传导也大大减弱,表现出良好的电绝缘性($2.5 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$),将有效扩大其在导热绝缘电子设备中的应用。

尽管通过结构设计可以实现PNF/MXene复合膜的电绝缘性,但制备方法相对较为复杂,与MXene相比,BNNS具有良好的电绝缘性和优异的面内热导率。因此,使用BNNS作为导热填料制备PNF基复合薄膜成为提高纯PNF薄膜热导率的有效途径之一。Chen等^[70]通过加入功能化BNNS制备出了兼具高导热性和电绝缘性的PNF复合材料。在强大的静电作用下,BNNS被PNF包覆,所构建的坚固互连网络使纳米复合材料呈现出珍珠状结构。当BNNS的负载量为10%时,纳米复合纸的面内热导率高达21.34 W/(mK),并具有206 MPa的超高强度。此外,Sun等^[66]采用去质子化和热压技术结合的策略,使用聚多巴胺(polydopamine,PDA)纳米粒子功能化的BNNS与PNF制备了导热复合膜,PDA所增强的氢键和 $\pi-\pi^*$ 共轭作用

有效改善了复合材料的界面相容性和黏附性,所制备的BNNS@PDA/PBO纳米纤维复合薄膜也显示出优异的面内导热率。如图4(e)所示,当BNNS@PDA仅占37.5%时,最佳面内热导率为45.15 W/(mK),而面外热导率为0.772 W/(mK),显示出良好的各向异性导热性能。同时,复合薄膜还表现出突出的力学性能(拉伸强度104.9 MPa)、优异的热稳定性($T_{5\%}=670.03^\circ\text{C}$)、超低的热膨胀率($2.29 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)、低介电损耗($\tan\delta=0.03$)和良好的抗划伤性(磨损率: $6.85 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)。为了提高BNNS与PNF之间的结合,研究者们通过等离子体、超声波、强酸和强碱等处理,在BN表面形成了稳定的羟基和氨基等基团^[71]。例如,Tang等^[71]在浓碱环境下将BN表面的B-N通过高温固相法破坏,得到HO-BN,随后将联苯胺接枝到HO-BN表面,制备出联苯胺功能化氮化硼(m-BN)。进一步通过溶胶-凝胶薄膜转化法制备了具有层状结构的m-BN/PNF复合纸。由于m-BN表面的氨基和联苯与PNF形成了很强的氢键和 $\pi-\pi$ 作用,m-BN在m-BN/PNF纳米复合纸的平面方向上均匀排列,可形成高效的m-BN热传导通道(图4(f))。此外,m-BN在面内方向上与大量PNF相互连接,有效降低了m-BN之间的界面热阻,并显著提高了声子传播效率(图4(g))。因此得到的m-BN/PNF纳米复合纸(m-BN含量为50%)的面内导热系数和面外导热系数分别为9.68 W/(mK)和0.84 W/(mK),与PNF纸相比分别提高了393%和494%,比相同BN含量的BN/PNF纳米复合纸的分别提高了25.4%和18.3%。

4 静电纺丝纳米纤维基导热复合材料

静电纺丝技术是使带电的高分子溶液(或熔体)在静电场中流动变形,经溶剂蒸发或熔体冷却而固化,从而得到纳米纤维材料的一种方法,因其操作简便、灵活性高、生产规模大引起了越来越多的关注,成为目前制备纳米纤维最重要的方法之一^[72-73]。为克服聚合物纳米纤维固有的低热导率,扩展其在电子设备热管理领域中的应用,研究者们通常会在电纺纳米纤维中引入导热填料。此外,通过电纺丝技术不仅能改善填料的取向,实现填料在纳米纤维基体中的定向分布,还能确保纳米纤维基复合薄膜在更高的填料作用下保持更好的柔韧性和机械强度^[74]。

聚乙烯醇(polyvinyl alcohol,PVA)具有良好的生物相容性、生物降解性、高水溶性、高柔韧性以及突出的纤维成型能力^[75],目前已被广泛用作电纺丝的原

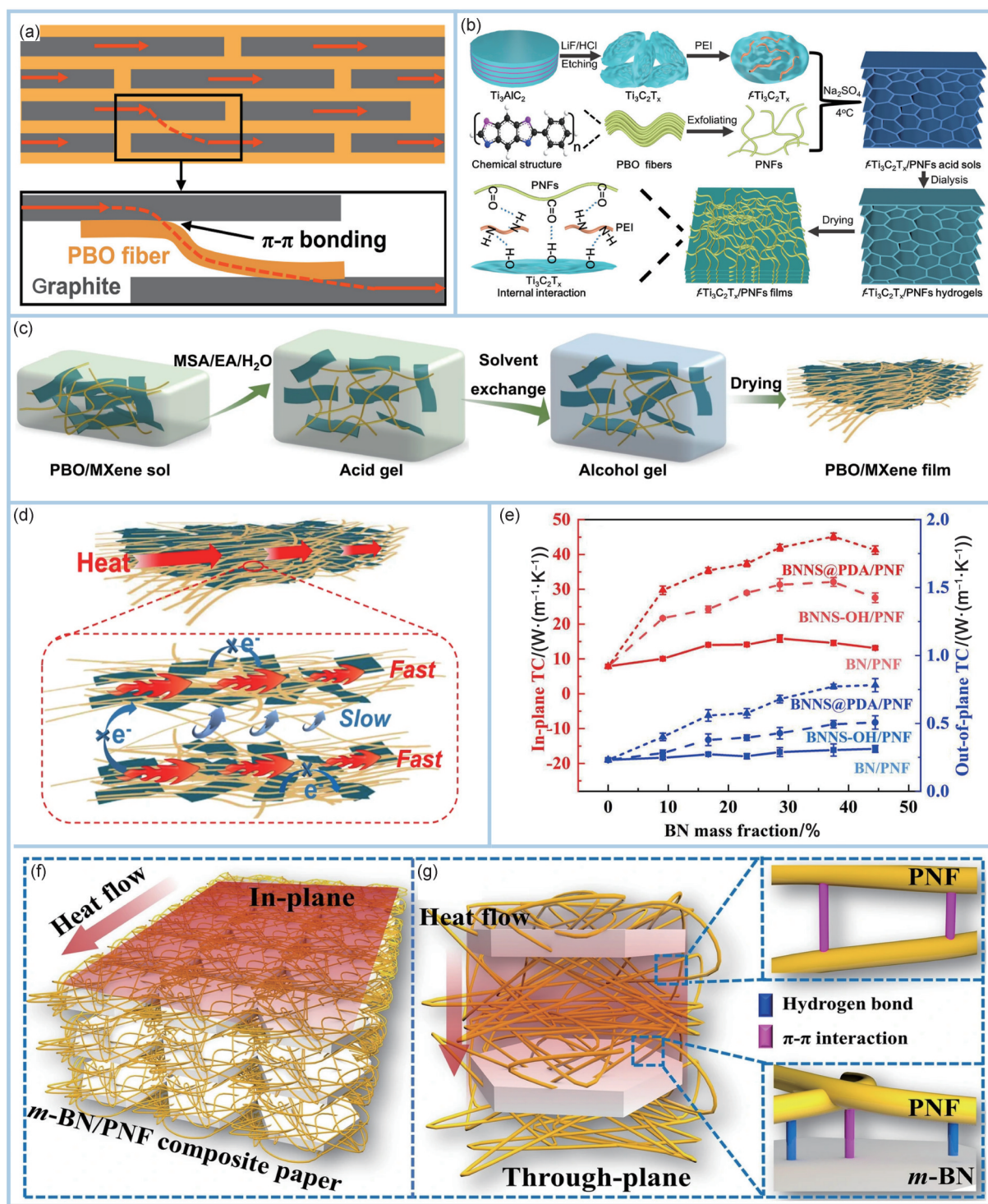


图4 PBO纳米纤维基导热复合材料的制备与性能调控

(a)PBO/石墨纳米片取向复合膜的热传导示意图^[63];(b)f-Ti₃C₂T_x/PNF薄膜的制备示意图^[69];(c)溶胶-凝胶-薄膜转换方法制备珍珠质PBO/MXene薄膜的示意图^[68];(d)PBO/MXene薄膜的各向异性热传导和电绝缘模型^[68];(e)不同BNNS含量的BNNS/PNF复合薄膜的热导率^[66];(f)m-BN/PNF-50纳米复合纸在面内方向的热传导示意^[71];(g)m-BN/PNF-50纳米复合纸在面外方向的热传导示意^[71]

Fig.4 Preparation and performance control of PBO nanofiber-based thermally conductive composites

(a)schematic diagram of heat conduction along the oriented PBO/graphite nanosheets composites^[63];(b)schematic diagram of the production of f-Ti₃C₂T_x/PNF film^[69];(c)schematic illustration of high-quality PBO/MXene films by sol-gel-thin film conversion method^[68];(d)anisotropic thermal conduction and electrical insulation model of PBO/MXene film^[68];(e)thermal conductivity of BNNS/PNF composite films with different BNNS contents^[66];(f)schematic diagram of heat conduction in the in-plane directions of m-BN/PNF-50 nanocomposite paper^[71];(g)schematic diagram of heat conduction in the out-of-plane directions of m-BN/PNF-50 nanocomposite paper^[71]

料。为了提高PVA复合材料的导热性能,Wei等^[76]采用单轴和同轴电纺丝技术制备了具有不同微观形貌的单轴-聚乙烯醇/纳米金刚石(U-PVA/ND)和同轴-聚乙烯醇/纳米金刚石(C-PVA/ND)复合纤维膜。结果表明,ND含量为60%的U-PVA/ND和C-PVA/ND复合纳米纤维的导热系数分别为71.3 W/(mK)和85.3 W/(mK),分别是纯PVA纳米纤维膜的171.2和205.1倍。此外,C-PVA/ND复合纳米纤维膜的最高热分解温度($T_{\max}$)和体积电阻率分别为364.3 °C和 $2.29 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$,表明复合纳米纤维膜具有优异的热稳定性和电绝缘性。Wei等^[74]制备了不同 Al_2O_3 含量的PVA/ Al_2O_3 纺丝前驱体溶液,然后通过电纺制备了具有高导热性和绝缘性的可生物降解的PVA/ Al_2O_3 复合薄膜。复合纳米纤维的局部SEM图像如图5(a)所示,随着 Al_2O_3 颗粒的增加,尺寸非常小的 Al_2O_3 颗粒轴向排列并在纤维中相互连接,复合纳米纤维的形态从光滑逐渐变成“珍珠项链”状结构,形成了良好的热传导通路。当 Al_2O_3 的添加量为65%时,PVA/ Al_2O_3 复合薄膜在平行方向上的热导率为31.69 W/(mK)。

由于电纺丝在生产1D纳米纤维的同时,会迫使2D纳米填料沿纤维轴向取向,将其均匀地分布在纳米纤维表面,形成良好的导热通道。因此,Yang等^[8]通过电纺PVA纳米纤维和静电喷涂BNNS以及热压技术,制备出了具有互连取向BNNS的PVA/BNNS纳米复合材料(如图5(b))。沿纤维轴排列的BNNS相互连接,形成致密的BNNS网络,在纳米复合材料中构建了连续的热传导通道,当BNNS含量为40%时,厚度为30 μm 的纳米复合材料的面内导热率达到19.99 W/(mK),这可能是因为较薄的纳米复合材料中,BNNSs的旋转自由度降低,因而具有较高的取向度。此外,Zhou等^[77]结合电纺丝、真空过滤沉积和热压工艺,设计出了具有分层结构的PVA/BNNS@PDA纳米复合材料。改性后的BNNS@PDA改善了填料与纳米纤维基体之间的相互作用,同时降低了界面热阻,表现出优异的导热性、绝佳的绝缘性和完美的柔韧性。在BNNS@PDA含量为35.54%时,PVA/BNNS@PDA纳米复合材料具有16.6 W/(mK)的高面内热导率。同时,纳米复合材料的体积电阻率超过 $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$,远高于绝缘材料的标准,为先进热管理材料的设计提供了一个新的视角。

除了单一的填料取向网络外,通过引入多种填料,能够最大限度地提高填料的堆积密度,在提高复合材料面内导热性能方面具有一定的优越性^[78]。Yang等^[79]首先通过电纺技术制备了PVA/BNNS纳

米纤维膜,然后在PVA/BNNS纳米纤维膜上喷涂AgNW,经热压后制备出高导热性PVA/BNNS@AgNW复合材料。其中,BNNS沿PVA纳米纤维方向取向排列,而高纵横比的AgNW则通过桥接复合材料中的BNNS,有效地构建了导热网络。当填料总添加量为33%时,PVA/BNNS@AgNW复合材料的面内导热系数高达10.9 W/(mK)(图5(c)),此外,所获得的复合材料还具有出色的散热能力和优异的电绝缘性能,在高性能电子设备中具有巨大的应用潜力。为了满足电子设备导热和电磁屏蔽性能要求,提高导热材料的电磁屏蔽性能与磁导率,构建三明治结构的复合薄膜被证明是一种有效的策略。Zhang等^[80]通过电纺-铺层-热压技术制备了夹层结构的电磁干扰屏蔽纳米复合薄膜,其中,顶层和底层为 Fe_3O_4 /PVA复合电纺纳米纤维,中间层为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /PVA复合电纺纳米纤维(如图5(d))。通过电纺技术,PVA分子链在纳米纤维中呈现出平行和有序的排列,可以减少声子在PVA分子链间的散射,从而提高了PVA的热导率。此外,电纺技术还促进了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 沿着PVA电纺纳米纤维的径向方向排列,有助于在较低的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 含量下实现高效的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ - $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 热传导路径,从而实现较高的热导率和热扩散系数。当 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的含量为40%时,复合纳米纤维热导率和热扩散系数分别达到了2.86 W/(mK)和2.43 mm^2/s ,比纯PVA薄膜提高了56%和41%。这种新型柔性夹层结构电磁干扰屏蔽纳米复合膜具有优异的电磁干扰屏蔽性能、导热性能和力学性能,在智能、便携和可穿戴电子设备领域具有广阔的应用前景。

除了电纺PVA纳米纤维基导热复合材料,其他电纺聚合物纳米纤维也常用来制备导热复合材料。例如,聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)是一种半结晶热塑性聚合物,具有优异的热稳定性、电化学稳定性和无毒性,加工温度范围广,在多种有机溶剂中都有显著的溶解性,已广泛应用于化工、电子、食品加工等领域^[81]。然而,较差的导热性限制了其在传热领域的广泛应用。研究者在PVDF基体中掺入高导热性填料,然后通过电纺丝工艺提供的原位机械拉伸和电极化,可生成嵌入2D纳米填料的高导热纳米纤维薄膜。例如,Zhang等^[82]通过引入氨基功能化的BNNSs显著提高了PVDF纳米纤维膜的断裂应变。TEM(图5(e))和EDX图像(图5(f))所示,均匀分布的BNNS在PVDF基体中形成了有序的网络结构,沿纤维方向形成了有效的热传导路径。当BNNS含量为0.5%时,面内热扩散率增加至2.5 mm^2/s ,面内导热系数增加至4.5 W/(mK)。此外,Han等^[83]通过

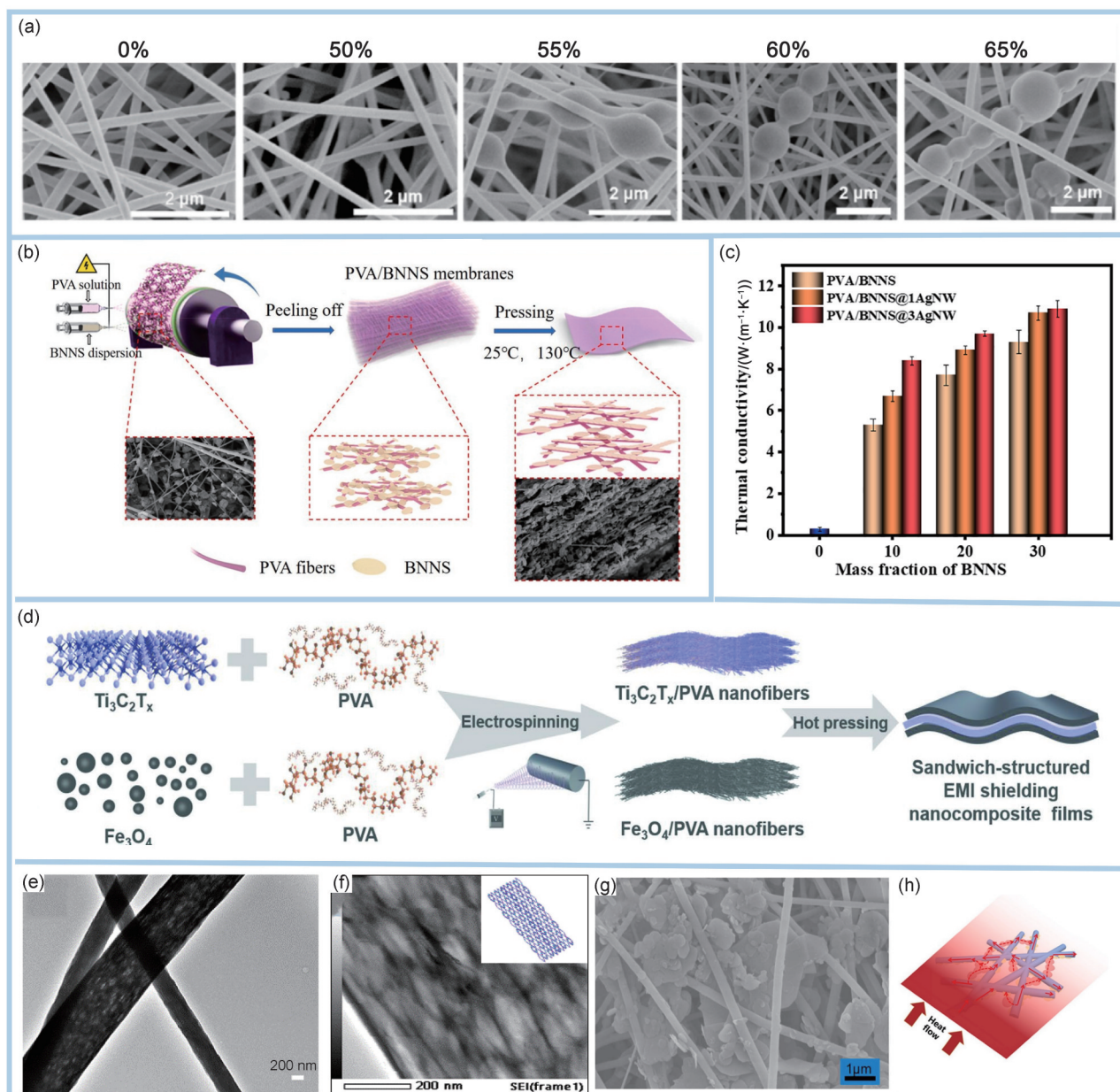


图5 静电纺丝纳米纤维基导热复合材料的制备与性能调控

- (a) Al_2O_3 填充的PVA/ Al_2O_3 复合薄膜的SEM图像^[74]; (b)具有互连取向BNNS的PVA/BNNS纳米复合材料的制备示意图^[8];
 (c)PVA/BNNS@AgNW复合材料的面内热导率^[79]; (d)夹层结构电磁屏蔽纳米复合薄膜的制备过程示意图^[80];
 (e)纳米纤维的TEM图像^[82]; (f)EDX光谱图像(插图为纤维内BN网络的示意图)^[82];
 (g)50% BNNS/PI纳米纤维复合材料的表面显微照片^[86]; (h)电纺-电喷氮化硼纳米片/聚丙烯腈复合薄膜的热传导机理图^[89]

Fig.5 Preparation and performance control of electrospinning nanofiber-based thermally conductive composites

- (a)SEM images of PVA/ Al_2O_3 composite films filled with different amount of Al_2O_3 ^[74]; (b)schematic of the fabrication of PVA/BNNS nanocomposites with interconnected oriented BNNS^[8]; (c)in-plane thermal conductivity of the PVA/BNNS@AgNW composites at room temperature^[79]; (d)schematic diagram of the preparation process of the sandwich structure electromagnetic shielding nanocomposite film^[80];
 (e)TEM image of the nanofibers^[82]; (f)EDX spectral image (the inset is a schematic diagram of the BN network within the fiber)^[82];
 (g)surface micrograph of 50% BNNS/PI nanofiber composites^[86]; (h)thermal conduction mechanism of electrospinning-electrosprayed boron nitride nanosheets/polyacrylonitrile composite film^[89]

电纺制备图案化自组装的PVDF纳米纤维,然后构建BNNS填料的PVDF纳米纤维导热网络,当BNNS含量为20%时,电纺PVDF纳米纤维的面内热导率值可达到7.27 W/(mK)。聚酰亚胺(polyimide fiber,PI)具

有优异的热性能、化学性能和力学性能,热膨胀率低,在航空航天、军事和高端电子产品等敏感领域发挥着不可替代的作用。然而,由于PI分子链的随机取向导致声子的平均自由路径减小,因此在PI内部很难传热,

而且大多数PI材料的固有热导率低于 $0.3 \text{ W}/(\text{mK})$,因此无法改善现代电子设备的热积累问题^[84-85]。为了解决这一问题,Yu等^[86]通过逐层电纺PI纳米纤维和电喷涂BNNS的可扩展工艺,制备了柔性、绝缘和高热导率的BNNS/PI纳米复合纸。如图5(g)所示,BNNS沿着薄膜的平面排列,鳞片状重叠的BNNS显著降低纳米片之间的热阻,从而形成了密集的热传导网络,提高了热传导性能。当BNNS含量为50%时,BNNS/PI纳米复合纸具有超高的面内热导率($7.58 \text{ W}/(\text{mK})$),比纯PI纳米纤维复合纸高2005%。这种简单的方法在下一代电子设备中具有广泛的应用潜力,可用于设计具有优异电绝缘性、热稳定性和柔韧性的热界面材料。此外,Xie等^[87]采用PDA改性的BNNS(p-BNNS)通过静电纺丝技术制备了p-BNNS/PI纳米薄膜。随后,将纳米薄膜卷成垂直取向的圆柱体,并进行聚二甲基硅氧烷(PDMS)的真空辅助浸渍,从而构建了p-BNNS/PI/PDMS纳米复合材料。所得纳米复合材料不仅表现出很强的各向异性 and 显著增强的导热性,而且还具有优异的电绝缘性能,含有10% p-BNNS的纳米复合材料表现出 $1.26 \text{ W}/(\text{mK})$ 的超高面外热导率和约 $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 的高体积电阻率。此外,纳米膜保持优异的柔韧性,表现出29.7 MPa的最大拉伸强度。此外,聚丙烯腈(polyacrylonitrile, PAN)是一种具有重要商业价值的丙烯酸聚合物,具有优异的化学、电气、机械和热性能。在PAN中加入导热纳米填料(石墨烯、氧化石墨烯、碳纳米管、金属纳米颗粒),使腈基与纳米填料进行结合,可以显著改善纳米复合纤维的导热与散热性能^[88]。例如,Wang等^[89]采用静电纺丝形成主要导热路径,然后用电喷雾的方法连接静电纺丝纳米纤维,构建了额外的导热路径,制备出BNNS/PAN纳米纤维复合薄膜。当BNNS含量为50%时,导热系数为 $28.01 \text{ W}/(\text{mK})$,该薄膜在电纺纤维内部具有几乎完整的热传导路径。电纺-电喷薄膜的热传导机制如图5(h)所示,电喷BNNS同时负载在电纺纤维的表面和纤维之间的交联处,可以有效地连接大量电纺纤维,从而提高纤维的导热性能和循环热稳定性。

表1^[8,17-18,22,24,28-29,32-34,37-39,42-43,50-63,66-71,74,76-77,79-80,82-83,86-87,89]

总结了含有不同低维度纳米填料的纳米纤维基导热复合材料的性能。可以发现,导热纳米填料的结构和含量对纳米纤维基复合材料最终的导热性能具有重要影响,同时通过导热填料表面处理有助于改善填料的分散性,降低界面热阻,从而获得更高的导热率。与零维的纳米颗粒填料相比,高长径比的一维纳米

管/线状填料(如碳纳米管、氮化硼纳米管、银纳米线等)在较低填料份数下更容易与纳米纤维形成良好的导热通路,此外,二维导热填料(如石墨烯、MXene、氮化硼纳米片等)有着超高的本征热导率、高比表面积及优异的力学性能,在纳米纤维的诱导下,更易实现定向堆叠趋势。更重要的是,二维纳米材料在改善纳米纤维导热性能的同时,往往还赋予其阻燃、电磁屏蔽等其他功能,使其在纳米纤维基导热复合材料中表现出更为广泛的应用前景。进一步地,与添加单一维度的导热填料相比,导热杂化填料可以促进导热通路的形成,进一步实现纳米纤维基复合材料多性能间的耦合调控。

5 结束语

具有高长径比、高强度、高模量、耐高温的聚合物纳米纤维是构建高导热聚合物基复合材料的理想基体,在电子设备的高效热管理中具有重要的应用前景。本文系统总结了纤维素纳米纤维、芳纶纳米纤维、聚对苯撑苯并二噁唑纳米纤维和静电纺丝纳米纤维等聚合物基导热复合材料的研究进展,重点讨论了低维导热填料对纳米纤维基复合材料结构与性能的影响规律。研究发现,一维聚合物纳米纤维通过与不同维度的导热填料进行可控组装,可以有效提高复合材料的导热性能。尽管在过去的几年里,聚合物纳米纤维基导热复合材料的研究取得了重要的进展,但仍面临众多挑战性的问题。为更好地实现聚合物纳米纤维基导热复合材料在热管理领域中的广泛应用,未来的研究工作应致力于解决以下问题:(1)材料制备:芳纶纳米纤维、PBO纳米纤维以及纤维素纳米纤维的制备过程较为复杂,且往往对溶剂体系要求较高,规模化生产仍面临一定的挑战;此外,氟化石墨烯、BNNT、BNNS以及新型杂化填料等同样面临制备条件复杂和高成本的问题,如何简化制备工艺、降低复合材料的成本是纳米纤维基导热复合材料领域未来亟须解决的瓶颈问题之一。(2)界面优化:探索有效的表面改性和功能化策略,进一步提高纳米纤维与导热填料之间的相容性和界面结合,从而有效降低界面热阻,优化复合材料的热传导性能和力学性能。(3)复合材料的多功能集成:结合实际应用,通过引入杂化填料、设计复合材料结构等方法,实现复合材料导热、绝缘、阻燃、电磁屏蔽、柔韧性等性能的集成,更好地满足不同电子设备的多功能化需求。

表 1 含有不同低维纳米填料的纳米纤维基导热复合材料的性能对比

Table 1 Comparison of various nanofibers-based thermally conductive composites with different low-dimensional nanofillers

Matrix	Filler	Structure of filler	Loading/%	In-plane thermal conductivity/ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Construction strategy	Year/ References
NFC	ND	0D	0.5	9.82	VAF	2017 ^[18]
NFC	Ag	0D	2 (volume fraction)	6.00	VAF	2018 ^[17]
NFC	FCNT	1D	35	14.10	VAF	2018 ^[22]
CNF	BNNT	1D	25	21.39	VAF	2017 ^[24]
CNF	GNS	2D	25	23.20	VAF	2020 ^[28]
CNF	rGO	2D	50	7.30	VAF	2017 ^[29]
CNF	MXene	2D	60	14.93	VAF	2021 ^[34]
CNF	OH-BNNS	2D	50	15.13	VAF	2020 ^[37]
CNF	BNNS-p-APP	2D		9.10	VAF	2021 ^[38]
CNF	f-BNNS	2D	70	30.25	VAF	2017 ^[39]
CNF	ND/MXene	0D/2D hybrid fillers		17.43	VAF	2022 ^[42]
CNF	BNNS/MXene	2D/2D hybrid fillers	70	19.97	VAF	2021 ^[43]
ANF	ND@PDDA	0D	50	30.99	VAF	2023 ^[50]
ANF	LM-CNT	1D		4.60	VAF	2023 ^[51]
ANF	BNNT/PEI	1D		9.91		2021 ^[52]
ANF	GNS	2D	20	20.54	VAF	2022 ^[53]
ANF	rGO	2D	50	18.28	VAF	2023 ^[54]
ANF	MXene	2D	30	15.50	VAF	2023 ^[32]
ANF	BNNS	2D	50		VAF	2019 ^[55]
ANF	BNNS	2D	30	46.70	VAF	2020 ^[56]
ANF	BNNS	2D	10	19.66		2024 ^[57]
ANF	BNNS-OH/GO	2D/2D hybrid fillers	60	33.40	VAF	2021 ^[60]
ANF	Ag/GO	2D/2D hybrid fillers		9.84	VAF	2023 ^[61]
ANF	Ag@MXene	0D/2D hybrid fillers	5	18.56	VAF	2022 ^[62]
ANF	AgNW/BNNS	1D/2D hybrid fillers	50	8.12	VAF	2022 ^[58]
ANF	Ag/Fe ₃ O ₄ -CNT/rGO	0D/0D-1D/2D hybrid fillers		8.50	VAF	2023 ^[59]
PNF	BNNS	2D	10	21.34		2022 ^[70]
PNF	BNNS@PDA	2D	37.5	45.15		2023 ^[66]
PNF	m-BN	2D	50	9.68	Sol-gel film conversion method	2024 ^[71]
PNF	FG	2D	40	12.30	Sol-gel film conversion method	2022 ^[67]
PNF	GF	2D	90	179.80	Sol-gel film conversion method	2021 ^[63]
PNF	MXene	2D	50	5.64	VAF	2024 ^[33]
PNF	MXene	2D	20	42.20	Sol-gel film conversion method	2023 ^[68]
PNF	f-Ti ₃ C ₂ T _x	2D	70	5.82		2022 ^[69]
PVA	ND	0D	60	85.3	Electrospinning	2023 ^[76]
PVA	Al ₂ O ₃	0D	65	31.69	Electrospinning	2022 ^[74]
PVA	BNNS	2D	40	19.99	Electrospinning	2021 ^[8]
PVA	BNNS@PDA	2D	35.5	16.60		2023 ^[77]
PVA	Fe ₃ O ₄ /Ti ₃ C ₂ T _x	0D/1D hybrid fillers	40	2.86		2021 ^[80]
PVA	AgNW@BNNS	1D/2D hybrid fillers	33	10.90	Electrospinning	2021 ^[79]
PVDF	BNNS	2D	0.5	4.50		2019 ^[82]
PVDF	BNNS	2D	20	7.27	Electrospinning	2024 ^[83]
PI	BNNS	2D	50	7.58	Electrospinning	2023 ^[86]
PI	p-BNNS	2D	10		Electrospinning	2024 ^[87]
PAN	BNNS	2D	50	28.01	Electrospinning	2022 ^[89]

参考文献

- [1] Liu B, Li Y, Fei T, et al. Highly thermally conductive polystyrene/polypropylene/boron nitride composites with 3D segregated structure prepared by solution-mixing and hot-pressing method [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 385: 123829.
- [2] Zhang F, Feng Y Y, Feng W. Three-dimensional interconnected networks for thermally conductive polymer composites: design, preparation, properties, and mechanisms [J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2020, 142: 100580.
- [3] Xu Y F, Wang X J, Hao Q. A mini review on thermally conductive polymers and polymer-based composites [J]. Composites Communications, 2021, 24: 100617.
- [4] Hu D C, Liu H Q, Ma W S. Rational design of nanohybrids for highly thermally conductive polymer composites [J]. Composites Communications, 2020, 21: 100427.
- [5] Yu S, Shen X, Kim J K. Beyond homogeneous dispersion: oriented conductive fillers for high κ nanocomposites [J]. Materials Horizons, 2021, 8(11): 3009-3042.
- [6] Zhang X, Wu K, Liu Y H, et al. Preparation of highly thermally conductive but electrically insulating composites by constructing a segregated double network in polymer composites [J]. Composites Science and Technology, 2019, 175: 135-142.
- [7] Zhang G R, Xue S, Chen F, et al. An efficient thermal interface material with anisotropy orientation and high through-plane thermal conductivity [J]. Composites Science and Technology, 2023, 231: 109784.
- [8] Yang G, Zhang X D, Shang Y, et al. Highly thermally conductive polyvinyl alcohol/boron nitride nanocomposites with interconnection oriented boron nitride nanoplatelets [J]. Composites Science and Technology, 2021, 201: 108521.
- [9] Hu D C, Ma W S. Nanocellulose as a sustainable building block to construct eco-friendly thermally conductive composites [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(44): 19465-19484.
- [10] Lu X F, Zhang W J, Wang C, et al. One-dimensional conducting polymer nanocomposites: synthesis, properties and applications [J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36(5): 671-712.
- [11] Pan X L, Debije M G, Schenning A P H J. High thermal conductivity in anisotropic aligned polymeric materials [J]. ACS Applied Polymer Materials, 2021, 3(2): 578-587.
- [12] Lamm M E, Li K, Qian J, et al. Recent advances in functional materials through cellulose nanofiber templating [J]. Advanced Materials, 2021, 33(12): 2005538.
- [13] Pennells J, Godwin I D, Amiralian N, et al. Trends in the production of cellulose nanofibers from non-wood sources [J]. Cellulose, 2020, 27(2): 575-593.
- [14] Nagarajan K J, Ramanujam N R, Sanjay M R, et al. A comprehensive review on cellulose nanocrystals and cellulose nanofibers: pretreatment, preparation, and characterization [J]. Polymer Composites, 2021, 42(4): 1588-1630.
- [15] Zhu M W, Song J W, Li T, et al. Highly anisotropic, highly transparent wood composites [J]. Advanced Materials, 2016, 28(26): 5181-5187.
- [16] Ito H, Sakata M, Hongo C, et al. Cellulose nanofiber nanocomposites with aligned silver nanoparticles [J]. Nanocomposites, 2018, 4(4): 167-177.
- [17] Shen Z M, Feng J C. 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): 24193-24200.
- [18] Song N, Cui S Q, Hou X S, et al. Significant enhancement of thermal conductivity in nanofibrillated cellulose films with low mass fraction of nanodiamond [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(46): 40766-40773.
- [19] Cheng P, Chen X, Gao H Y, et al. Different dimensional nanoadditives for thermal conductivity enhancement of phase change materials: fundamentals and applications [J]. Nano Energy, 2021, 85: 105948.
- [20] Zhu J Q, Cao W X, Yue M L, et al. Strong and stiff aramid nanofiber/carbon nanotube nanocomposites [J]. ACS Nano, 2015, 9(3): 2489-2501.
- [21] Meng X G, Yu H J, Wang L, et al. Recent progress on fabrication and performance of polymer composites with highly thermal conductivity [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2021, 306(11): 2100434.
- [22] Wang X W, Wu P Y. Fluorinated carbon nanotube/nanofibrillated cellulose composite film with enhanced toughness, superior thermal conductivity, and electrical insulation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(40): 34311-34321.
- [23] Xu T, Zhang K, Cai Q R, et al. Advances in synthesis and applications of boron nitride nanotubes: a review [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 431: 134118.
- [24] Zeng X L, Sun J J, Yao Y M, 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.
- [25] Gu T, Sun D X, Xie X, et al. Highly thermally conductive, electrically insulated and flexible cellulose nanofiber-based composite films achieved via stereo complex crystallites cross-linked graphene nanoplatelets [J]. Composites Science and Technology, 2022, 230: 109757.
- [26] Xu X Z, Hsieh Y L. Aqueous exfoliated graphene by amphiphilic nanocellulose and its application in moisture-responsive foldable actuators [J]. Nanoscale, 2019, 11(24): 11719-11729.
- [27] Song N, Jiao D J, Cui S Q, 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): 2924-2932.
- [28] Li L, Ma Z G, Xu P H, et al. Flexible and alternating-layered cellulose nanofiber/graphene film with superior thermal conductivity and efficient electromagnetic interference shielding [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2020, 139: 106134.
- [29] Yang W X, Zhao Z D, Wu K, et al. Ultrathin flexible reduced graphene oxide/cellulose nanofiber composite films with strongly anisotropic thermal conductivity and efficient electromagnetic in-

- terference shielding[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5 (15):3748-3756.
- [30] Song G C, Kang R Y, Guo L C, et al. Highly flexible few-layer Ti_3C_2 MXene/cellulose nanofiber heat-spreader films with enhanced thermal conductivity[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(17):7186-7193.
- [31] Liu S S, Lian Y Y, Zhao Y Z, et al. Recent advances of MXene-based nanocomposites towards microwave absorption: a review [J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2025, 8: 144.
- [32] Zhan Y J, Zheng X L, Nan B F, et al. Flexible MXene/aramid nanofiber nanocomposite film with high thermal conductivity and flame retardancy [J]. *European Polymer Journal*, 2023, 186: 111847.
- [33] Gong K J, Peng Y M, Liu A, et al. Ultrathin carbon layer coated MXene/PBO nanofiber films for excellent electromagnetic interference shielding and thermal stability[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2024, 176:107857.
- [34] Jiao E X, Wu K, Liu Y C, et al. Ultrarobust MXene-based laminated paper with excellent thermal conductivity and flame retardancy [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 146:106417.
- [35] Wu K, Zhang Y Z, Gong F, et al. Highly thermo-conductive but electrically insulating filament via a volume-confinement self-assembled strategy for thermoelectric wearables[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421:127764.
- [36] Xu X W, Hu R C, Chen M Y, et al. 3D boron nitride foam filled epoxy composites with significantly enhanced thermal conductivity by a facial and scalable approach [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397:125447.
- [37] Hu D C, Ma W S, Zhang Z L, et al. Dual bio-inspired design of highly thermally conductive and superhydrophobic nanocellulose composite films[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12 (9):11115-11125.
- [38] Hu D C, Liu H Q, Ding Y, et al. Synergetic integration of thermal conductivity and flame resistance in nacre-like nanocellulose composites[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 264:118058.
- [39] Wu K, Fang J C, Ma J R, et al. Achieving a collapsible, strong, and highly thermally conductive film based on oriented functionalized boron nitride nanosheets and cellulose nanofiber[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(35):30035-30045.
- [40] Ma H Q, Gao B, Wang M Y, et al. Strategies for enhancing thermal conductivity of polymer-based thermal interface materials: a review[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(2):1064-1086.
- [41] Hu D C, Liu H Q, Yang M Z, et al. Construction of boron nitride nanosheets-based nanohybrids by electrostatic self-assembly for highly thermally conductive composites[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2022, 5(4):3201-3211.
- [42] Jiao E X, Wu K, Liu Y C, et al. Nacre-like robust cellulose nanofibers/MXene films with high thermal conductivity and improved electrical insulation by nanodiamond [J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57(4):2584-2596.
- [43] Shang Y, Ji Y X, Dong J W, et al. Sandwiched cellulose nanofiber/boron nitride nanosheet/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene composite film with high electromagnetic shielding and thermal conductivity yet insulation performance[J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 214:108974.
- [44] Weng C X, Xing T L, Jin H, et al. Mechanically robust ANF/MXene composite films with tunable electromagnetic interference shielding performance [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 135:105927.
- [45] Li S, Qian K P, Thaiboonrod S, et al. Flexible multilayered aramid nanofiber/silver nanowire films with outstanding thermal durability for electromagnetic interference shielding[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 151:106643.
- [46] Liang X Y, Chen G F, Wu Q S, et al. Highly thermally conductive composite films by the rational assembly of aramid nanofibers with low-dimensional nanofillers [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2024, 30:4003-4023.
- [47] Ma Z L, Kang S L, Ma J Z, et al. High-performance and rapid-response electrical heaters based on ultraflexible, heat-resistant, and mechanically strong aramid nanofiber/Ag nanowire nanocomposite papers[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(7):7578-7590.
- [48] Yang B, Wang L, Zhang M Y, et al. Fabrication, applications, and prospects of aramid nanofiber[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(22):2000186.
- [49] Ma T B, Zhao Y S, Ruan K P, et al. Highly thermal conductivities, excellent mechanical robustness and flexibility, and outstanding thermal stabilities of aramid nanofiber composite papers with nacre-mimetic layered structures [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(1):1677-1686.
- [50] Wang X L, Cao W X, Su Z H, et al. Fabrication of high thermal conductivity nanodiamond/aramid nanofiber composite films with superior multifunctional properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(22):27130-27143.
- [51] Zhou G, Yao L, Xie Z X, et al. Controllable construction of CNT-Interconnected liquid metal networks for thermal management[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2023, 175:107743.
- [52] Zhao L H, Wei C M, Li Z H, et al. High-temperature dielectric paper with high thermal conductivity and mechanical strength by engineering the aramid nanofibers and boron nitride nanotubes [J]. *Materials & Design*, 2021, 210:110124.
- [53] He X H, Zhang K, Wang H, et al. Tailored carbon-based aramid nanofiber nanocomposites with highly anisotropic thermal conductivity and superior mechanical properties for thermal management [J]. *Carbon*, 2022, 199:367-378.
- [54] Yan M M, Chen X G, Xu Y Y, et al. Facile bottom-up synthesis of reduced graphene oxide/aramid nanofiber composite films with high thermal conductivity[J]. *Composites Communications*, 2023, 37:101428.
- [55] Lin M Y, Li Y H, Xu K, et al. Thermally conductive nanostructured, aramid dielectric composite films with boron nitride nanosheets [J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 175: 85-91.
- [56] Wu K, Wang J M, Liu D Y, et al. Highly thermoconductive, thermostable, and super-flexible film by engineering 1D rigid rod-like

- aramid nanofiber/2D boron nitride nanosheets[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(8):1906939.
- [57] Wei Y, Chen X, Dai Z J, et al. Two-step re-protonation strategy to fabricate aramid nanofiber sheet (ANFS) based high performance composite film [J]. *Composites Science and Technology*, 2024, 248:110480.
- [58] Han Y X, Ruan K P, Gu J W. Janus (BNNS/ANF)-(AgNWs/ANF) thermal conductivity composite films with superior electromagnetic interference shielding and Joule heating performances [J]. *Nano Research*, 2022, 15(5):4747-4755.
- [59] Qin H M, Gu X W, Dong D D, et al. Aramid nanofiber based Ag/Fe₃O₄-CNT/rGO hybrid membrane for high-performance electromagnetic interference shielding [J]. *Next Materials*, 2023, 1(3):100017.
- [60] Xu C K, Wei C M, Li Q H, et al. Robust biomimetic nacreous aramid nanofiber composite films with ultrahigh thermal conductivity by introducing graphene oxide and edge-hydroxylated boron nitride nanosheet [J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(10):2544.
- [61] Zeng Z H, Xu C K, Ren J W, et al. Significantly enhanced thermal conductivity of the aramid nanofiber composite film with GO and Ag nanoflakes for thermal management application [J]. *Journal of Applied Physics*, 2023, 133(21):215301.
- [62] Zhan Y J, Nan B F, Zheng X L, et al. Ma Lao-like structural fire-proof aramid nanofiber@Ag nanocomposite film enhanced with MXene for advanced thermal management applications [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 649:129370.
- [63] Zhao X M, Li W, Wang Y J, et al. Bioinspired modified graphite film with superb mechanical and thermoconductive properties [J]. *Carbon*, 2021, 181:40-47.
- [64] Tang L, Yang Z Y, Tang Y S, et al. Facile functionalization strategy of PBO fibres for synchronous improving the mechanical and wave-transparent properties of the PBO fibres/cyanate ester laminated composites [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 150:106622.
- [65] Chen M L, Mo Y C, Li Z S, et al. Poly (p-phenylenebenzobisoxazole) nanofiber layered composite films with high thermomechanical performance [J]. *European Polymer Journal*, 2016, 84:622-630.
- [66] Sun T T, Cao W X, Zhao K C, et al. Bio-inspired robust and highly thermal conductive BNNS/PBO nanofiber composite films with excellent thermal stability, wear resistance, and adjustable photothermal properties [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474:145916.
- [67] Yu Z H, Wu S H, Li C C, et al. Mechanically robust fluorinated graphene/poly (p-phenylene benzobisoxazole) nanofiber films with low dielectric constant and enhanced thermal conductivity: implications for thermal management applications [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(12):18247-18255.
- [68] Liu Y, Zou W Z, Zhao N, et al. Electrically insulating PBO/MXene film with superior thermal conductivity, mechanical properties, thermal stability, and flame retardancy [J]. *Nature Communications*, 2023, 14:5342.
- [69] Wang L, Ma Z L, Zhang Y L, et al. Mechanically strong and folding-endurance Ti₃C₂T_x MXene/PBO nanofiber films for efficient electromagnetic interference shielding and thermal management [J]. *Carbon Energy*, 2022, 4(2):200-210.
- [70] Chen Y, Zhang H G, Chen J, et al. Thermally conductive but electrically insulating polybenzazole nanofiber/boron nitride nanosheets nanocomposite paper for heat dissipation of 5G base stations and transformers [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(9):14323-14333.
- [71] Tang L, Ruan K P, Liu X, et al. Flexible and robust functionalized boron nitride/poly (p-phenylene benzobisoxazole) nanocomposite paper with high thermal conductivity and outstanding electrical insulation [J]. *Nano-Micro Letters*, 2024, 16:38.
- [72] Huang X Y, Zhi C Y, Lin Y, et al. Thermal conductivity of graphene-based polymer nanocomposites [J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2020, 142:100577.
- [73] Hari P K, Vinoth S, Jena P, et al. Structural characterization and impedance studies of PBO nanofibers synthesized by electrospinning technique [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 194:188-197.
- [74] Wei Z Q, Kong X D, Cheng J Z, et al. Constructing a “pearl-necklace-like” architecture for enhancing thermal conductivity of composite films by electrospinning [J]. *Composites Communications*, 2022, 29:101036.
- [75] Bazzi M, Shabani I, Mohandesi J A. Enhanced mechanical properties and electrical conductivity of chitosan/polyvinyl alcohol electrospun nanofibers by incorporation of graphene nanoplatelets [J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2022, 125:104975.
- [76] Wei Z Q, Gong P, Kong X D, et al. Enhanced thermal conductivity of nanodiamond nanosheets/polymer nanofiber composite films by uniaxial and coaxial electrospinning: implications for thermal management of nanodevices [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(10):8358-8366.
- [77] Zhou J W, Yu Z X, Mohideen M M, et al. Constructing hierarchical polymer nanocomposites with strongly enhanced thermal conductivity [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(36):42900-42911.
- [78] Chen H Y, Ginzburg V V, Yang J, et al. Thermal conductivity of polymer-based composites: fundamentals and applications [J]. *Progress in Polymer Science*, 2016, 59:41-85.
- [79] Yang G, Zhang X D, Pan D, et al. Highly thermal conductive poly (vinyl alcohol) composites with oriented hybrid networks: silver nanowire bridged boron nitride nanoplatelets [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(27):32286-32294.
- [80] Zhang Y L, Ruan K P, Gu J W. Flexible sandwich-structured electromagnetic interference shielding nanocomposite films with excellent thermal conductivities [J]. *Small*, 2021, 17(42):2101951.
- [81] Guo H, Li X, Wang Z Y, et al. Thermal conductivity of PVDF/PANI-nanofiber composite membrane aligned in an electric field [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2018, 26(5):1213-1218.
- [82] Zhang J, Liu D, Han Q, et al. Mechanically stretchable piezoelec-

- tric polyvinylidene fluoride (PVDF)/boron nitride nanosheets (BNNs) polymer nanocomposites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 175:107157.
- [83] Han W H, Shi L R, Long Y, et al. Enhanced thermal conductivity and electrical insulation by patterned self-assembly of electrospun nanofibers[J]. *Composites Science and Technology*, 2024, 246: 110367.
- [84] Wu Z Q, Dong J, Li X T, et al. Enhancing out-of-plane thermal conductivity of polyimide-based composites via the construction of inter-external dual heat conduction network by binary fillers[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2023, 266:111001.
- [85] Gong J R, Liu Z D, Yu J H, et al. Graphene woven fabric-reinforced polyimide films with enhanced and anisotropic thermal conductivity[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 87:290-296.
- [86] Yu B K, Fan J, He J X, et al. Boron nitride nanosheets: large-scale exfoliation in NaOH-LiCl solution and their highly thermoconductive insulating nanocomposite paper with PI via electrospinning-electrospraying[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 930: 167303.
- [87] Xie F, Dai Q Y, Zhuo L H, et al. Boron nitride nanosheets modified with polydopamine and polyimide nanofibers as flexible thermal management materials [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, 7(1):1089-1098.
- [88] Kausar A. Polyacrylonitrile-based nanocomposite fibers: a review of current developments[J]. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 2019, 35(3):295-316.
- [89] Wang H, Zhang Y, Niu H T, et al. An electrospinning-electrospraying technique for connecting electrospun fibers to enhance the thermal conductivity of boron nitride/polymer composite films[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 230:109505.
-
- 基金项目:**国家自然科学基金项目(52303074);广东省基础与应用基础研究基金—自然科学基金面上项目(2024A1515012452)
- 收稿日期:**2024-11-06; **录用日期:**2024-12-26
- 通讯作者:**胡德超(1991—),男,副教授,博士,研究方向为高分子改性
与功能复合材料,联系地址:广东省佛山市禅城区江湾一路18号佛山
大学(528000),E-mail: msdchu@fosu.edu.cn;林静(1991—),女,讲师,
博士,研究方向为柔性传感材料与器件,联系地址:广东省江门市蓬江
区迎宾大道中99号五邑大学(529020),E-mail: jinglin@wyu.edu.cn

(本文责编:解 宏)