

# 高导热银纳米线/聚合物复合材料的制备方法研究综述\*

唐波<sup>1</sup>, 相利学<sup>1</sup>, 代旭明<sup>1</sup>, 王二轲<sup>1</sup>, 石珊珊<sup>2</sup>, 王璞<sup>2</sup>, 吴新锋<sup>1,3,\*\*</sup>

(1. 杭州幄肯新材料科技有限公司, 浙江 杭州 311255; 2. 上海海事大学商船学院, 上海 201306;

3. 上海第二工业大学能源与材料学院, 上海 201209)

**摘要:** 高频、大功率的现代电子产品趋向于小型化和集成化, 热量的积累可能导致先进电子器件失效甚至损坏。聚合物基复合材料是目前电子器件散热的主要材料。本文主要对以银纳米线为主要填料的高导热复合材料的制备方法进行了综述, 包括共混法、冻干法、涂层法、浇筑法、静电纺丝法、自组合法, 旨在为新型热管理材料的制备和研究提供一些参考。

**关键词:** 聚合物; 银纳米线; 导热系数; 制备方法

中图分类号: TQ316.6

文献标识码: A

文章编号: 1005-5770 (2024) 05-0037-06

doi: 10.3969/j.issn.1005-5770.2024.05.003

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



## Review of Preparation Methods of Silver Nanowire/Polymer Composites with High Thermal Conductivity

TANG Bo<sup>1</sup>, XIANG Lixue<sup>1</sup>, DAI Xuming<sup>1</sup>, WANG Erke<sup>1</sup>, SHI Shanshan<sup>2</sup>, WANG Ying<sup>2</sup>, WU Xinfeng<sup>1,3</sup>

(1. Hangzhou Vulcan New Materials Technology Co., Ltd., Hangzhou 311255, China;

2. Merchant Marine College, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China;

3. School of Energy and Materials, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China)

**Abstract:** High-frequency and high-power modern electronic products tend to be miniaturized and integrated, but the accumulation of heat might lead to the failure or even damage of advanced electronic devices. Currently, polymer-based composites are the main materials for the heat dissipation of electronic devices. This paper mainly reviewed the preparation methods of silver nanowire/polymer composites with high thermal conductivity, such as the blending method, freeze-drying method, coating method, casting method, electrostatic spinning method, and self-assembly method. This paper aimed to provide some references for the preparation and research of new thermal management materials.

**Keywords:** Polymer; Silver Nanowire; Thermal Conductivity; Preparation Method

随着电子技术向小型化和高功率密度的快速发展, 电子器件在工作时不可避免地会积累大量的热量。传统的基于空气和液体强制对流冷却的热管理技术已不再适合现代电子产品。虽然高导热复合材料已被广泛用于散热电子产品产生的热量, 但只有保持电子产品处于相对恒定的温度才能保证其正常工作和使用寿命。因此, 开发具有高导热系数(TC)的热管理材料至关重要<sup>[1-3]</sup>。聚合物复合材料以其耐腐蚀、柔韧性好、化学稳定性好、延展性高、成本低、质量轻、可制造性高等特点在现代电子产品中得到了广泛的应用。然而, 聚合物本征导热系数低已成为主要的技术障碍, 必须要提高聚合物复合材料的导热性能以满足电子封装产业的要求<sup>[4-5]</sup>。

传统的提高聚合物导热性的方法是添加高导热的填料, 如导热金属颗粒、金属泡沫、导热碳材料等。受界面热阻较大的限制, 难以取得理想的导热系数。此外, 填料的粒径、分散性、取向以及复合材料的孔隙率、堆积密度等也会影响复合材料的导热性能<sup>[6]</sup>。颗粒状填料在一定负载时会发生团聚从而阻碍热量的传播。填料在某一方向形成固定取向后会降低界面热阻, 提高热传递效率。小孔隙率以及较大堆积密度的复合材料往往可以获得较高的导热性能。一维金属纳米线的导热系数高, 可以在较长的距离上快速传递热量。因此, 金属纳米线也被用于提高聚合物基复合材料的导热性能。在所有金属纳米线中, 银纳米线(AgNW)表现出最高的导热系数 [429 W/(m·K)]。

\* 中国博士后科学基金(2017M611757), 上海市科技人才计划项目(19QB1402200), 上海市科委“科技创新行动计划”地方院校能力建设项目(19040501800, 18DZ1113100), 上海高水平地方高校创新团队(海事安全与保障)项目

\*\* 通信作者: 吴新锋, 男, 教授, 主要从事复合材料的研究。xfwu@shmtu.edu.cn

作者简介: 唐波, 男, 博士, 主要从事复合材料的研究。luoyahangzhou@163.com

而且银纳米线因其高宽高比、柔韧性好、制备工艺简单等优点,被认为是极具发展前景的导热增强填料<sup>[7-9]</sup>。图1列举了6种银纳米线基高导热复合材料的制备方法,例如共混法、冻干法、涂层法、浇铸法、静电纺丝法、自组装法等。本文将聚焦于上述6种制备方法进行讨论。

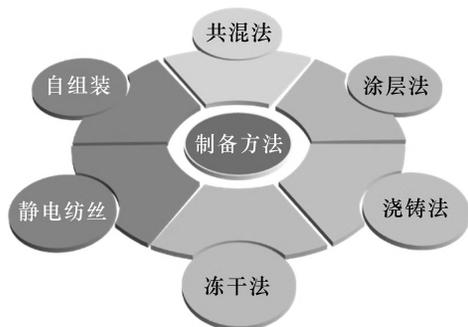


图1 高导热银纳米线/聚合物复合材料的制备方法

Fig 1 Preparation methods of high thermal conductivity silver nanowire/polymer composites

## 1 制备方法

### 1.1 物理共混法

最常见的制备方法是物理共混法,将聚合物基体与导热填料机械共混后在真空环境中浸渍成型。这种成型方式制备简单,成本较低,易于工业化生产。

相变材料潜热蓄热技术被认为是蓄热释热效率最高的技术之一。然而,有机相变材料具有低导热系数和相变过程中液体泄漏等问题,严重限制了其应用范围<sup>[10]</sup>。Deng等<sup>[7]</sup>以聚乙二醇(PEG)作为相变材料,AgNW作为导热增强填料,膨胀蛭石(EVM)作为支撑材料,采用物理共混和浸渍法制备了一系列新型聚乙二醇-银纳米线/膨胀蛭石形状稳定复合相变材料(PEG-Ag/EVM ss-CPCMs),制备过程如图2所示。首先在聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为吸附剂存在的情况下,以乙二醇作为溶剂和还原剂还原AgNO<sub>3</sub>,通过多元醇还原法合成AgNW。然后采用物理共混浸渍法制备PEG-Ag/EVM ss-CPCMs。结果表明,在毛细力和表面张力的作用下,PEG被有效地包裹在EVM的孔隙和表面,最大负载量达到66.1%,具有良好的形状稳定性。AgNW显著增强了复合材料的导热系数,当添加质量分数19.3%的AgNW时,导热系数最高达到0.68 W/(m·K)。由于EVM的大比表面积可以作为非均相成核中心促进PEG的结晶,使得PEG的过冷程度降低了7℃。此外,复合材料还具有优异的化学相容性和热稳定性。共混法虽然简单易操作,但是在低负载填料下难以获

得较高的导热系数。如果填料的含量过高,必然会对复合材料的力学性能产生影响。因此,需要与其他方法结合才能获取高导热性能。在共混前对填料进行取向排列或者改性处理,可以优化复合材料的导热性能。

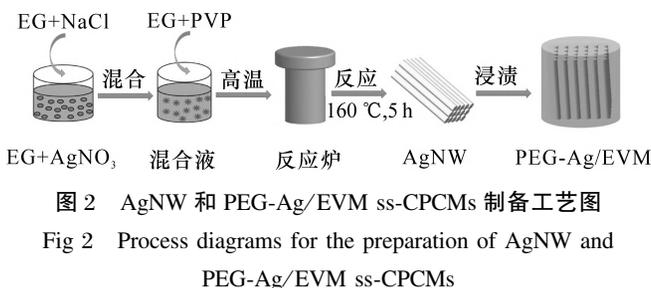


图2 AgNW和PEG-Ag/EVM ss-CPCMs制备工艺图

Fig 2 Process diagrams for the preparation of AgNW and PEG-Ag/EVM ss-CPCMs

### 1.2 冷冻干燥法

冷冻干燥法,有时也称为冰模板法,是构建三维导热网络的有效手段。在典型的冰模板法中,首先应将湿凝胶、溶胶或浆料以恒定速度单向冷冻,导热填料在冰晶生长的作用力下沿冰晶方向垂直排列,然后通过去除冰晶得到定向填料。其中纳米填料在凝胶、溶胶或浆料中的稳定分散对于在随后的冷冻干燥过程中获得均匀连续的微观结构起着重要作用。该方法因其工艺绿色、步骤简单、成本低廉等优点,对各种聚合物基体的适用性更强,具有更大的规模化生产潜力<sup>[11-12]</sup>。

冰模板策略可以沿着冰晶生长方向形成良好的排列方向,已被证明是在微纳米尺度上构建逐层组装结构的一种有效的方法<sup>[13]</sup>。Li等<sup>[14]</sup>采用冰模板组装策略和低温烧结工艺相结合的方法在环氧树脂复合材料中制备了由二维BN纳米片(BNNS)和一维AgNW杂化填料组成的导热骨架,制备过程如图3所示。第1步是通过球磨和超声波加工相结合的方法制备BNNS。第2步由一种改良的多元醇工艺制备AgNW。第3步将不同AgNW掺杂量的BNNS-AgNW混合物分散到PVA中,将获得的均匀悬浮液倒入模具。冰晶形成并开始沿温度梯度的方向生长,即从样品底部到顶部的方向。冷冻干燥后,获得具有不同BNNS/AgNW比例的BNNS-AgNW骨架。然后将BNNS-AgNW骨架分别在250、300和350℃的氮气中烧结,焊接AgNW结点。第4步真空浸渍成型,通过二维BNNS和一维AgNW的协同作用,构建三维导热网络。此外,通过低温烧结工艺焊接相邻的AgNW增加了单位填料体积的总接触面积。BNNS-AgNW/环氧复合材料在较小的填充量(体积分数5.0%)下,获得的导热系数为1.10 W/(m·K),约为纯环氧树脂的6倍。复合材料的体积电阻率超过

$10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ , 具有良好的电绝缘性。与 BNNS/环氧复合材料和纯环氧树脂相比, BNNS-AgNW/环氧树脂复合材料具有最佳的热响应。这种冰模板组装策略制备的具有三维互联结构的聚合物复合材料在基板材料和印刷电路板材料等先进封装材料中具有很大的潜力。

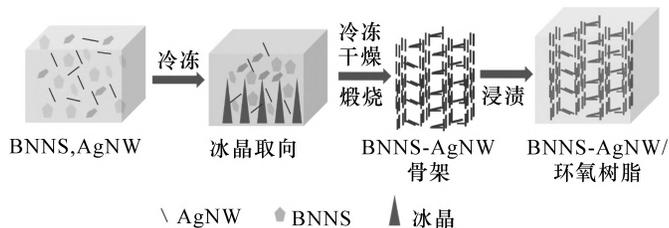


图 3 BNNS-AgNW/环氧复合材料的制备流程图

Fig 3 Preparation of BNNS-AgNW/epoxy composites

表 1 冷冻干燥法制备银纳米线/聚合物复合材料的研究成果

Tab 1 Research results of silver nanowire/polymer composites prepared by freeze-drying method

| 材料   | 含量        | 导热系数<br>/[W/(m·K)] | 孔隙率<br>/% | 尺寸                               |
|--|-----------|--------------------|-----------|----------------------------------|
| 银纳米线、石蜡 <sup>[13]</sup>                    | 质量分数 5%   | 0.48               | 99.7      | 直径 (70±11) nm                    |
| 多孔纤维素纳米纤维、银纳米线、十八醇、十八烷 <sup>[6]</sup>      | —         | 0.418              | 93.62     | —                                |
| 聚酰亚胺、氮化硼纳米片、银纳米线 <sup>[11]</sup>           | 质量分数 20%  | 4.75               | —         | 长度 12~25 μm,<br>直径 160 nm        |
| 环氧树脂、BN 纳米片、银纳米线 <sup>[14]</sup>           | 体积分数 5.0% | 1.10               | —         | —                                |
| 纤维素、聚丙烯酰胺、石墨烯纳米片、银纳米线、聚乙二醇 <sup>[12]</sup> | —         | 0.84               | —         | 直径 70~200 nm<br>长度 4.93~19.89 μm |

### 1.3 溶液浇铸法

溶液浇铸法是将基体、填料、助剂等混合形成均匀的溶液, 然后在模具中进行反应固化形成复合材料的过程。因其简单、可控和灵活而引起了研究者的极大兴趣。Cheng 等<sup>[15]</sup>采用溶液浇铸法制备了不同二维材料 (MXene) 和 AgNW 含量的超薄柔性聚偏氟乙烯复合薄膜 (PVDF/MXene/AgNW)。首先, 将聚偏氟乙烯粉末与一定量的 MXene 和 AgNW 混合形成均匀的溶液。然后将溶液置于风干炉中, 加热使溶剂蒸发, 即可制得 PVDF/MXene/AgNW 薄膜。由于 MXene/AgNW 网络的协同作用, 复合材料的导热性

能均高于相应的 PVDF/MXene 和 PVDF/AgNW 薄膜, 在 300 μm 厚度下 PVDF/MXene/AgNW 薄膜的导热系数达到 0.78 W/(m·K)。高导热系数可以有效地保护敏感的电子仪器免受过热损坏。表 2 总结了运用溶液浇铸法制备的银纳米线/聚合物复合材料的一些研究成果。从表 2 可以看出固化温度大都在 100~200 °C 之间, 此方法成本低、省时、一次成型。但由于填料无法形成取向, 制备出的复合材料的导热系数较低, 难以满足微电子领域的散热需求。因此, 可对填料进行预处理使其具备一定取向, 降低热传导过程中的界面热阻, 提高声子传导效率。

表 2 溶液浇铸法制备银纳米线/聚合物复合材料的研究成果

Tab 2 Research results of silver nanowire/polymer composites prepared by the solution casting method

| 材料                                 | 含量   | 导热系数                                   | 浇铸时间                          | 尺寸                           |
|------------------------------------|--|--|-------------------------------|------------------------------|
| 环氧树脂、二氧化硅、AgNWs <sup>[1]</sup>     | AgNW 体积分数 4%,<br>SiO <sub>2</sub> 质量分数 15% | 1.081 W/(m·K)                          | 60 °C/2 h,<br>150 °C/8 h      | —                            |
| AgNW、石墨烯、聚苯并恶唑、环氧树脂 <sup>[2]</sup> | GNN 质量分数 0.75%,<br>AgNW 质量分数 50%           | 0.516 mm <sup>2</sup> ·S <sup>-1</sup> | 110 °C/20 次,<br>200 °C/30 min | 直径 180~230 nm,<br>长度 8~14 μm |
| 环氧树脂、二氧化硅、AgNW <sup>[3]</sup>      | AgNW@SiO <sub>2</sub> 体积分数 4%              | 1.03 W/(m·K)                           | 60 °C/2 h,<br>150 °C/8 h      | 直径 70~80 nm,<br>长度 5~15 μm   |
| 聚偏氟乙烯、MXene、AgNW <sup>[15]</sup>   | MXene 质量分数 10%,<br>AgNW 质量分数 5%            | 0.78 W/(m·K)                           | 80 °C/12 h                    | —                            |

### 1.4 自组装法

将银纳米线与原位自组装相结合是一种有效的开发高性能三维导热网络的策略<sup>[16-17]</sup>。Lin 等<sup>[18]</sup>使用丙烯酰胺修饰的还原氧化石墨烯 (AA-RGO) 和苯硫酚修饰的银纳米线 (mAgNW) 作为增强剂, 硅橡胶 (SR) 作为聚合物基体, 制备了具有高导热性的热界面材料 (TIM)。首先, 用丙烯酰胺修饰经改进的 Hummers 方法制得的氧化石墨烯 (GO)。然后采用多元醇合成法制备 AgNW。再用苯硫酚制备改性 mAgNW。最后 mAgNW 和 AA-RGO 形成均匀的混合物。将混合物放入铸模中, 加热后制备出 mAgNW/AA-RGO/SR 纳米复合材料。mAgNW 表面的苯硫酚具有大量的苯基官能团, AA-RGO 和 mAgNW 之间由  $\pi$ - $\pi$  相互作用形成了相互连接的混合网络。一维的 mAgNW 和二维的 RGO 可以形成协同效应, 在 SR 中构建三维的热传导网络结构, 从而提高 SR 复合材料的导热性。mAgNW/AA-RGO/SR 纳米复合材料的导热系数 [约 1.152 W/(m·K)] 高于未添加 mAgNW 的 AA-RGO/SR 纳米复合材料的导热系数 [约 0.412 W/(m·K)], 显著高于纯 SR 的导热系数 [0.180 W/(m·K)]。这种简单的自组装工艺可用于制备具有高导热性的热界面材料。

表 3 总结了运用自组装法制备的银纳米线/聚合物复合材料的一些研究成果。从表 3 可以看出, 将具有丰富的孔隙结构的纳米填料和银纳米线或者利用官能团的氢键作用, 将一维银纳米线与二维填料自组装构建三维网状结构, 均可以达到对复合材料导热性能的提升。利用模板的高度有序的结构和材料自身的某些特性实现自组装, 最终获得高度有序和可控的材料结构, 是获得取向型填料的有效手段。自组装技术在纳米材料等领域得到了广泛应用。然而, 自组装法稳定性还有待提高, 难以实现规模化生产。

表 3 自组装法制备银纳米线/聚合物复合材料的研究成果

Tab 3 Research results of silver nanowire/polymer composites prepared by self-assembly method

| 材料             | 聚乙二醇、MXene、AgNW <sup>[16]</sup>    | 蒙脱土、硬脂酸、AgNW <sup>[17]</sup> | 石墨烯、硅橡胶、AgNW <sup>[18]</sup> |
|----------------|------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 含量             | —                                  | AgNW 质量分数 5%                 | —                            |
| 导热系数 [W/(m·K)] | 0.196                              | —                            | 1.152                        |
| 改性剂            | 三聚氰胺                               | 壳聚糖                          | 噻吩, 丙烯酰胺                     |
| 尺寸             | 长度 50~100 $\mu\text{m}$ , 直径 50 nm | 直径小于 200 nm                  | 直径 30 nm                     |

### 1.5 静电纺丝法

静电纺丝技术是微纳结构纤维材料的重要制造工艺。与市售棉织物相比, 静电纺丝制备的聚合物纳米纤维膜具有柔韧性、高孔隙率和可加工性等特点。将静电纺丝和热压相结合, 可以得到具有柔韧性的纤维膜平面<sup>[19-20]</sup>。

AgNW 具有固有的高导热性和导电性。然而, AgNW 大多难以在聚合物基体中良好分散。因此, 一维核-壳结构二氧化硅包覆的 AgNW (AgNW@SiO<sub>2</sub>) 可以被认为是理想的无机填料。AgNW@SiO<sub>2</sub> 不仅可以促进复合材料散热, 而且可以很好地分散在聚合物基体中, 避免电池在高温循环过程中发生短路。Gan 等<sup>[21]</sup>采用静电纺丝技术制备了以一维硅包覆银纳米线 (AgNW@SiO<sub>2</sub>) 为无机填料的聚偏氟乙烯-六氟丙烯 (PVDF-HFP) 导热聚合基复合膜 (CPM), 显著提高了材料的力学性能、热性能、导热性能和电化学性能, 制备过程如下: 1) AgNW 的合成。多元醇还原法制备出 AgNW。2) AgNW@SiO<sub>2</sub> 的合成。用正硅酸四乙酯 (TEOS) 处理 AgNW 得到具有核壳纳米结构的涂覆二氧化硅涂层的 AgNW (AgNW@SiO<sub>2</sub>)。3) 制备 PVDF-HFP/AgNW@SiO<sub>2</sub> CPM。将不同质量比的 AgNW@SiO<sub>2</sub> 与 PVDF-HFP 混合溶液放入注射器中进行电纺丝。导热聚合基复合膜的厚度为 (60±20)  $\mu\text{m}$ 。AgNW@SiO<sub>2</sub> 由于生成了均匀的渗透网络, 而不是通过大量的粒子-粒子连接, 因此可以显示出连续的离子通道。复合材料的分解温度在 400  $^{\circ}\text{C}$  以上, 在 120  $^{\circ}\text{C}$  下 12 h 具有良好的尺寸稳定性, 同时, AgNW@SiO<sub>2</sub> 的掺入可以降低聚合物的结晶度。制备的复合膜具有优异的热稳定性和导热性, 高孔隙率和足够的电解质润湿性。这些结果表明, 静电纺丝复合凝胶聚合物电解质是一种很有前途的电解质, 同时也促进了高性能锂离子电池的发展。

表 4 总结了运用静电纺丝法制备的银纳米线/聚合物复合材料的一些研究成果。静电纺丝法是制备聚合物纤维膜的一种有效手段。将银纳米线与其他填料复合纺丝制备出的复合膜不仅具有优异的导热性能, 还可以兼具热稳定性和力学性能。静电纺丝法是一种制备纳米纤维的常用方法。在一定程度上可以控制纳米纤维的形貌和直径, 而且制备的纳米纤维具有高比表面积和高孔隙率, 具有很多潜在应用。然而, 静电纺丝设备较复杂, 成本偏高。且制备过程的湿度、温度等因素均会影响纤维的性能。静电纺丝技术在实际应用中难以做到稳定高效。

表 4 静电纺丝法制备银纳米线复合材料的研究成果

Tab 4 Research results of silver nanowire composites prepared by the electrostatic spinning method

| 材料                                     | 含量                              | 导热系数/[ $W/(m \cdot K)$ ] | 薄膜厚度/ $\mu m$ | 尺寸                            |
|--|---------------------------------|--------------------------|---------------|-------------------------------|
| 聚酰亚胺纳米片、MXene 纳米片、AgNW <sup>[19]</sup> | 质量分数 3%                         | 32.77                    | 97            | 直径 45 nm, 长度 25 $\mu m$       |
| 聚乙烯醇、氮化硼纳米片、AgNW <sup>[20]</sup>       | 质量分数 33%                        | 10.9                     | —             | 长度 20~40 $\mu m$              |
| 二氧化硅、聚偏氟乙烯、六氟丙烯、AgNW <sup>[21]</sup>   | AgNWs@SiO <sub>2</sub> 质量分数 10% | 1.06 $\pm$ 0.20          | 60 $\pm$ 20   | 直径 50~150 nm, 长度 5~15 $\mu m$ |

## 1.6 涂层法

AgNW 表面能较高, 易发生化学反应。因此, AgNW 在接触空气或水蒸气时易被氧化并且不能抵抗氧化腐蚀, 特别是在高温高湿环境下, 导致其功能和适用范围明显下降。因此需要涂层或多种表面改性方法来处理<sup>[22]</sup>。棒状涂层法将过量的溶液放置在基材上, 并通过圆柱形棒将其铺开。涂层的厚度主要受聚合物溶液、棒材质量、棒材上缠绕金属丝直径和涂层速度的影响<sup>[23-25]</sup>。

Li 等<sup>[24]</sup>引入了一种耐热透明的横向散热片作为 LED 芯片的额外散热通道, 以改善 LED 器件的热管理。涂覆过程如图 4 所示。

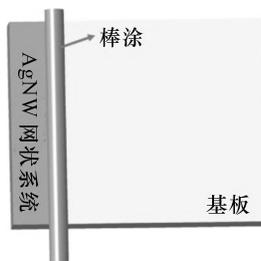


图 4 棒涂法示意图

Fig 4 Schematic diagram of the bar coating method

该工艺首先在玻璃基板上涂覆 AgNW, 然后将丙烯酸酯组成的单体溶液旋转涂覆 AgNW。通过紫外光固化, 在 AgNW 网络上形成一层薄薄的聚丙烯酸酯涂层。再将合成的聚酰亚胺溶液滴注到玻璃基板上的薄聚丙烯酸酯层上, 经过真空共聚后, 制备出 AgNW/聚酰亚胺复合材料。聚丙烯酸酯层将 AgNW 黏结起来形成导热网络, 降低了纳米线间的界面热阻, 并将 AgNW 网络限制在聚酰亚胺衬底。在合成的复合材料中, 整个 AgNW 网络沿着复合材料表面富集, 大部分热量将沿着复合材料中的 AgNW 网络传递。AgNW/聚酰亚胺复合薄膜的导热系数为 130.2  $W/(m \cdot K)$ , 作为横向热传播器, 复合薄膜的热传导性能与商用铜箔相当。实验数据与计算模拟相结合表明, 焦耳热可以沿横向散热片有效地带走。这种热

扩散器可作为 LED 芯片发光表面的附加散热通道。

由于 AgNW 表面的亲水性, 很难在疏水聚合物基体中实现良好的分散。此外, AgNW 的高导电性也限制了其在电子封装中的应用<sup>[26-28]</sup>。表 5 总结了一些运用涂层法制备银纳米线复合材料的成果。从表中可以看出 AgNW 表面涂覆涂层后不仅可以克服自身的高电导率, 使复合材料具有优异的绝缘性能, 还可以增强基体与填料之间的分散性, 促进散热。该工艺成本低廉且使用简单, 同时生产出始终如一的均匀薄膜。但是薄膜的厚度受限于金属丝的直径, 这导致最小厚度为微米级。棒状涂层法的可扩展性和简单性使其对研究和制造部门都非常有吸引力。

表 5 涂层法制备银纳米线/聚合物复合材料的成果

Tab 5 Research results of silver nanowire/polymer composites prepared by the coating method

| 材料                        | 导热系数/[ $W/(m \cdot K)$ ] | 含量       | 尺寸                              |
|---------------------------|--------------------------|----------|---------------------------------|
| AgNW、PVDF <sup>[22]</sup> | 1.61                     | —        | 直径 70 nm<br>长度 15 $\mu m$       |
| AgNW/聚酰亚胺 <sup>[24]</sup> | 130.2                    | —        | 直径 25~35 nm<br>长度 10~20 $\mu m$ |
| AgNW/PVDF <sup>[25]</sup> | 127.6                    | 体积分数 25% | 15 $\mu m$                      |

## 2 结论

1) 以银纳米线为主要填料制备高导热复合材料的制备方法有很多, 如共混法、冻干法、涂层法、浇铸法、静电纺丝法、自组装法等。其中, 在聚合物基体中构建三维导热网络是一种非常有效的策略。利用冻干法、自组装等手段构建连续的三维网络结构可以有效减少声子散射, 提高热传导效率。

2) 制备 AgNW 的方法有很多, 如多元醇还原法、冷冻干燥法、3D 打印法、超临界干燥法等。然而, 在大多数情况下, 需要剧烈的机械搅拌和/或超声, 这可能会破坏 AgNW。或许需要添加表面活性剂来产生稳定的悬浮液, 这需要额外的表面活性剂清

洗步骤。因此,银纳米线制备工艺方法还有待改进。

3) 银纳米线的含量、尺寸等都会影响复合材料的导热性能。未来可尝试将 AgNW 利用冰模板策略组装成(高度)双向排列的结构。AgNW 表面涂覆薄膜来提高复合材料的导热性并保持电绝缘性,增强基体与填料之间的界面相互作用,可以扩展 AgNW 在电子封装中的应用。此外,银纳米线具有高宽、高比、小直径和高电导率,可用于制造高性能电磁干扰屏蔽材料。

### 参 考 文 献

- [1] CHEN C, WANG H, XUE Y, et al. Structure, rheological, thermal conductive and electrical insulating properties of high-performance hybrid epoxy/nanosilica/AgNWs nanocomposites [J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 128: 207-214.
- [2] CHOU T Y, TSAI H Y, HSU C H, et al. Fabrication and characteristics of graphene-reinforced silver nanowire/polybenzoxazine/epoxy copolymer composite thin films [J]. *Polymer International*, 2018, 67 (8): 1081-1093.
- [3] CHEN C, TANG Y, YE Y S, et al. High-performance epoxy/silica coated silver nanowire composites as underfill material for electronic packaging [J]. *Composites Science and Technology*, 2014, 105: 80-85.
- [4] SUN Z J, LI J X, YU M, et al. A review of the thermal conductivity of silver-epoxy nanocomposites as encapsulation material for packaging applications [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137319.
- [5] ZHOU B, LI Q T, XU P H, et al. An asymmetric sandwich structural cellulose-based film with self-supported MXene and AgNW layers for flexible electromagnetic interference shielding and thermal management [J]. *Nanoscale*, 2021, 13 (4): 2378-2388.
- [6] LI Y Q, CHEN Y M, HUANG X B, et al. Anisotropy-functionalized cellulose-based phase change materials with reinforced solar-thermal energy conversion and storage capacity [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 415: 129086.
- [7] DENG Y, LI J H, QIAN T, et al. Thermal conductivity enhancement of polyethylene glycol/expanded vermiculite shape-stabilized composite phase change materials with silver nanowire for thermal energy storage [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 295: 427-435.
- [8] LIU F, XIE Z X, CAI Y F, et al. Electromagnetic interference shielding property of silver nanowires/polymer foams with low thermal conductivity [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32 (24): 28394-28405.
- [9] 贾丽萍,黎明,李威龙,等.基于长银纳米线的应变传感与电热双功能包芯纱的制备及其性能[J].*纺织学报*, 2023, 44 (10): 113-119.
- JIA L P, LI M, LI W L, et al. Strain-sensing and electro-thermal difunctional core-spun yarn based on long silver nanowires [J]. *Journal of Textile Research*, 2023, 44 (10): 113-119.
- [10] ZHANG L, FENG G. A one-step-assembled three-dimensional network of silver/polyvinylpyrrolidone (PVP) nanowires and its application in energy storage [J]. *Nanoscale*, 2020, 12 (19): 10573-10583.
- [11] DONG J, CAO L, LI Y, et al. Largely improved thermal conductivity of PI/BNNS nanocomposites obtained by constructing a 3D BNNS network and filling it with AgNW as the thermally conductive bridges [J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 196: 108242.
- [12] WU C M, ZENG L J, CHANG G J, et al. Composite phase change materials embedded into cellulose/polyacrylamide/graphene nanosheets/silver nanowire hybrid aerogels simultaneously with effective thermal management and anisotropic electromagnetic interference shielding [J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2023, 6 (1): 31.
- [13] ZHANG L, LIU X S, DEB A, et al. Ice-templating synthesis of hierarchical and anisotropic silver-nanowire-fabric aerogel and its application for enhancing thermal energy storage composites [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7 (24): 19910-19917.
- [14] LI H T, FU C J, CHEN N, et al. Ice-templated assembly strategy to construct three-dimensional thermally conductive networks of BN nanosheets and silver nanowires in polymer composites [J]. *Composites Communications*, 2021, 25: 100601.
- [15] CHENG H R, PAN Y M, CHEN Q, et al. Ultrathin flexible poly(vinylidene fluoride)/MXene/silver nanowire film with outstanding specific EMI shielding and high heat dissipation [J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2021, 4 (3): 505-513.
- [16] HE Y J, SHAO Y W, XIAO Y Y, et al. Multifunctional phase change composites based on elastic MXene/silver nanowire sponges for excellent thermal/solar/electric energy storage, shape memory, and adjustable electromagnetic interference shielding functions [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14 (4): 6057-6070.
- [17] YI H, XIA L, SONG S. Three-dimensional montmorillonite/Ag nanowire aerogel supported stearic acid as com-

- for potential applications in food tray packaging [J]. *Polymers and Polymer Composites*, 2020, 28 ( 8/9 ): 562-571.
- [46] KIM H, KOBAYASHI S, ABDURRAHIM M A, et al. Graphene/polyethylene nanocomposites: effect of polyethylene functionalization and blending methods [J]. *Polymer*, 2011, 52 ( 8 ): 1837-1846.
- [47] 向贵锋, 刘超, 赵瑞, 等. 滚塑工艺对 IV 型储氢瓶 PE-HD 内胆性能的影响 [J]. *工程塑料应用*, 2023, 51 ( 9 ): 77-82.
- XIANG G F, LIU C, ZHAO R, et al. Effect of rotational molding process on performance of PE-HD liner of type IV hydrogen storage tank [J]. *Engineering Plastics Application*, 2023, 51 ( 9 ): 77-82.
- [48] 王修磊, 杨卫民, 谢鹏程. 高压大容量 IV 型储氢瓶内胆滚塑成型工艺及装备 [J]. *压力容器*, 2022, 39 ( 12 ): 1-9.
- WANG X L, YANG W M, XIE P C. Rotational molding process and equipment for high-pressure and large-capacity type IV hydrogen storage tank liner [J]. *Pressure Vessel Technology*, 2022, 39 ( 12 ): 1-9.
- (本文于 2024-01-08 收到)
- 
- (上接第 42 页)
- posite phase change materials for superior solar-thermal energy harvesting and storage [J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 217: 109121.
- [18] LIN S C, MA C C M, LIAO W H, et al. Preparation of a graphene-silver nanowire hybrid/silicone rubber composite for thermal interface materials [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 68: 396-406.
- [19] ZHANG S, WU J T, LIU J G, et al.  $Ti_3C_2T_x$  MXene nanosheets sandwiched between Ag nanowire-polyimide fiber mats for electromagnetic interference shielding [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4 ( 12 ): 13976-13985.
- [20] 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.
- [21] GAN H H, YUAN J L, ZHANG Y, et al. Electrospun composite gel polymer electrolytes with high thermal conductivity toward wide temperature lithium metal batteries [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4 ( 8 ): 8130-8141.
- [22] LI Z, ZHANG L, QI R, et al. Improvement of the thermal transport performance of a poly(vinylidene fluoride) composite film including silver nanowire [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133 ( 25 ): 43554.
- [23] 强皓倚. 滤布刷涂法制备大尺寸银纳米线透明导电薄膜 [D]. 南京: 南京邮电大学, 2023.
- QIANG H Y. Filter cloth Brushing method to prepare large-size Silver nanowire transparent conductive film [D]. Nanjing: Nanjing University of Posts and Telecommunications, 2023.
- [24] LI J P, QI S H, LI J, et al. A highly thermostable and transparent lateral heat spreader based on silver nanowire/polyimide composite [J]. *RSC Advances*, 2015, 5 ( 73 ): 59398-59402.
- [25] LI Z, ZHANG L, QI R, et al. Improved lateral heat spreading performance for polyvinylidene fluoride composite film comprising silver nanowire in light-emitting diode [J]. *RSC Advances*, 2016, 6 ( 42 ): 35884-35891.
- [26] 葛姝含, 李新华, 顾心怡, 等. 银纳米线柔性透明导电薄膜的制备及研究进展 [J]. *广东化工*, 2022, 49 ( 15 ): 76-77, 75.
- GE S H, LI X H, GU X Y, et al. Preparation and research progress of silver nanowire flexible transparent conductive films [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2022, 49 ( 15 ): 76-77, 75.
- [27] 姜雅思, 姚日晖, 邹文昕, 等. 透明导电银纳米线薄膜的制备及热稳定性研究 [J]. *材料研究与应用*, 2022, 16 ( 3 ): 376-383.
- JIANG Y S, YAO R H, ZOU W X, et al. Preparation and thermal stability study of transparent conductive silver nanowire films [J]. *Materials Research and Application*, 2022, 16 ( 3 ): 376-383.
- [28] 胡方, 胡跃辉, 陈义川, 等. 定向排列的银纳米线透明导电薄膜制备技术研究进展 [J]. *中国陶瓷*, 2022, 58 ( 1 ): 7-15.
- HU F, HU Y H, CHEN Y C, et al. Research progress on preparation technology of transparent conductive films of directional aligned silver nanowires [J]. *China Ceramics*, 2022, 58 ( 1 ): 7-15.
- (本文于 2023-12-10 收到)