

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.04.024

冻干取向法制备高导热复合材料研究进展

桂晓凡¹, 石姗姗¹, 张磊³, 蔡计杰⁴, 王明⁴, 孙昊⁴, 杨丰富³, 王瑛², 李文戈², 吴新锋¹

(1. 上海海事大学海洋科学与工程学院, 上海 201306; 2. 上海海事大学商船学院, 上海 201306;

3. 中广核俊尔新材料有限公司, 浙江温州 325011; 4. 上海晋飞碳纤维科技股份有限公司, 上海 201306)

摘要: 介绍了冻干取向法的原理, 综述了采用冻干取向法构建不同种高导热填料从而制备各种高导热复合材料的研究进展, 包括氮化硼类、石墨烯类、过渡金属碳/氮/碳氮化物衍生的二维层状材料类、碳纤维类以及氧化铝类高导热复合材料。分析了采用冻干取向法制备高导热复合材料时会对热导率产生影响的条件因素。

关键词: 制备方法; 冻干取向法; 复合材料; 导热填料; 热导率

中图分类号: TB33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)04-0155-05

Research Progress of Freeze-casting for the Preparation of High Thermal Conductivity Composites

Gui Xiaofan¹, Shi Shanshan¹, Zhang Lei³, Cai Jijie⁴, Wang Ming⁴, Sun Hao⁴, Yang Fengfu³, Wang Ying², Li Wenge², Wu Xinfeng¹

(1. College of Ocean Science and Engineering, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China;

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

3. CGN Juner New Materials Co., Ltd, Wenzhou 325011, China; 4. Shanghai Cedar Composites Technology Co., Ltd, Shanghai 201306, China)

Abstract : The principle of freeze-casting was described and the research progress in the preparation of various high thermal conductivity composites by constructing different kinds of thermally conductive fillers through freeze-casting were reviewed, including boron nitride high thermal conductivity composites, graphene high thermal conductivity composites, MXene high thermal conductivity composites, carbon fiber high thermal conductivity composites and alumina high thermal conductivity composites. At the same time, the influencing factors on thermal conductivity of high thermal conductivity composites prepared by lyophilized orientation were analyzed.

Keywords : preparation method ; freeze-casting ; composite ; thermal conductive filler ; thermal conductivity

随着人们对电子产品小型化、高功率和高集成度的要求越来越高,其电路中积累的热量极大地影响了电子产品的使用性能和运行效率^[1],因此拥有良好的散热性对于电子产品至关重要,如何制备高导热的复合材料已经成为当前的研究热点。提高聚合物热导率的传统方法是添加高含量的高导热填料,包括碳材料[如碳纤维(CFs)^[2-3]、石墨烯(GPE)^[4]、石墨^[5]等]、无机材料[如氮化硼(BN)^[6]、氧化铝(Al_2O_3)^[7]等]、金属材料[如银纳米颗粒(AgNPs)^[8]、银纳米线(AgNWs)^[9]等]以及其它高导热性填料[如过渡金属碳/氮/碳氮化物衍生的二维层状材料(MXene)^[10]等]。然而,对于分离的填料,由于缺乏有效的传热路径且填料与聚合物基体之间存在高界面热阻,导致其提高聚合物热导率的能力有限^[11],并且填料含量过高会影响聚合物的其它重要性能,如电学和力学性能。因此,

人们致力于构建有序排列的填料,以在复合材料中形成高效的传热途径。

研究发现,载流子的转移效率通常遵循三维填充>二维填充>一维填充的趋势。因此构建定向良好的三维填充互连网络是实现高热导率最有效的方法之一^[12]。目前,已采用多种工艺方法来形成良好定向的填料以构建三维填料网络,如化学气相沉积法^[13]、磁取向法^[14]、电场取向法、冰模板法、3D打印^[15]和静电纺丝技术^[16]等。然而大多数方法仅能粗略分层或在水平方向上对齐,但其中冰模板法也称冻干取向法,可以沿着冰晶生长的方向形成良好排列的取向,有效地将构建块组装成多种三维整体^[17]。同时,与其它方法相比,该方法加工技术简单、成本较低。因此,笔者描述了冻干取向法的原理,并综述了采用冻干取向法构建的不同种导热填料的

基金项目: 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,副教授,主要从事复合材料的研究

收稿日期: 2023-02-19

引用格式: 桂晓凡,石姗姗,张磊,等.冻干取向法制备高导热复合材料研究进展[J].工程塑料应用,2023,51(4):155-159.

Gui Xiaofan, Shi Shanshan, Zhang Lei, et al. Research progress of freeze-casting for the preparation of high thermal conductivity composites [J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(4): 155-159.

研究进展。图1为采用冻干取向法构建导热通路的示意图。现阶段研究较多的是CFs, GPE, BN和MXene等高导热填料的取向。通过冻干取向, 这些填料可以形成高导热取向网络结构, 热量便可以从这些材料中进行快速传导, 从而提高高分子复合材料的导热性能。

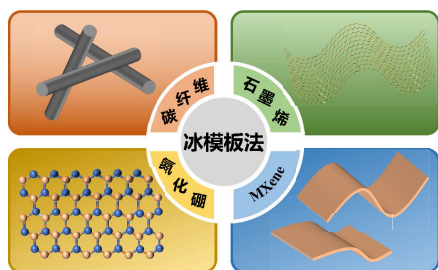


图1 冻干取向法构建导热通路示意图

1 冻干取向法的原理

冻干取向工艺涉及溶液、悬浮液、溶胶或凝胶的受控凝固过程。在受控凝固过程中, 当溶剂凝固时, 与原料(如陶瓷、金属纳米颗粒等)发生相分离, 将所得固相(通常为冰)作为模板, 另一部分颗粒模仿或复制冰模板的形状, 从而形成特殊的微组织。因此, 冻干取向法通常也称为冰模板法。然后, 通过升华除去固化的溶剂模板, 同时保留了模仿复制出的结构框架, 最终得到形状良好的整体^[18]。图2为冻干取向法的原理图, 从图2可以看出, 冻干取向法分为四步。(1)冷冻悬浮液的制备。典型的冷冻悬浮液是液体冷冻剂、固体功能成分和添加剂的混合物。(2)冰固体化。在凝固过程中, 悬浮液中的固体成分与移动的凝固前沿分离, 并集中在相邻生长的冰晶之间。各向同性或各向异性冷却会导致冷冻悬浮液均匀或定向的凝固, 从而形成多种结构, 产生不同的功能。(3)升华。混合物完全冷冻后, 固化的冰在相对较低的温度和压力下从固体直接升华为气体, 以形成多孔支架, 将具有特定形状的冰晶转化为多孔结构。(4)后处理。为使冻干取向出的三维结构具备其它特性, 通常需要对其进行后续处理, 如通过高温烧结使其具备良好的力学性能。

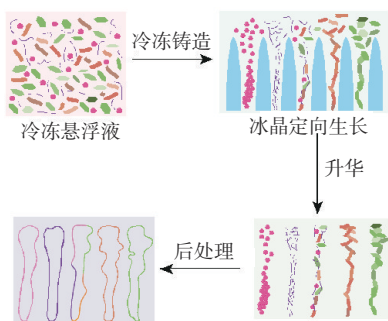


图2 冻干取向法原理图

2 冻干取向法构建不同的导热填料

2.1 BN类

BN作为一种高导热二维材料, 由于其具有优异的化学稳定性、较高的力学强度和相对低廉的价格, 在高导热性和电绝缘性能复合材料领域有着潜在的应用前景, 从而引起

了人们的广泛研究^[19-21]。通过冰模板法制备三维BN网络常用方法是将一定量的BN粉末、分散剂(如聚乙烯吡咯烷酮)、黏合剂(如硅酸钠)加入到适量的去离子水中。随后, 将混合物交替搅拌并进行超声处理, 并重复该步骤数次, 直到获得均匀的悬浮液。最后, 将获得的悬浮液转移到玻璃管中, 并缓慢浸入液氮中, 以控制冰晶的生长方向, 直到完全冻结。冷冻干燥后, 获得三维BN网络。Li等^[22]通过将冰模板法和低温烧结工艺组合, 制备了由二维氮化硼纳米片(BNNS)和一维AgNWs混合填料组成的导热骨架。

图3为环氧树脂(EP)/BNNS-AgNWs复合材料的制造示意图。将掺杂不同AgNWs含量的BNNS-AgNW混合物分散到聚乙烯醇(PVA)水溶液中, 磁力搅拌并超声分散后, 将获得的均匀悬浮液倒入定制的模具中, 再将模置于部分浸入液氮中的铜柱上。冰晶沿着温度梯度的方向(即样品底部到顶部的方向)形成并开始生长, 完全冷冻的样品在低温和低压下冷冻干燥处理48 h以上, 即可获得具有不同BNNS和AgNWs比率的BNNS-AgNW骨架。然后将制备的BNNS-AgNWs骨架在真空中浸入均匀分散的EP中, 在烘箱中固化后, 获得EP/BNNS-AgNWs复合材料。由于三维导热网络的形成、一维和二维混合网络之间的协同效应以及AgNWs在低温下的焊接, EP/BNNS-AgNW复合材料在低填料下导热性能增强, 在体积分数为5.0%的填料下复合材料获得最大的平面热导率为1.10 W/(m·K), 热导率提高了117.5%。

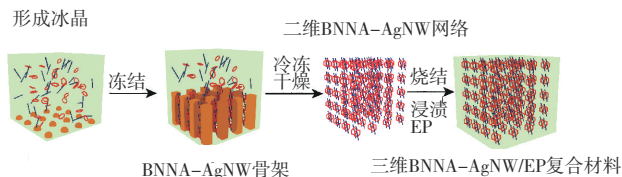


图3 EP/BNNS-AgNWs复合材料的制造示意图

材料的结构决定了材料的性能。取向BN高分子导热复合材料包括BN、高分子基体、黏合剂以及各项材料之间的界面。材料中BN的含量、填料混合方式、颗粒大小、取向方式均会影响材料的导热性能。表1为通过冰模板法制备的不同种类的BN高分子导热复合材料。Yao等^[23]采用冰模板法制备了EP/纤维素/BN (EP/C-BN)复合材料。随着BN质量分数的增加, EP/C-BN复合材料的热导率显著增强, 当BN的质量分数为30.1%时EP/C-BN复合材料获得了最大热导率为1.19 W/(m·K), 比纯EP高约850%。Sun等^[24]采用冰模板法制备了EP/BN/还原氧化石墨烯 (EP/BN-rGO)复合材料, 并使用两种方法来混合BN与rGO, 除了通过球磨法来制造BN-rGO混合物外, 还通过细胞粉碎机进行简单超声处理来物理混合BN粉末和rGO。试验表明, 使用球磨法制造的复合材料热导率比简单超声加工的复合材料提高了25.9%。Hu等^[25]将冰模板法和渗透技术相结合, 制备了EP/有序3D-BN网络复合材料和EP/随机分布3D-BN网络复合材料。同时根据球磨时间的不同, 研究了BN微板尺寸对复合材料热导率的影响, EP/有序和随机3D-BN复合材料的热导率都随

表1 冰模板法制备的不同种类的BN高分子导热复合材料

编号	填料	聚合物基体	热导率/ [W·(m·K) ⁻¹]	参考文献
1	体积分数为5%BNNS, AgNWs	EP	1.10	[22]
2	质量分数为30.1%BN, 纤维素	EP	1.19	[23]
3	体积分数为13.16%BN, rGO	EP	5.05	[24]
4	体积分数为8.35%BN, 碳化硅(SiC)	PDMS	3.87	[26]
5	质量分数为16.69%BN, SiC纳米线(SiCNWs)	EP	2.21	[27]
6	质量分数为18.3%BN, 木糖醇(XYL)	EP	4.53	[28]
7	质量分数为20%BN, AgNWs	PI	4.75	[29]
8	体积分数为4.9%BN, GO	NR	1.28	[30]
9	质量分数为28.71%BN, GO	PEG	3.18	[31]
10	体积分数为13.41%BN	PCL	1.42	[32]
11	质量分数为23.4%BN, GPE纳米板	PA6	2.80	[33]
12	质量分数为19.2%BN, GO	PRG	1.84	[34]
13	质量分数为67.7%BN	PVA	10.04	[35]
14	体积分数为2.7%BN, Ag纳米线(AgNPs)	EP	0.64	[36]
15	质量分数为3%BN, AgNPs	PDMS	3.23	[37]

球磨时间的增加而增大。EP/有序3D-BN网络复合材料的热导率比EP/随机分布3D-BN复合材料热导率的增长快得多。由此可以看出, BN的质量分数、混合填料的处理方法、尺寸大小、网络取向方式均会影响BN高分子导热复合材料的热导率。因此, 可以通过适量增加BN的质量分数、延长填料的球磨时间、提高取向程度来获得更高的热导率。

2.2 GPE类

GPE作为片状填料, 因其低渗透阈值、高纵横比、低负载下易形成传热网络及具有约5 300 W/(m·K)的超高平面热导率而受到高度关注^[38]。然而, GPE单独分散在基体中时, 材料导热性能的增强不太明显, 因此GPE常通过冻干取向等方法被构建为连续排列的结构。图4为基于蜘蛛网状GPE骨架的高导热相变纳米复合材料(sw-GS/PW)的制备示意图。Lin等^[39]受蜘蛛网交错结构的启发, 采用径向冷冻铸造, 成功地从同心环形水凝胶中制备了三维蜘蛛网状石墨烯骨架(sw-GS), 并用石蜡(PW)对这些骨架进行真空浸渍, 以加工为sw-GS/PW相变复合材料。GPE骨架的刚性支撑和吸收效应, 赋予了材料良好的形状稳定性和热稳定性。该复合材料在添加体积分数为2.25%的低填料下的平面内热导率为1.78 W/(m·K)。

GPE高分子导热复合材料的填料含量、冻结温度均会影响材料的导热性能。表2为通过冰模板法制备的不同种类

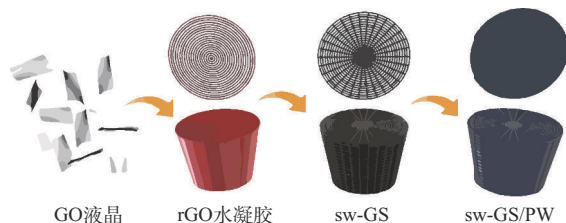


图4 聚合物复合材料sw-GS/PW制备示意图

表2 冰模板法制备的不同种类的GPE高分子导热复合材料

编号	填料	聚合物基体	热导率/ [W·(m·K) ⁻¹]	参考文献
1	体积分数为2.25%GPE	PW	1.78	[39]
2	质量分数为25%GO, 石墨	HTPB	2.15	[40]
3	体积分数为12.96%GPE, C, MgO	EP	4.87(通平面), 1.86(平面内)	[41]
4	体积分数为11.2%GPE, BNNS	EP	2.23	[42]
5	质量分数为18%GPE气凝胶	PW	8.87(通平面), 2.68(平面内)	[43]
6	体积分数为3.65%碳纳米管(CNT), rGO	EP	0.69	[44]

的GPE高分子导热复合材料。Wang等^[40]通过冷冻铸造法, 利用三个冷冻温度, 将所得石墨和rGO网络填充在聚合物基体中, 制备了三维聚氨酯/石墨-氧化石墨烯(PU/3D-GP)复合材料, 复合材料的热导率随着冻结温度的降低而增大。Ren等^[41]通过表面改性和冰模板法制备了碳/石墨烯/氧化镁(MgO)三元泡沫(CGMP)环氧基复合材料。实验结果表明, 复合材料的热导率随着CGMP质量分数的增加而增大。因此, 在通过冻干取向法制备复合材料时, 可以采用低冷冻温度, 较高的填料质量来实现高导热性能, 这也意味着提高了实验成本。

2.3 MXene类

MXene是二维早期过渡金属碳化物的一个新家族, 由于其具有高亲水性、优异的导电性和导热性, 吸引了越来越多学者的研究兴趣^[45]。Ji等^[10]通过冰模板法设计了三维MXene/银(Ag)气凝胶作为EP纳米复合材料的传热骨架。当填料的体积分数为15.1%时, 复合材料的平面热导率高达2.65 W/(m·K), 比纯EP高1 225%。图5为带有两个模板的MXene/GPE气凝胶制备工艺示意图。Jin等^[46]通过单向和双向冰模板技术, 制备具有分支和隔离固体壁结构的聚乙二醇(PEG)/MXene/GPE复合材料。三维隔离的实心壁提供了细长的声子通道, 使材料获得了高的平面热导率, 当导热填料体积分数为10.6%时, 热导率可达1.64 W/(m·K), 比PEG提高522%。

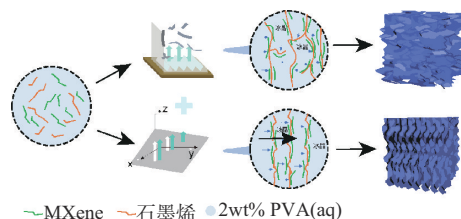


图5 带有两个模板的MXene/GPE气凝胶制备工艺示意图

2.4 CFs类

在各种填料中, CFs因具有质量轻、热导率高、热膨胀系数低和耐腐蚀性等多项优点^[47-49], 被认为是最有前途的导热填料之一。但是, 对于CFs导热复合材料, 构建导热途径和降低界面热阻仍然具有挑战性。通过冰模板法可对复合材

料中CFs的传热路径进行定向。图6为重力驱动冰模板法对离子液体修饰的微尺度EP/CFs复合材料(EP/I-CF-IL)的制造工艺示意图。Wu等^[50]通过重力驱动冰模板法,沿水平方向排列CFs以形成EP基导热复合材料,通过减弱声子散射效应和在复合材料中形成水平定向传热路径来提高导热性。当CFs的体积分数为22.3%时,该复合材料的面内热导率达到了7.98 W/(m·K)。

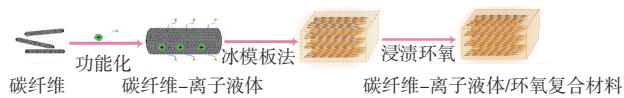


图6 EP/I-CF-IL 复合材料制备工艺示意图

表3为通过冰模板法制备的不同种类的CFs高分子导热复合材料。Guo等^[51]通过冷冻干燥法制备了三维CFs-MXenes泡沫,随着CFs和MXene混合填料质量分数的增加,复合材料的热扩散率和热导率逐渐提高。然而,当混合填料中MXene的比例增大时,复合材料的热导率先增加后降低,这可能是由于高填料负载下,基质中的填料形成了随机和不规则的堆叠结构,不能有效地改善基质的热传输性能。因此,在通过冻干取向法制备高导热复合材料时,要选择适量的导热填料。

表3 冰模板法制备的不同种类的碳纤维高分子导热复合材料

编号	填料	聚合物基体	热导率/[W·(m·K) ⁻¹]	参考文献
1	体积分数为22.3%CFs	EP	7.98	[50]
2	质量分数为30.2%CFs, MXenes	EP	9.68	[51]
3	质量分数为2%改性石墨烯碳纤维	PDMS	1.569	[52]

2.5 Al₂O₃类

Al₂O₃因其低介电常数、低成本、高导热性而被广泛应用^[53]。然而,球形Al₂O₃颗粒单独分散在基体中时,材料的热导性能增强得不太明显,因此常采用冻干取向等方法在基体中将Al₂O₃构建为连续排列的结构。图7是冷冻铸造多孔莫来石的实验过程图。Wang等^[54]以叔丁醇(TBA)和水为模板,采用冷冻铸造法从煤系高岭土和Al₂O₃浆料中制备了多层多孔莫来石泡沫。TBA沿冻结方向形成单向排列的孔隙通道,水形成层状孔隙,控制浆料的固体含量来调整莫来石泡沫的总孔隙度、密度和孔径。莫来石化反应在1 500℃的烧结温度下完成。与水相比,使用TBA作为溶剂时,烧结莫来石泡沫的孔隙率更低,具有60%孔隙率的TBA模板制备的多孔莫来石的热导率为0.34 W/(m·K)。

取向Al₂O₃高分子导热复合材料包括Al₂O₃、高分子基体、黏合剂及各项材料之间的界面。材料中填料含量、材料

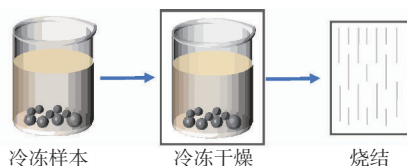


图7 冷冻铸造多孔莫来石的实验过程图

的孔隙率均会影响材料的热导性能。表4为冰模板法制备的不同种类的Al₂O₃高分子导热复合材料。Wang等^[54]通过冷冻铸造多孔莫来石试验发现热导率的高低主要取决于孔隙率,并且随着孔隙率的降低而升高。当复合材料的热导率低至0.17 W/(m·K)时,其孔隙率达到最高为83.4%,随着莫来石泡沫孔隙率降低至60%时,复合材料的热导率得到提高,可达0.34 W/(m·K)。Al-Attar等^[55]通过在冷冻铸造过程中添加空间保持器材料,分别添加了三种不同纳米填料:SiC, CNT和二氧化硅(SiO₂),制备了高孔Al₂O₃-氧化锆(ZrO₂)陶瓷。试验表明热导率随填料体积分数的增加而提高。

表4 冰模板法制备的不同种类的Al₂O₃高分子导热复合材料

编号	填料	聚合物基体	热导率/[W·(m·K) ⁻¹]	参考文献
1	体积分数为20%Al ₂ O ₃	PVA, PVB	0.34	[54]
2	体积分数为12%Al ₂ O ₃ , SiC	PVA	3.38	[55]
3	体积分数为12%Al ₂ O ₃ , CNT	PVA	9.05	[55]
4	体积分数为45%Al ₂ O ₃ , 碳酸钙	CA ₆	0.223	[56]

3 结论

介绍了冻干取向法的原理,归纳了5种在冻干取向法构建中常见的导热填料。这些高导热填料或被单独使用,或与多种填料共混使用,对于制备高导热复合材料的研究具有重大意义。

然而,目前采用冻干取向法制备高导热复合材料仍处于实验阶段,若想实现从实验室到工厂实践的飞跃,必须解决以下问题:(1)如何去除溶剂;(2)当水作为冷冻介质时,整个工艺过程将耗时耗能,但使用有机溶剂产生的不溶性聚合物会影响生态环境;(3)含有水溶性聚合物的产品表现出较差的耐水性,通过冻干取向法大规模制备高导热复合材料任重而道远。

参考文献

- [1] Yu Wei, et al. Nano Research, 2021, 14(8):2 471–2 490.
- [2] Cao Liyang, et al. Journal of Advanced Ceramics, 2022, 11(2): 247–262.
- [3] Wang Ying, et al. ACS Omega, 2021, 6(29):19 238–19 251.
- [4] Altay L, et al. Plastics, Rubber and Composites, 2021, 51(4): 173–184.
- [5] Wang Zhaofu, et al. Ceramics International, 2015, 41(10):13 541–13 546.
- [6] Lee Minjun, et al. Polymers (Basel), 2020, 13(1). DOI: 10.3390/polym13010021.
- [7] Jafarian M, et al. International Journal of Energy Research, 2022, 46(5):6 594–6 612.
- [8] Wang Dezhaoh, et al. Composites Science and Technology, 2021, 213. DOI:10.1016/j.compscitech.2021.108953.
- [9] Zhou Bing, et al. Nanoscale, 2021, 13(4):2 378–2 388.
- [10] Ji Chao, et al. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(21):24 298–

- 24 307.
- [11] Warzoha R J, et al. *Nano Energy*, 2014, 6:137–158.
- [12] Sun Youli, et al. *Composites Communications*, 2021, 28. DOI: 10.1016/j.coco.2021.100909.
- [13] Mohr M, et al. *Phys Status Solidi A*, 2016, 213(10):2 590–2 593.
- [14] Cho H B, et al. *Journal of Materials Science*, 2010, 46(7):2 318–2 323.
- [15] Wang Haohuan, et al. *Applied Physics Letters*, 2021, 118(13). DOI:10.1063/5.0042812.
- [16] Wang Zirui, et al. *Composites Communications*, 2022, 36. DOI: 10.1016/j.coco.2022.101371.
- [17] Scotti K L, et al. *Progress in Materials Science*, 2018, 94:243–305.
- [18] Shao Gaofeng, et al. *Advanced Materials*, 2020, 32(17). DOI: 10.1002/adma.201907176.
- [19] Yang Jie, et al. *Nanoscale*, 2017, 9(45):17 704–17 709.
- [20] 张荣,等. *材料导报*, 2023, 37(18). DOI:10.11896/cldb.21080118.
- Zhang Rong, et al. *Materials Reports*, 2023, 37(18). DOI: 10.11896/cldb.21080118.
- [21] 姜文政,等. *电气工程学报*, 2021, 16(2). DOI: 10.11985/2021.02.003.
- Jiang Wenzheng, et al. *Electrical Manufacturing*, 2021, 16(2). DOI:10.11985/2021.02.003.
- [22] Li Haitong, et al. *Composites Communications*, 2021, 25. DOI: 10.1016/j.coco.2020.100601.
- [23] Yao Tong, et al. *Composites Science and Technology*, 2021, 213. DOI:10.1016/j.compscitech.2021.108945.
- [24] Yao Yimin, et al. *Small*, 2018, 14(13). DOI: 10.1002/sml.201704044.
- [25] Hu Jiantao, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9 (15):13 544–13 553.
- [26] Yao Yimin, et al. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(2):2 892–2 902.
- [27] Pan Duo, et al. *Nanomicro Lett*, 2022, 14(1). DOI: 10.1007/s40820-022-00863-z.
- [28] Kashfipour M A, et al. *Composites Science and Technology*, 2019, 182. DOI:10.1016/j.compscitech.2019.107715.
- [29] Dong Jie, et al. *Composites Science and Technology*, 2020, 196. DOI:10.1016/j.compscitech.2020.108242.
- [30] An Dong, et al. *Carbon*, 2019, 155:258–267.
- [31] Yang Jie, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(5):6 761–6 770.
- [32] Wu Fangjuan, et al. *Composites Science and Technology*, 2020, 197. DOI:10.1016/j.compscitech.2020.108245.
- [33] Wu Fangjuan, et al. *Polymer Engineering & Science*, 2021, 61(5): 1 415–1 426.
- [34] Yang Jie, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(48): 18 841–18 851.
- [35] Wu Wenjie, et al. *Ceramics International*, 2021, 47(23): 33 926–33 929.
- [36] 么依民,等. *集成技术*, 2019, 8(1). DOI: 10.12146/j.issn.2095-3135.20181121001.
- Mo Yimin, et al. *Journal of Integration Technology*, 2019, 8(1). DOI:10.12146/j.issn.2095-3135.20181121001.
- [37] 伍垚屹,等. *复合材料学报*, 2022, 39(7). DOI:10.13801/j.cnki.fhclxb.20210906.001.
- Wu Yaoyi, et al. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(7). DOI:10.13801/j.cnki.fhclxb.20210906.001.
- [38] Chen Jingjing, et al. *High Performance Polymers*, 2016, 29(5): 585–594.
- [39] Lin Ying, et al. *Nanomicro Lett*, 2021, 13(1). DOI: 10.1007/s40820-021-00702-7.
- [40] Wang Ziming, et al. *Polymers (Basel)*, 2020, 12(5). DOI:10.3390/polym12051121.
- [41] Wang Jin, et al. *Ceramics International*, 2022, 48(9): 13 115 – 13 124.
- [42] Zhang Siyi, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 159. DOI:10.1016/j.compositesa.2022.107005.
- [43] Min Peng, et al. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(51). DOI:10.1002/adfm.201805365.
- [44] Liang Xin, et al. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(2):3 051–3 058.
- [45] Wang Dezhaoh, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 130. DOI:10.1016/j.compositesa.2019.105754.
- [46] Jin Liyuan, et al. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(1):1 747–1 756.
- [47] Liang Xin, et al. *Thermochimica Acta*, 2021, 703. DOI:10.1016/j.tca.2021.178980.
- [48] Pathak Abhishek K, et al. *Fibers and Polymers*, 2021, 22(7):1 923–1 933.
- [49] Wang Wei, et al. *Composites Communications*, 2020, 21. DOI: 10.1016/j.coco.2020.100422.
- [50] Wu Bin, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 150. DOI:10.1016/j.compositesa.2021.106623.
- [51] Guo Liangchao, et al. *Composites Communications*, 2020, 19: 134–141.
- [52] Li Chuanyi, et al. *Composites Science and Technology*, 2022, 225. DOI:10.1016/j.compscitech.2022.109499.
- [53] Chao Min, et al. *Nano*, 2019, 14(5). DOI: 10.1142/s1793292019500644.
- [54] Wang Zhang, et al. *Ceramics International*, 2016, 42(10):12 414–12 421.
- [55] Al-Attar A A, et al. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(4):1 635–1 642.
- [56] Yuan Lei, et al. *Ceramics International*, 2021, 47(7):9 017–9 023.